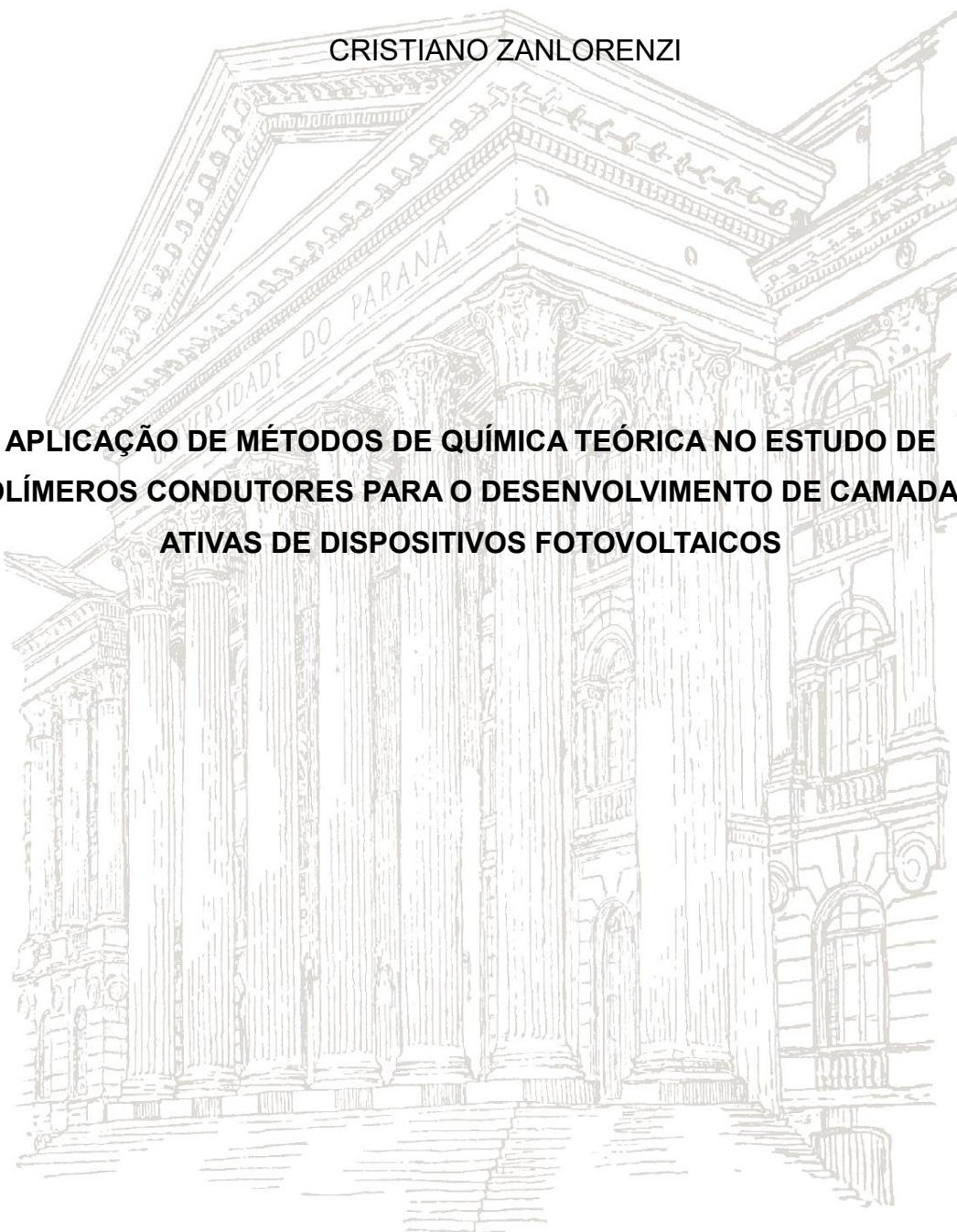


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANO ZANLORENZI

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE QUÍMICA TEÓRICA NO ESTUDO DE
POLÍMEROS CONDUTORES PARA O DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS
ATIVAS DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**



CURITIBA

2015

CRISTIANO ZANLORENZI

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE QUÍMICA TEÓRICA NO ESTUDO DE
POLÍMEROS CONDUTORES PARA O DESENVOLVIMENTO DE CAMADAS
ATIVAS DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Doutor em Química.
Área de concentração: Físico-Química,
Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador(a): Prof Dra. Leni Akcelrud

CURITIBA

2015

Z31a

Zanlorenzi, Cristiano

Aplicação de métodos de química teórica no estudo de polímeros condutores para o desenvolvimento de camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos. / Cristiano Zanlorenzi. – Curitiba, 2015. 115f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2015. Orientadora: Leni Akcelrud.

1. Polímeros. 2. Sistemas de energia fotovoltaica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Akcelrud, Leni. III. Título.

CDD: 537.56

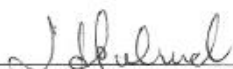
TERMO DE APROVAÇÃO

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE QUÍMICA TEÓRICA NO ESTUDO DE
POLÍMEROS CONDUTORES PARA O DESENVOLVIMENTO DE
CAMADAS ATIVAS DE DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

por

CRISTIANO ZANLORENZI

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



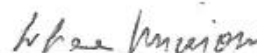
Prof.^a Dr.^a Leni Campos Akcelrud
Orientadora
Dep. de Química – UFPR



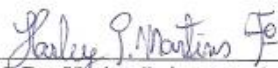
Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
Departamento de Física – UNESP



Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda
Departamento de Física – UNESP



Prof.^a Dr.^a Liliana Micaroni
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 12 de junho de 2015

"I do not know what I may appear to the world, but to myself I seem to have been only like a boy playing on the seashore, and diverting myself in now and then finding a smoother pebble or a prettier shell than ordinary, whilst the great ocean of truth lay all undiscovered before me"

*"If I have seen further
it is only by standing on the shoulders of giants."*

Isaac Newton

Dedico a família e a amada Jéssica Hirota.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo incentivo e por acreditar nos meus ideais. A Jéssica Hirota pelo grande apoio e carinho, inclusive nos momentos mais difíceis.

A Profe Leni Akcelrud pela orientação, e principalmente por acreditar no meu trabalho, me acolhendo no seu grupo de pesquisa.

Aos colegas de laboratório, pela parceria e discussões sempre produtivas.

Aos órgãos financiadores, principalmente a CAPES, que concedeu a bolsa de pesquisa de Doutorado.

RESUMO

A modificação da capacidade doadora e retiradora de elétrons em copolímeros conjugados do tipo doador-aceptor (D-A) permite a concepção de novos materiais, com melhores propriedades elétricas e ópticas. Estes têm sido aplicados com sucesso em dispositivos fotovoltaicos do tipo heterojunção, e recentemente, grandes avanços na eficiência de conversão fotovoltaica (PCE) foram alcançados. Em 2006, Scharber propôs uma regra para obter valores de PCE superiores a 10%, otimizando simultaneamente a banda proibida (*band gap*) e os níveis de fronteira do material doador. Adicionalmente, o material doador deve apresentar um *band gap* menor que 1,6 eV e um nível LUMO com -4,0 eV, utilizando o [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster (PCBM) como carreador de cargas negativas. Neste sentido, os cálculos teóricos podem ter grande utilidade, porque são capazes de descrever materiais já sintetizados e outros ainda não produzidos. O trabalho teórico realizado foi dividido em duas etapas. Primeiramente, dois fatores foram analisados: os efeitos espectroscópicos causados pela inserção de uma dupla ligação, entre unidades conjugadas D-A, e o segundo fator mostrou os efeitos espectroscópicos que podem ser obtidos a partir de copolímeros bloco, contendo um segmento em comum. Os resultados obtidos foram comparados com resultados experimentais disponíveis. Na segunda etapa, foi descrita uma correlação entre os níveis de energia de fronteira de 65 unidades conjugadas encontradas na literatura. Vinte e duas combinações, baseadas nas unidades benzo-bis(tiadiazol) e tetrazina foram selecionadas, devido à sua boa correlação com a aproximação de Scharber, e seus copolímeros relacionados foram investigados teoricamente. O método DFT com o funcional B3LYP e conjunto de função de base 6-311g(d,p) foi aplicado para obter as geometrias otimizadas dos oligômeros, bem como as energias dos orbitais de fronteira. As propriedades ópticas, como forças de oscilador, foram estimadas pelas aproximações TDDFT e INDO/S. Baseado nos resultados, foi possível prever o PCE de 22 copolímeros simulados. Os resultados dos cálculos indicam que vários polímeros investigados mostraram valores de eficiência entre 9-10%. Todos os cálculos foram realizados no programa Gaussian 09.

Palavras chave: polímeros conjugados, cálculos teóricos, eficiência fotovoltaica.

ABSTRACT

Modifying the electron-withdrawing capability in donor-acceptor (D-A) conjugated copolymers, allows designing new polymers with better electrical and optical properties. These D-A materials have been successfully applied in bulk heterojunction solar cell devices, and recently a great progress in the enhancement of conversion efficiencies (PCE) has been achieved. In 2006, Scharber proposed a design rule to obtain PCE values over 10%, optimizing the band gap and orbital energy levels of the donor material, simultaneously. In addition, the donor material should present a band gap lower than 1,6 eV and a LUMO level around -4 eV, using phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) as acceptor. In this context, theoretical calculations are a useful tool to describe properties of materials before and after synthesis. In order to attain such purpose, the work was divided into two steps. Firstly, two factors were analyzed: the influence of the insertion of a double bond, between the conjugated units of the D-A copolymer. The second factor was the spectroscopic effects that can be obtained from block copolymers, containing a common segment. The results were compared with available experimental ones. In the other step, it a correlation between the frontier orbitals energies of 65 conjugated structures from the literature was described, generating 2080 possible pair combinations. Twenty e two combinations based on benzo-bis(thiadiazole) and tetrazine conjugated units were selected from those due their good correlation with Scharber's approach, and their simulated copolymers were investigated. The DFT method using the B3LYP functional and 6-311g (d,p) basis set were applied to obtain the optimized oligomers geometries, as well the related frontier orbitals energies. The optical properties, as oscillator strengths, were estimated by TDDFT and INDO/S approximations. Based on the results, it was possible to predict the PCE of the twenty two simulated copolymers. The results of calculations indicated that several polymers investigated showed the predicted PCE between 9-10%. All calculations were performed using GAUSSIAN 09 program.

Keywords: conjugated polymers, theoretical calculations, photovoltaic efficiency.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	17
1.1 – Energia renovável	17
1.2 – Energia solar.....	17
1.3 – Células fotovoltaicas	18
1.4 – Caracterização da eficiência de conversão de energia solar em elétrica.....	21
1.4.1 – Potencial de circuito aberto (V_{oc}).....	22
1.4.2 – Corrente de curto circuito (I_{sc})	23
1.4.3 – Fator de preenchimento (FF)	25
1.4.4 – Eficiência de conversão de energia solar em elétrica.....	25
1.4.5 – Estimativa da eficiência - aproximação de Scharber	27
1.5 – Materiais conjugados como camada ativa.....	29
1.5.1 – Polímeros do tipo doador-aceptor	31
1.6 – Métodos de Química Quântica.....	34
1.7 – Teoria do Funcional de Densidade	36
1.8 – Modelagem de polímeros conjugados.....	38
1.9 – Modelagem de estados excitados.....	39
1.10 – Fatores que influenciam o band gap	40
1.11 – Estimativa das energias de fronteira	41
1.12 – Situação da pesquisa em células solares poliméricas.....	42
2 – OBJETIVOS GERAIS	43
2.1 – Objetivos específicos	43
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 – Métodos aplicados ao estudo das propriedades optoeletrônicas dos copolímeros alternados e copolímeros bloco	44
3.1.1 – Copolímeros alternados e vinílicos.....	44
3.1.2 – Copolímeros em bloco	45
3.2 – Métodos aplicados na procura de polímeros de alta eficiência.....	45
3.3 – Recursos computacionais.....	45

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1 – Estudo das propriedades optoeletrônicas dos polímeros sintetizados no LaPPS....	47
4.1.1 – Copolímeros alternados e vinílicos.....	47
4.1.2 – Copolímeros em bloco	60
4.2 – Procura e caracterização teórica de doadores e aceptores ideais	68
4.2.1 – Validação da aproximação de Scharber	89
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	91
6 – PERSPECTIVAS FUTURAS	93
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO 1 – Relação dos valores de E_g (eV) obtidos:	100
ANEXO 2 – Curvas de energia potencial relacionadas a $(D-B4)_1$ e $(D-G4)_1$	105
ANEXO 3 – Espectros eletrônicos calculados dos tetrâmeros $(D-G4)_4$ e $(D-B4)_4$	110
ANEXO 4 – Participação em Congressos e Workshops	114
ANEXO 5 – Publicações no período	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre E_g calculado e o ângulo diedro obtido nos cálculos.	53
Tabela 2 – Resumo dos dados calculados dos polímeros investigados via TDDFT e INDO/S.	59
Tabela 3 – Dados calculados para as estruturas eletrônicas dos oligômeros alternados e blocos.	64
Tabela 4 – Relação dos níveis de energia dos orbitais de fronteira das 65 unidades selecionadas neste trabalho.	70
Tabela 5 – Relação dos <i>band gaps</i> obtidos pela combinação dos elementos da coluna (LUMO) com aqueles da linha (HOMO), valores em eV.	72
Tabela 6 – Relação dos níveis de energia e excitações de (D-G4) ₁	78
Tabela 7 – Relação dos níveis de energia e excitações de (D-B4) ₁	78
Tabela 8 – Relação dos níveis de energia de fronteira relacionados aos tetrâmeros (D-G4) ₄ , e resultados dos espectros eletrônicos calculados.	82
Tabela 9 – Relação dos níveis de energia de fronteira relacionados aos tetrâmeros (D-B4) ₄ , e resultados dos espectros eletrônicos calculados.	82
Tabela 10 – PCE calculado utilizando a energia dos tetrâmeros	84
Tabela 11 – PCE calculado utilizando a energia dos tetrâmeros ajustada com a equação (30)	85
Tabela 12 – Relação dos níveis de energia de fronteira dos tetrâmeros, ajustados com parâmetros da literatura ⁶⁷	86
Tabela 13 – Dados relacionando o valor de E_g em função do número N de oligômeros (D-G4).	87
Tabela 14 – Dados relacionando o valor de E_g em função do número N de oligômeros (D-B4).	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Representação simplificada de um dispositivo fotovoltaico típico.....	19
Figura 2 – Arquiteturas típicas de dispositivos fotovoltaicos: a) bicamada; b) heterojunção em blenda dispersa. (adaptada ⁷)	20
Figura 3 – Heterojunção típica de um dispositivo OPV em que: i) radiação incidente com energia superior a E_g e formação do éxciton; ii) difusão do éxciton na camada ativa; iii) separação do par ligado e formação das cargas livres; iv) cargas são coletadas nos eletrodos.....	20
Figura 4 – Curva típica $J \times V$ medida a partir de um dispositivo P3HT/PCBM. Estão indicados os parâmetros J_{sc} (densidade de corrente de curto circuito), o V_{oc} (potencial de circuito aberto), V_{MP} e J_{MP} indicam o potencial e densidade de corrente no ponto de máxima potência ($P_{máx}$).....	22
Figura 5 – Potenciais de circuito aberto de diferentes dispositivos BHJ poliméricos (com PCBM) em função do potencial de oxidação / energia do orbital HOMO do polímero doador. (Adaptada ¹¹)	23
Figura 6 – Fluxo de fótons em função do comprimento de onda da luz incidente.	24
Figura 7 – Máxima densidade de corrente para uma célula solar ideal, em função de E_g do material semiconductor e da eficiência quântica externa.	25
Figura 8 – Gráfico da irradiância espectral em função do comprimento de onda da radiação solar.....	26
Figura 9 – Diagrama de contorno mostrando o PCE calculado (linhas de contorno e cores) vs energia de LUMO e E_g . Diagrama esquemático com o PCBM como aceitador.(adaptada ¹¹).....	29
Figura 10 – Exemplos de semicondutores orgânicos poliméricos e não poliméricos utilizados em células orgânicas solares. ²⁴	30
Figura 11 – a) Representação da sobreposição entre dois orbitais $2p_z$ de átomos adjacentes em uma molécula conjugada, originando o orbital ligante π e antiligante π^* ; b) estrutura de bandas presentes nos polímeros com o aumento da conjugação. (adaptada ^{26,27})	31
Figura 12 – Representação esquemática dos polímeros do tipo “ <i>double-cable</i> ”, mostrando como os portadores de carga gerados pela fotoindução podem ser transportados dentro de uma molécula conjugada, ocasionando a denominada "heterojunção molecular". ²⁹	32
Figura 13 – Desdobramento de orbitais de fronteira típico que há entre duas unidades conjugadas num copolímero D-A.....	33
Figura 14 – Exemplos de estruturas químicas usadas como meros em derivados de polifluoreno: a) fluoreno, b) 9,9-diexilfluoreno, c) 9-fluorenona, d) tiofeno e) EDOT f) vinileno.	33
Figura 15 – Fatores que influenciam E_g	40

Figura 16 – Relação do número de publicações por ano com as palavras "solar cells" e "polymer" no portal ISI <i>web of Knowledge</i> , de 1990 a 2013.	42
Figura 17 – Polímeros sintetizados no LaPPS, baseados em fluoreno, fenileno, tiofeno, 3,4-etilenodioxitiofeno e bitiofeno.	47
Figura 18 – Curvas de energia potencial, relacionando a energia em função do ângulo diedro nas unidades repetitivas investigadas a esquerda, e a direita a geometria de mínimo global.	49
Figura 19 – Tetrâmeros otimizados por B3LYP/6-311g(d,p).	51
Figura 20 – Gráficos relacionando a energia dos orbitais de fronteira calculados em função de 1/N.	52
Figura 21 – Gráfico relacionando a variação de E_g em função da variação do ângulo diedro dos pares de polímeros investigados, alternado e vinílicos.	53
Figura 22 – Gráfico comparativo da energia dos orbitais de fronteira das unidades analisadas, limite inferior e superior são dados pela energia de HOMO e LUMO respectivamente.	54
Figura 23 – Representação da densidade eletrônica nos orbitais de fronteira dos tetrâmeros nos polímeros analisados, à esquerda os orbitais HOMO e à direita os orbitais LUMO. ...	56
Figura 24 – Espectros de absorção calculados (normalizados) para todos os tetrâmeros juntamente com os correspondentes experimentais adquiridos em solução (10^{-5} mol L ⁻¹).	58
Figura 25 – Análise comparativa entre o λ_{max} calculado por TDDFT e INDO/S vs λ_{max} experimental.	58
Figura 26 – Polímeros em bloco investigados.	61
Figura 27 – Espectros de absorção em solução de P(FEDOT), P(FBz), P(FEDOT-FBz), bem como o calculado pela equação (28).	61
Figura 28 – Espectros de absorção em solução de P(FTh), P(FEDOT), P(FEDOT-FTh) bem como o calculado pela equação (28).	62
Figura 29 – Espectros eletrônicos calculados de (FEDOT) ₂ -(FBz) ₂ e dos seus segmentos constituintes (FEDOT) ₂ e (FBz) ₂ , bem como as curvas lorentzianas normalizadas.	64
Figura 30 – Espectros eletrônicos calculados de P(FEDOT-FTh) e dos segmentos constituintes (FEDOT) ₂ e (FTh) ₂ , bem como as curvas lorentzianas normalizadas.	65
Figura 31 – Representação dos orbitais de fronteira das estruturas diméricas investigadas a) (FTh) ₂ ; b) (FEDOT) ₂ ; c) (FBz) ₂ ; d) (FEDOT) ₂ -(FBz) ₂ ; e) (FEDOT) ₂ -(FTh) ₂ . * ^a HOMO-1 tem densidades eletrônicas similares a HOMO; ^b LUMO+1 tem densidades eletrônicas similares a LUMO; ^c LUMO+1 tem densidades eletrônicas similares a LUMO.	66
Figura 32 – Estruturas conjugadas selecionadas da literatura. ^{53,26,17,54,47,55}	69
Figura 33 - Representação dos orbitais de fronteira das unidades E6 e B4 bem como a	

combinação (E6-B4) ₁	71
Figura 34 – Diagrama de cores representando todos os dados obtidos.....	73
Figura 35 – Representação dos dados obtidos de <i>band gap</i> em forma de distribuição estatística em diagrama de barras.....	74
Figura 36 – Representação dos 22 polímeros selecionados.....	75
Figura 37 – Energia dos orbitais de fronteira das estruturas otimizadas separadamente, e das estruturas de: a) (D-B4) ₁ e b) (D-G4) ₁	76
Figura 38 – Representação dos orbitais de fronteira das estruturas (D-A) ₁ investigadas.	77
Figura 39 - Estruturas otimizadas dos 11 tetrâmeros (D-G4) ₄	80
Figura 40 – Estruturas otimizadas dos 11 tetrâmeros (D-B4) ₄	81
Figura 41 – Energia dos tetrâmeros determinada por 6-31g(d,p) vs V_{oc} dos dispositivos reportados pela literatura. (adaptada ⁴).....	84
Figura 42 – PCE calculado nas metodologias utilizadas no estudo.....	88
Figura 43 – Relação do PCE experimental com o estimado por Scharber em diferentes sistemas poliméricos encontrados na literatura.....	89

ABREVIATURAS E SIGLAS

LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
DII	<i>Desertec Industrial Initiative</i>
OPV	<i>Organic Photovoltaics</i> (Fotovoltaicos Orgânicos)
ITO	<i>indium tin oxide</i> (óxido de índio dopado com estanho)
E_g	<i>band gap</i>
BHJ	<i>bulk heterojunction</i> (heterojunção em blenda dispersa)
PPV	poli(p-fenileno vinileno)
PCBM	[6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster – material aceitador de elétrons
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular ocupado de mais alta energia)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular desocupado de mais baixa energia)
EQE	eficiência quântica externa
FF	<i>Fill Factor</i> (fator de preenchimento)
PCE	<i>power conversion efficiency</i> (Eficiência de conversão de energia)
AM1.5	condição padrão de insolação
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
OLED	<i>organic light-emitting diode</i> (diodo emissor de luz orgânico)
OFET	<i>organic field-effect transistor</i> (transistor de efeito de campo orgânico)
D-A	doador-aceptor
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
HF	Hartree-Fock

IC	interação de configurações
CASSCF	<i>Complete Active Apace Self-Consistent Field</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade)
KS	Kohn-Shan
INDO/S	<i>Intermediate Neglect of Differential Overlap/Screened Approximation</i>
TDDFT	<i>Time Dependent Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo)
F	fluoreno
Ph	fenileno
Th	tiofeno
TT	bitiofeno
Bz	benzotiadiazol
LCPAD	Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho
CCAD	Centro de Computação de Alto Desempenho
CENAPAD	Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho
SCAN	rotina utilizada no cálculo de superfície de energia potencial
fwhm	<i>full width at half maximum</i> (largura à meia altura)
ICT	<i>intrachain charge transfer</i> (transferência de carga intracadeia)

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Energia renovável

Desde a revolução industrial, iniciada na Inglaterra no final do século XVIII, o desenvolvimento da humanidade tem sido acompanhado pela substituição gradual das fontes renováveis de energia por um vertiginoso uso de fontes não renováveis, que no princípio foram carvão mineral e vegetal, e após os anos 30 do século passado foram gradualmente substituídas pelo petróleo. Fatores predominantemente econômicos e políticos forneceram o alicerce para quase todo o desenvolvimento tecnológico que se deu sobre estas fontes, realimentando cada vez mais as necessidades destas energias, gerando o perfil atual de consumo. Este modelo, baseado na exploração e utilização intensiva, utilizando critérios exclusivos de redução de custos e máxima produção, não levou em conta os aspectos socioambientais. Como inevitavelmente a oferta das fontes não renováveis será reduzida, este perfil altamente exploratório terá que ser modificado, obrigando a utilização de outras fontes de energia. Neste ponto, o uso de fontes renováveis surge como a solução para o suprimento de energia em um desenvolvimento econômico e ambientalmente sustentável. Atualmente se propõe que a substituição das fontes não renováveis se inicie imediatamente, reduzindo desde já os deletérios efeitos ambientais de seu uso, possibilitando a transição gradativa para um novo perfil de consumo de energia, sem as instabilidades que advirão de uma mudança brusca, obrigada por escassez ou preços elevados.

1.2 – Energia solar

O aproveitamento da energia gerada pelo Sol, inesgotável na escala terrestre de tempo, tanto como fonte de calor quanto de luz é hoje, sem sombra de dúvidas, uma das alternativas energéticas mais promissoras. Quase todas as fontes de energia tais como a hidráulica, biomassa, eólica, combustíveis fósseis e energia dos oceanos são formas indiretas de energia solar. Estes fatos justificam o grande interesse atual na conversão da radiação solar em energia elétrica, por meio de dispositivos, entre os quais se destacam o termoelétrico e o fotovoltaico. O primeiro caracteriza-se pelo surgimento de uma diferença de potencial, provocada pela junção de dois metais, em condições específicas e no segundo, os fótons contidos na luz solar são convertidos em energia elétrica, por meio do uso de células solares, ou células fotovoltaicas.

A incidência da radiação solar depende das condições climáticas e atmosféricas. Somente parte da radiação solar atinge a superfície terrestre, devido à reflexão e absorção dos raios solares pela atmosfera. Mesmo assim, estima-se que a energia solar incidente

sobre a superfície terrestre seja equivalente a 10 mil vezes o consumo energético mundial, cerca de 15 TW/ano.¹ Há inclusive um projeto em andamento desenvolvido por um consórcio de empresas europeias (*Desertec Industrial Initiative* - DII), que visa explorar o potencial de luz incidente nos desertos, que segundo a DII, recebem mais energia em 6 horas que a humanidade consome em um ano. Diante destes dados, torna-se evidente o interesse no desenvolvimento de dispositivos que, além da capacidade de transformarem luz solar em eletricidade, possuam flexibilidade, transparência ótica, resistência a oxidação e principalmente custos reduzidos, em relação às células tradicionais de silício.

1.3 – Células fotovoltaicas

A conversão direta da luz solar em eletricidade por células solares é conhecida há muitos anos: o fenômeno foi, primeiramente, reconhecido em 1839 por Becquerel e em 1883, foi construída a primeira célula solar por Charles Fritts, que recobriu selênio com uma camada muito fina de ouro, resultando em fotocorrente com 1% de eficiência. A era moderna da tecnologia de energia solar foi iniciada pela Bell Laboratories em 1954, quando descobriu-se que silício dopado tornava-se muito sensível a luz, apresentando uma eficiência fotovoltaica de 6%.² A primeira aplicação para as mesmas deu-se inicialmente nas viagens espaciais, e virtualmente, todos os satélites que circulam ao redor da Terra são alimentados pela energia solar. O alto custo na época não permitiu a difusão desta tecnologia, e somente após o acidente em Chernobyl em 1986, as células solares começaram a serem desenvolvidas para aplicações terrestres que, num primeiro momento, consistiram em suprir a eletricidade de locais remotos. Conceitualmente, células fotovoltaicas são dispositivos eletrônicos projetados e construídos para converter energia luminosa (fótons) em corrente elétrica. O interesse nestes dispositivos cresceu exponencialmente em muitos países na última década, exibindo um crescimento mundial no setor que variou neste período de 30-85%.³

Atualmente, há a predominância de dois tipos de células fotovoltaicas, as construídas com semicondutores inorgânicos e aquelas construídas com materiais fotovoltaicos orgânicos (OPV – *Organic photovoltaics*), sendo estes os mais atrativos. Estes materiais orgânicos apresentam baixo custo energético, facilidade de processamento, possibilidade de obtenção de dispositivos com grandes áreas superficiais, maior flexibilidade em relação aos semicondutores inorgânicos, são mais leves e em escala comercial mais baratos. A conversão de radiação solar em energia elétrica através de dispositivos fotovoltaicos constitui uma considerável promessa de geração de energia limpa, sustentável e de ampla difusão em todo o mundo.⁴

Os dispositivos construídos a partir de materiais plásticos ou poliméricos de células solares operam utilizando o material polimérico orgânico como camada ativa, que está

entre dois eletrodos com funções trabalho diferentes, geralmente constituídos pelo óxido de índio dopado com estanho (*indium tin oxide* - ITO) e o Alumínio, como pode ser visto simplificada na Figura 1. Após a incidência de um fóton com energia superior a E_g (*band gap* do material polimérico), dado pela diferença entre os níveis de energia de valência e condução do material orgânico da camada ativa, ocorre a formação do chamado éxciton, que se caracteriza pela formação de pares elétron-buraco ligados por atração coulombica⁵, que após a separação dos pares nos portadores de cargas associados, dá origem a fotocorrente quando estas cargas chegam aos eletrodos correspondentes.

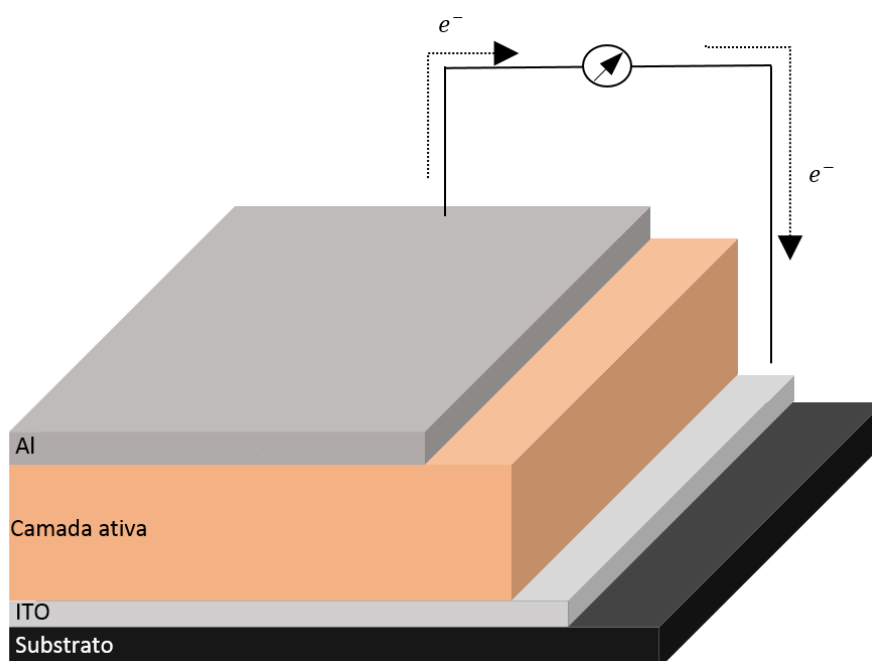


Figura 1 – Representação simplificada de um dispositivo fotovoltaico típico.

Atualmente há duas principais arquiteturas de construção da camada ativa de um dispositivo OPV, denominadas como heterojunção bicamada (*bilayer*) e heterojunção em blenda dispersa (*bulk heterojunction-BHJ*). A heterojunção bicamada foi inicialmente reportada por Tang em 1986,⁶ e o dispositivo se caracteriza por possuir a camada ativa do material aceitador separado por uma interface bem definida do material doador. Contudo, a eficiência destes dispositivos é limitada pela geração de cargas, que nesta arquitetura, se dá na interface entre doador/aceitador, e no caso do poli(p-fenileno vinileno), se limita a cerca de 10 nm da interface, e apenas os éxcitons criados nesta distância podem se converter em cargas livres, levando a baixa eficiência.⁵ Para contornar estes efeitos, foi criado o conceito de BHJ, no qual a camada ativa é composta de uma mistura física (blenda) contendo doador e aceitador. Deste modo, pode-se aproveitar os éxcitons formados em todo o volume, conseqüentemente levando a formação de um maior número de portadores de carga. A Figura 2 mostra comparativamente as arquiteturas descritas.

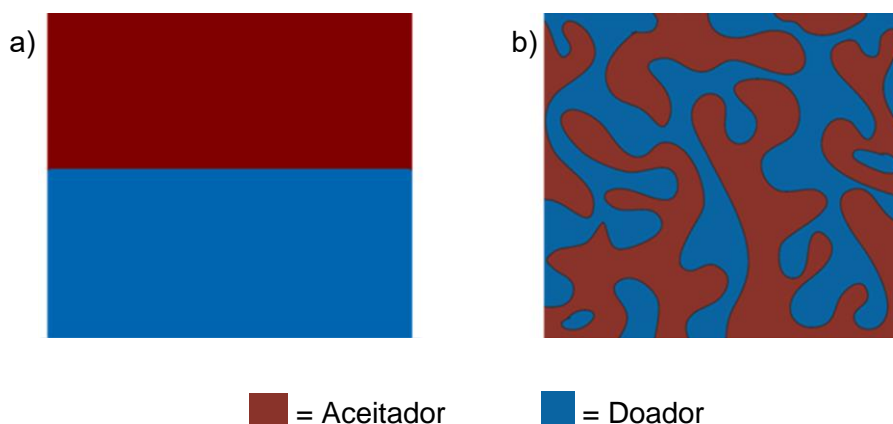
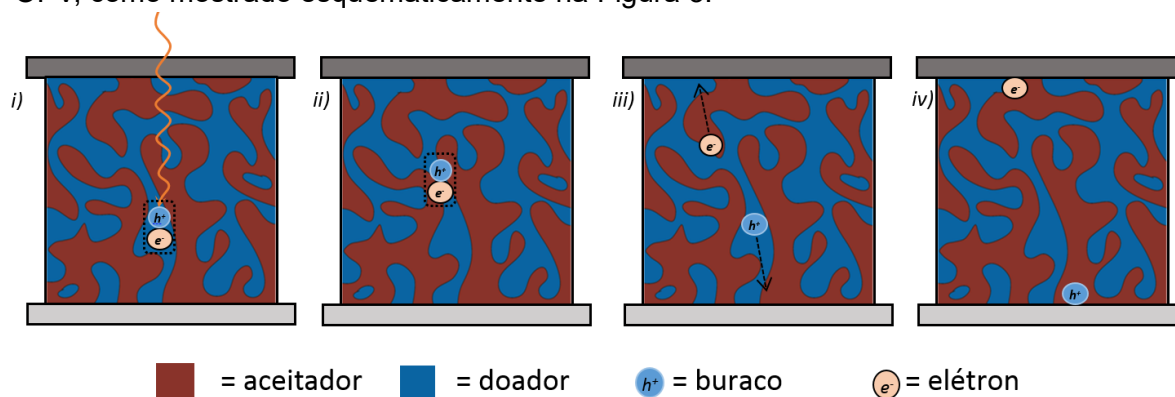


Figura 2 – Arquiteturas típicas de dispositivos fotovoltaicos: a) bicamada; b) heterojunção em blenda dispersa. (adaptada⁷)

Um dispositivo OPV, do tipo BHJ, é composto basicamente como o arranjo da Figura 1. A camada ativa, como visto na Figura 2b, é composta de uma blenda de dois materiais fotoativos, um doador, que geralmente é um polímero conjugado, e um aceitador, que frequentemente é o [6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil éster (PCBM), derivado do C_{60} , utilizado por possuir grande eletroafinidade e por comportar até 6 elétrons por unidade.⁸ Dentro desta camada ativa, há quatro principais estágios durante a operação de uma célula OPV, como mostrado esquematicamente na Figura 3.



Representação eletrônica

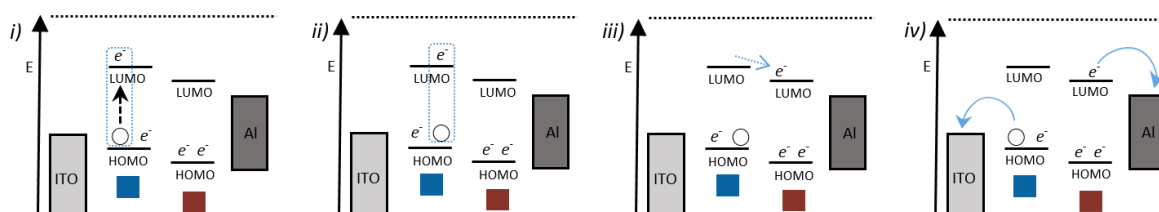


Figura 3 – Heterojunção típica de um dispositivo OPV em que: i) radiação incidente com energia superior a E_g e formação do éxciton; ii) difusão do éxciton na camada ativa; iii) separação do par ligado e formação das cargas livres; iv) cargas são coletadas nos eletrodos.

Os passos descritos são: i) Incidência de um fóton com energia superior a E_g , causando a fotoexcitação e consequente formação do éxciton, ou par elétron/buraco (e^-/h^+). Esta carga positiva é gerada devido a lacuna que o elétron gera ao ser excitado, que se comporta efetivamente como uma carga positiva. Nos materiais orgânicos majoritariamente, esta excitação se dá pela promoção de um elétron do orbital ocupado de mais alta energia, o orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para o nível desocupado de mais baixa energia, o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença entre estes dois níveis é comumente chamada de *band gap* (E_g), e o seu valor limita a absorção de alguns comprimentos de onda dos fótons incidentes; ii) éxcitons se difundem na camada ativa até alcançar a região de interface, ou seja, no limite das fases doador/PCBM. Materiais orgânicos tem estados excitados localizados, e os éxcitons formados tem um curto caminho de difusão (10-20 nm) e tempo de vida da ordem de nanossegundos;⁹ iii) dissociação dos éxcitons na interface, definida pelo potencial de ionização do polímero conjugado e a afinidade eletrônica do material aceitador, via transferência eletrônica do orbital LUMO do doador para o LUMO do aceitador, convertendo o par ligado e^-/h^+ em cargas livres. Após a dissociação ocorre a migração das cargas, que ocorre via condução nas regiões conjugadas do doador (intramolecular) ou via tunelamento (intermolecular).¹⁰ Ressalta-se que deve haver uma diferença de no mínimo 0,3 eV entre LUMO de doador e aceitador, para que a transferência eletrônica seja mais favorável que a força coulombica que mantém o éxciton,¹¹ e além disso, esta migração não é influenciada por um campo elétrico, já que o éxciton possui carga neutra; iv) os portadores de carga criados em (iii) se difundem na camada ativa até serem coletadas nos eletrodos, gerando corrente elétrica disponível nos terminais.⁴ Vale acrescentar que o mecanismo de geração e coleta das cargas é complexo e dependente de inúmeros fatores, como a mobilidade da camada ativa, cristalinidade, direção de empacotamento e do substrato, morfologia da blenda e principalmente dos níveis de energia de fronteira do material doador, determinante na eficiência do dispositivo OPV.

1.4 – Caracterização da eficiência de conversão de energia solar em elétrica

São dois os principais parâmetros usados para caracterizar o desempenho de um dispositivo fotovoltaico polimérico, que são a densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}). A partir deles vários outros podem ser identificados. O gráfico de $J \times V$ é a curva mais representativa do desempenho do dispositivo, e dela pode ser extraído o fator de preenchimento (FF - *fill factor*). Estes parâmetros descrevem a eficiência de um dispositivo fotovoltaico. A Figura 4 ilustra uma curva $J \times V$ típica.

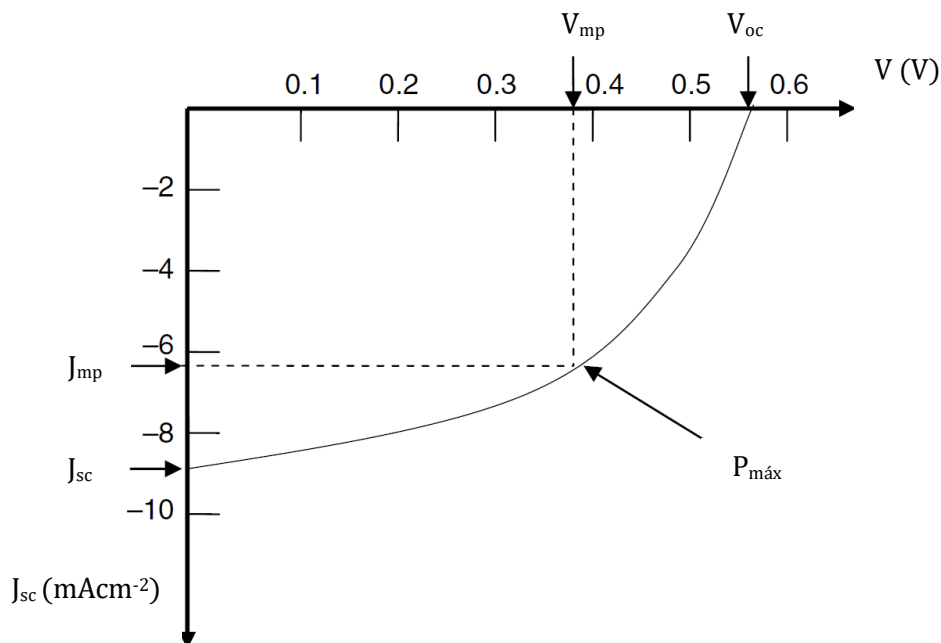


Figura 4 – Curva típica $J \times V$ medida a partir de um dispositivo P3HT/PCBM. Estão indicados os parâmetros J_{sc} (densidade de corrente de curto circuito), o V_{oc} (potencial de circuito aberto), V_{MP} e J_{MP} indicam o potencial e densidade de corrente no ponto de máxima potência ($P_{máx}$).

1.4.1 – Potencial de circuito aberto (V_{oc})

É o potencial que representa a voltagem a ser aplicada para equilibrar a diferença de potencial interna, suficiente para parar o movimento das cargas na camada ativa, ou seja, é o potencial quando a corrente é nula. Em células solares do tipo BHJ, considera-se uma boa aproximação considerar que, o V_{oc} é originado a partir da diferença de energia entre o HOMO do polímero (doador) e o LUMO do fulereno (aceitador).¹² Uma análise detalhada do estado da arte de células solares do tipo BHJ (ilustrado na Figura 3) revela que sua eficiência é diretamente relacionada aos valores de V_{oc} em dispositivos sob iluminação.⁴ Scharber e colaboradores demonstraram que o V_{oc} de um dispositivo baseado em um blend do material doador com PCBM é ditado pela seguinte equação empírica:¹¹

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (|E_{HOMO}^{Doador}| - |E_{LUMO}^{PCBM}|) - 0,3 \quad , \quad (1)$$

na qual e é a carga elementar, E_{HOMO}^{Doador} é a energia do orbital HOMO do polímero doador e o valor de -4,3 eV foi utilizado para a energia do orbital LUMO do PCBM (E_{LUMO}^{PCBM}), determinado por voltametria cíclica. O valor de 0,3 V foi determinado empiricamente¹³, e pode ser atribuído a energia residual que havia entre os portadores de carga, bem como efeitos de interface.¹⁴ Os fatores que determinam o V_{oc} são mais difíceis de definir e atualmente tem sido estudados intensamente. Contudo, observa-se que o V_{oc} tem-se

mostrado diretamente proporcional à diferença energética entre o potencial de ionização do material polimérico e a afinidade eletrônica do material aceitador, expressos como HOMO do material polimérico e LUMO do aceitador. A Figura 5 mostra este comportamento.¹¹

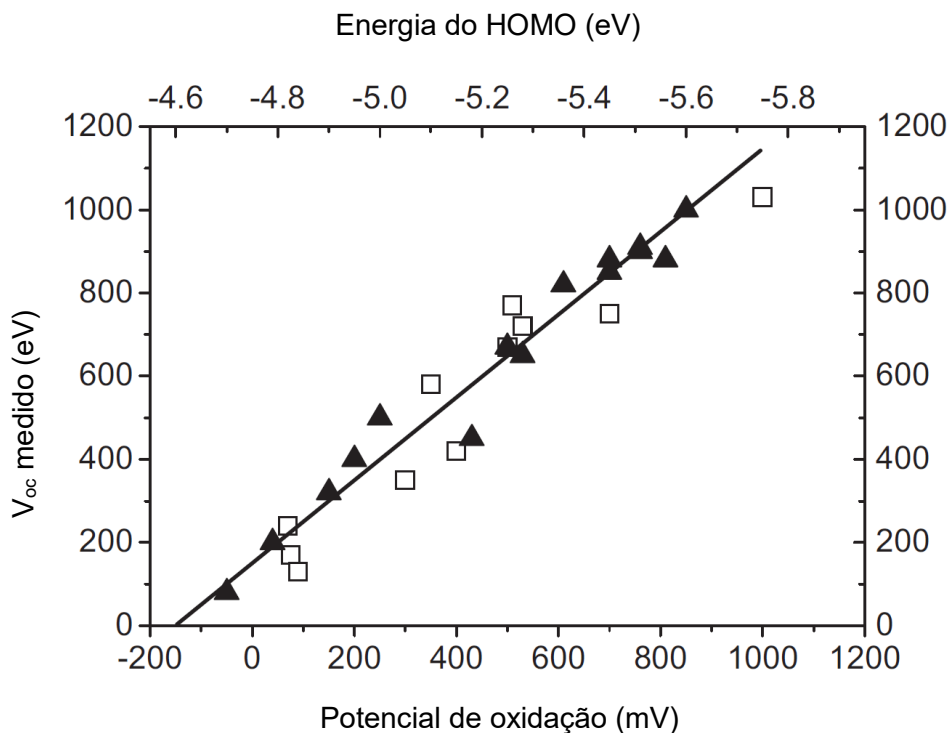


Figura 5 – Potenciais de circuito aberto de diferentes dispositivos BHJ poliméricos (com PCBM) em função do potencial de oxidação / energia do orbital HOMO do polímero doador. (Adaptada¹¹)

1.4.2 – Corrente de curto circuito (I_{sc})

E a corrente apresentada quando não há campo externo aplicado, ou seja, quando a voltagem é nula. Quando se considera a área ativa do dispositivo, tem-se a densidade de corrente de curto circuito, J_{sc} . Este parâmetro depende fortemente do número de fótons capturados pela camada ativa e da eficiência da separação e coleta das cargas.¹⁵ O número de fótons, por unidade de área por segundo, que atingem a camada ativa, em função do comprimento de onda da luz incidente pode ser obtido pela equação:

$$\#\text{fótons}(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{E_{\text{fóton}}(\lambda)} = \frac{P(\lambda)\lambda}{hc} \quad (2)$$

em que $P(\lambda)$ é a potência fornecida pelo sol (Figura 8), em $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$, $E_{\text{fóton}}(\lambda)$ é a energia associada a um fóton em um dado comprimento de onda, h é constante de Planck

($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s) e c a velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^8$ m s⁻¹). O resultado da equação 2 é verificado na Figura 6.

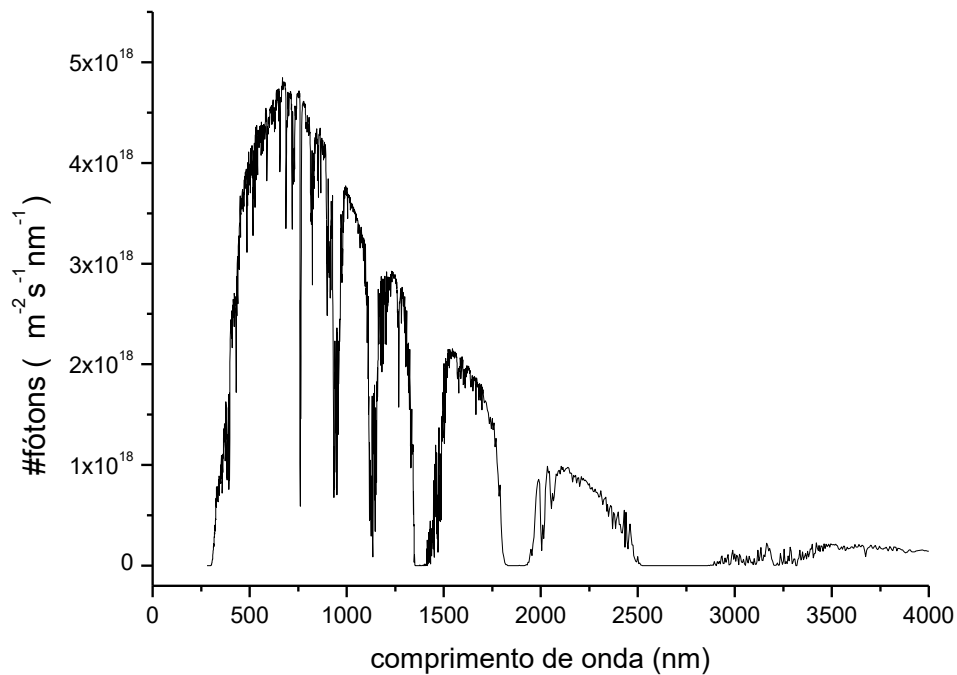


Figura 6 – Fluxo de fótons em função do comprimento de onda da luz incidente.

Considerando que cada fóton é capaz de criar um par e^-/h^+ , a densidade dos fótons ($s^{-1} m^{-2}$) se correlaciona com a densidade de carga por unidade de tempo ($C s^{-1} m^{-2}$) ou densidade de corrente, de acordo com a equação:

$$J_{sc} = q \int_0^{\lambda_{max}} \#photons(\lambda) d\lambda \quad , \quad (3)$$

na qual q é carga do elétron ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), λ_{max} é o comprimento de onda limite do fóton com energia superior a E_g , sendo assim, fótons com energia inferior não serão absorvidos. Desta forma, o valor da integral do gráfico da Figura 6, multiplicada pela carga elementar fornece o valor de J_{sc} . Porém, nem todos os fótons que incidem no dispositivo são coletados, fazendo com que o valor mais apropriado de J_{sc} seja multiplicado pela eficiência quântica externa (EQE), que pode ser definida pela razão entre os fótons que geraram fotocorrente, pelos fótons incidentes, em um comprimento de onda particular,¹⁶ tornando mais apropriada a equação (4).

$$J_{sc} = q \int_0^{\lambda_{max}} EQE(\lambda) \times \#photons(\lambda) d\lambda \quad . \quad (4)$$

Desta forma, pode-se afirmar que o valor de J_{sc} apresenta dependência direta com o *band gap* do material doador. A Figura 7 traz graficamente esta constatação.

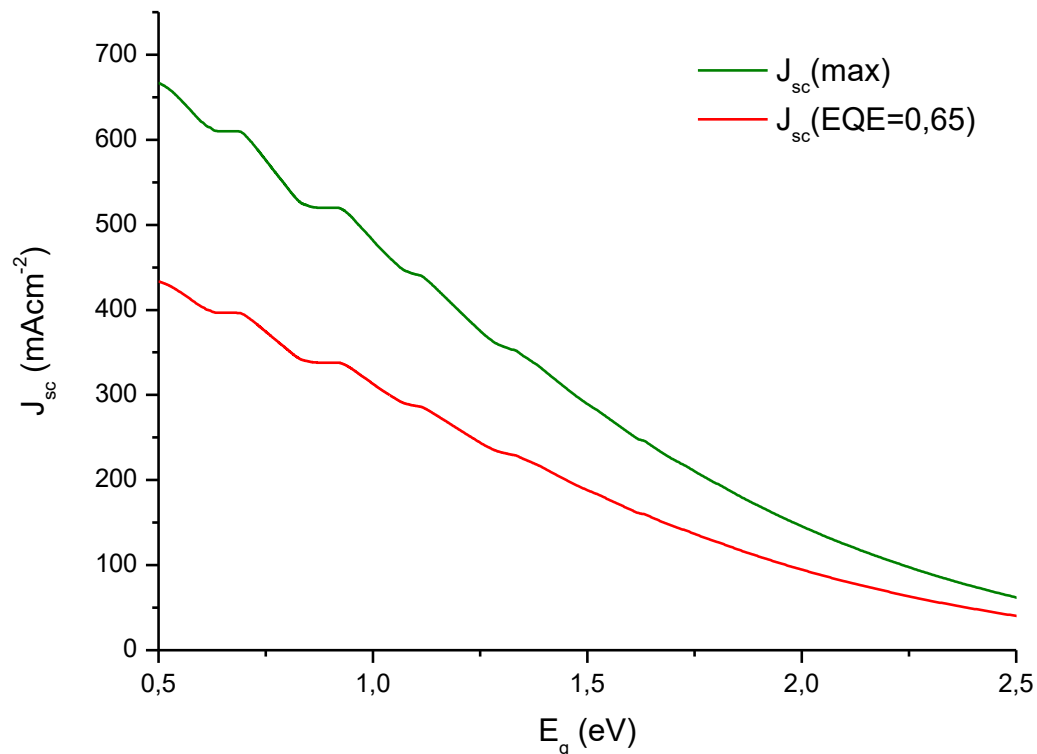


Figura 7 – Máxima densidade de corrente para uma célula solar ideal, em função de E_g do material semiconductor e da eficiência quântica externa.

1.4.3 – Fator de preenchimento (FF)

O fator de preenchimento, “*fill factor*”, está relacionado aos mecanismos de perda de eficiência, como a recombinação de cargas ou mesmo resistência do meio, e é descrito pela equação:

$$FF = \frac{J_{mp} V_{mp}}{V_{oc} J_{sc}} \quad (5)$$

Esta medida é um meio de comparar o desempenho do dispositivo, dado pela razão de $J_{mp} \times V_{mp}$ (densidade de corrente e voltagem em $P_{m\acute{a}x}$), pelo máximo que o dispositivo é capaz de prover ($V_{oc} \times J_{sc}$). Desta forma, o FF ideal é 1, quando o dispositivo opera com desempenho máximo.

1.4.4 – Eficiência de conversão de energia solar em elétrica

A construção de um dispositivo OPV com bom desempenho deve levar em conta um balanço cuidadoso de J_{sc} , V_{oc} e FF.⁴ Estes parâmetros governam a eficiência de

conversão de energia, conhecida como PCE^{17} (*power conversion efficiency*), dado pela equação:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{(FF)J_{sc}V_{oc}}{P_{in}} \quad (6)$$

Por convenção, o valor da eficiência de uma célula solar é dado pela razão da densidade máxima de potência produzida pelo dispositivo (P_{max}) pelo total de densidade de potência de incidência (P_{in}), ambas em Wm^{-2} , sendo a última dada pela integração do espectro solar nas condições AM1.5 – condição padrão de insolação – (Figura 8), fornecido pela Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM - *American Society for Testing and Materials*), o qual tem valor de $1000 Wm^{-2}$.¹⁸

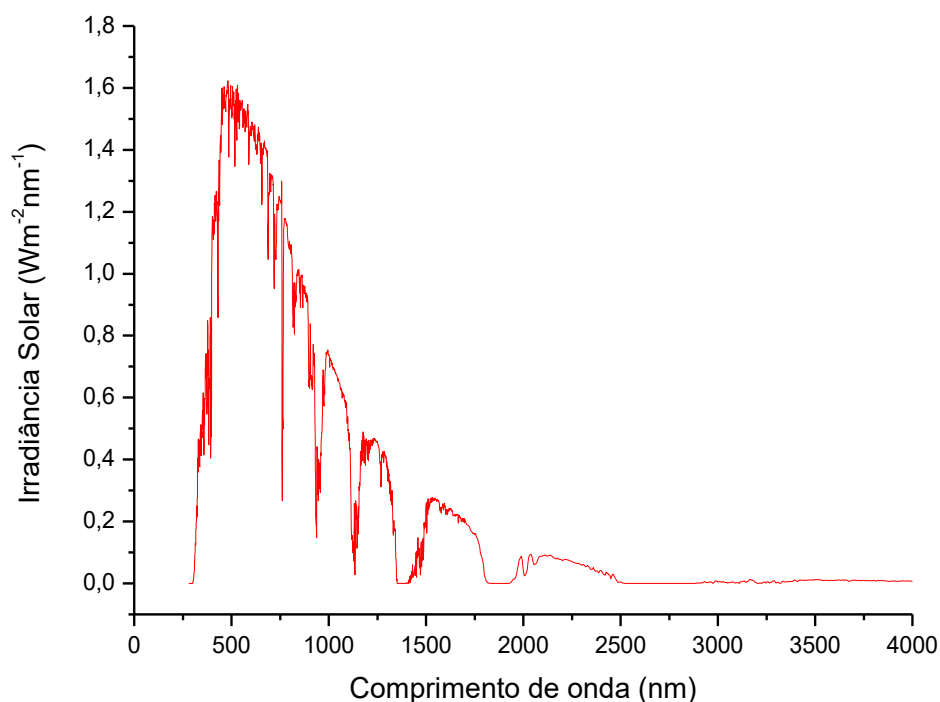


Figura 8 – Gráfico da irradiância espectral em função do comprimento de onda da radiação solar.

A atual recordista mundial de eficiência de conversão fotovoltaica é uma célula GaInP/GaInAs/Ge da *Spectrolab*, com 39% de eficiência.¹⁹ Para células de silício (monocristalino), o valor máximo obtido é de 24,4%.²⁰ Estas células de alta eficiência são dispositivos que requerem alta pureza dos materiais utilizados e uma tecnologia muito complexa como, por exemplo, processos especiais de texturização da superfície, para reduzir a refletividade da célula, ou a criação de campos elétricos na parte de trás da célula, para reduzir a recombinação. As células produzidas à nível industrial apresentam eficiências típicas da ordem de 15%.²¹ Para células orgânicas do tipo heterojunção (uma

camada ativa) o atual recorde mundial de eficiência é de 8,6%.²²

Dentro deste contexto, torna-se clara a necessidade de otimizar a absorção dos fótons solares pelos polímeros condutores, de modo a aproveitar a região de maior irradiância espectral do sol, que se localiza na região do infravermelho próximo, como visto na Figura 8.

1.4.5 – Estimativa da eficiência - aproximação de Scharber

Ao longo dos últimos anos, o grande objetivo da comunidade científica tem sido encontrar os polímeros mais adequados para se obter altos valores de PCE. Levando-se em conta que o processo de síntese polimérica e fabricação de dispositivos demanda muito tempo e recursos, tornou-se desejável o desenvolvimento de metodologias que sirvam de guia para localizar potenciais candidatos a esta aplicação. Em 2006, Scharber¹¹ propôs um modelo simplificado, voltado para avaliação preliminar da eficiência de uma célula solar OPV com arquitetura BHJ hipotética, e com base neste método, são previstos materiais com PCE que ultrapassam 10%. O modelo requer apenas a energia dos níveis de fronteira do polímero doador, e usualmente esta previsão era realizada com base em dados experimentais, obtidos por voltametria cíclica. Neste contexto, tornam-se desejáveis as metodologias presentes na química computacional, porque em princípio, elas podem prever as propriedades eletrônicas de polímeros que ainda não foram sintetizados. Por convenção, O PCE de um OPV é dado pela equação (6), sendo este valor fortemente depende de E_g , tendo em vista que a integração que leva ao valor de J_{sc} (equação 4), tem como limite o valor do comprimento de onda do fóton de energia igual a E_g , e V_{oc} , dado pela equação (1), possui dependência direta do nível HOMO de energia do polímero doador. O modelo de Scharber assumiu uma mobilidade de carga de $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e o valor de 0,65 foi utilizado tanto para FF quanto para EQE. Adicionalmente, é desejável uma separação de energia de 0,3 eV entre a energia do orbital LUMO do polímero com a energia LUMO do PCBM, para assegurar a eficiência na transferência de energia. Este valor não deve ser confundido com aquele obtido na equação de V_{oc} (equação 1). Substituindo o valor de -4,3 eV para E_{LUMO}^{PCBM} tem-se:

$$eV_{oc} = -E_{HOMO}^{Doador} - 4,3 \text{ eV} - 0,3 \text{ eV} \quad , \quad (7)$$

e sabendo que

$$E_g = E_{LUMO}^{Doador} - E_{HOMO}^{Doador} \quad , \quad (8)$$

em que E_{LUMO}^{Doador} e E_{HOMO}^{Doador} são descritos pela energia do orbital LUMO e do orbital HOMO do polímero doador respectivamente. Sabendo que há um limite superior de -4,0 eV para a energia de LUMO do doador, é mais conveniente deixar a equação 7 em função de E_{LUMO}^{Doador} e E_g do polímero doador.

$$eV_{oc} = E_g - E_{LUMO}^{Doador} - 4,6 \text{ eV} \quad (9)$$

Substituindo as equações (1) e (4) na equação (6) tem-se:

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{(0,65) \times J_{sc}(\lambda) \times (E_g - E_{LUMO}^{Doador} - 4,6 \text{ eV})/e}{1000 \text{ Wm}^{-2}} \quad (10)$$

em que $J_{sc}(\lambda)$ é o valor da integral com limite dado pelo valor de E_g . Este valor pode ser obtido graficamente na Figura 7. Fazendo E_{LUMO}^{Doador} em função do E_g do polímero tem-se a equação:

$$E_{LUMO}^{Doador} = \left[\left(\frac{-PCE \times 1000 \text{ Wm}^{-2}}{0,65 \times J_{sc}(\lambda)} e \right) - (4,6 \text{ eV} - E_g) \right] \quad (11)$$

Utilizando a equação (10) pode se obter o PCE de um dado polímero baseando-se apenas na energia do LUMO e de E_g . Todavia, utilizando a equação (11), pode-se gerar um diagrama de contorno, como mostrado na Figura 9, em que os valores de PCE foram variados de 1 até 11, conjuntamente com valores de E_g , variando de 1 eV até 3,1 eV. Desta forma calculou-se a energia E_{LUMO}^{Doador} correspondente.

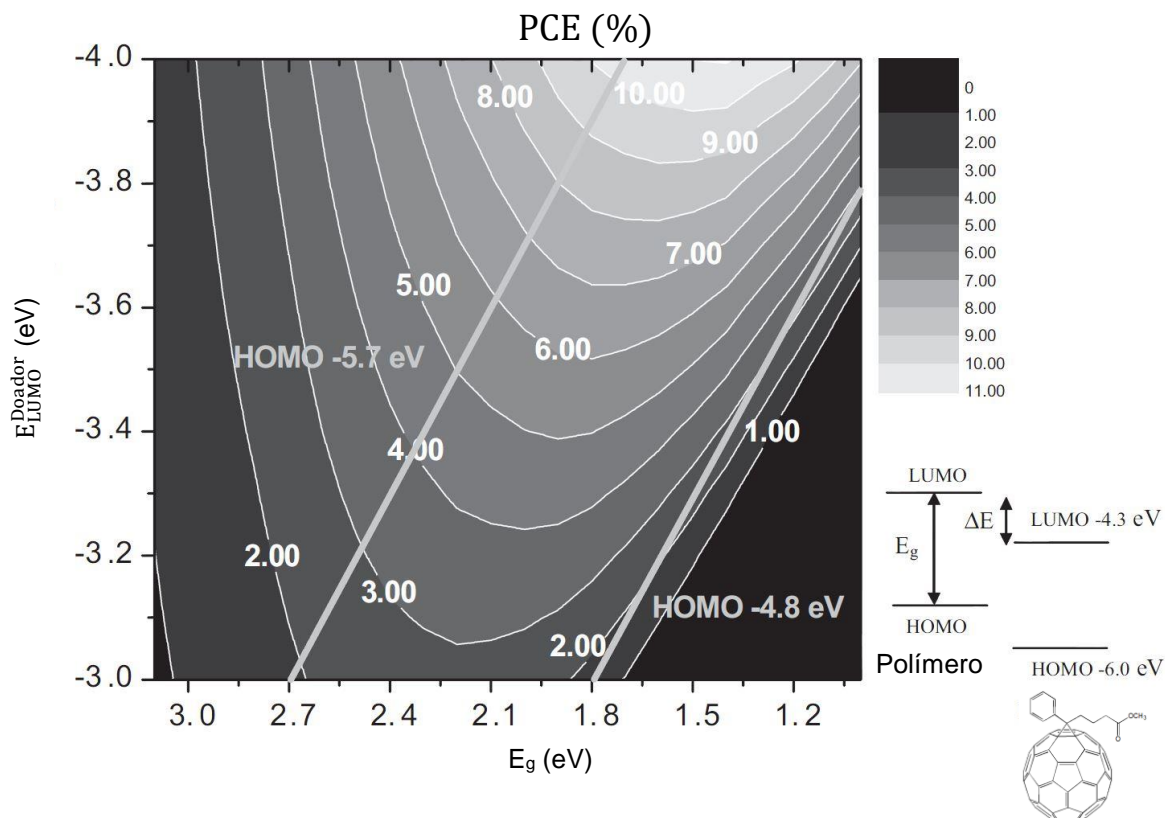


Figura 9 – Diagrama de contorno mostrando o PCE calculado (linhas de contorno e cores) vs energia de LUMO e E_g . Diagrama esquemático com o PCBM como aceitador.(adaptada¹¹)

De acordo com esta abordagem, a partir dos valores de energia dos orbitais de fronteira do polímero doador, é possível estimar o valor de PCE de um dado polímero, quando construído com o PCBM como material aceitador.

1.5 – Materiais conjugados como camada ativa

Os polímeros são mais conhecidos por sua eficácia como isolantes elétricos, sendo de conhecimento que a fiação elétrica em todo o mundo é envolta em plástico. Entretanto, há algumas décadas foi reconhecido que polímeros com uma estrutura adequada são capazes de conduzir eletricidade, e na década de setenta, o potencial desses materiais foi explorado e aprimorado, concedendo o prêmio Nobel do ano 2000²³ a Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa e Alan J. Heeger, pela descoberta da condutividade no poliacetileno dopado com iodo. Atualmente há numerosos polímeros capazes de conduzir eletricidade e este tema gera centenas de novas publicações a cada ano. Suas aplicações atuais são diversificadas em displays orgânicos emissores de luz (OLED), transistor de efeito de campo orgânico (OFET) e dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) – Figura 10, entre outros.

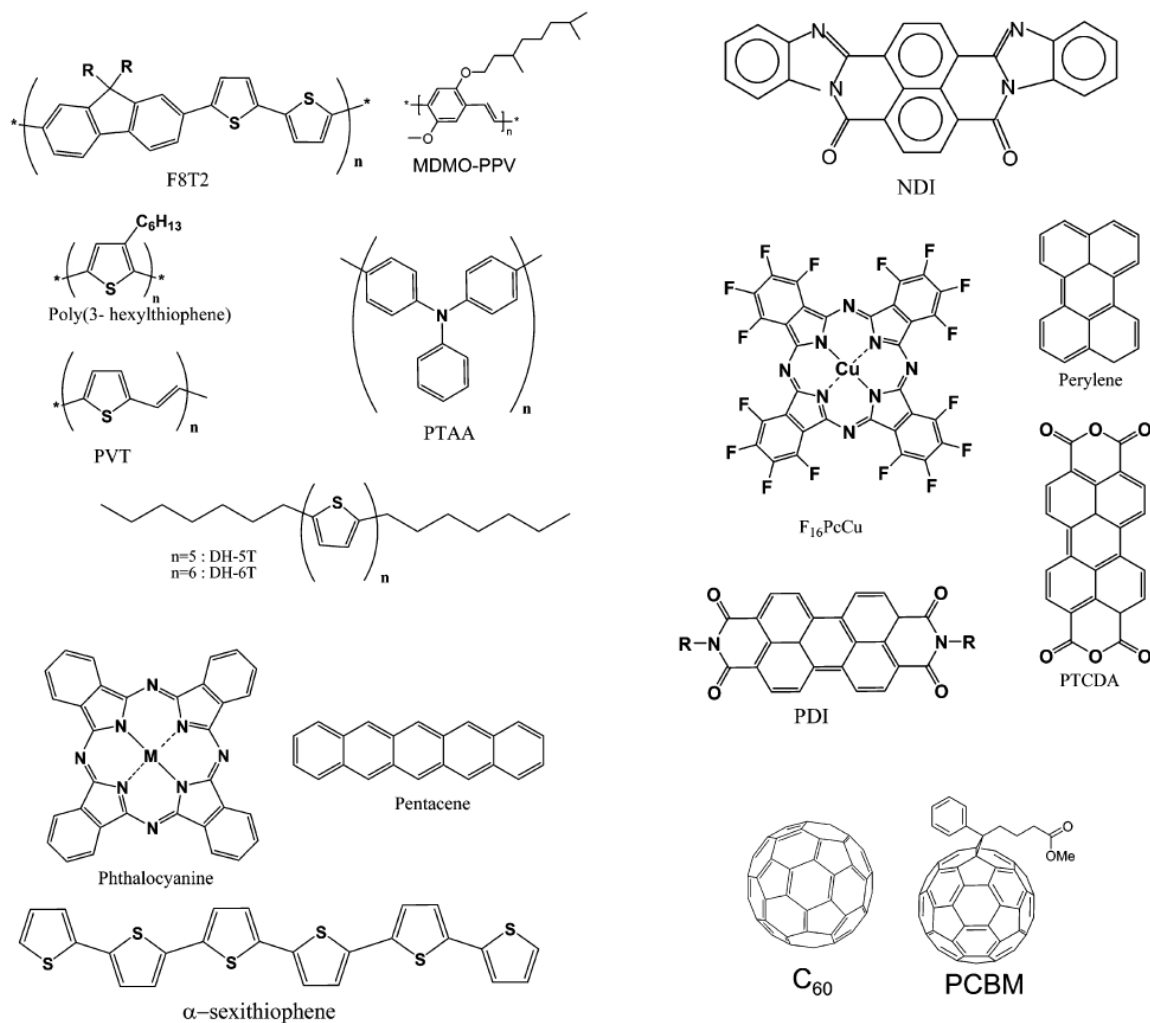


Figura 10 – Exemplos de semicondutores orgânicos poliméricos e não poliméricos utilizados em células orgânicas solares.²⁴

Para que haja condutividade nos polímeros condutores, é necessário que ocorra transferência de carga ao longo de toda a conjugação e também entre cadeias poliméricas. Uma das maiores dificuldades é controlar a taxa de transferência de carga, que varia com a natureza do polímero, com a sua geometria entre outros parâmetros, e em todos os casos, a conjugação ao longo da cadeia é necessária. Para haver condução, é necessária uma sobreposição dos orbitais π em um dado comprimento da cadeia polimérica para originar uma banda deslocalizada.²⁵

Em geral, a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados é originada a partir das funções hibridizadas sp^2p_z , pertencentes aos átomos de carbono que constituem as unidades repetitivas. Esta sobreposição, quando se localiza no eixo da ligação interatômica origina a ligação σ , responsável pela sustentação da cadeia polimérica. Ortogonalmente à ligação σ , se encontra a ligação π , formada pela sobreposição dos orbitais p_z , como mostrado na Figura 11(a). Nos polímeros, a combinação linear dos orbitais p_z origina uma estrutura de bandas de energia similar aos semicondutores inorgânicos, formadas pela

banda de valência, ou orbital HOMO, quando se trata do último nível de energia preenchido, e pela banda de condução, ou orbital LUMO, quando se refere ao orbital não preenchido de mais baixa energia. Embora a estrutura química destes materiais seja representada por ligações duplas e simples alternadas, na realidade, os elétrons que constituem a ligação π estão deslocalizados sobre todo o comprimento de conjugação. A Figura 11(b) traz de modo esquemático o comportamento eletrônico de um polímero conjugado, quando o mesmo alcança o comprimento de conjugação efetivo, que se dá entre 10 e 50 angstroms.¹² A diferença entre a energia do orbital LUMO-HOMO determinará qual comprimento de onda que será absorvido pelo material.

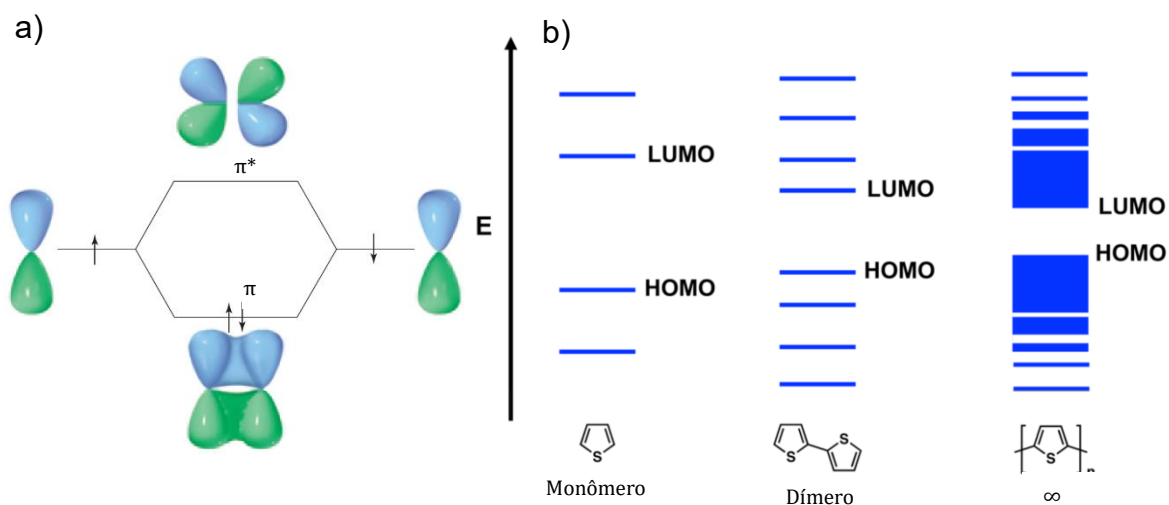


Figura 11 – a) Representação da sobreposição entre dois orbitais 2p_z de átomos adjacentes em uma molécula conjugada, originando o orbital ligante π e antiligante π^* ; b) estrutura de bandas presentes nos polímeros com o aumento da conjugação. (adaptada ^{26,27})

1.5.1 – Polímeros do tipo doador-aceptor

Para uma elevada eficiência de conversão de fótons em corrente elétrica é necessário que os buracos e os elétrons não se recombinem, antes de gerarem a corrente no circuito externo. A fim de reduzir a recombinação, os elétrons e buracos são preferencialmente transportados em diferentes materiais e fases. Um exemplo de estratégia usada para este fim e ao mesmo tempo facilitar o transporte de carga consiste no desenho das estruturas denominadas cabo duplo (double cable), ilustradas na Figura 12. A cadeia polimérica é um condutor tipo p , (bom carreador de buracos) e os grupamentos pendentes são constituídos por unidades fulereno, condutores do tipo n . (bom carreador de elétrons). Portanto, um metaestado fotoinduzido de separação de cargas e uma elevada mobilidade dos portadores de carga pode ser criado,²⁸ como mostrado esquematicamente na Figura 12.

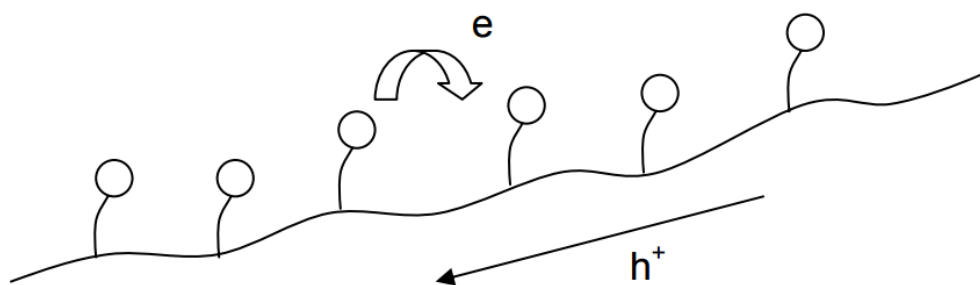


Figura 12 – Representação esquemática dos polímeros do tipo “*double-cable*”, mostrando como os portadores de carga gerados pela fotoindução podem ser transportados dentro de uma molécula conjugada, ocasionando a denominada "heterojunção molecular".²⁹

Devido ao grande *band gap* comumente encontrado nos materiais orgânicos, somente uma pequena porção da radiação solar incidente é absorvida. Um estrutura com *band gap* de 1,1 eV (1100 nm) é virtualmente capaz de absorver 77 % da radiação solar incidente no planeta, mas em contrapartida, a grande maioria dos semicondutores orgânicos possui altos valores de E_g , na grande maioria superiores a 2,0 eV (620 nm), limitando a absorção da radiação solar em 30% por estes materiais.³⁰

Os níveis de energia de fronteira de polímeros conjugados desempenham papel crítico no desempenho de dispositivos OPV, e a magnitude de energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, bem como a separação entre eles afeta diretamente a corrente de curto circuito (J_{sc}) e o potencial de circuito aberto (V_{oc}) de dispositivos baseados nestes materiais, como já comentado na seção 1.4. Adicionalmente, uma separação de energia de cerca de 0,3 eV é necessária entre o polímero doador e o PCBM (equação 1). Portanto, é crucial que haja um controle tanto dos níveis de energia destes materiais, quanto da separação entre os mesmos. Neste sentido são particularmente interessantes os polímeros do tipo doador-aceptor (D-A), utilizando as possibilidades de síntese de polímeros com estruturas pré-desenhadas. No caso de células fotovoltaicas OPV, o objetivo é obter um material com PCE de 11%, sendo a energia do orbital LUMO de -4,0 eV e E_g de 1,6 eV, segundo a metodologia proposta por Scharber (Figura 9). A Figura 13 mostra um diagrama exemplificando genericamente a interação que há entre orbitais de fronteira entre duas unidades conjugadas distintas em um copolímero alternado D-A.

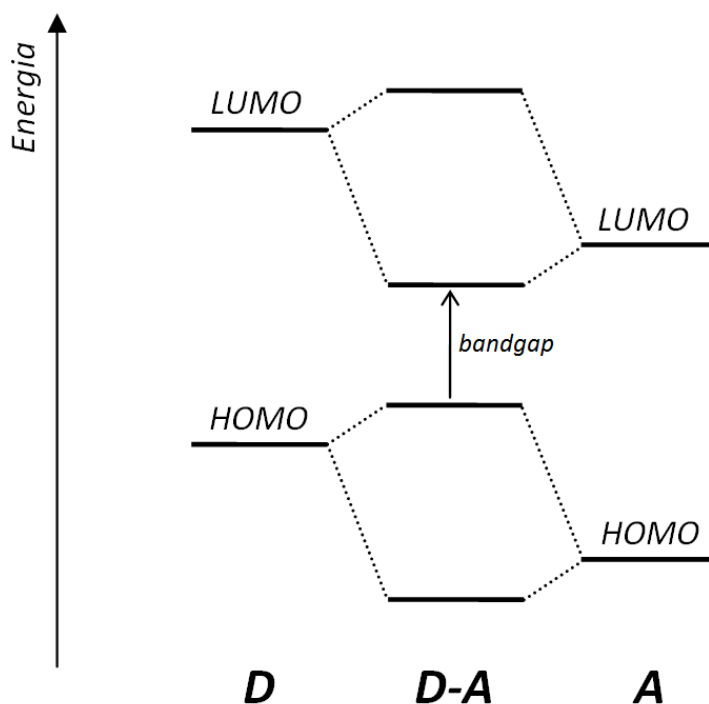


Figura 13 – Desdobramento de orbitais de fronteira típico que há entre duas unidades conjugadas num copolímero D-A.

Uma grande variedade de estruturas conjugadas poliméricas tem sido sintetizada e explorada, no sentido de obter o material ideal para aplicações em dispositivos OPV. A Figura 14 mostra alguns exemplos de estruturas que aparecem comumente na literatura.

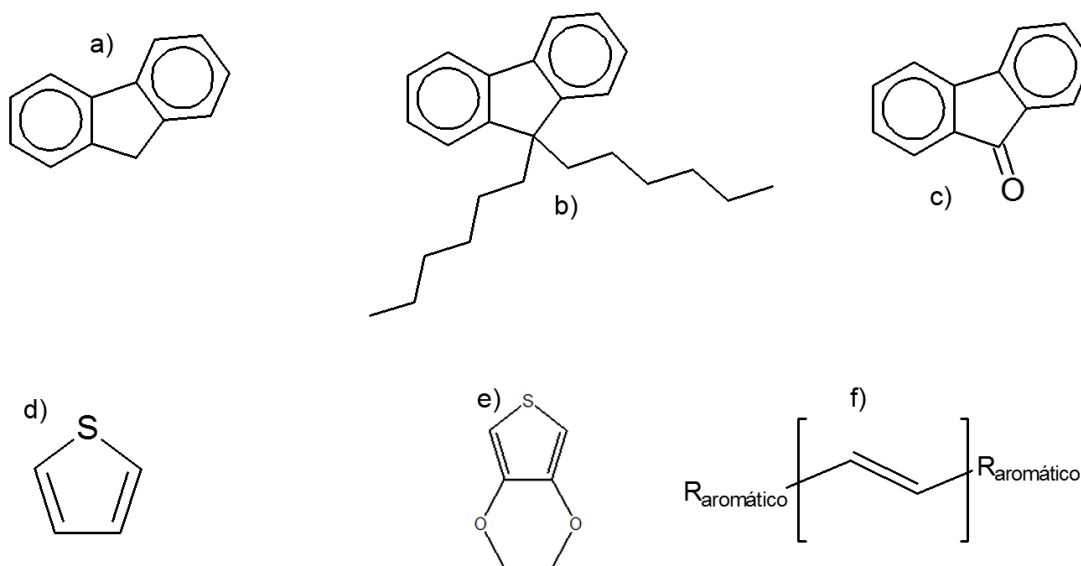


Figura 14 – Exemplos de estruturas químicas usadas como meros em derivados de polifluoreno: a) fluoreno, b) 9,9-dihexilfluoreno, c) 9-fluorenona, d) tiofeno e) EDOT f) vinileno.

O sucesso de um dispositivo fotovoltaico orgânico a nível molecular reside basicamente em alguns pré-requisitos: i) possuir um estado excitado singlete (1,2-1,9 eV) de baixa energia, para assim gerar uma maior fotocorrente na região de maior compatibilidade de máxima irradiância solar; ii) possuir um grande momento de dipolo de transição, para consequentemente formar filmes com alto coeficiente de captura de fótons; iii) os potenciais de ionização e as afinidades eletrônicas devem ser adequados para uma separação e transferência eficientes entre a interface D/A; iv) eficiência na separação de cargas na interface doador/aceptor; v) o transporte seletivo das cargas geradas para os eletrodos adequados de coleta; vi) a cadeia conjugada deverá ser o mais planar possível para promover uma maior mobilidade de portadores de carga devido ao forte acoplamento eletrônico e intermolecular gerado.³¹ Podem ser citadas algumas estruturas já consagradas na literatura: i) fluorenos e seus derivados, exemplificados na Figura 14(a)(b)(c), são muito utilizados na construção e desenvolvimento de novos dispositivos eletroluminescentes por apresentarem grande versatilidade na emissão de cores, além de apresentarem alto rendimento quântico, tanto em solução quanto em estado sólido, grande estabilidade térmica e oxidativa e boa mobilidade de cargas.³² Outro ponto forte é a facilidade de funcionalização, que promove um aumento significativo na solubilidade dos copolímeros associados em diversos solventes orgânicos; ii) Os tiofenos são compostos por um anel heterocíclico aromático de 5 membros, possuindo o enxofre como heteroátomo - Figura 14 (d). O politiofeno possui boa mobilidade de cargas, capacidade doadora de elétrons, alta estabilidade química, térmica e elétrica. São conhecidos por emissões na região do vermelho-alaranjado (540-650 nm) e *band gap* em torno de 2,0 eV. Este grupamento possui também um caráter extintor de éxcitons atribuído ao átomo de enxofre, fator positivo em aplicações fotovoltaicas;³³ iii) O EDOT, ou 3,4-etilenodioxítiofeno é constituído de um anel de tiofeno funcionalizado com o substituinte dioxietileno (Figura 14 (e)) apresenta elevada condutividade e baixo potencial de oxidação, possuindo facilidade no transporte de cargas.³⁴ iv) O grupo vinila é constituído simplesmente por uma dupla ligação entre dois átomos de carbono (Figura 14 (f)). Quando inserido em cadeias poliméricas, confere características de grande interesse, como aumento no grau de planaridade da cadeia, aumento na extensão da conjugação efetiva e promove uma significativa redução de efeitos estéricos entre unidades na cadeia.^{17,35,36}

1.6 – Métodos de Química Quântica

Estudos de sistemas utilizando oligômeros de polímeros D-A como modelo são realizados frequentemente com métodos que utilizam a função de onda (Hartree-Fock, pós Hartree-Fock que incluem correlação eletrônica, e métodos semi-empírico) e os que utilizam a teoria do funcional de densidade. Estas abordagens são largamente utilizadas

para compreender os fatores que estão intrinsecamente relacionados à geometria dos estados fundamentais, à estrutura eletrônica e conseqüentemente a E_g dos polímeros D-A, com vistas a novas aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. Pode-se afirmar que estudos teóricos detalhados, correlacionando a geometria de oligômeros com a estrutura eletrônica, permitem uma maior compreensão da natureza do processo de fotoexcitação, formação do éxciton e transporte de carga ao longo da cadeia polimérica. Ressalta-se que para uma descrição de propriedades ópticas e eletrônicas mais completa, devem-se utilizar sistemas que representem de maneira satisfatória o comprimento da conjugação efetiva, que ocorre naturalmente no polímero. Neste contexto, a teoria do funcional de densidade tem sido extensivamente aplicada para a descrição de aspectos eletrônicos e de geometria molecular de oligômeros.⁴ Destaca-se que o DFT proporciona uma boa relação custo/benefício entre acurácia química e custo computacional, entretanto, os métodos tradicionais de DFT sofrem do erro chamado de *auto-interação* (interação do elétron com ele mesmo), o qual leva a uma subestimação das energias dos orbitais, e também as aproximações para descrição do funcional de troca.³⁷

Frequentemente, a abordagem que há na química quântica tem-se mostrado muito eficiente na resolução de problemas, em grande parte quando o experimento empírico é frequentemente inacessível, ou não há argumentos suficientes para elucidar determinado fenômeno. Este segmento da Química nasceu no século vinte, mas padeceu por mais de três décadas, em função das limitações computacionais envolvidas no árduo trabalho de se resolver a equação de Schrödinger para um sistema de vários núcleos e elétrons, e, permaneceu por muito tempo restrita a cálculos de pequenos sistemas moleculares, com não mais que dois ou três átomos, e mesmo assim sujeitos a fortes aproximações. Contudo, devido à rápida evolução dos computadores nas últimas duas décadas, esta parte da ciência deixou o papel de praticamente abstrata para desempenhar grande papel não só na físico-química como em outras áreas científicas, como física, a biologia molecular, astrofísica, ciência de materiais e áreas afins, apresentando-se como um meio de confrontar teorias com experimentação a fim de anteciper resultados experimentais.

O objetivo central da Química Quântica é a obtenção de soluções da equação de Schrödinger para a determinação precisa de propriedades de sistemas atômicos e moleculares. Neste contexto, objetivam-se as soluções para estados estacionários, e como a solução exata e analítica é encontrada apenas para átomos hidrogenóides, torna-se necessária a utilização de métodos que aproximem à solução da equação para sistemas polieletrônicos. Desta forma, a equação de Schrödinger de autovalor independente do tempo a ser resolvida tem a forma:

$$H\psi = E\psi \quad , \quad (12)$$

na qual H é o operador hamiltoniano eletrônico, E é a energia total do sistema e ψ é a função de onda eletrônica do sistema. A função de onda eletrônica quadrática descreve a densidade de probabilidade de encontrar os elétrons em uma dada região do espaço, e de modo a serem fisicamente significativas, ela deve ser contínua, normalizável e antissimétrica. Admitindo a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera o movimento dos núcleos desprezível, quando comparado ao movimento dos elétrons e desprezando quaisquer efeitos relativísticos, o Hamiltoniano eletrônico é escrito:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad , \quad (13)$$

nesta equação m é a massa do elétron; Z_A é o número atômico do núcleo A , r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j , r_{iA} é a distância do elétron ao núcleo A e N , e M indicam número de elétrons e núcleos no sistema, respectivamente. Para um sistema quântico de muitos corpos, não há resolução analítica da equação (12), e a busca da sua resolução exige um conjunto de aproximações, e entre elas destacam-se: a de Hartree-Fock (HF), a que utiliza superposição de configurações, como o método de interação de configurações (IC), o CASSCF, Møller-Plesset, o método de pares acoplados (Coupled-Cluster) e o método DFT (Density Functional Theory – teoria do funcional de densidade), que foi o selecionado para realizar o presente trabalho.

1.7 – Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT)³⁸ vem ao longo das últimas décadas servindo de base para um método de cálculo de estruturas eletrônicas de compostos químicos, encontrando aplicações importantes no estudo de metais, semicondutores, complexos metálicos, sistemas orgânicos entre outros. Seu atrativo reside no tamanho dos sistemas estudados (maiores que 20 átomos) e na qualidade dos resultados gerados, possuindo uma boa relação de custo computacional / benefício. Salieta-se que métodos mais acurados como o de Møller-Plesset ou Coupled Cluster são impraticáveis neste tamanho de sistema (para computadores modestos), tornando os funcionais de densidade uma ferramenta poderosa capaz de estudar com precisão e exatidão sistemas de 100 átomos ou mais, e por este método,³⁹ Walter Kohn recebeu o prêmio Nobel de Química em 1998.

Na década de 60, Walter Kohn e Pierre Hohenberg apresentaram seus teoremas reformulando a mecânica quântica utilizando a densidade eletrônica ao invés das funções

de onda. As principais contribuições destes teoremas são: i) o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, e todas as propriedades do sistema podem ser determinadas pela densidade eletrônica $\rho(r)$, ou seja:

$$E_t = E_v[\rho] \quad , \quad (14)$$

em que E é a energia eletrônica total do sistema e E_v denota a dependência da energia com o potencial externo $v(r)$. ii) o segundo teorema estabelece que a energia do estado fundamental é variacional, ou seja, para um potencial externo fixo, qualquer que seja o valor da energia calculada, a mesma nunca poderá estar abaixo da energia do estado fundamental,³⁸ dada pela equação:

$$E_v[\rho(r)] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad , \quad (15)$$

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad , \quad (16)$$

nas expressões, $F[\rho]$ é o funcional universal, ψ é a função de onda do estado fundamental, \hat{T} e \hat{V}_{ee} se referem a energia cinética e energia de repulsão elétron-elétron respectivamente. Para se determinar o estado fundamental, basta minimizar a energia total, e como está é um observável, é, portanto, um *funcional* da densidade eletrônica. Todavia, Kohn e Hohenberg disseram apenas que os funcionais existiam, e não a sua forma analítica exata. Mais tarde Walter Kohn e Lu Shan,⁴⁰ propuseram um sistema para exprimir a densidade, constituído de elétrons “fictícios” que não interagem uns com os outros, tornando explicito um novo funcional $G[\rho]$:

$$E_v[\rho(r)] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 r_2 + \int \rho(r)v(r)dr \quad , \quad (17)$$

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad , \quad (18)$$

em que $T_s[\rho]$ representa a energia cinética de elétrons não interagentes, possuindo a mesma densidade eletrônica de elétrons que interagem. Desta forma, $E_{xc}[\rho]$ inclui o termo de interação elétron-elétron não clássica (troca e correlação), além de incluir a parte relativa a diferença residual da energia cinética exata e $T_s[\rho]$.⁴¹ Este último termo, na prática, origina uma grande variedade de funcionais, e pode-se dizer que o desenvolvimento de um funcional está atrelado a algum tipo de propriedade específica a ser calculada em determinado sistema, uma vez que os valores de energia de correlação são calibrados de maneira arbitrária utilizando valores obtidos experimentalmente. De

acordo com Kohn e Shan, o hamiltoniano deste sistema, onde os elétrons não interagem e com potencial efetivo $v_{ef}(r)$ é descrito por:

$$H_{KS} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ef}(r_i) \right] \quad (19)$$

Segundo a teoria de Kohn-Shan, os orbitais ψ_i^{KS} são auto-funções do hamiltoniano H_{KS} , e fazendo analogia com o método de Hartree-Fock, chegaram a equação canônica:⁴²

$$H_{KS}\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (20)$$

que resolvida de maneira auto-consistente, fornece a energia dos orbitais moleculares ε_i .

1.8 – Modelagem de polímeros conjugados

O impacto da geometria molecular, sobre as propriedades eletrônicas, se manifesta frequentemente através de alguns fatores: comprimento das ligações ao longo da cadeia polimérica; da estabilização da aromaticidade nos segmentos do oligômero e dos efeitos indutivos e mesoméricos; devido a substituições na cadeia polimérica, além do grau de interação intermolecular no estado sólido. Podem-se citar alguns fatores que propiciam a uma diminuição de E_g polimérico, como a indução de um caráter quinóide, o uso de anéis fundidos, de anéis aromáticos contendo heteroátomos, e obviamente, é desejável que a cadeia seja o mais planar possível, para maximizar a comprimento de conjugação, gerando forte acoplamento intra e intermolecular, propiciando o aumento da mobilidade dos portadores de carga.⁴ Os autovalores (energias) da função de onda de um elétron (orbitais moleculares), e em particular dos orbitais de fronteira, são frequentemente utilizados para representar os níveis de energia (diagramas de banda) da camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos.⁴ Baseado na Teoria Hartree-Fock, o teorema de Koopmans⁴³ afirma que, em primeira aproximação, a energia de ionização e a energia de afinidade eletrônica de um sistema inicialmente neutro (dito camada fechada), é aproximada pela energia do orbital HOMO e LUMO (sinais opostos) respectivamente. Porém deve-se tomar alguns cuidados em relação a essa afirmação, já que negligencia-se a reorganização eletrônica, a correlação eletrônica e o acoplamento vibrônico.⁴⁴ No que diz respeito ao uso de energias dos orbitais obtidos por métodos DFT para a determinação da energia dos orbitais, há ainda mais algumas questões, sabendo que *a priori* os auto-valores são quantidades auxiliares. Contudo, pode-se provar que há uma relação estreita entre os auto-valores calculados por DFT e o teorema de Koopmans.⁴⁵ Embora os cálculos de potencial de ionização e a afinidade eletrônica de um dado sistema tendam a não ser quantitativos, tendências entre sistemas moleculares são de grande utilidade prática.

1.9 – Modelagem de estados excitados.

Partindo de uma correta descrição da geometria e estrutura eletrônica, métodos mecânico quânticos podem ser usados para descrever os processos envolvendo fotoexcitação e formação de estados excitônicos. Neste contexto em particular, interessa a correspondência das energias de transição calculadas para oligômeros em relação àquelas obtidas experimentalmente para polímeros. Com base nesta problemática, pode-se citar de maneira generalizada extrapolações do tipo lineares e polinomiais,⁴⁶ das quais são extraídas a energia de transição vertical, que geralmente é calculada em função do inverso do número de unidades repetitivas ($1/N$), ou em função do número de duplas ligações do caminho mais curto na cadeia principal ($1/N_{\text{eff}}$). Além de vários modelos estabelecidos na literatura, pode-se aproximar o comprimento de conjugação efetivo a um número específico de meros, sendo que, em geral, quatro unidades repetitivas são suficientes para estudar o comportamento eletrônico de polímeros.⁴⁷

Para uma excitação eletrônica, a probabilidade de que a transição ocorra entre dois estados é dada pelo momento de dipolo de transição:

$$\langle \mu \rangle = \int \psi_e^*(\vec{r}) \hat{\mu} \psi_g(\vec{r}) d\vec{r} \quad (21)$$

na qual $\psi_e^*(\vec{r})$ e $\psi_g(\vec{r})$ correspondem a função de onda dos estados excitado e fundamental respectivamente, e $\hat{\mu}$ é o operador de momento de dipolo. Deve-se ressaltar que a equação (21), juntamente com as regras de seleção vibracionais (fator de Franck Condon) e por spin constituem a base das regras de seleção para transições eletrônicas, que estão diretamente relacionadas com o coeficiente de absorção do material polimérico.

Vários métodos para determinação das propriedades do estado excitado de um dado sistema D-A podem ser utilizados, sendo os mais frequentes, aqueles baseados no hamiltoniano INDO/S⁴⁸ (formalismo HF), caracterizado como semi-empírico, isto é, utiliza parâmetros ajustados numericamente para resolver a equação auto-consistente de HF, e desta forma, pode-se reduzir razoavelmente o tempo de cálculo. O grande atrativo da metodologia INDO/S reside na sua parametrização, projetada para estados excitados.⁴¹ Outro método baseia-se na Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT). Esta abordagem está focada em aproximar a resolução do problema quântico de partículas interagentes, substituindo a equação de Schrodinger por um conjunto de equações dependentes do tempo de uma única partícula, e de acordo com o teorema de Runge e Gross, para um dado sistema inicial, há correspondência linear entre o potencial externo dependente do tempo $v_{\text{ext}}(r, t)$ e a densidade eletrônica $\rho(r, t)$, expressa pela probabilidade (normalizada) de encontrar qualquer elétron na posição r .⁴⁹ Para obterem-se as energias e forças de oscilador de transições eletrônicas via TDDFT, trata-se uma

molécula como sendo submetida a uma perturbação dependente do tempo, oriunda de uma oscilação elétrica provocada pelo campo da luz incidente. A solução da equação de Kohn-Shan, agora dependente do tempo (representado pelo campo eletromagnético da luz incidente), fornece a polarizabilidade $\alpha(\omega)$, que descreve a resposta do momento de dipolo a um campo elétrico dependente do tempo com frequência $\omega(t)$. Pode ser demonstrado que o espectro de excitação eletrônica é relacionado pela equação:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_i}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad , \quad (22)$$

na qual ω_I é a energia de excitação de um dado estado excitado e f_i é a força de oscilador. As energias de transição, obtidas pela diferença entre estes termos, representam as origens desta transição, e são nesta função regiões de descontinuidade, que aparecem toda vez que a luz incidente corresponde, igualmente, a energia de excitação.³⁸

1.10 – Fatores que influenciam o band gap

A magnitude da diferença de energia entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO (E_g) dos materiais poliméricos é uma característica fundamental das propriedades optoeletrônicas, e seu controle, é o foco principal da química sintética desses sistemas há mais de vinte anos. Estão ligados intrinsecamente à E_g a natureza da eletroluminescência e principalmente a eficiência da absorção da luz em células solares.

Roncali sugeriu em seu trabalho de revisão,³⁶ e reforçou em um artigo mais recente,⁵⁰ que E_g pode ser subdividida em cinco contribuições (Figura 15), como mostra a equação (23):

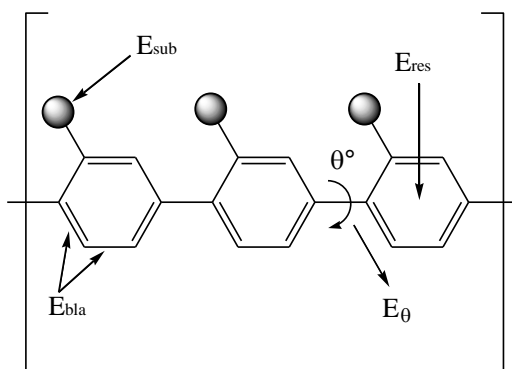


Figura 15 – Fatores que influenciam E_g .

$$E_g = E_{bla} + E_{sub} + E_{res} + E_{\theta} + E_{int} \quad , \quad (23)$$

na qual E_g é a energia relacionada ao *band gap*; E_{bla} é a diferença de comprimento entre

ligações duplas/simples ; E_{sub} é o efeito indutivo de uma eventual substituição; E_{res} é a contribuição da energia de ressonância no sistema; E_{θ} se relaciona com a contribuição da planaridade (ou não) da estrutura, medida pelo ângulo diedro entre meros na cadeia polimérica; E_{int} se relaciona com efeitos intermoleculares. Portanto, a principal estratégia é diminuir um ou vários parâmetros visando a diminuição de E_g do polímero doador, assim como adequar a energia de LUMO do polímero doador aos níveis de valência do material aceitador, afim de obter um material com valores otimizados de PCE.

1.11 – Estimativa das energias de fronteira

Sabe-se que há diversas maneiras de estimar teoricamente a energia de orbitais de fronteira de polímeros baseados em oligômeros, como já observado na seção 1.8. Contudo, como os polímeros que serão investigados são constituídos de monômeros de muitos átomos, com estruturas variadas e complexas, opta-se frequentemente pelo método utilizando a energia calculada dos oligômeros de até 4 unidades. Utilizando esta metodologia, o valor das energias de HOMO e LUMO podem ser então estimados por diversas aproximações, nas quais se destacam: i) A partir da energia obtida dos orbitais de fronteira dos tetrâmeros; ii) Utilizando apenas a energia de HOMO diretamente, e estimando a energia de LUMO somando com a energia de excitação mínima calculada ($E_{\text{exc}}^{\text{Tetrâmero}}$):

$$E_{\text{HOMO}}^{\text{Doador}} = E_{\text{HOMO}}^{\text{Tetrâmero}} \quad , \quad (24)$$

$$E_{\text{LUMO}}^{\text{Doador}} = E_{\text{HOMO}}^{\text{Tetrâmero}} + E_{\text{exc}}^{\text{Tetrâmero}} \quad . \quad (25)$$

iii) Utilizando a extrapolação em função do recíproco do número de unidades N dos oligômeros calculados:⁵¹

$$E = A \left(\frac{1}{N} \right) + B \quad , \quad (26)$$

fazendo N tender ao infinito graficamente, pode-se obter o valor da energia (coeficiente linear do gráfico, dado por B). O valor de E_g pode ser dado:

$$E_g = E_{\infty}(\text{LUMO}) - E_{\infty}(\text{HOMO}) \quad (27)$$

1.12 – Situação da pesquisa em células solares poliméricas

Durante a última década foi observado um grande interesse pelas células OPV, mais especificamente pelas constituídas de material polimérico na camada ativa. O número crescente de publicações desde a década de 90 é incontestável e demonstra que a demanda e o potencial deste modo de produção de energia são imensos. A importância do tema pode ser avaliada através de uma busca, no portal “*ISI web of science*”⁵², utilizando como palavras chaves: “*polymer*” e “*solar cells*”. O aumento do número foi exponencial, como mostrado na Figura 16, a qual mostra a compilação destes dados de 1990 até 2013.

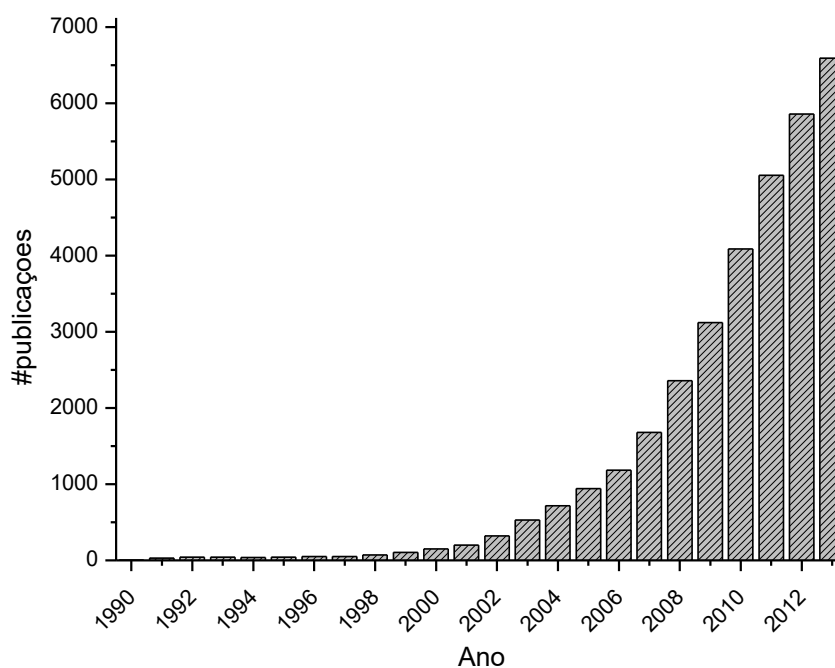


Figura 16 – Relação do número de publicações por ano com as palavras "solar cells" e "polymer" no portal *ISI web of Knowledge*, de 1990 a 2013.

Isto mostra a abrangência do assunto, pois estes artigos apresentam estudos e inovações nas áreas de síntese de polímeros, configurações dos dispositivos e montagens de células. O investimento na área de células solares é de interesse nacional, e este é o momento apropriado para implementar uma base tecnológica sólida no assunto, de modo a propiciar um mínimo de dependência externa em futuro próximo.

2 – OBJETIVOS GERAIS

O objetivo central do trabalho foi investigar as propriedades eletrônicas de polímeros conjugados, incluindo fatores intrínsecos associados, tais como compreensão das características que influenciam a energia de *band gap*, ângulos diedros e fenômenos de transferência de energia nestes polímeros. Numa primeira etapa, foram avaliados copolímeros alternados constituídos de unidades de fluoreno (F), tiofeno(Th) , vinileno e EDOT, formando estruturas do tipo (A-B)_n, bem como copolímeros em bloco estatísticos, formando compostos do tipo (A-B-A-B)_x-(C-D-C-D)_y. A segunda etapa consistiu em encontrar na literatura um grande número de unidades conjugadas, combiná-las teoricamente, e assim prever as estruturas mais promissoras para a conversão da luz solar em elétrica, utilizando a aproximação de Scharber.

2.1 – Objetivos específicos

- i) otimizar as geometrias de menor energia dos oligômeros de uma, duas, três e quatro unidades repetitivas;
- ii) efetuar cálculos de espectros eletrônicos das estruturas, de modo a aferir a compatibilidade da região de absorção do composto com o máximo de irradiância do espectro solar, e investigar fenômenos de transferência de energia;
- iii) investigar e correlacionar parâmetros conformacionais das estruturas otimizadas;
- iv) relacionar os resultados dos cálculos com resultados experimentais disponíveis;
- v) calcular o *band gap* dos polímeros, bem como os níveis dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, para aferir as contribuições dos átomos individuais em cada orbital de fronteira;
- vi) selecionar um grande número de unidades conjugadas, combinando-as de forma a localizar um candidato com o comprimento de onda compatível com a luz solar;
- vii) chegar a um polímero que teoricamente ultrapasse os 10% de PCE.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia realizada no trabalho foi dividida em duas etapas distintas: i) estudo das propriedades opto-eletrônicas dos copolímeros sintetizados no LaPPS, alternados e em bloco, visando a determinação de suas geometrias moleculares de energia mínima e propriedades eletrônicas associadas, que serão discutidas na seção 4.1; ii) seleção de 65 estruturas conjugadas da literatura^{53,26,17,54,47,55}, combinação de todas elas, gerando ao todo 2080 possibilidades válidas (C_{65}^2), já que a combinação A-B é idêntica a B-A. Aplicando os critérios descritos e discutidos na seção 4.2, as melhores 22 combinações foram selecionadas, e tiveram suas propriedades caracterizadas teoricamente. Com base nos valores obtidos dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO, sob várias aproximações, o PCE teórico foi determinado pela aproximação de Scharber.

3.1 – Métodos aplicados ao estudo das propriedades optoeletrônicas dos copolímeros alternados e copolímeros bloco

3.1.1 – Copolímeros alternados e vinílicos

Primeiramente foram otimizadas as geometrias moleculares das unidades conjugadas que compõem os pares D-A. Em seguida, foram formadas as unidades repetitivas dos copolímeros alternados a serem caracterizados, e, para tal, foi realizado um estudo investigando a curva de energia potencial, avaliando o ângulo diedro (isto é, o ângulo formado entre o plano que contém a unidade D com o que contém a unidade A). Após determinar as geometrias aproximadas de estado fundamental pelo procedimento descrito, a geometria molecular de uma unidade (D-A)₁ foi otimizada, e feito isso, as geometrias moleculares foram replicadas para dímeros, trímeros e tetrâmeros, nesta sequência. As geometrias de mínimo foram corretamente caracterizadas, uma vez que foi investigado o espectro vibracional calculado das espécies (D-A)₁, e os mesmos não apresentaram frequências vibracionais negativas (autovalor da matriz de constante de força negativo). Todos os cálculos foram realizados utilizando DFT. O funcional utilizado nos cálculos foi o híbrido B3LYP, frequentemente utilizado para a estimativa de energias de fronteira de polímeros, a partir do cálculo de energias de orbitais de oligômeros.⁵⁶ O conjunto de funções de base selecionado foi 6-311g(d,p), usual em cálculos de estrutura eletrônica.⁵⁷ O *band gap* dos materiais foi caracterizado utilizando a equação (27). Foram computados os espectros de absorção dos tetrâmeros, com base em duas aproximações, a partir da Teoria do Funcional dependente do tempo (TDDFT), tomando a mesma função de base e funcional utilizado na otimização; e o método semi-empírico INDO/S⁴⁸, utilizando a geometria já otimizada por DFT. Salienta-se que foram avaliados estados excitados

singletos. Os resultados foram utilizados para a comparação com os espectros eletrônicos experimentais dos polímeros.

3.1.2 – Copolímeros em bloco

Foram estudados dois copolímeros em bloco contendo sempre a unidade fluoreno (F) em cada um dos blocos, e o segmento Fluoreno-EDOT (FEDOT) comum a ambos. A diferença entre os copolímeros foi estabelecida então pela composição do segundo bloco. Quando este foi constituído pelo par fluoreno-benzotiadiazol (FBz) a estrutura resultante foi $(\text{FEDOT})_x\text{-(FBz)}_y$, e quando foi o fluoreno-tiofeno (FTh), a composição do copolímero foi $(\text{FEDOT})_x\text{-(FTh)}_y$. Foram utilizadas estruturas diméricas para modelar o comportamento de Fth, FEDOT e FBz, para efeito comparativo com os mini blocos modelados $(\text{FEDOT})_2\text{-(FBz)}_2$ e $(\text{FEDOT})_2\text{-(FTh)}_2$. Baseados nas geometrias otimizadas de todos os oligômeros, partiu-se para a cálculo dos espectros eletrônicos associados, e utilizando o hamiltoniano INDO/S, foram computadas a energia e forças de oscilador associadas às primeiras 3 transições de menor energia, partindo do estado fundamental para estados excitados singletos.

3.2 – Métodos aplicados na procura de polímeros de alta eficiência

Foram selecionadas na literatura 65 estruturas conjugadas, já utilizadas de diversas formas na literatura, com o objetivo de estudar todas as combinações possíveis, que somam 2080 (C_{65}^2) possibilidades, de forma a chegar-se nas melhores combinações com potencial para aplicação fotovoltaica. Apenas as melhores 22 combinações foram selecionadas, com critérios baseados na seção 4.2, e tiveram suas propriedades caracterizadas teoricamente. A rotina de cálculos realizados nas combinações selecionadas foi aproximadamente a mesma realizada na seção 3.1.1, consistindo de busca conformacional nas unidades $(\text{D-A})_1$, seguindo da replicação em dímeros e tetrâmeros. Com base nos valores obtidos para as energias de HOMO e LUMO, por diversas aproximações, o PCE teórico foi determinado pela aproximação de Scharber, e seus valores foram determinados teoricamente, de acordo com a equação (10).

3.3 – Recursos computacionais.

Para a execução dos objetivos propostos foram utilizados nos cálculos, tanto de otimização de geometria, como nos cálculos de espectros eletrônicos, os pacotes de programas computacionais contidos no GAUSSIAN 09. Os conjuntos de funções de base estão implementados no *software* mencionado, e podem ser retirados através do banco de dados obtidos no portal do **PNNL** (*Pacific Northwest National Laboratory*).⁵⁸

Foram utilizados dois computadores no estudo, um deles utilizado como terminal, e o outro foi o notebook pessoal. Foram utilizados, em momentos diferentes do trabalho, os microcomputadores alocados no Laboratório Central de Processamento de Alto Desempenho (LCPAD) da UFPR, o Centro de Computação de Alto Desempenho (CCAD-UFPR) e o Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP). Foram utilizados os sistemas operacionais Ubuntu e Windows 7. Para visualização, análise, e tratamento dos dados, foram empregados os programas Excel 2007, MOLDEN,⁵⁹ GAUSSVIEW® 5⁶⁰ e GAUSSSUM⁶¹. O programa utilizado nos cálculos foi o GAUSSIAN 09.⁶²

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Estudo das propriedades optoeletrônicas dos polímeros sintetizados no LaPPS

4.1.1 – Copolímeros alternados e vinílicos

As estruturas modeladas baseadas em fluoreno (F), fenileno (Ph), tiofeno (Th), 3,4-etilenodioxitiofeno (EDOT) e bitiofeno (TT) estão mostradas na Figura 17. As siglas LaPPS correspondem à cronologia em que foram sintetizadas. A diferença entre cada par consiste na presença ou não do grupo 1,4 vinileno entre os anéis aromáticos.

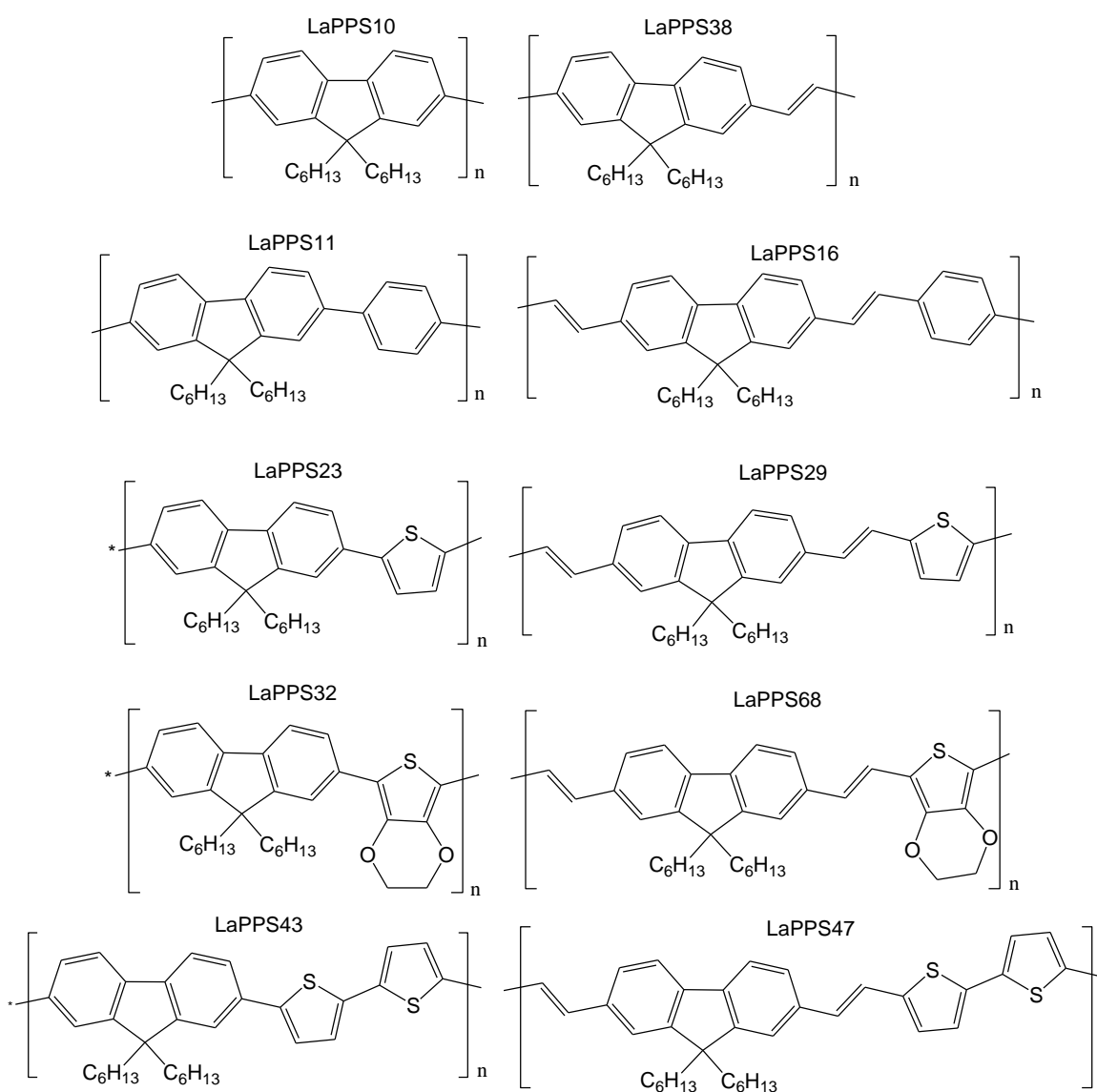
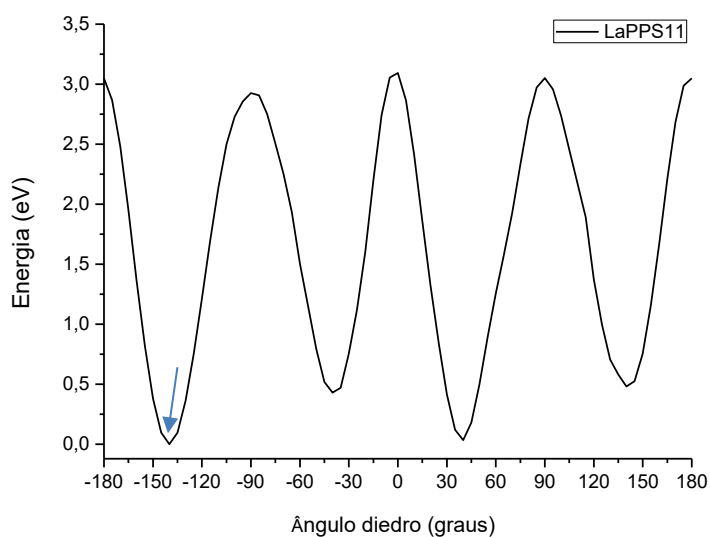
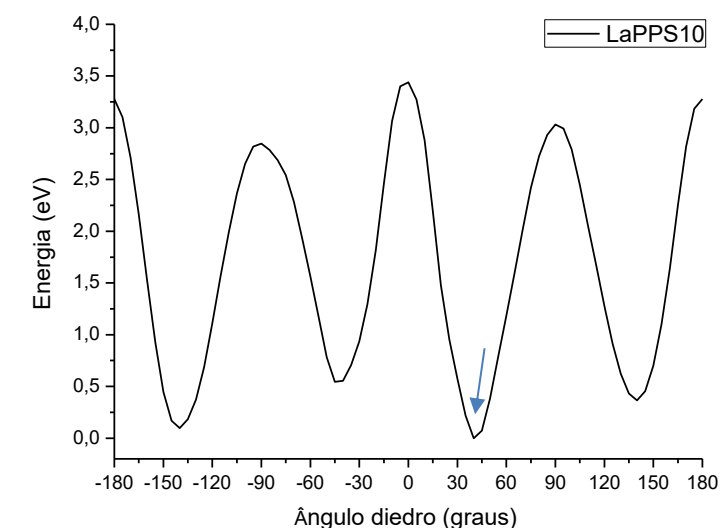


Figura 17 – Polímeros sintetizados no LaPPS, baseados em fluoreno, fenileno, tiofeno, 3,4-etilenodioxitiofeno e bitiofeno.

Para chegar a geometria otimizada de oligômeros de muitas unidades, é fundamental partir da geometria otimizada, e corretamente caracterizada do estado fundamental da unidade repetitiva. Sabendo-que o principal grau de liberdade é o ângulo diedro entre as unidades conjugadas, foi utilizada a ferramenta SCAN do software nos casos necessários. Esta ferramenta é capaz de realizar cálculos *single point* (sem otimização de geometria) em alguma coordenada de interesse do usuário, podendo ser uma distância, um ângulo ou o diedro, como nos casos investigados. Portanto, iniciou-se o trabalho efetuando-se o cálculo de energia potencial associado ao ângulo diedro de algumas unidades, e o resultado está apresentado na Figura 18, que traz a geometria de energia mínima assinalada no gráfico. Realizou-se uma varredura do ângulo diedro entre as unidades de cada unidade repetitiva, a uma taxa de 5° por movimento.



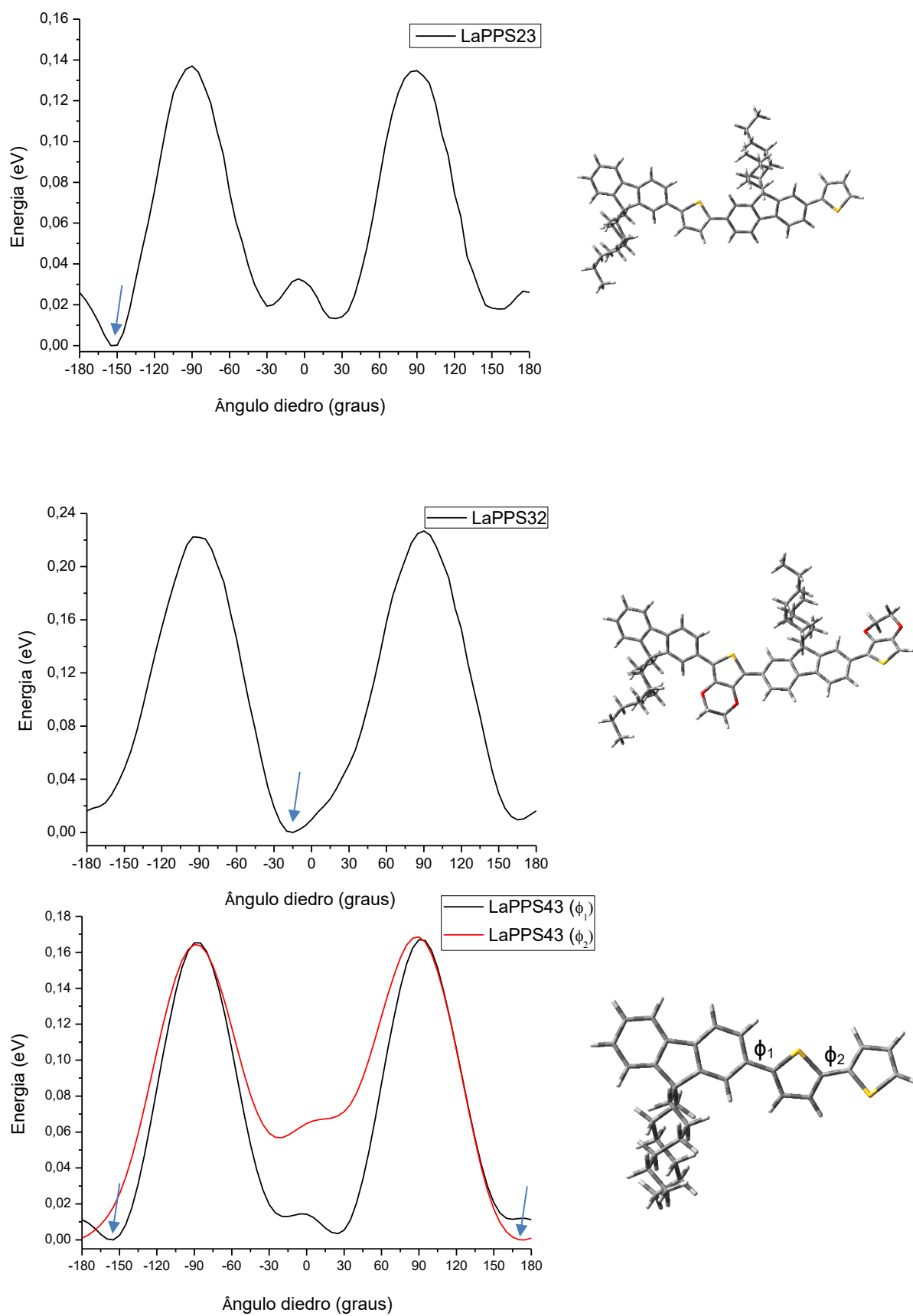


Figura 18 – Curvas de energia potencial, relacionando a energia em função do ângulo diedro nas unidades repetitivas investigadas a esquerda, e a direita a geometria de mínimo global.

De acordo com as curvas obtidas dos cálculos, não foram observadas grandes variações na energia eletrônica total, entre as geometrias localizadas em mínimos globais e mínimo locais, indicando que a posição do heteroátomo, *anti* ou não aos grupamentos alquila do fluoreno, pouco influencia na energia eletrônica total das moléculas. A única exceção foi o monômero de LaPPS43, que apresenta dois ângulos diedros, no primeiro (ϕ_1) localizado entre F e Th, pode ocorrer a possibilidade das duas orientações, que são praticamente isoenergéticas em relação ao ângulo diedro formado por entre F e Th. Em relação ao ângulo entre as duas unidades Th (ϕ_2), a curva em vermelho da Figura 18 mostra que apenas a conformação *anti*, em relação a orientação dos átomos de enxofre é a mais provável de ocorrer, já que se localiza em um mínimo global mais profundo. De posse de todas as geometrias de energia mínima para (D-A)₁, as mesmas foram tomadas para gerar geometrias tentativas para a geração dos oligômeros de duas, três e quatro unidades, respeitando e replicando as geometrias obtidas nos cálculos das curvas de energia de potencial. O limite do tratamento foi arbitrado como sendo o de 4 unidades, porque além de sistemas maiores serem proibitivos para o tratamento com DFT, e como já foi dito, acredita-se que os oligômeros de 4 unidades são capazes de representar de forma satisfatória o comprimento de conjugação efetivo dos sistemas poliméricos conjugados. O resultado da otimização de geometria para os tetrâmeros é mostrado na Figura 19, a qual traz em detalhe a vista superior dos oligômeros otimizados, mostrando que os oligômeros que contém a vinila entre unidades conjugadas são mais planares, em relação aos seus análogos que não a possuem.

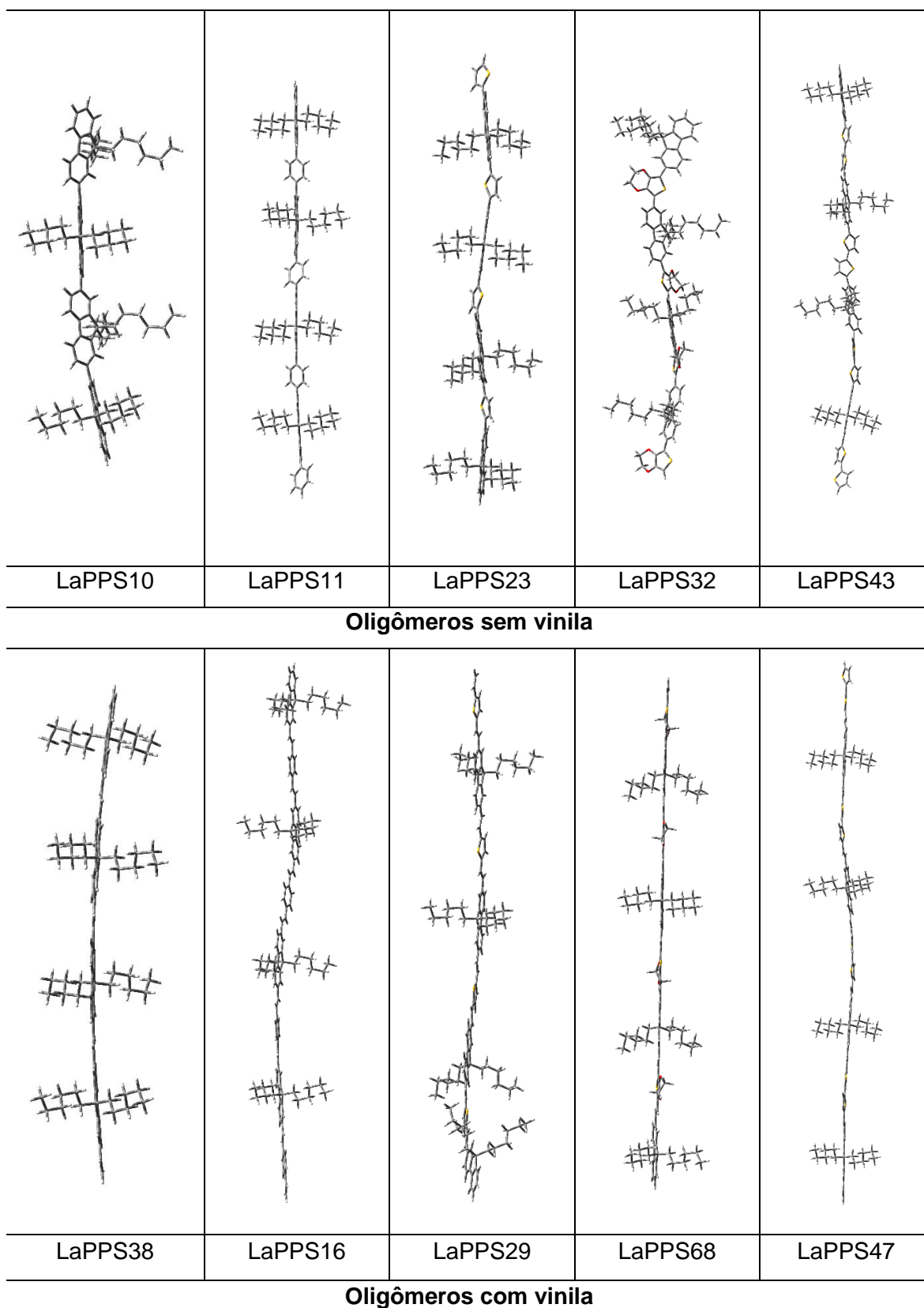


Figura 19 – Tetrâmeros otimizados por B3LYP/6-311g(d,p).

Com base nas geometrias otimizadas dos oligômeros de 1, 2, 3 e 4 unidades, e das energias associadas aos orbitais de fronteira correspondentes, foi possível determinar o valor de E_g dos polímeros, com base nas energias dos orbitais HOMO e LUMO relacionadas a cada oligômero. A Figura 20 traz os gráficos associados.

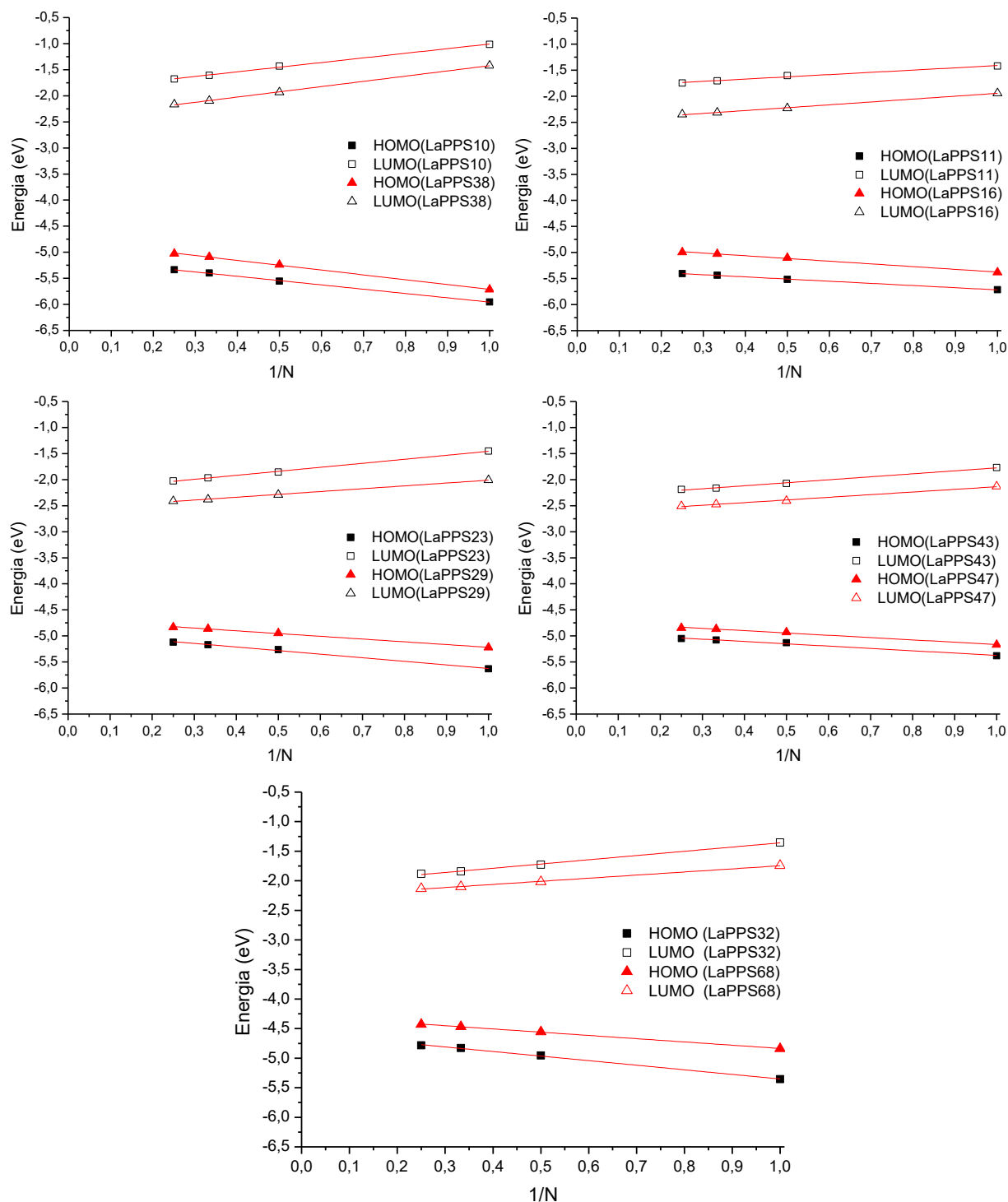


Figura 20 – Gráficos relacionando a energia dos orbitais de fronteira calculados em função de $1/N$.

De acordo com os dados extraídos dos coeficientes lineares dos gráficos da Figura 20 e utilizando a equação (27), foi possível calcular o valor aproximado para E_g . A Tabela 1

traz estes valores, bem como a sua relação com ângulo diedro, dado pela média dos diedros que aparecem no tetrâmero, obtidos na otimização de geometria destes. Salienta-se que os todos os coeficientes de determinação (R^2) das regressões lineares foram superiores a 0,99.

Tabela 1 – Relação entre E_g calculado e o ângulo diedro obtido nos cálculos.

Polímeros sem vinileno			Polímeros com vinileno				
	ϕ (graus)	E_g (eV) ^a	E_g (eV) ^b		ϕ (graus)	E_g (eV) ^a	E_g (eV) ^b
LaPPS10	39	3,2	3,4	LaPPS38	5,7	2,4	2,7
LaPPS11	38	3,5	3,7	LaPPS16	2	2,4	2,5
LaPPS23	28	2,7	2,4	LaPPS29	1,6	2,1	2,3
LaPPS32	22	2,5	2,67	LaPPS68	1	2	- ^c
LaPPS43	24	2,5	2,2	LaPPS47	8	2,1	- ^c

^a Dado obtido teoricamente; ^b Dado experimental; ^c não sintetizado.

Foi verificado pelos gráficos da Figura 20, que a inserção de duplas ligações abaixa o valor de E_g dos polímeros (quando se compara o mesmo polímero com e sem vinila) causado pelo concomitante aumento da energia do orbital HOMO e abaixamento da energia de LUMO. Estes efeitos foram atribuídos ao aumento da planaridade nos sistemas investigados, e de modo a compreender se há proporcionalidade no comportamento observado, construiu-se um gráfico (Figura 21), em que foi avaliada a variação de E_g em função da variação do ângulo diedro calculado.

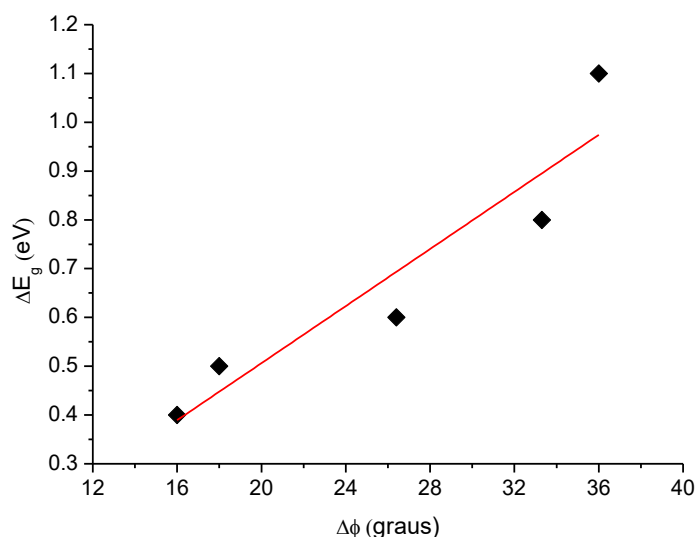


Figura 21 – Gráfico relacionando a variação de E_g em função da variação do ângulo diedro dos pares de polímeros investigados, alternado e vinílicos.

Os resultados mostram que apesar de não ser totalmente linear ($R^2=0,84$), a curva indica que realmente há uma forte tendência a abaixamento de E_g com a inserção das vinilas entre unidades conjugadas, tornando esta uma estratégia válida na modulação de E_g em polímeros conjugados. Sabe-se que os métodos disponíveis na mecânica quântica podem prover uma grande quantidade de informação sobre a geometria, propriedades eletrônicas e ópticas de polímeros conjugados. De modo a compreender e fazer considerações sobre o fenômeno de transferência de energia, foi construída a Figura 22, a qual traz de forma comparativa a relação da energia dos orbitais de fronteira dos oligômeros estudados, bem como as unidades que os compõem.

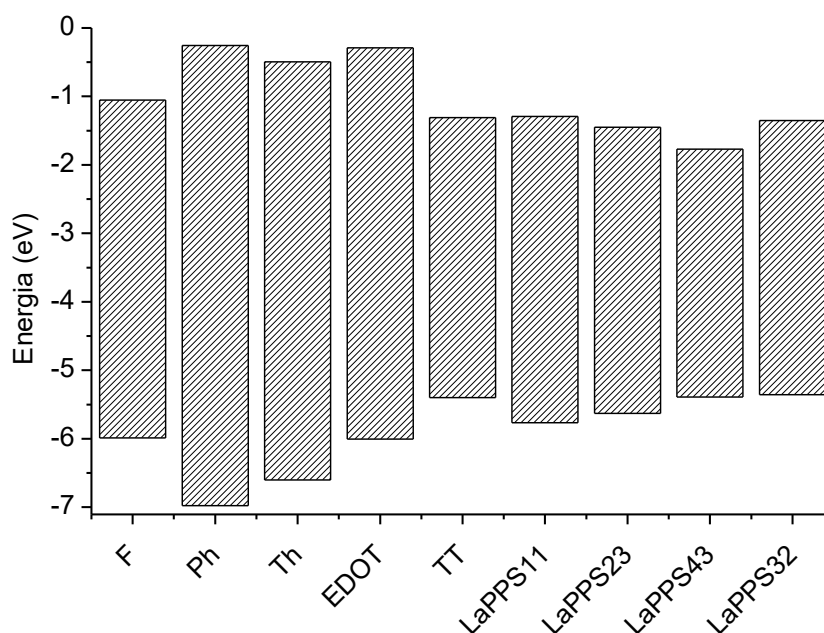
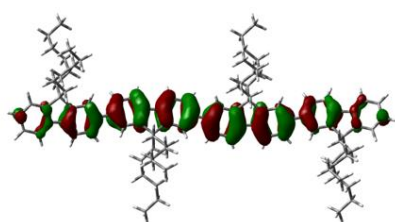
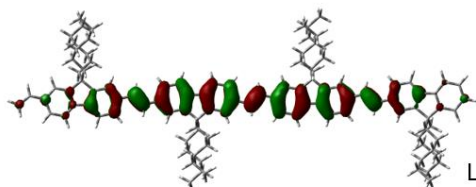
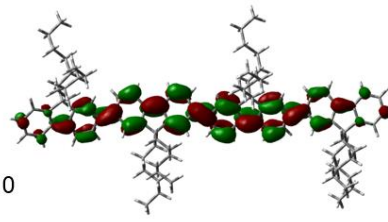


Figura 22 – Gráfico comparativo da energia dos orbitais de fronteira das unidades analisadas, limite inferior e superior são dados pela energia de HOMO e LUMO respectivamente.

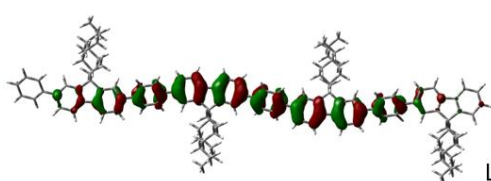
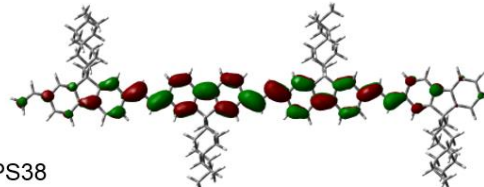
Os polímeros estudados neste trabalho são compostos da combinação perfeitamente alternada de grupos Ph, Th, EDOT e TT com uma unidade de F, dando origem aos polímeros LaPPS11, LaPPS23, LaPPS32 e LaPPS43 respectivamente. Nestes polímeros foi observado um caráter D-A parcial como visto anteriormente na Figura 13, já que o nível HOMO do F tem energia superior em relação às outras unidades conjugadas conectadas a ele, e possui concomitantemente o nível LUMO mais baixo em relação às mesmas, como visto na Figura 22. O que se constata é que não há concentração de densidade eletrônica em um orbital uma unidade em particular, inclusive nos oligômeros correspondentes contendo o grupo vinileno (LaPPS16, LaPPS29, LaPPS68 e LaPPS47), fazendo com que E_g destes polímeros se limite à energia de fronteira do próprio F. Na Figura 23 são mostradas as densidades eletrônicas dos orbitais de fronteira dos polímeros investigados.



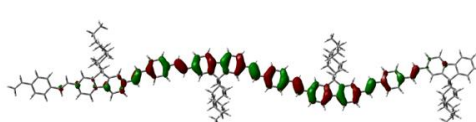
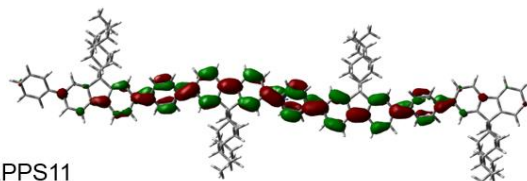
LaPPS10



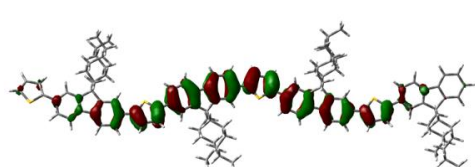
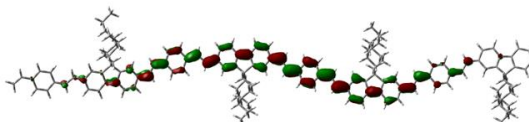
LaPPS38



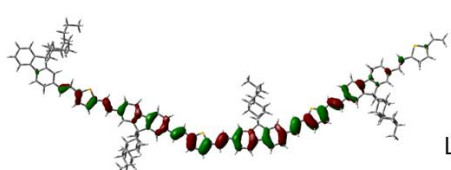
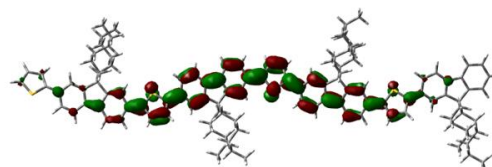
LaPPS11



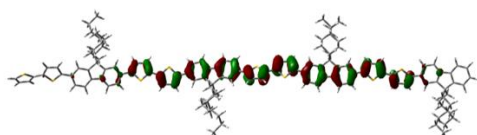
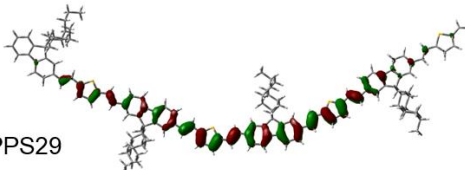
LaPPS16



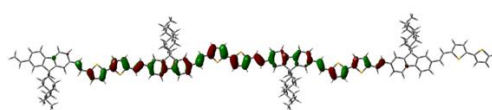
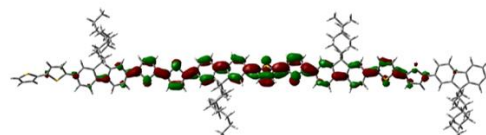
LaPPS23



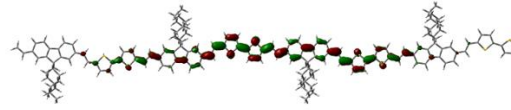
LaPPS29



LaPPS43



LaPPS47



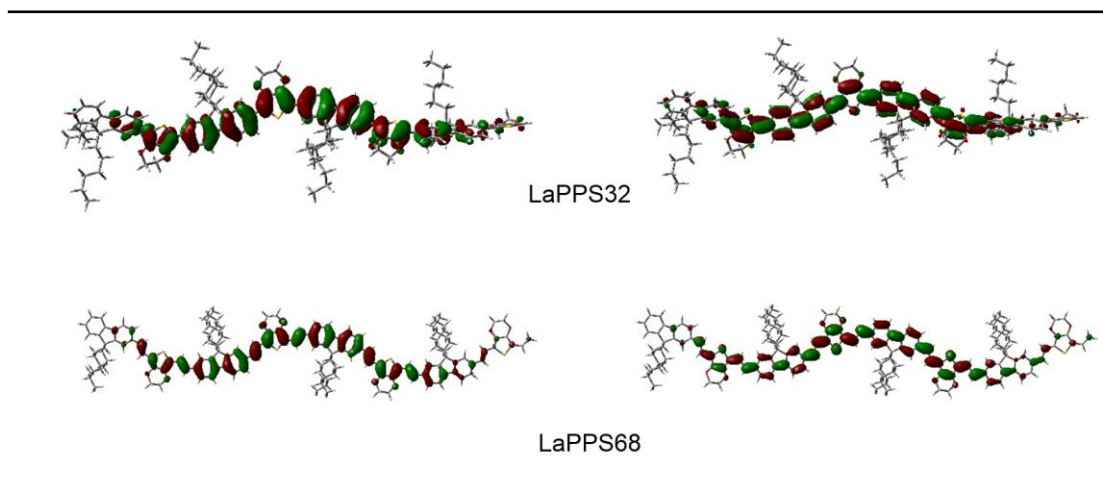
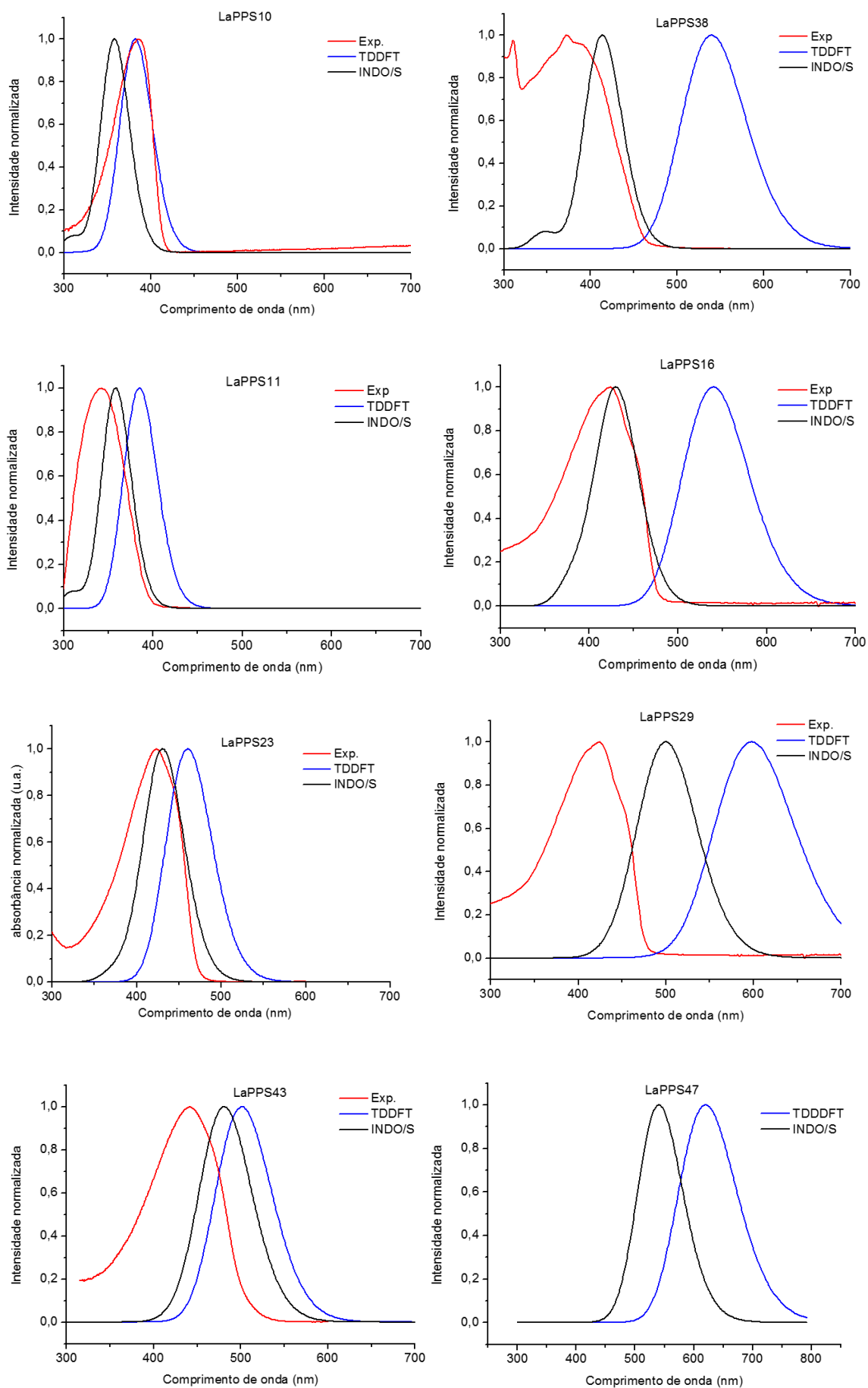


Figura 23 – Representação da densidade eletrônica nos orbitais de fronteira dos tetrâmeros nos polímeros analisados, à esquerda os orbitais HOMO e à direita os orbitais LUMO.

A inspeção da Figura 23 revela que os orbitais HOMO, em todos os sistemas estudados, apresentam um caráter antiligante entre unidades adjacentes e apresenta-se deslocalizado na maior parte da cadeia. Isso sugere que o portador de carga positivamente carregado deve estar totalmente deslocalizado ao longo da cadeia polimérica nestes polímeros. Este comportamento é também reportado na literatura^{63,64} para uma série de polímeros contendo fluoreno. Observando agora a distribuição de densidade eletrônica do LUMO, observa-se que há agora um caráter ligante entre unidades adjacentes, mostrando que o portador carregado negativamente também se apresenta deslocalizado em toda a cadeia no polímero. Quando ocorre transferência de carga, há concentração de densidade eletrônica nos orbitais de fronteira, principalmente em um segmento de cadeia em particular, fato não observado nos polímeros investigados.

De forma a estudar as transições eletrônicas nestes polímeros, procedeu-se os cálculos de espectros de absorção, sob duas aproximações. Na primeira, com o hamiltoniano INDO/S, e na outra TDDFT, com funcional B3LYP juntamente com função de base 6-311g (d,p). Foram calculadas as 3 primeiras transições singlete-singlete em ambos, já que interessaram no estudo as transições de menor energia. Deve-se salientar que a maioria das transições calculadas por TDDFT são levemente deslocadas para o vermelho (comprimentos de onda maiores), em relação às medidas experimentais, devido ao já conhecido efeito de auto-interação eletrônica, intrínseco ao formalismo do DFT.⁶⁵ Os resultados dos cálculos para as primeiras 3 transições são apresentados nos gráficos presentes na Figura 24, a qual traz os espectros calculados pela duas teorias, utilizando um ajuste gaussiano com fwhm (*full width at half maximum* - largura à meia altura) de 0,2 eV.



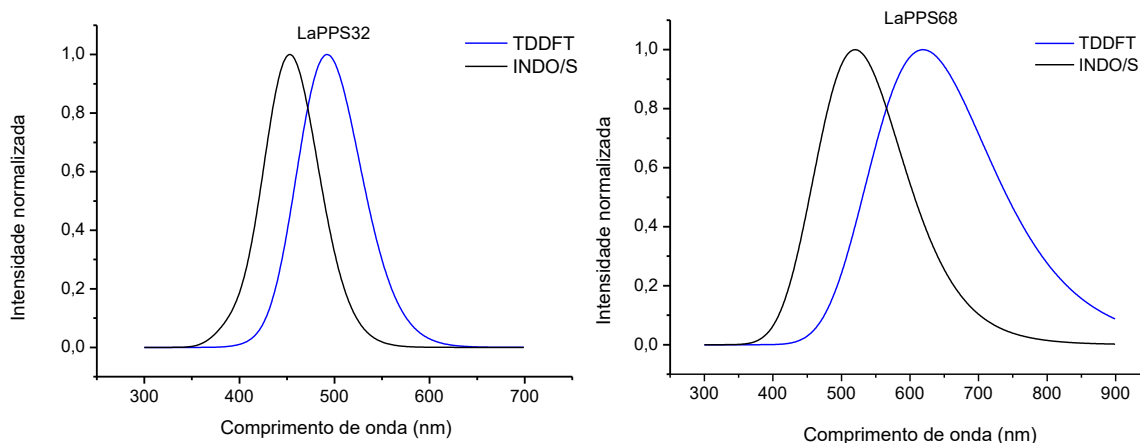


Figura 24 – Espectros de absorção calculados (normalizados) para todos os tetrâmeros juntamente com os correspondentes experimentais adquiridos em solução (10^{-5} mol L $^{-1}$).

Constatou-se que a maioria dos espectros calculados apresentaram deslocamento para o vermelho, em maior ou em menor grau, em relação aos resultados experimentais. Os resultados diferiram fortemente dos dados experimentais, em relação aos resultados utilizando TDDFT, passando de 100 nm em relação a transição $S_0 \rightarrow S_1$. Porém, tomando os dados calculados pelo hamiltoniano INDO/S, obteve-se uma correlação razoável com os dados empíricos, e para todos os cálculos, com exceção do LaPPS10, foi também observado um deslocamento da absorção para comprimentos de onda maiores. Com base nos dados coletados nos espectros calculados, foi possível fazer uma análise comparativa entre os métodos na Figura 25.

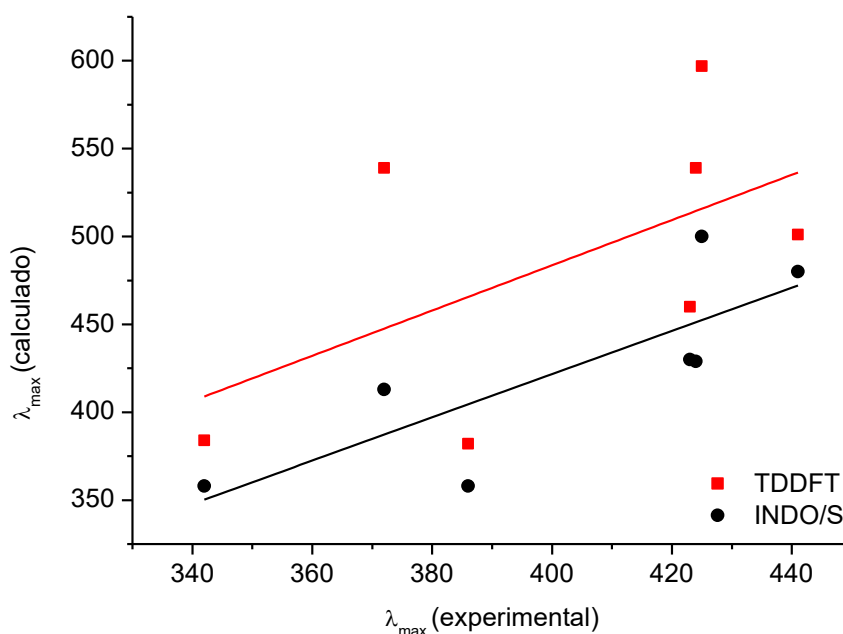


Figura 25 – Análise comparativa entre o λ_{\max} calculado por TDDFT e INDO/S vs λ_{\max} experimental.

O propósito do gráfico consistiu na análise quantitativa da confiabilidade dos métodos, em relação a este conjunto de dados, visto que se todos valores calculados se ajustassem perfeitamente aos experimentais, o coeficiente angular, juntamente com a correlação (R) seria 1. Obteve-se a partir do gráfico coeficientes angulares iguais a 1,28 e 1,23 para TDDFT e INDO/S, que notavelmente foram similares. Salienta-se que apesar da proximidade a 1, os dados apresentaram-se muito dispersos, já que a correlação calculada foi de 0,18 e 0,60 para TDDFT e INDO/S. Portanto, pode-se dizer que a abordagem utilizando o hamiltoniano INDO/s mostrou-se razoável, tendo em conta a rapidez e relativa concordância dos cálculos com os resultados empíricos. O método mostrou ser útil para obtenção de espectros eletrônicos dos polímeros sintetizados, além de outros, candidatos a síntese. A seguir é apresentado um resumo geral do trabalho, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Resumo dos dados calculados dos polímeros investigados via TDDFT e INDO/S. Os valores de energia estão em eV e comprimentos de onda em nm.

	Pol,	HOMO	LUMO	Gap(L-H)	λ_{\max}^a Teo,	λ_{\max} Exp,	f^b	$S_0 \rightarrow S_1$	% (CI)	θ_1°	θ_2°
sem vinileno	LaPPS10	-5,34	-1,67	3,67	381,8	386	2,7	H→L	96	39	
					357,9		3,0				
	LaPPS11	-5,41	-1,75	3,66	384,4	342	4,2	H→L	87	40	38
					357,3		4,6				
	LaPPS23	-5,12	-2,03	3,09	459,8	424	4,1	H→L	91	32	23
431,0					4,0						
LaPPS32	-4,78	-1,88	2,90	492,3	465	3,6	H→L	90	19	23	
				463,6		3,8					
LaPPS43	-5,17	-2,19	2,98	509,0	442	5,5	H→L	82	28	19	
				481,4		5,0					
com vinileno	LaPPS38	-5,02	-2,14	2,88	489,7	372	4,2	H→L	96	6	6
					413,2		4,4				
	LaPPS16	-5,00	-2,35	2,65	539,4	424	6,5	H→L	86	3	1
					430,5		6,6				
	LaPPS29	-4,84	-2,44	2,40	598,0	424	6,4	H→L	88	2	3
504,0					5,4						
LaPPS68	-4,29	-2,13	2,30	618,9	-	5,7	H→L	41	2	2	
				523,0		5,1					
LaPPS47	-4,85	-2,51	2,34	620,0	-	7,6	H→L	81	8	4	
				541,3		6,5					

a) calculado por TDDFT (primeira linha) e INDO/S (segunda linha);

b) Força de oscilador;

Em linhas gerais, os oligômeros que contêm o grupamento vinileno apresentaram como pontos fortes: maior planaridade em relação aos seus análogos sem este grupo (baixo ângulo diedro); maiores forças de oscilador (f), e como esta propriedade é determinante da absorvidade molar, é provável um aumento no coeficiente de absorção da luz do Sol; menores *band gaps*, comparados a seus análogos sem vinila, já que a sobreposição dos orbitais p_z é mais efetiva em moléculas mais planares. Analisando agora os polímeros ainda não sintetizados LaPPS47 e LaPPS68, pode-se observar que ambos guardam todas estas características, e além disso, no grupo de polímeros analisados, o LaPPS47 é o que possui maior comprimento de onda de absorção, juntamente com a maior força de oscilador, mostrando que este composto seria um candidato a síntese num futuro próximo, já que o mesmo apresentou o menor *band gap* calculado em relação ao grupo analisado. Contudo, o comprimento de onda calculado não é suficientemente grande (pelas duas aproximações) para uma ótima compatibilização com a luz solar, e de acordo com a aproximação de Scharber (seção 1.4.5), nenhum dos polímeros investigados apresenta potencial aplicação para dispositivos OPV, já que o PCE calculado de todos chegou a apenas 1%. Adicionalmente, sabe-se que polímeros baseados em vinileno, como o PPV, são mais suscetíveis ao ataque do oxigênio, convertendo-se a peróxido de hidrogênio ou superóxido, reagindo agressivamente com moléculas orgânicas, em especial com a dupla ligação presente no vinileno.⁶⁶

4.1.2 – Copolímeros em bloco

O modo como se ligam os monômeros na copolimerização é capaz de modificar grandemente os níveis eletrônicos dos materiais conjugados, e desta forma, torna-se esta prática útil no desenvolvimento de novos materiais, que possuam um conjunto de propriedades eletrônicas e ópticas desejáveis. As correlações entre estrutura e propriedades espectrais de dois polímeros em bloco foram investigadas teoricamente. As estruturas consistiram em segmentos alternados de FEDOT (unidade repetitiva do LaPPS32) com FTh (LaPPS23), dando origem a P(FEDOT-FTh) em um bloco, e o outro de FEDOT e FBz (LaPPS54), originando P(FEDOT-FBz). O esquema da Figura 26 mostra as estruturas correspondentes.

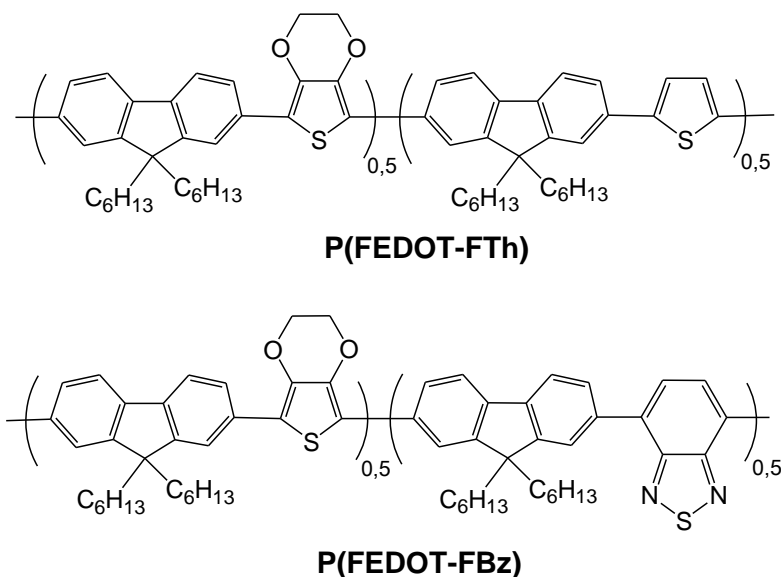


Figura 26 – Polímeros em bloco investigados

Os espectros de absorção dos copolímeros em bloco estudados são caracterizados por muitas contribuições não resolvidas completamente, e diferem grandemente no seu comportamento, quando comparados aos copolímeros individuais que os compõem. O espectro de P(FEDOT-FBz) é descrito por duas contribuições majoritárias, uma em 318 nm e outra em 467 nm, assinaladas respectivamente como π - π^* e ICT (*intrachain charge transfer*) ou transferência de carga intracadeia respectivamente, como serão descritas posteriormente. A Figura 27 traz os espectros de absorção dos copolímeros alternados isolados, e o copolímero em bloco.

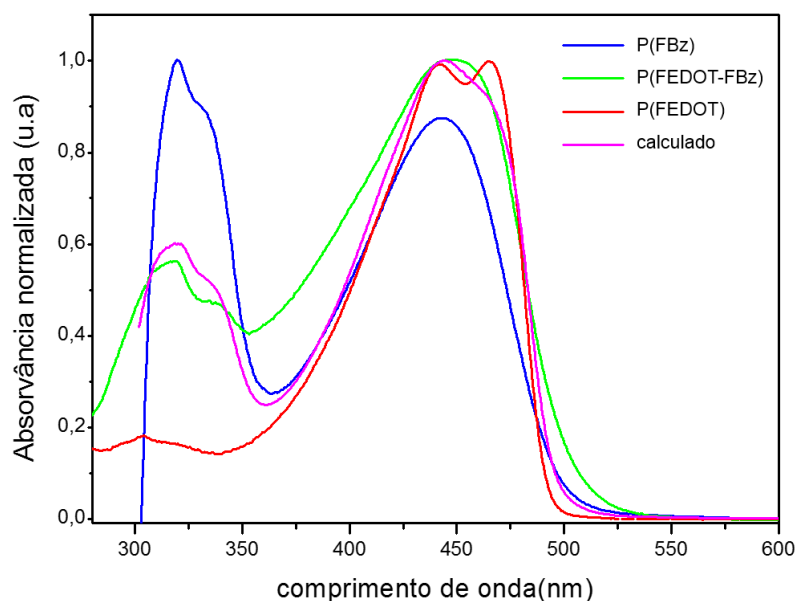


Figura 27 – Espectros de absorção em solução de P(FEDOT), P(FBz), P(FEDOT-FBz), bem como o calculado pela equação (28).

Como pode ser visto na Figura 27, as regiões espectrais de absorção dos copolímeros isolados P(FBz) e P(FEDOT) foram conservadas no copolímero bloco, mostrando que mesmo fazendo parte de uma mesma cadeia conjugada, estes materiais atuam de modo independente. De maneira a auxiliar a compreensão deste fenômeno, foi realizada uma combinação linear entre os espectros de absorção dos copolímeros alternados, representada matematicamente pela equação:

$$A_{P(\text{FEDOT-FBz})}(\lambda) = [(\varepsilon_{P(\text{FEDOT})}(\lambda) \times b \times C) + (\varepsilon_{P(\text{FBz})}(\lambda) \times b \times C)] . \quad (28)$$

Na qual $A_{P(\text{FEDOT-FBz})}$ é o espectro eletrônico calculado de P(FEDOT-FBz), $\varepsilon_{P(\text{FEDOT})}$ e $\varepsilon_{P(\text{FBz})}$ são as absorvidades molares dos copolímeros isolados, b é o caminho ótico e C é a concentração, estimada em $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para ambos, tendo em vista que o copolímero bloco foi sintetizado e caracterizado na proporção 1:1 em relação aos blocos constituintes. A partir dos dados inseridos na equação (28), foi possível gerar a curva correspondente, assinalada em vermelho na Figura 27, e pode-se observar que a mesma foi bem relacionada com o espectro experimental de P(FEDOT-FBz), mostrando que possivelmente não há fortes interações eletrônicas entre as unidades FEDOT e FBz no copolímero, já que os copolímeros que o compõem parecem atuar como se estivessem isolados. Entretanto, o comportamento espectroscópico do outro copolímero bloco P(FEDOT-FTh), formado por FTh e FEDOT, é diferente, como pode ser confirmado pelos espectros de absorção da Figura 28.

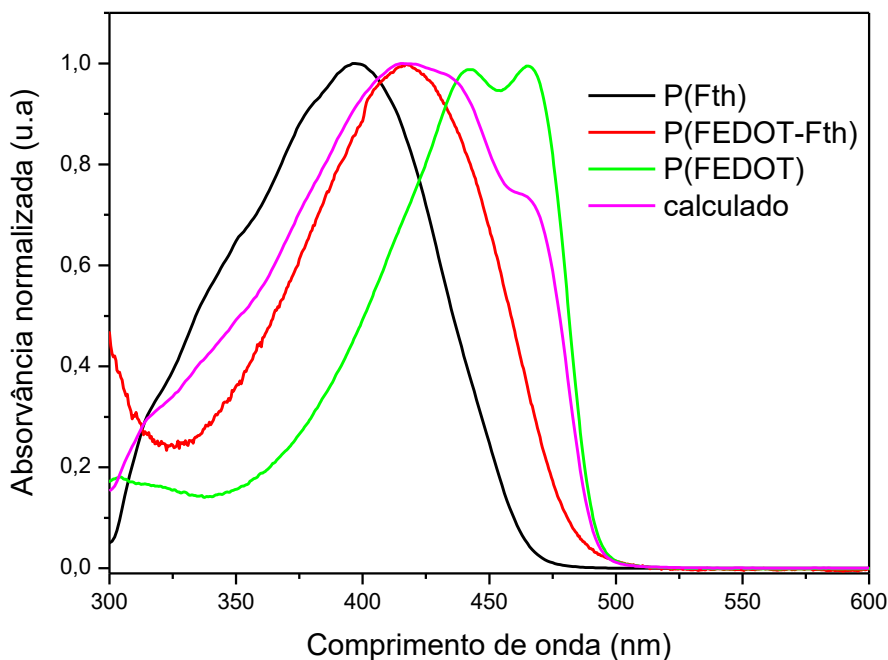
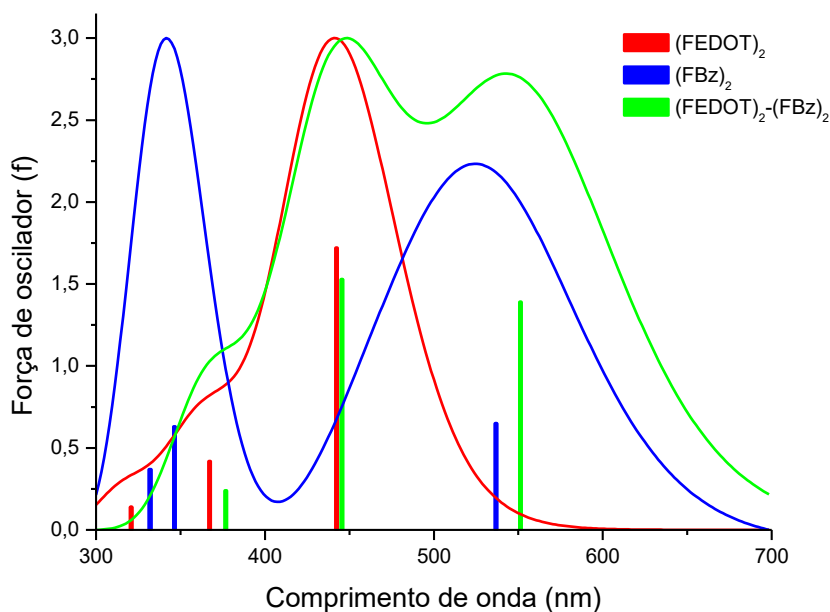


Figura 28 – Espectros de absorção em solução de P(FTh), P(FEDOT), P(FEDOT-FTh) bem como o calculado pela equação (28).

Neste caso, foi observado que o espectro de absorção do bloco é composto por uma transição apenas, centrada em 417 nm, valor intermediário ao comprimento de onda máximo de absorção de seus componentes, 398 nm e 465 nm para P(FTh) e P(FEDOT) respectivamente. Esta observação indica que há um forte acoplamento eletrônico entre ambos segmentos, e embora as curvas estimada (seguindo o modelo da equação (28)) e empírica para o copolímero bloco P(FEDOT-FTh) coincidam no comprimento de onda máximo, não é observado o mesmo perfil de absorção no restante da curva, que seguindo o modelo de não interação eletrônica, prevê uma ombro em 465 nm, não observado experimentalmente. De forma a compreender o comportamento eletrônico destes copolímeros, foi realizado um estudo teórico das estruturas investigadas, utilizando o mesmo funcional B3LYP e função de base 6-311g(d,p) utilizadas para estudar os copolímeros da seção anterior. Foram utilizadas as geometrias diméricas de FTh, FEDOTe FBz para representar a estrutura eletrônica dos copolímeros não bloqueados, e para os copolímeros em bloco, foram modeladas estruturas diméricas do tipo (FEDOT)₂-(FBz)₂ e (FEDOT)₂-(Fth)₂. Os dois copolímeros foram reduzidos a estruturas oligoméricas de tamanho mínimo representativo, devido a limitação que há na utilização de sistemas maiores na abordagem via DFT. Baseados nas geometrias otimizadas de todos os oligômeros, partiu-se para a cálculo dos espectros eletrônicos associados, e utilizou-se o hamiltoniano INDO/S, muito utilizado para prever o comportamento espectroscópico de compostos orgânicos.⁶⁷ Computaram-se as energias e forças de oscilador associadas às primeiras 3 transições, partindo do estado fundamental para estados excitados singleto. Os resultados estão representados na Tabela 3 e representados graficamente na Figura 29 e Figura 30. Utilizou-se o ajuste gaussiano de 0,2 fwhm.

Tabela 3 – Dados calculados para as estruturas eletrônicas dos oligômeros alternados e blocos.

	Comprimento de onda (nm)	Força de oscilador	$S_0 \rightarrow S_1$	%(CI)
(FTh) ₂	421	1,83	H→L	77
	352	0,32	H→L+1	40
	314	0,14	H→L+2	30
(FEDOT) ₂	442	1,72	H→L	78
	367	0,42	H→L+1	40
	321	0,14	H→L+2	34
(FBz) ₂	537	0,65	H-1→L	43
	347	0,63	H→L+2	31
	332	0,37	H-4→L+1	14
(FEDOT) ₂ -(FTh) ₂	461	3,68	H→L	50
	427	0,29	H-1→L	29
	365	0,58	H→L+3	21
(FEDOT) ₂ -FBz) ₂	551	1,39	H-1→L	44
	445	1,53	H→L+2	72
	376	0,24	H→L	11

Figura 29 – Espectros eletrônicos calculados de (FEDOT)₂-(FBz)₂ e dos seus segmentos constituintes (FEDOT)₂ e (FBz)₂, bem como as curvas lorentzianas normalizadas.

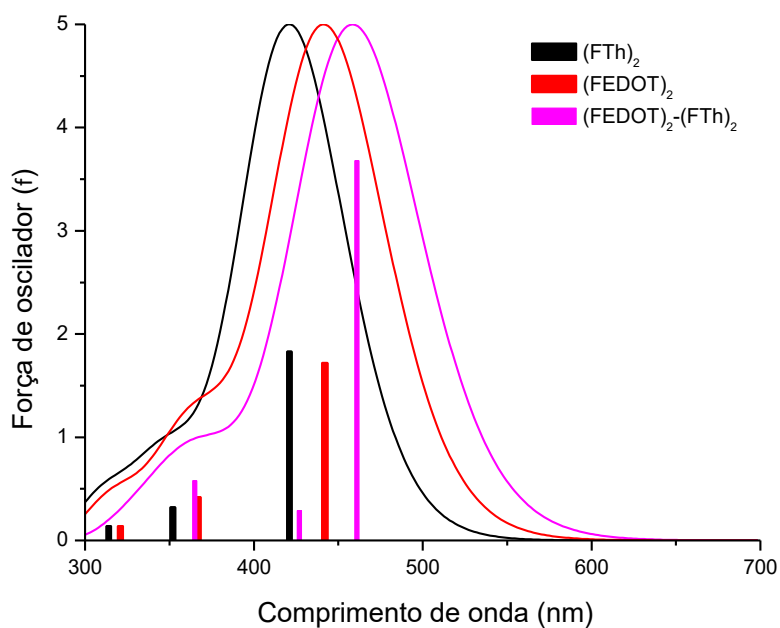


Figura 30 – Espectros eletrônicos calculados de P(FEDOT-FTh) e dos segmentos constituintes $(FEDOT)_2$ e $(FTh)_2$, bem como as curvas lorentzianas normalizadas.

Os resultados empíricos mostram que o espectro do copolímero em bloco P(FEDOT-FBz) é composto por uma soma dos espectros dos blocos isolados, resultado muito bem relacionado aos dados calculados (Figura 29). Neste copolímero, as maiores contribuições estão localizadas em 551 nm e 445 nm, associadas a transição em 537 nm no espectro eletrônico do copolímero bloco (Figura 27). A transição em 442 nm (experimental) foi associada a transição calculada em 376 nm, que se refere a transição H→L (Tabela 3). O resultado mais importante é que cada segmento que compõe o polímero em bloco interfere de maneira pouco significativa nos orbitais de fronteira da sua vizinhança, tendo em vista que os maiores osciladores aparecem muito próximos aos correspondentes isolados. A Figura 31 traz a composição dos orbitais de fronteira dos sistemas investigados, evidenciando o comportamento observado.

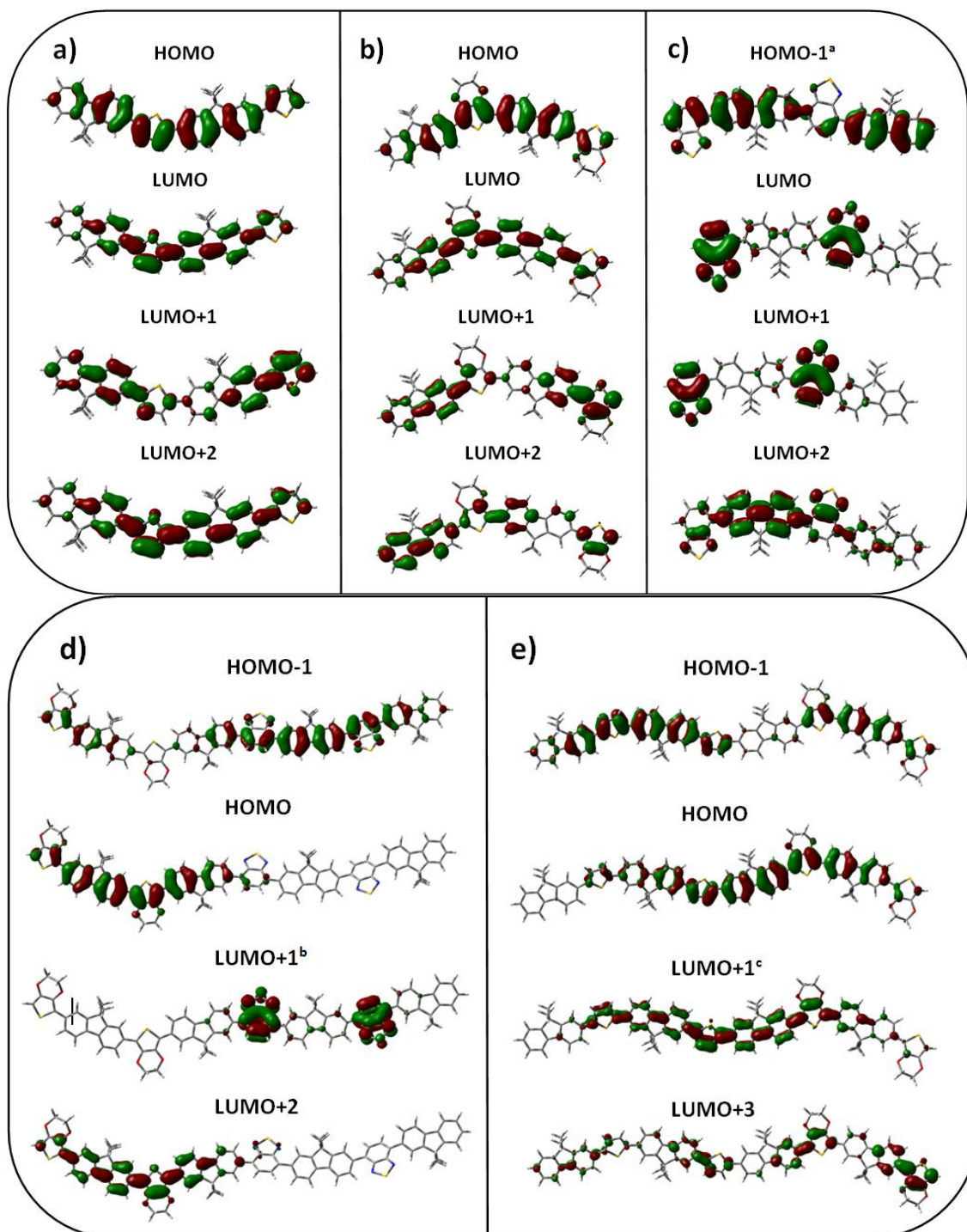


Figura 31 – Representação dos orbitais de fronteira das estruturas diméricas investigadas a) $(FTh)_2$; b) $(FEDOT)_2$; c) $(FBz)_2$; d) $(FEDOT)_2-(FBz)_2$; e) $(FEDOT)_2-(FTh)_2$. * ^a HOMO-1 tem densidades eletrônicas similares a HOMO; ^b LUMO+1 tem densidades eletrônicas similares a LUMO; ^c LUMO+1 tem densidades eletrônicas similares a LUMO.

A análise da Figura 31(d) e da Tabela 3 revela que a composição dos orbitais de fronteira no copolímero em bloco é bem definida em termos dos segmentos participantes

em (FEDOT)₂-(FBz)₂. As transições de H-1→L and H→L+2 são compostas praticamente pelos segmentos individuais de FBz e FEDOT respectivamente. Esta afirmação pode ser verificada quando se compara a Figura 31(d) com (b) e (c). Contudo, o comportamento espectral do outro copolímero, o P(FTh-FEDOT) é diferente, como já verificado experimentalmente. As características de cada segmento individual não são preservadas. Os resultados teóricos também condizem com estes resultados, uma vez que não foram observadas as absorções dos segmentos individuais nos espectros calculados, vistos em 412 nm e 442 nm, e nos dados calculados (Figura 30). Estas absorções em 398 nm e 465 nm são correspondentes às absorções determinadas experimentalmente, com um pequeno desvio de ~13 nm em média, e ambas foram caracterizadas como H→L do tipo π - π^* , já que tanto no orbital HOMO quanto no LUMO, a conjugação se estende por toda a cadeia, como pode ser visto na Figura 31(e) Tabela 3. Estas transições não são mais vistas no polímero em bloco P(FTh-FEDOT), e foram substituídas por apenas uma, em 461 nm, também H→L do tipo π - π^* , com força de oscilador de 3,68. Salienta-se que tanto no orbital de origem (HOMO) tanto como o de destino (LUMO), há densidade eletrônica em toda a extensão da conjugação, com participação de ambas as unidades FTh e FEDOT. Esta transição corrobora com o dado experimental, diferindo de apenas 50 nm, como visto na Figura 28. A inspeção da Figura 31(a), (b) e (e) revela que os orbitais de fronteira das unidades FTh e FEDOT se desdobram no copolímero em bloco, dando origem novos níveis de energia, diferentes daqueles observados nos segmentos isolados. Estes dados mostram que diferenças aparentemente sutis na estrutura eletrônica de copolímeros podem alterar grandemente as propriedades eletrônicas de sistemas conjugados, já que a diferença que há entre P(FTh-FEDOT) e P(FEDOT-FBz) reside na substituição da unidade tiofeno por uma unidade Bz. Entretanto, há limitação para aplicabilidade destes materiais em camada ativa de OPV, devido ao seu alto valor de E_g , cerca de 3,5 eV. Detalhes da síntese e caracterização destes compostos podem ser vistos na Tese da Dr^a Sandra de Melo Cassemiro.⁶⁸

O objetivo maior do trabalho foi encontrar o polímero semiconductor ideal, que possua ao mesmo tempo, um alto comprimento de onda de absorção juntamente com alto coeficiente de absorção, que quando compatibilizado com o PCBM, promova a construção de um dispositivo OPV com alto PCE. Os polímeros explorados nesta seção, não possuem altos comprimentos de onda de absorção, não caracterizando alta eficiência. Para concretizar tal objetivo, foi efetuada uma busca abrangente na literatura atual, com intuito de selecionar unidades conjugadas de diferentes naturezas, todas já sintetizadas, para chegar ao(s) par(es) D-A que tenham potencial aplicação em OPV. Selecionou-se 65 unidades conjugadas diferentes, que combinadas geraram cerca de 2080 materiais

hipoteticamente diferentes. A abordagem teórica tem sua validade neste aspecto, objetivando selecionar os melhores candidatos neste grupo amplo.

4.2 – Procura e caracterização teórica de doadores e aceptores ideais

Atualmente, os materiais mais promissores com potencial para aplicação em dispositivos OPV são os polímeros conjugados, que devem conter como principal característica níveis energéticos adequados dos seus orbitais de fronteira, para que haja uma compatibilização com os níveis energéticos do material acceptor PCBM. Como foi demonstrado na Figura 9, os níveis de energia dos orbitais de fronteira do polímero contido na camada ativa possuem papel crucial no desempenho de dispositivos OPV com alta eficiência. Portanto, modificar a capacidade doadora de elétrons em polímeros conjugados do tipo D-A é uma importante estratégia para adequar a energia dos orbitais de fronteira a níveis compatíveis com materiais aceitadores baseados em fulerenos. A Figura 32 e a Tabela 4 trazem de maneira organizada as 65 estruturas selecionadas e as energias correspondentes das estruturas otimizadas, respectivamente, obtidas a partir das geometrias otimizadas por B3LYP/6-311g(d,p).

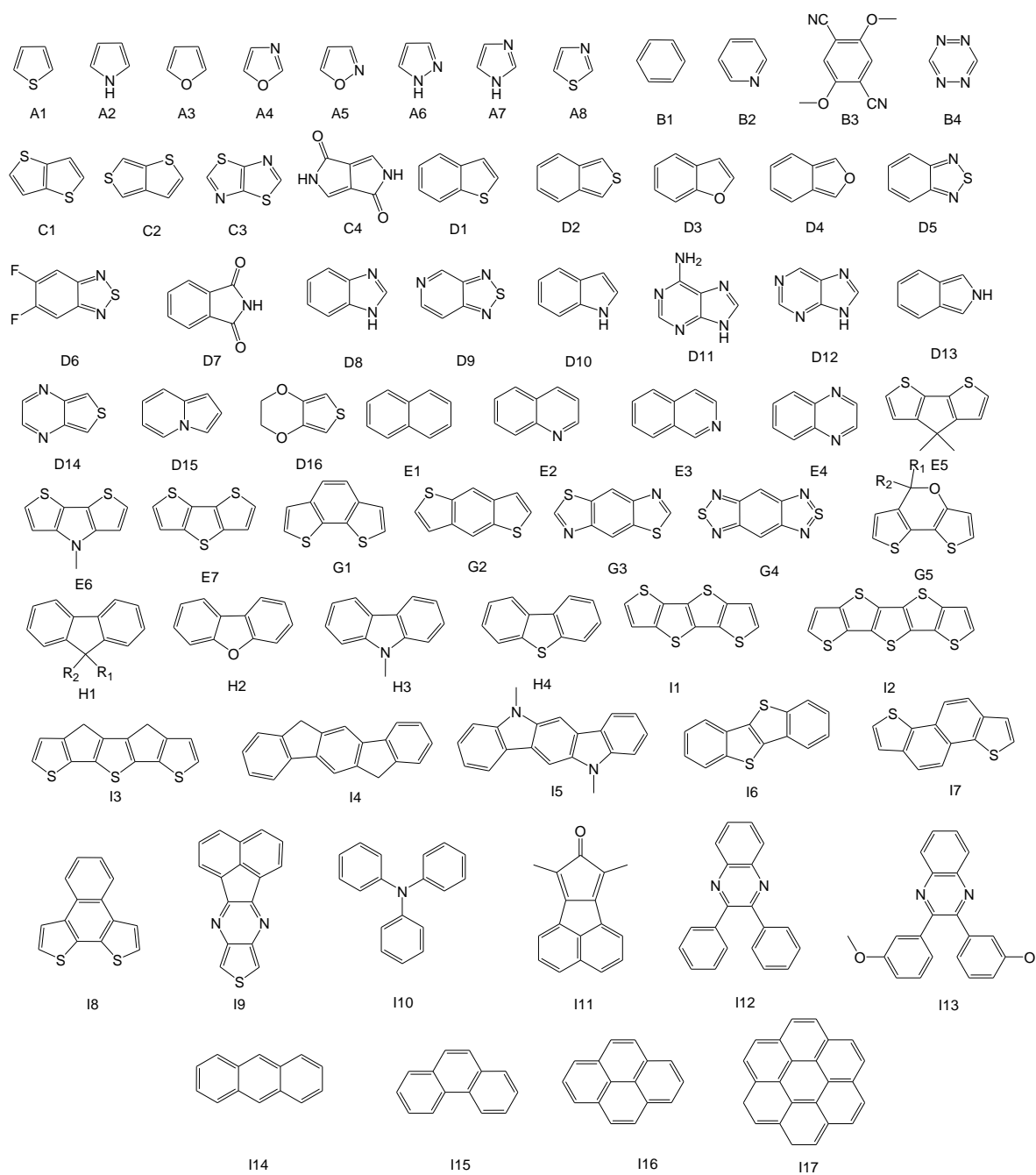


Figura 32 – Estruturas conjugadas selecionadas da literatura. ^{53,26,17,54,47,55}

Tabela 4 – Relação dos níveis de energia dos orbitais de fronteira das 65 unidades selecionadas neste trabalho.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)		HOMO (eV)	LUMO (eV)
A1	-6,6009	-0,4936	E1	-6,0551	-1,2547
A2	-5,7800	0,9946	E2	-6,5446	-1,6602
A3	-6,3879	0,1839	E3	-6,4622	-1,6477
A4	-7,0956	-0,2914	E4	-6,9348	-2,1753
A5	-7,5482	-0,6961	E5	-5,4319	-1,2471
A6	-6,8720	-0,3450	E6	-5,3326	-0,8188
A7	-6,3808	0,5829	E7	-5,8401	-1,3051
A8	-7,0869	-0,9736	G1	-5,9873	-1,2147
B1	-6,9759	-0,2569	G2	-5,6760	-1,3320
B2	-7,0682	-0,9070	G3	-6,4366	-1,7682
B3	-6,6374	-2,4958	G4	-6,4001	-3,7340
B4	-6,9498	-3,3173	G5	-5,2148	-1,2765
C1	-6,0883	-0,9565	H1	-5,9895	-1,0536
C2	-5,7811	-1,1260	H2	-6,2649	-1,2365
C3	-6,8801	-1,6773	H3	-5,7030	-0,9687
C4	-5,9555	-2,5018	H4	-6,0330	-1,2468
D1	-6,1111	-0,9214	I1	-5,6464	-1,5421
D2	-5,6303	-1,6155	I2	-5,5182	-1,7230
D3	-6,2377	-0,7617	I3	-4,9851	-1,5600
D4	-5,5196	-1,3970	I4	-5,5734	-1,3935
D5	-6,8442	-2,5543	I5	-5,0325	-1,2874
D6	-7,2162	-2,8335	I6	-5,7998	-1,5228
D7	-7,5623	-2,4738	I7	-5,9019	-1,4316
D8	-6,3171	-0,6528	I8	-5,7500	-1,4841
D9	-7,2989	-2,9995	I9	-5,9735	-2,3932
D10	-5,6719	-0,3967	I10	-5,2069	-0,6811
D11	-6,1247	-0,6882	I11	-5,9351	-2,8575
D12	-7,0521	-1,5236	I12	-6,3190	-2,1519
D13	-5,0714	-0,7080	I13	-5,9351	-2,0419
D14	-6,4584	-2,4811	I14	-5,4910	-1,9105
D15	-5,2213	-0,8221	I15	-5,9977	-1,2759
D16	-6,0053	-0,2906	I16	-5,5887	-1,7502
			I17	-5,7054	-1,6844

Devido a grandes diferenças nas geometrias das estruturas conjugadas, as mesmas foram organizadas e identificadas com uma letra e um número, na qual a letra denota o grau de complexidade (número de anéis, ramificações) que varia entre A, apenas um anel conjugado, até I, três anéis conjugados (ou mais) ou estruturas conjugadas mais complexas. Sabe-se que, em primeira aproximação, a energia dos orbitais de fronteira de apenas uma unidade do tipo D-A (mero) se relaciona de maneira razoável com as energias dos orbitais HOMO e LUMO de cada unidade constituinte D e A, com patamares energéticos relacionados intimamente ao doador (D) e ao aceitador (A), como pode ser observado na Figura 13. A Figura 33 mostra um exemplo obtido dos cálculos, na qual são mostrados os patamares energéticos das estruturas E6 e B4, otimizadas separadamente, e do monômero correspondente D-A gerado por elas, ou genericamente de $(E6-B4)_1$.

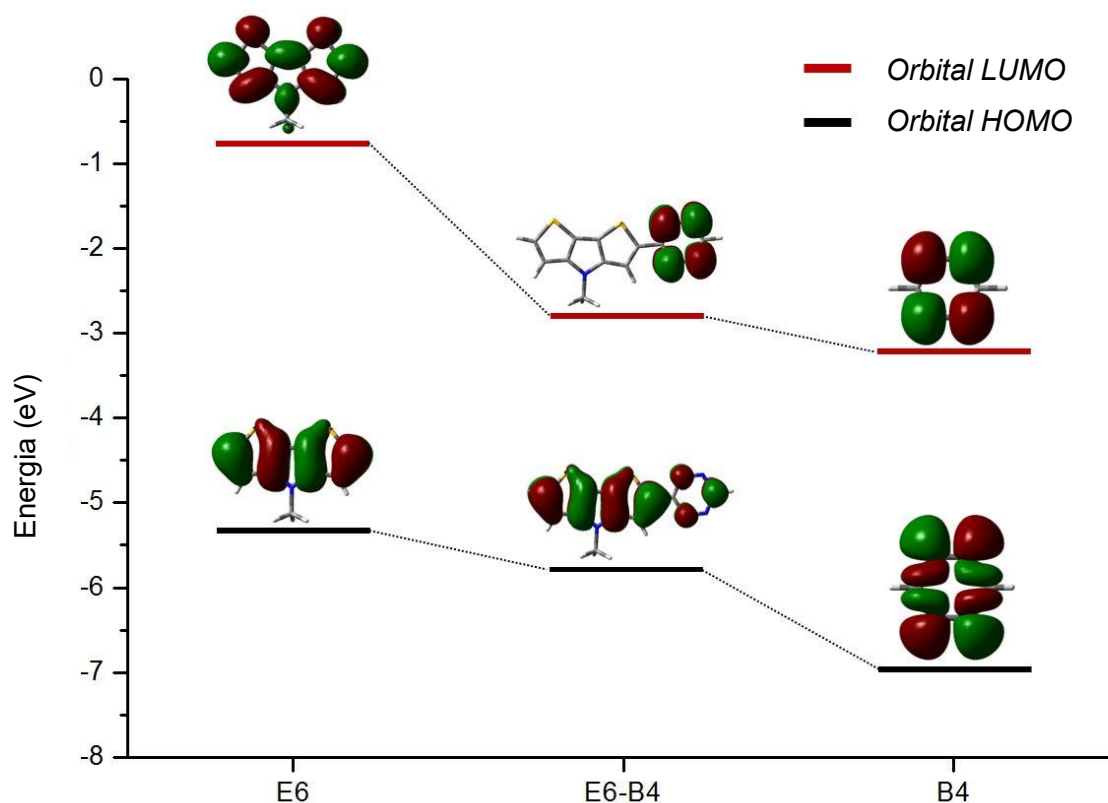


Figura 33 - Representação dos orbitais de fronteira das unidades E6 e B4 bem como a combinação $(E6-B4)_1$.

Nota-se claramente que a composição de $(E6-B4)_1$ é basicamente $HOMO_{E6}$ e $LUMO_{B4}$, e conseqüentemente, o valor de E_g calculado de $(E6-B4)_1$ é aproximadamente dado por $LUMO_{B4} - HOMO_{E6}$. Os orbitais de fronteira de duas unidades conjugadas adjacentes desdobram-se energeticamente, gerando os orbitais moleculares π do monômero, e este desdobramento será menor se a diferença de energia entre orbitais de unidades conjugadas for maior. Partindo desta constatação, o valor de E_g que há entre uma

unidade D-A típica pode ser descrita como:

$$E_{g(D-A)} = \text{LUMO}_A - \text{HOMO}_D, \quad (29)$$

em que LUMO_A é a energia de LUMO da unidade aceptora e HOMO_D é a energia de HOMO da unidade doadora. Com base na Tabela 4, em que estão representadas as energias dos orbitais de fronteira, construiu-se uma matriz quadrada de ordem 65, como visto em detalhe na Tabela 5, em que cada elemento a_{ij} representa a subtração da energia do orbital LUMO (relacionado na coluna) pelo orbital HOMO (localizado na linha), gerando como resultado, de acordo com a equação (29), um valor aproximado de E_g , para a combinação dos elementos da linha i com um corresponde na coluna j . Salienta-se que apenas a parte de interesse da tabela (menores *band gaps*) é mostrada. A Tabela completa está no ANEXO 1.

Tabela 5 – Relação dos *band gaps* obtidos pela combinação dos elementos da coluna (LUMO) com aqueles da linha (HOMO), valores em eV.

		LUMO (eV) ←																
		G4	B4	D9	I11	D6	D5	C4	B3	D14	D7	I9	E4	I12	I13	I14	G3	
		-3,73	-3,32	-3,00	-2,86	-2,83	-2,55	-2,50	-2,50	-2,48	-2,47	-2,39	-2,18	-2,15	-2,04	-1,91	-1,77	
HOMO (eV) ↑	I3	-4,99	1,25	1,67	1,99	2,13	2,15	2,43	2,48	2,49	2,50	2,51	2,59	2,81	2,83	2,94	3,07	3,22
	I5	-5,03	1,30	1,72	2,03	2,18	2,20	2,48	2,53	2,54	2,55	2,56	2,64	2,86	2,88	2,99	3,12	3,26
	D13	-5,07	1,34	1,75	2,07	2,21	2,24	2,52	2,57	2,58	2,59	2,60	2,68	2,90	2,92	3,03	3,16	3,30
	I10	-5,21	1,47	1,89	2,21	2,35	2,37	2,65	2,71	2,71	2,73	2,73	2,81	3,03	3,06	3,16	3,30	3,44
	G5	-5,21	1,48	1,90	2,22	2,36	2,38	2,66	2,71	2,72	2,73	2,74	2,82	3,04	3,06	3,17	3,30	3,45
	D15	-5,22	1,49	1,90	2,22	2,36	2,39	2,67	2,72	2,73	2,74	2,75	2,83	3,05	3,07	3,18	3,31	3,45
	E6	-5,33	1,60	2,02	2,33	2,48	2,50	2,78	2,83	2,84	2,85	2,86	2,94	3,16	3,18	3,29	3,42	3,56
	E5	-5,43	1,70	2,11	2,43	2,57	2,60	2,88	2,93	2,94	2,95	2,96	3,04	3,26	3,28	3,39	3,52	3,66
	I14	-5,49	1,76	2,17	2,49	2,63	2,66	2,94	2,99	3,00	3,01	3,02	3,10	3,32	3,34	3,45	3,58	3,72
	I2	-5,52	1,78	2,20	2,52	2,66	2,68	2,96	3,02	3,02	3,04	3,04	3,12	3,34	3,37	3,48	3,61	3,75
	D4	-5,52	1,79	2,20	2,52	2,66	2,69	2,97	3,02	3,02	3,04	3,05	3,13	3,34	3,37	3,48	3,61	3,75
	I4	-5,57	1,84	2,26	2,57	2,72	2,74	3,02	3,07	3,08	3,09	3,10	3,18	3,40	3,42	3,53	3,66	3,81
	I16	-5,59	1,85	2,27	2,59	2,73	2,76	3,03	3,09	3,09	3,11	3,11	3,20	3,41	3,44	3,55	3,68	3,82
	D2	-5,63	1,90	2,31	2,63	2,77	2,80	3,08	3,13	3,13	3,15	3,16	3,24	3,46	3,48	3,59	3,72	3,86
	I1	-5,65	1,91	2,33	2,65	2,79	2,81	3,09	3,14	3,15	3,17	3,17	3,25	3,47	3,49	3,60	3,74	3,88

A Tabela 5 foi organizada de modo que os menores valores de *band gap* estivessem no canto superior esquerdo da tabela, e para isso as unidades conjugadas presentes no trabalho foram organizadas de dois modos distintos: crescentemente para a energia do orbital HOMO das unidades (de baixo cima) - coluna à esquerda da tabela, e

decrecentemente para a energia do orbital LUMO das unidades - linha superior. O objetivo desta construção é concentrar um maior número de combinações D-A que possuam os menores valores de E_g possível no canto superior esquerdo da matriz. Desta maneira, direcionou-se o estudo das combinações em que há maior probabilidade de obter um material polimérico, que possua níveis de energia adequados para a utilização em dispositivos OPV. Acrescenta-se que esta aproximação foi preliminar nesta fase do trabalho, porque não se baseia na otimização de geometria de todas as combinações possíveis, que totalizaram 2080 (utilizando 65 unidades conjugadas), mas apenas combina a energia dos orbitais das mesmas, tratando-se de uma combinação hipotética de um possível mero formado de uma unidade D-A, muito diferente de um comportamento polimérico. Contudo, sabe-se que o E_g calculado aqui será maior que aquele que possivelmente será visto no polímero, validando a aproximação, já que no polímero há um comportamento de banda. A Figura 34 mostra a matriz contida na Tabela 5 de forma completa, com todos os valores obtidos, em forma de diagrama de cores, e como distribuição estatística, como visto na Figura 35. A estratégia para localizar candidatos poliméricos, dentro de uma base de dados de unidades conjugadas não é nova na literatura⁶⁹, contudo a aproximação utilizada neste trabalho é simplificada, uma vez que utiliza um modelo matricial baseado apenas na subtração de energia entre orbitais.

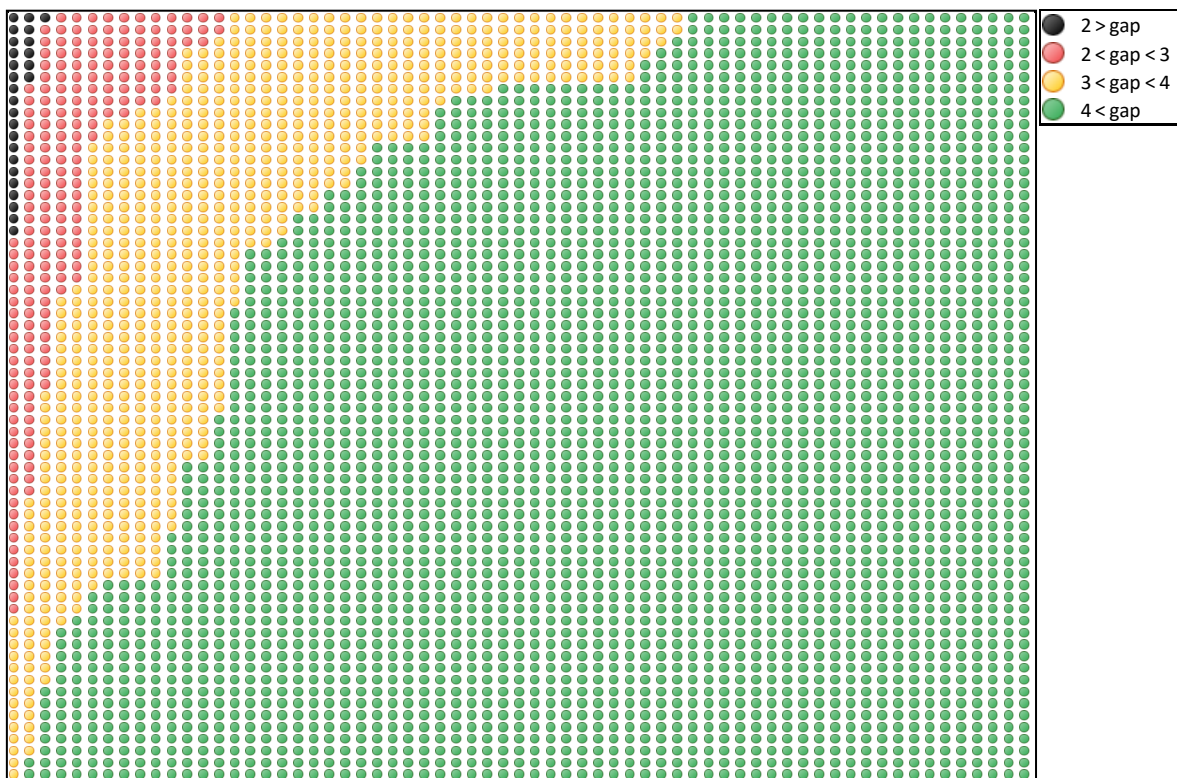


Figura 34 – Diagrama de cores representando todos os dados obtidos.

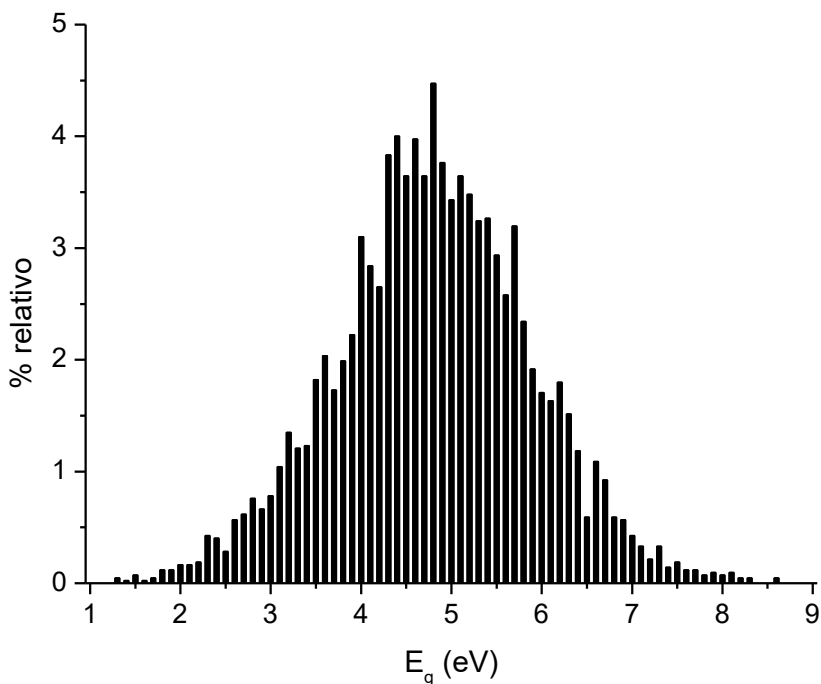


Figura 35 – Representação dos dados obtidos de *band gap* em forma de distribuição estatística em diagrama de barras.

Observando atentamente as Figura 34 e 35, pode-se constatar que apenas uma pequena parte das combinações tem $E_g < 2$ eV, cerca de 1 %, equivalente a apenas 26 combinações D-A, que são potencialmente úteis para utilização em dispositivos OPV. Com base no passo anterior, pode-se então definir quais combinações seguiriam para as próximas etapas de cálculo, afim de obter dados de geometria, energia dos orbitais de fronteira e coeficiente de absorção (força de oscilador) de oligômeros maiores. Foram escolhidas 22 combinações D-A, com base em dois critérios: menor valor de E_g e maior proximidade com o nível de energia LUMO de -4,0 eV, que de acordo com a aproximação de Scharber (seção 1.4.5), leva a valores maiores de PCE. As combinações que satisfizeram ambas as exigências foram aquelas sublinhadas na Tabela 5, e mostradas em detalhe na Figura 36, que são combinações de 11 unidades doadoras com os aceptores D4 (tetrazina) e G4 (benzo-bis(tiadiazol)), escolhidos por apresentar a energia de LUMO mais próxima de -4,0 eV.

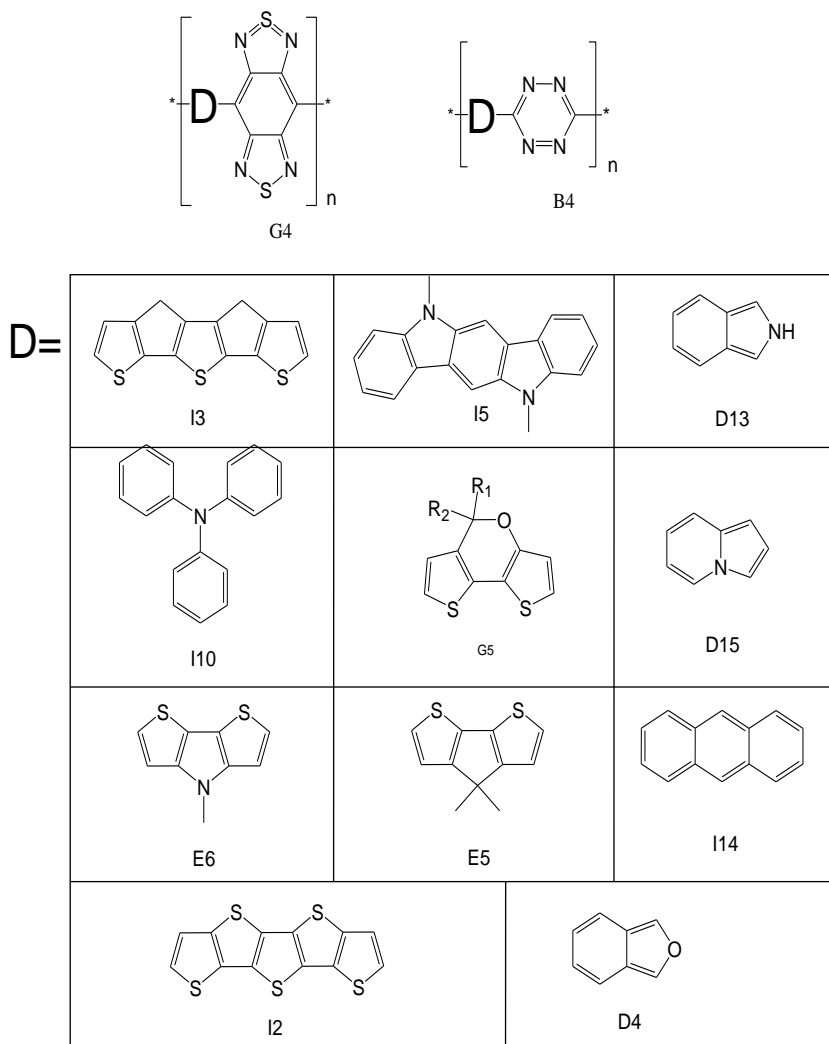


Figura 36 – Representação dos 22 polímeros selecionados.

Foram selecionadas 22 combinações, 11 do tipo D-G4 e 11 D-B4, como mostrado na Figura 36. A primeira etapa foi a otimização de geometria dos 22 monômeros, usando a mesma metodologia descrita na seção 4.1, de modo a encontrar a energia de mínimo global referente ao ângulo diedro existente na combinação das estruturas. Foram realizados cálculos de energia *single point*, com variação de 5° por passo. O ANEXO 2 traz os gráficos referentes a este procedimento, juntamente com a geometria de equilíbrio associada. Na grande maioria dos casos em que a geometria de menor energia é planar, duas conformações isoenergéticas são possíveis, 0° e 180°. Isto ocorre devido à presença de um plano de simetria nas unidadesceptoras B4 e G4 (que contém os átomos), tornando as estruturas de geometria mínima equivalentes. Este comportamento ocorre com todas unidades do tipo D-B4, já que não há impedimento estérico gerado entre átomos de H adjacentes entre as unidades conjugadas, tendo em vista que B4 não possui átomos de H ligados a sua estrutura, adjacentes a outra unidade conjugada. Isto também ocorreu em algumas combinações do tipo D-G4, especialmente naquelas em que os átomos de H das

unidades doadoras não impedem a rotação da ligação entre doador e acceptor. Contudo, nas combinações em que há impedimento estérico, são possíveis 4 conformações possíveis de mínimo, já que ângulos positivos e negativos geram estruturas isoenergéticas, e portanto, uma estrutura foi arbitrariamente escolhida. Os resultados obtidos, a partir das geometrias de equilíbrio otimizadas, estão dispostos na Figura 37, na qual são representadas as energias de HOMO e LUMO das unidades separadas e das mesmas quando ligadas a B4 (a) ou G4 (b).

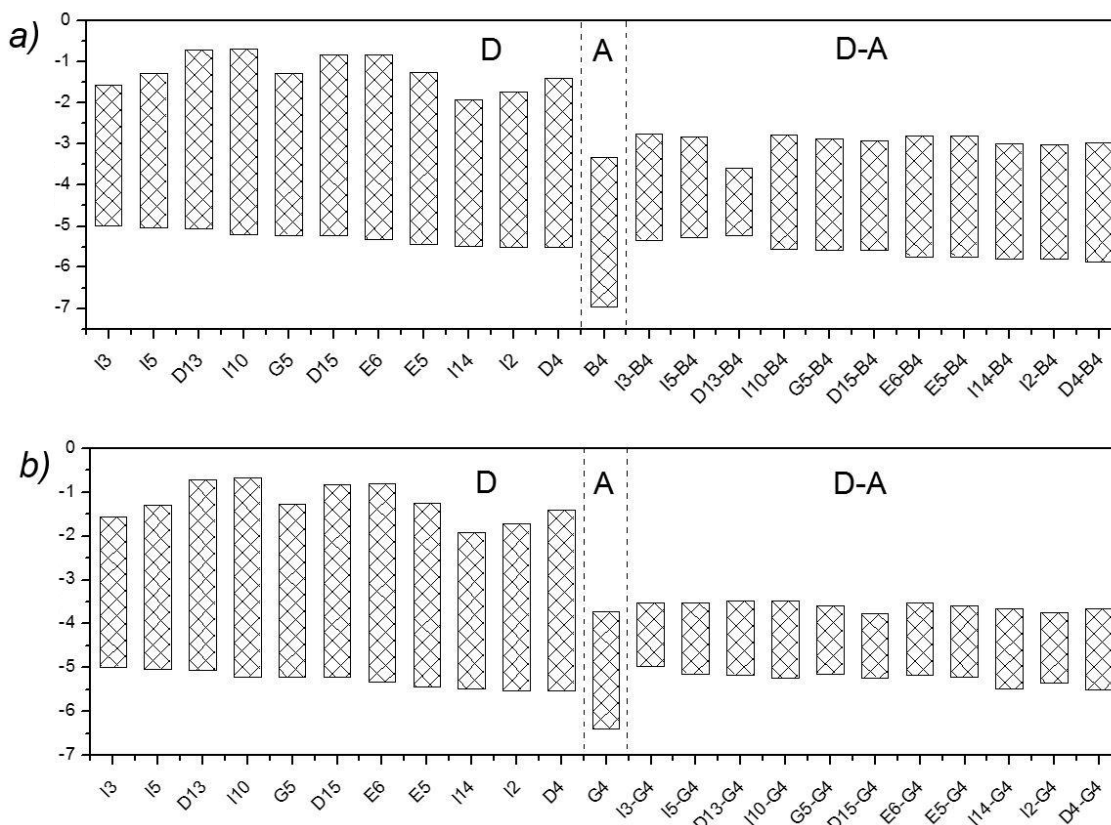


Figura 37 – Energia dos orbitais de fronteira das estruturas otimizadas separadamente, e das estruturas de: a) (D-B4)₁ e b) (D-G4)₁.

Analisando os gráficos apresentados, nota-se que as estruturas (D-G4)₁ e (D-B4)₁ possuem a energia de LUMO estreitamente relacionada a energia de G4 e B4 respectivamente. Este comportamento era previsto, já que a energia do orbital LUMO das unidades acceptoras é muito superior à de G4 ou B4. Relacionando a energia de HOMO de todos as combinações, nota-se que há correspondência direta com energia do doador D, fazendo com que o desdobramento de energia que há entre qualquer D com G4 ou B4 seja muito pequeno, e como resposta, o patamar de energia do orbital HOMO das combinações D-A tem predominância da unidade D. Esta constatação valida qualitativamente a equação (29) apresentada, como esquematizado na Figura 13. A Figura 38 traz as ocupações dos orbitais de fronteira das estruturas D-A investigadas, demonstrando qualitativamente o comportamento visto.

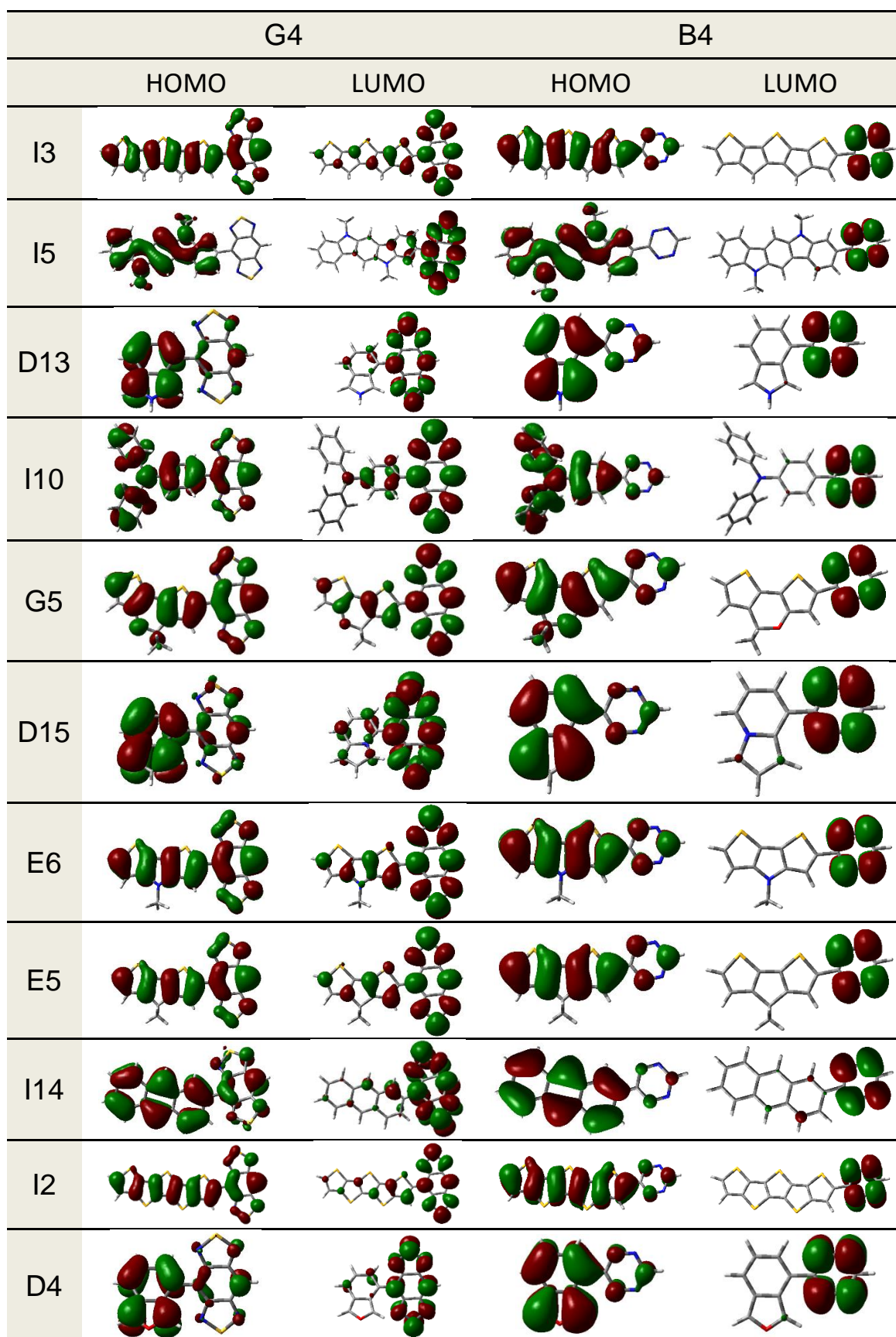


Figura 38 – Representação dos orbitais de fronteira das estruturas (D-A)₁ investigadas.

As Tabelas 6 e 7 enumeram os principais dados calculados, representados pelas energias de HOMO e LUMO, forças de oscilador, obtidas por TDDFT (apenas a energia de excitação mínima $S_0 \rightarrow S_1$ é mostrada) e ângulos diedros entre as unidades conjugadas.

Tabela 6 – Relação dos níveis de energia e excitações de (D-G4)₁

D-G4	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)	Exc mín.(eV)	λ (nm)	f	θ (grau)
I3	-4,98	-3,51	1,47	1,44	860,31	0,51	0,00
I5	-5,14	-3,53	1,61	1,23	1008,47	0,00	37,00
D13	-5,16	-3,48	1,68	1,26	984,73	0,05	49,00
I10	-5,24	-3,48	1,75	1,54	804,76	0,27	34,00
G5	-5,14	-3,59	1,55	1,49	832,39	0,32	0,00
D15	-5,23	-3,77	1,46	1,05	1185,29	0,05	54,00
E6	-5,17	-3,53	1,64	1,56	795,54	0,31	0,00
E5	-5,22	-3,58	1,65	1,56	796,07	0,31	0,00
I14	-5,49	-3,65	1,84	1,51	820,82	0,11	37,00
I2	-5,35	-3,74	1,61	1,52	817,63	0,45	0,00
D4	-5,50	-3,66	1,84	1,41	881,43	0,06	48,00

Tabela 7 – Relação dos níveis de energia e excitações de (D-B4)₁

D-B4	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E _g (eV)	Exc mín.(eV)	λ (nm)	f	θ (grau)
I3	-5,34	-2,76	2,58	2,11	587,70	0,002	0,00
I5	-5,28	-2,82	2,46	2,07	597,65	0,008	0,00
D13	-5,22	-3,59	1,63	0,98	1265,00	0,001	33,00
I10	-5,55	-2,77	2,78	2,14	579,90	0,004	66,00
G5	-5,59	-2,88	2,71	2,18	569,48	0,001	0,00
D15	-5,59	-2,91	2,67	2,06	603,29	0,006	0,00
E6	-5,74	-2,79	2,95	2,20	562,90	0,004	0,00
E5	-5,74	-2,79	2,95	2,20	564,00	0,004	0,00
I14	-5,79	-3,00	2,80	2,14	579,71	0,004	0,00
I2	-5,80	-3,02	2,79	2,20	563,04	0,004	0,00
D4	-5,87	-2,98	2,90	2,17	571,24	0,004	0,00

Os resultados apresentados nas Tabelas mostraram-se muito promissores, no sentido que apontam que mesmo analisando a estrutura eletrônica apenas de $(D-A)_1$, todas as energias de excitação calculadas foram menores que 1,56 eV para $(D-G4)_1$, e menores que 2,20 eV para $(D-B4)_1$. Nesta fase do desenvolvimento do trabalho, estes resultados foram preliminares, uma vez que os meros não exprimem o comportamento polimérico, contudo são uma boa estimativa dos valores a serem esperados para 2 e 4 unidades. Em relação as geometrias otimizadas de $(D-G4)_1$ e $(D-B4)_1$, o ângulo diedro entre as unidades conjugadas variou de totalmente planar (0°) até 66° . O ponto interessante é que mais da metade das combinações de $(D-G4)_1$ possuem diedros maiores que 37° , e as mesmas possuem concomitantemente altos comprimentos de onda de absorção. Entretanto, o comportamento oposto é visto em $(D-B4)_1$, porque a maioria das estruturas é totalmente planar (8 combinações) e os comprimentos de absorção são menores.

De posse de todas as geometrias de energia mínima para as 11 estruturas de $(D-G4)_1$ e 11 de $(D-B4)_1$, as mesmas foram tomadas para gerar geometrias iniciais para a geração dos oligômeros de duas e quatro unidades, e optou-se arbitrariamente por conformações *anti* na construção dos oligômeros das mesmas. Salienta-se que os trimeros não foram investigados devido a problemas operacionais no Cluster utilizado. O limite do tratamento foi arbitrado como sendo o de 4 unidades, porque além de sistemas maiores serem proibitivos para o tratamento com DFT, acredita-se que os oligômeros de 4 unidades são capazes de representar de forma satisfatória o sistema polimérico, bem como o comprimento de conjugação efetiva e energias de orbital de fronteira. Adicionalmente, os substituintes (geralmente alifáticos) ligados às cadeias dos polímeros conjugados foram omitidos dos cálculos, para não aumentar demasiadamente o tempo de cálculo, e também devido à pouca influência que provocam na energia dos orbitais de fronteira da cadeia conjugada. O resultado da otimização de geometria para os tetrâmeros é mostrado nas Figuras 39 e 40, e nas Tabelas 8 e 9 estão dispostos os resultados obtidos das geometrias otimizadas, bem como os resultados obtidos dos espectros eletrônicos calculados.

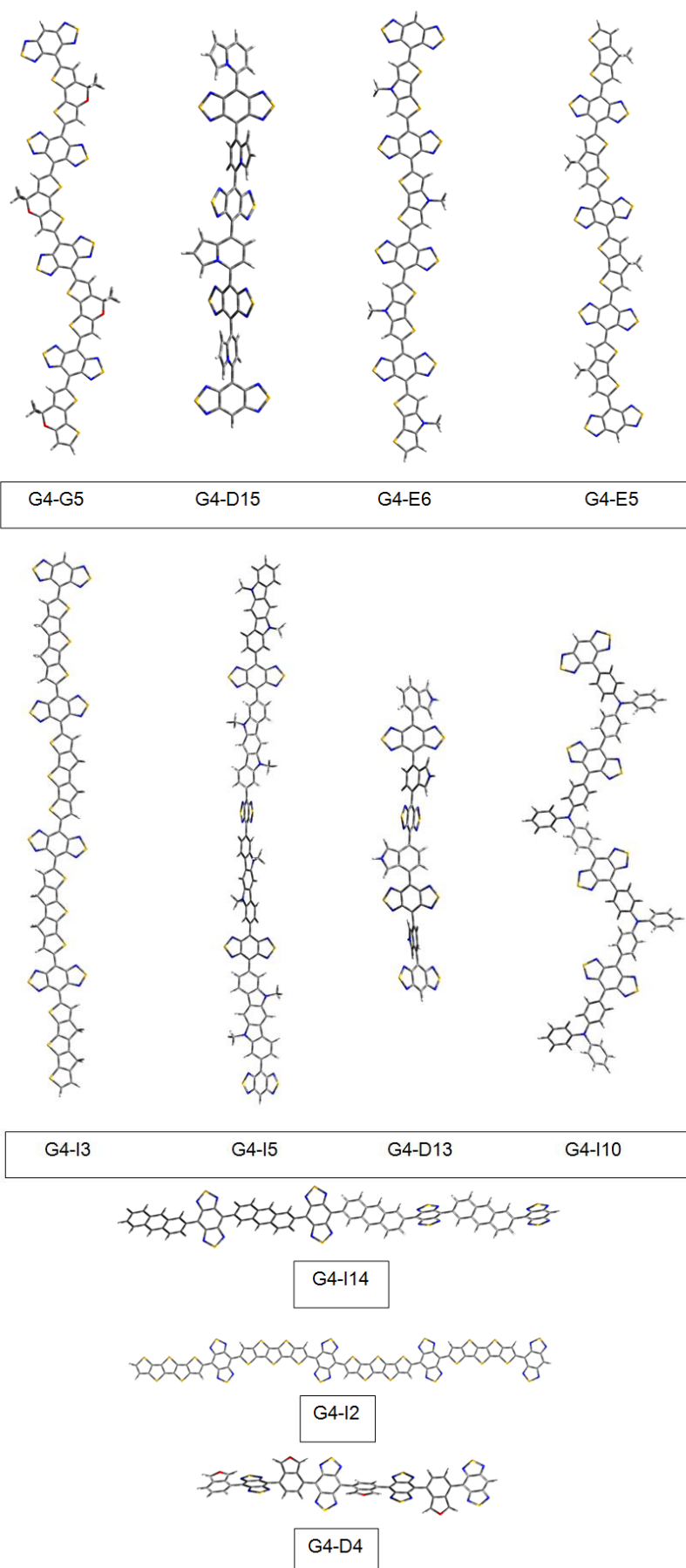


Figura 39 - Estruturas otimizadas dos 11 tetrâmeros (D-G4)₄.

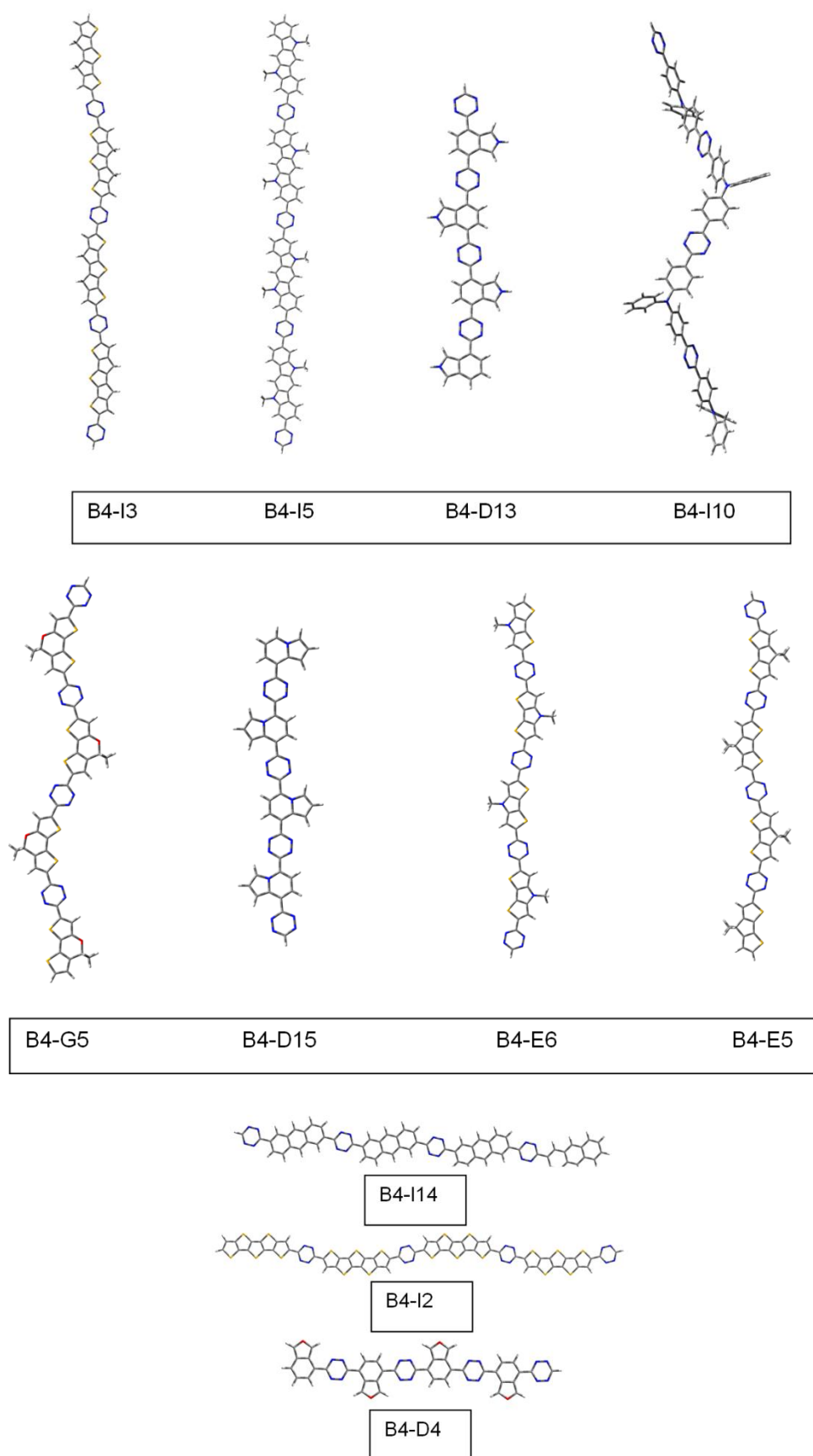


Figura 40 – Estruturas otimizadas dos 11 tetrâmeros (D-B4).

Tabela 8 – Relação dos níveis de energia de fronteira relacionados aos tetrâmeros (D-G4)₄, e resultados dos espectros eletrônicos calculados.

D-G4	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	E _g ^a (eV)	Exc.mín. ^b (eV)	LUMO ^c (eV)	λ ^b (nm)	f ^b	θ (graus)
I3	-4,29	-3,88	0,41	0,53	-3,76	2353,33	3,66	0,00
I5	-5,03	-3,57	1,46	1,21	-3,82	1025,81	0,54	37,00
D13	-4,80	-3,56	1,23	0,90	-3,9	1375,84	0,72	49,00
I10	-4,87	-3,56	1,31	1,06	-3,81	1166,58	1,40	34,00
G5	-4,36	-4,09	0,26	0,47	-3,89	2636,84	1,51	0,00
D15	-5,02	-3,92	1,10	0,79	-4,23	1571,40	0,48	54,00
E6	-4,36	-4,01	0,35	0,55	-3,81	2243,51	2,16	0,00
E5	-4,38	-4,09	0,29	0,51	-3,87	2438,46	1,90	0,00
I14	-5,18	-3,77	1,41	1,14	-4,04	1089,33	1,57	37,00
I2	-4,82	-4,07	0,74	0,68	-4,14	1827,53	4,04	0,00
D4	-5,15	-3,84	1,31	0,98	-4,17	1270,56	0,84	48,00

^a Energia dos tetrâmeros otimizados; ^b Obtido por TDDFT; ^c Obtido somando HOMO+energia de excitação mínima.

Tabela 9 – Relação dos níveis de energia de fronteira relacionados aos tetrâmeros (D-B4)₄, e resultados dos espectros eletrônicos calculados.

D-B4	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	E _g ^a (eV)	Exc.mín. ^b (eV)	LUMO ^c (eV)	λ ^b (nm)	f ^b	θ (graus)
I3	-5,05	-3,07	1,98	1,73	-3,32	715,63	5,60	0,0
I5	-5,20	-2,89	2,31	2,10	-3,10	590,00	0,003	0,0
D13	-5,23	-3,12	2,11	1,79	-3,44	692,14	1,350	0,0
I10	-5,33	-2,88	2,45	2,09	-3,23	593,07	0,003	62,0
G5	-5,29	-3,28	2,01	1,76	-3,53	705,77	3,300	0,0
D15	-5,48	-3,54	1,94	1,60	-3,88	775,04	1,060	1,0
E6	-5,34	-3,12	2,22	1,96	-3,38	632,11	4,250	0,0
E5	-5,42	-3,23	2,19	1,92	-3,50	645,54	4,070	0,0
I14	-5,70	-3,23	2,47	2,21	-3,49	560,83	0,600	0,0
I2	-5,59	-3,31	2,28	1,99	-3,60	623,43	5,710	0,0
D4	-5,73	-3,62	2,11	1,80	-3,93	688,91	1,400	0,0

^a Energia dos tetrâmeros otimizados; ^b Obtido por TDDFT; ^c Obtido somando HOMO+energia de excitação mínima.

Quanto aos valores obtidos de energia dos orbitais de fronteira dispostos nas Tabela 8 e 9, nota-se claramente que foram obtidos *band gaps* baixos, tanto analisando a diferença de energia direta entre os orbitais LUMO-HOMO, quanto os resultados de TDDFT, representados pela energia de excitação mínima e consequentemente o comprimento de onda de absorção. Porém, como já discutido anteriormente, outro fator limitante no valor de PCE é a magnitude da energia dos orbitais de fronteira, que devem se adequar aos níveis do PCBM (no caso deste trabalho), e para que eficiência exceda os 10 %, o polímero doador deve possuir E_g próximo de 1,6 eV concomitantemente com a energia de LUMO de -4,0 eV aproximadamente.¹¹ Os espectros eletrônicos completos estão localizados no ANEXO III, representando os dados obtidos por TDDFT juntamente com os obtidos por INDO/S, calculados para fins comparativos. Ambas as metodologias mostraram que altos comprimentos de absorção também foram obtidos, apontando que estes sistemas poliméricos têm grande probabilidade de se comportarem desta maneira empiricamente.

De modo a calcular o PCE das estruturas investigadas, para saber se estas de fato apresentam potencial para OPV, foram tomadas as três aproximações citadas na Introdução para o cálculo de energia de fronteira, juntamente com a equação para a estimativa do PCE (equação 10). O cálculo da eficiência a partir da energia dos orbitais dos tetrâmeros foi considerado uma ferramenta prática, uma vez que dispensou cálculos de excitação. Portanto, para fins de cálculo de energia dos orbitais, foram considerados os dados das energias de fronteira dos tetrâmeros, tendo em vista que os comprimentos de conjugação de polímeros conjugados são muito próximos a este número. Esta aproximação tem sua validade, uma vez que a energia de HOMO dos tetrâmeros, tem íntima relação com o V_{oc} , como já demonstrado pela literatura (Figura 41), e uma vez que o valor de E_g é relacionado a J_{sc} , pode-se obter um bom indicativo do PCE a partir desta aproximação. A Tabela 10 traz a eficiência calculada em função da energia de HOMO e LUMO dos tetrâmeros de D-B4 e D-G4.

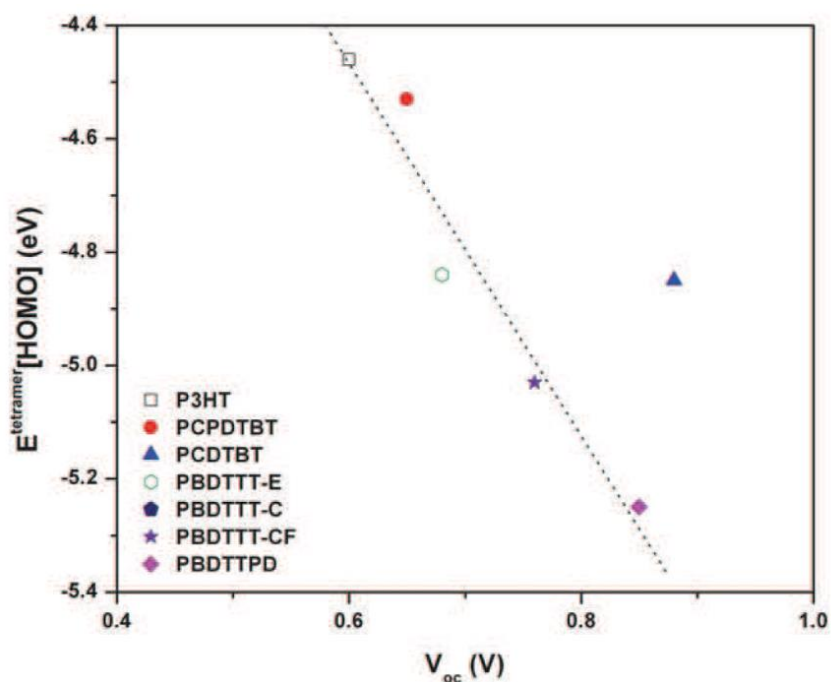


Figura 41 – Energia dos tetrâmeros determinada por 6-31g(d,p) vs V_{oc} dos dispositivos reportados pela literatura. (adaptada⁴).

Tabela 10 – PCE calculado utilizando a energia dos tetrâmeros.

	PCE calculado (%)		
	(D)	(D-G4) ₄	(D-B4) ₄
I3		0,00	2,87
I5		5,54	2,23
D13		3,22	3,28
I10		4,06	2,12
G5		0,00	4,18
D15		7,84	6,01
E6		0,00	3,22
E5		0,00	3,76
I14		8,00	3,08
I2		5,36	3,88
D4		8,27	5,88

Estes valores mostraram-se promissores, no sentido que 4 oligômeros apresentaram eficiências calculadas superiores a 6 %, sendo 2 deles acima de 8 %.

Contudo, dados recentes obtidos da literatura apontam que o cálculo da energia do LUMO dos oligômeros são melhor relacionados com dados empíricos, somando a energia de excitação mínima com a do orbital HOMO, pois esta aproximação gera um erro numérico menor em relação a energia do orbital LUMO obtido dos cálculos de energia eletrônica.⁴⁷ A partir dos valores calculados das Tabela 8 e 9 e ajustando os dados à equação (30), os valores recalculados para PCE foram calculados, e estão dispostos na Tabela 11.

$$E_{LUMO} = E_{exc} + E_{HOMO} \quad (30)$$

Tabela 11 – PCE calculado utilizando a energia dos tetrâmeros ajustada com a equação (30)

PCE calculado (%)		
(D)	(D-G4) ₄	(D-B4) ₄
I3	0,00	4,12
I5	7,17	3,17
D13	4,39	5,30
I10	5,15	3,86
G5	0,00	6,06
D15	0,00	9,46
E6	0,00	4,85
E5	0,00	5,71
I14	10,51	4,88
I2	0,00	6,22
D4	0,00	9,37

Os dados ajustados com a energia de excitação calculada foram mais satisfatórios, uma vez que pelo menos 3 materiais investigados teoricamente ultrapassaram os 9 % de eficiência. Entretanto, apesar dos resultados obtidos até o momento serem promissores, há ainda um problema relacionado ao tratamento dos dados obtidos por DFT, especificamente como relacionar de maneira precisa os valores obtidos para os orbitais de fronteira com aqueles obtidos experimentalmente. Sabe-se que a energia calculada é sistematicamente menor que aquela obtida experimentalmente, e o cálculo deste fator de ajuste é um verdadeiro desafio. Recentemente, Theresa M. McCormick et al⁴⁷ reportou na literatura um estudo para obter este fator de ajuste experimental/calculado de um amplo espectro de polímeros semicondutores, especificamente do tipo D-A, utilizando o mesmo funcional e função de base utilizado neste trabalho. De acordo com o reportado na literatura mencionada, foram obtidos fatores de ajuste para o orbital HOMO e LUMO, para tetrâmeros, que se ajustam nas expressões:

$$E_{HOMO}^{aj} = E_{HOMO}^{DFT} - 0,22 \text{ eV} \quad (31)$$

$$E_{exc}^{aj} = E_{exc}^{TDDFT} - 0,19 \text{ eV} \quad (32)$$

Os dados ajustados para os orbitais de fronteira, bem como a eficiência relacionada estão dispostos na Tabela 12. O índice sobrescrito aj nas expressões (31) e (32) se referem aos dados ajustados.

Tabela 12 – Relação dos níveis de energia de fronteira dos tetrâmeros, ajustados com parâmetros da literatura ⁶⁷.

D-G4	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	Gap ^a (eV)	PCE (%)	D-B4	HOMO ^a (eV)	LUMO ^a (eV)	Gap ^a (eV)	PCE (%)
I3	-4,51	-3,95	0,56	0,00	I3	-5,27	-3,51	1,76	5,88
I5	-5,25	-4,01	1,24	10,44	I5	-5,42	-3,29	2,13	4,14
D13	-5,02	-4,09	0,93	9,19	D13	-5,45	-3,63	1,82	6,88
I10	-5,09	-4,00	1,09	9,17	I10	-5,55	-3,42	2,13	4,80
G5	-4,58	-4,08	0,5	0,00	G5	-5,51	-3,72	1,79	7,65
D15	-5,24	-4,42	0,82	0,00	D15	-5,7	-4,05	1,63	11,45
E6	-4,58	-4,00	0,58	0,00	E6	-5,56	-3,57	1,99	6,03
E5	-4,60	-4,06	0,54	0,00	E5	-5,64	-3,69	1,95	6,91
I14	-5,40	-4,23	1,17	0,00	I14	-5,92	-3,68	2,24	5,55
I2	-5,04	-4,33	0,71	0,00	I2	-5,81	-3,79	2,02	7,23
D4	-5,37	-4,36	1,01	0,00	D4	-5,95	-4,12	1,83	0,00

Os dados ajustados mostram que os valores de PCE recalculados de acordo com os parâmetros da literatura também foram promissores, e embora apenas 1 dos polímeros investigados tenha chegado a quase 11% de PCE, cerca de 6 oligômeros ultrapassaram 7% de eficiência.

Adicionalmente, foi também realizada a projeção destes valores em função do recíproco do número de unidades, afim de projetar os valores de energia dos orbitais de fronteira ao comportamento polimérico. A projeção levou em conta a energia dos oligômeros de 1, 2 e 4 unidades, e desta forma foi possível calcular o PCE, levando o valor de N ao infinito, da equação (20). Os dados coletados estão expressos na Tabela 13 e 14, que também relacionam o valor de R² das regressões lineares calculadas.

Tabela 13 – Dados relacionando o valor de E_g em função do número N de oligômeros (D-G4).

N	HOMO (eV)					LUMO (eV)					E_g	PCE (%)
	1	2	4	∞	R^2	1	2	4	∞	R^2		
I3	-4,98	-4,56	-4,29	-4,08	0,99	-3,51	-3,72	-3,88	-3,98	0,99	0,1	0,00
I5	-5,14	-5,09	-5,03	-5	0,95	-3,53	-3,56	-3,57	-3,59	0,99	1,42	5,49
D13	-5,16	-4,95	-4,8	-4,69	0,99	-3,48	-3,53	-3,56	-3,58	1	1,11	1,68
I10	-5,24	-4,99	-4,87	-4,75	1	-3,48	-3,53	-3,56	-3,58	0,99	1,16	2,63
G5	-5,14	-4,71	-4,36	-4,15	0,98	-3,59	-3,85	-4,09	-4,22	0,97	-0,07	0,00
D15	-5,23	-5,11	-5,02	-4,96	0,99	-3,77	-3,86	-3,92	-3,96	0,99	1	7,33
E6	-5,17	-4,7	-4,36	-4,13	0,99	-3,53	-3,78	-4,01	-4,14	0,98	-0,01	0,00
E5	-5,22	-4,75	-4,38	-4,14	0,99	-3,58	-3,83	-4,09	-4,22	0,96	-0,07	0,00
I14	-5,49	-5,3	-5,18	-5,08	1	-3,65	-3,73	-3,77	-3,81	1	1,28	7,44
I2	-5,35	-5,07	-4,82	-4,68	0,98	-3,74	-3,92	-4,07	-4,16	0,98	0,52	0,00
D4	-5,5	-5,29	-5,15	-5,04	1	-3,66	-3,76	-3,84	-3,89	0,99	1,15	7,89

Tabela 14 – Dados relacionando o valor de E_g em função do número N de oligômeros (D-B4).

N	HOMO (eV)					LUMO (eV)					E_g	PCE (%)
	1	2	4	∞	R^2	1	2	4	∞	R^2		
I3	-5,34	-5,14	-5,05	-4,95	1,00	-2,76	-2,90	-3,07	-3,13	0,93	1,82	2,83
I5	-5,28	-5,22	-5,20	-5,18	0,98	-2,82	-2,88	-2,89	-2,92	0,98	2,26	2,35
D13	-5,47	-5,33	-5,23	-5,16	0,99	-2,73	-2,84	-3,12	-3,18	0,82	1,98	3,57
I10	-5,55	-5,40	-5,33	-5,25	1,00	-2,77	-2,86	-2,88	-2,92	0,98	2,33	2,35
G5	-5,59	-5,39	-5,29	-5,19	1,00	-2,88	-3,03	-3,28	-3,36	0,91	1,84	4,70
D15	-5,59	-5,52	-5,48	-5,45	1,00	-2,91	-3,16	-3,54	-3,67	0,91	1,78	7,25
E6	-5,74	-5,48	-5,34	-5,21	1,00	-2,79	-2,90	-3,12	-3,18	0,87	2,03	3,59
E5	-5,81	-5,55	-5,42	-5,29	1,00	-2,83	-2,99	-3,23	-3,31	0,90	1,98	4,39
I14	-5,79	-5,73	-5,70	-5,67	1,00	-3,00	-3,11	-3,23	-3,28	0,96	2,39	3,45
I2	-5,80	-5,65	-5,59	-5,51	1,00	-3,02	-3,12	-3,31	-3,36	0,89	2,15	4,43
D4	-5,87	-5,79	-5,73	-5,69	1,00	-2,98	-3,26	-3,62	-3,77	0,94	1,93	7,58

Os valores ajustados com a aproximação de $1/N$ foram também interessantes, uma vez que 5 polímeros investigados apresentaram PCE maior que 7%. Contudo o dado que chamou a atenção foi o valor de E_g calculado para algumas combinações de G4, pois de acordo com a extrapolação, foram obtidas energias do orbital LUMO abaixo do orbital HOMO, resultado que fisicamente não tem validade. Este problema pode estar associado a extrapolação utilizada (linear), que não leva em conta a saturação nos níveis de fronteira dos oligômeros, para exprimir o comportamento polimérico. Contudo, pode-se dizer que os materiais investigados chamaram atenção em relação ao seu potencial na utilização na

camada ativa de dispositivos OPV. Embora não se tenha observado completa concordância nos valores de PCE obtidos, utilizando os 4 modelos para a obtenção das energias de fronteira, possivelmente figuram neste grupo de oligômeros investigados materiais altamente promissores para a utilização na camada ativa de dispositivos OPV. Um resumo com os resultados referentes aos valores de PCE calculados, utilizando todas as metodologias é apresentado na Figura 42.

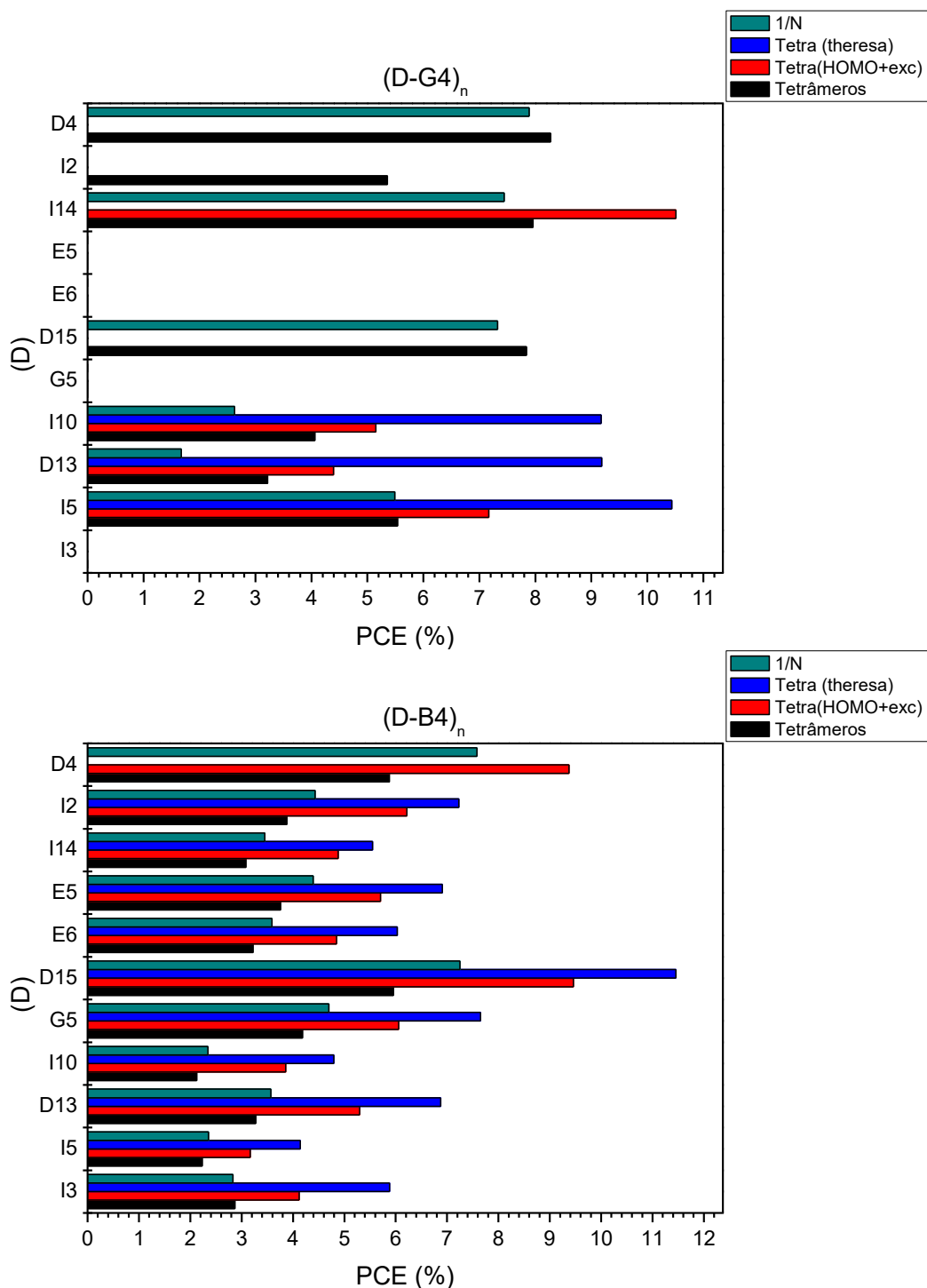


Figura 42 – PCE calculado nas metodologias utilizadas no estudo.

4.2.1 – Validação da aproximação de Scharber

Como já relatado na seção 1.4, a eficiência fotovoltaica de dispositivos OPV, utilizando polímeros como camada ativa e PCBM com material acceptor, é afetada por muitas variáveis, que influenciam direta e indiretamente no seu valor. A aproximação realizada utiliza somente a energia calculada de HOMO e LUMO de vários sistemas poliméricos, mediante algumas aproximações teóricas, realizadas na seção 4.2. Contudo, é de suma importância que a aproximação utilizada por Scharber seja capaz de reproduzir, de modo satisfatório, o valor do PCE encontrado em polímeros já sintetizados e caracterizados, utilizando os próprios valores experimentais de HOMO e LUMO dos polímeros. A Figura 43 a seguir traz os resultados do levantamento bibliográfico realizado^{70,71,72,73}, a qual traz os valores experimentais de PCE dos dispositivos, bem como o estimado pela equação (10).

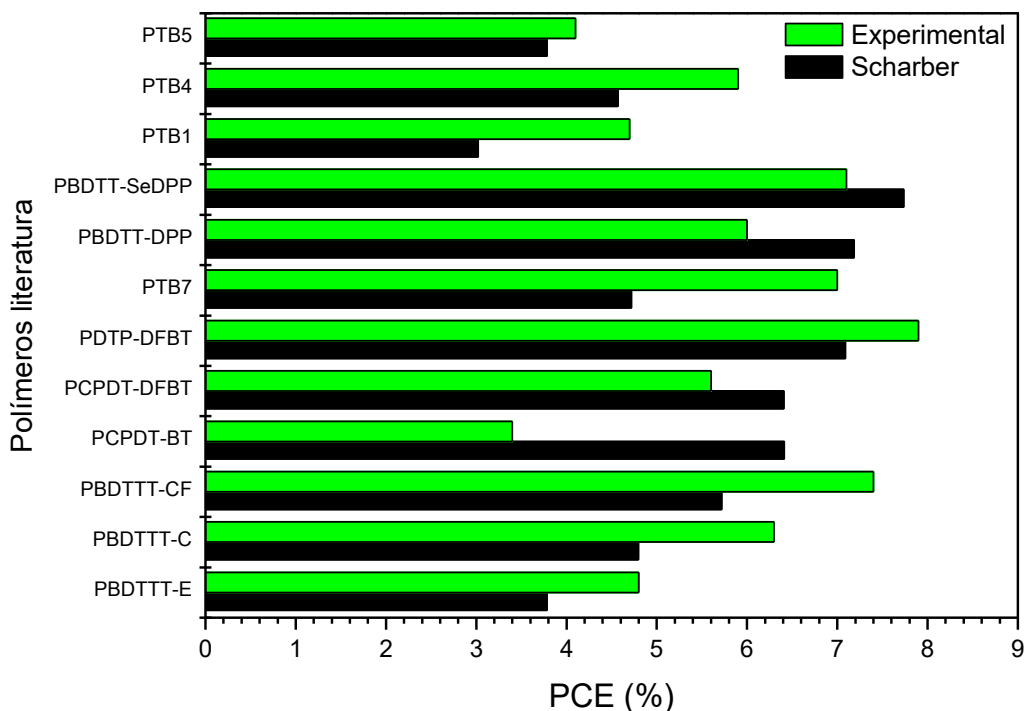


Figura 43 – Relação do PCE experimental com o estimado por Scharber em diferentes sistemas poliméricos encontrados na literatura.

Nos trabalhos utilizados como base para a construção da Figura 43, foram tomadas apenas as energias dos orbitais de fronteira obtidas experimentalmente dos polímeros, e propositalmente, informações a respeito do fator de preenchimento e eficiência quântica externa não foram levadas em consideração, já que o interesse da abordagem realizada tem um objetivo principal, o qual busca prever o PCE de um dado polímero com base na aproximação de Scharber. Notou-se que houve ótima correlação dos dados estimados e

experimentais, tendo em vista que os polímeros encontrados na literatura são estruturalmente diferentes, com morfologias e características de célula únicas. Desta forma, a principal tarefa (e mais árdua) é prever com exatidão os níveis de fronteira de um dado polímero, admitindo que a aproximação utilizada na equação (10) reproduz de forma razoável o PCE obtido experimentalmente.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Atualmente há um grande esforço na busca por novos materiais poliméricos para aplicação em camada ativa de dispositivos OPV. Geralmente, o caminho usual é sintetizar um dado material com base no potencial que uma das unidades conjugadas hipoteticamente possui. Porém, imaginando que o universo de unidades conjugadas seja Z , há aproximadamente C_z^2 combinações possíveis do tipo D-A, sendo que uma pequena fração destas tem potencial para uma real aplicação em um dispositivo. Baseado nesta problemática, este trabalho visou estudar alguns aspectos que permeiam esta busca, de forma a compreender teoricamente, que fatores podem ser capazes de modular o nível de energia dos orbitais de fronteira de polímeros conjugados. A realização do trabalho se dividiu em duas partes:

- i) Na primeira, investigou-se como a inserção de uma dupla ligação, entre unidades conjugadas, alterou os níveis de fronteira de LaPPS10, LaPPS11, LaPPS23, LaPPS32 e LaPPS43, e conclui-se qualitativamente que os níveis de fronteira são afetados em graus diferenciados, desestabilizando o nível HOMO e estabilizando o nível LUMO, tendo como resultado somativo o abaixamento de E_g , nos copolímeros com vinila LaPPS38, LaPPS16, LaPPS29, LaPPS68, LaPPS47. Este abaixamento de energia é tanto mais pronunciado, quanto maior for a diferença observada no ângulo diedro entre polímeros de mesma estrutura. Investigou-se posteriormente o comportamento espectroscópico de copolímeros em bloco, e como diferentes composições de copolímeros alternados podem alterar os níveis eletrônicos destes materiais. Apesar de conter o mesmo copolímero em comum (FEDOT), os dois copolímeros blocos P(FEDOT-FBz) e P(FEDOT-FTh) possuem características espectrais muito diferentes. Constatou-se que no P(FEDOT-FBz), os copolímeros que o compõe, mesmo fazendo parte da mesma cadeia conjugada, atuam de maneira independente, apresentando o mesmo comportamento de copolímero isolado. Em relação a P(FEDOT-FTh), observou-se que há um forte acoplamento eletrônico entre ambos segmentos, já que as contribuições individuais desapareceram no copolímero bloco.
- ii) Na segunda, partiu-se para uma abordagem mais abrangente, na qual desejava-se encontrar um material polimérico ideal para aplicação fotovoltaica. Sob esta motivação, foram avaliados teoricamente o potencial de 65 unidades conjugadas, a fim de buscar uma combinação em 2080 possíveis. Foram selecionadas 22 combinações que hipoteticamente são mais promissoras. A estimativa da eficiência leva em conta apenas a energia de fronteira dos oligômeros, e o cálculos da mesma foi realizado segundo 4 metodologias. Os valores diferiram fortemente quanto aos valores de PCE estimados, contudo cada uma das

metodologias previu que uma variedade de polímeros pode ultrapassar os 9% de PCE. Sabe-se da importância de se obter um fator de ajuste mais correlacionado, sendo este um dos próximos objetivos do trabalho. Pode-se dizer que, o principal mérito do trabalho foi a elaboração de uma rotina de cálculos, que baseado em modelos existentes na química teórica, foi capaz de prever a eficiência fotovoltaica de materiais poliméricos, antes mesmo da síntese, tornando elevada a probabilidade destes materiais serem aplicados em dispositivos OPV de alta eficiência.

6 – *PERSPECTIVAS FUTURAS*

Esta tese teve como objetivo encontrar estruturas poliméricas promissoras para aplicação em camada ativa de OPV. Utilizando os modelos presentes na literatura, o presente trabalho chegou em 22 polímeros com potenciais para aplicação de interesse. A perspectiva é sintetizar os materiais que foram modelados, e desta forma confrontar os resultados teóricos obtidos.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) <http://www.cresesb.cepel.br> (acessado em 05/03/2011).
- (2) Green, M. A. The Path to 25 % Silicon Solar Cell Efficiency : History of Silicon Cell Evolution. **2009**, 183–189.
- (3) Häberlin, H. *Photovoltaics: System Design and Practice*; John Wiley & Sons, 2012.
- (4) Risko, C.; McGehee, M. D.; Brédas, J.-L. A Quantum-Chemical Perspective into Low Optical-Gap Polymers for Highly-Efficient Organic Solar Cells. *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1200.
- (5) Winder, C.; Sariciftci, N. S. Low Bandgap Polymers for Photon Harvesting in Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1077.
- (6) Tang, C. W. Two Layer Organic Photovoltaic Cell. **1986**, 48, 183.
- (7) Wang, H.-J.; Chen, C.-P.; Jeng, R.-J. Polythiophenes Comprising Conjugated Pendants for Polymer Solar Cells: A Review. *Materials (Basel)*. **2014**, 7, 2411–2439.
- (8) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudi, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science (80-.)*. **1988**, 258, 1474–1476.
- (9) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Morphology of Polymer/fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 45.
- (10) Bässler, H.; Köhler, A. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Top. Curr. Chem.* **2012**, 312, 1–65.
- (11) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789–794.
- (12) Heeger, A. J. Semiconducting Polymers: The Third Generation. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2354–2371.

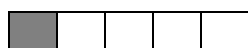
- (13) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Ameri, T.; Denk, P.; Forberich, K.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Tandem Solar Cells-towards 15 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 579–583.
- (14) Bérubé, N.; Gosselin, V.; Gaudreau, J.; Côté, M. Designing Polymers for Photovoltaic Applications Using Ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7964–7972.
- (15) Venkataraman, D.; Yurt, S.; Venkataraman, B. H.; Gavvalapalli, N. Role of Molecular Architecture in Organic Photovoltaic Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 947–958.
- (16) Su, Y.; Lan, S.; Wei, K. Organic Photovoltaics. *Mater. Today* **2012**, *15*, 554–562.
- (17) Facchetti, A. Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 733–758.
- (18) <http://rredc.nrel.gov/>.(acessado em 05/03/2015)
- (19) Edmondson, K. M.; Kinsey, G. S.; Yoon, H.; Joshi, M.; Mesropian, S.; Cotal, H. L.; Krut, D. D.; Ermer, J. H.; Karam, N. H. New Horizons in Iii-v Multijunction Terrestrial Concentrator Cell Research. *Present. 21st Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. Dresden, Ger. 4-8 Sept. 2006* **2006**, 4–8.
- (20) Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. a; Ferrazza, F. Monocrystalline Silicon Solar Cells. **1998**, *73*, 1991–1993.
- (21) www.solar.fc.ul.pt/.(acessado em 01/03/2015)
- (22) www.nrel.gov/news/press/2012/1801.html (acessado em 26/02/2015)
- (23) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **1977**, *39*, 1098–1101.
- (24) Gu, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem.Rev.* **2007**, 1324–1338.
- (25) Davis, F. J. *Polymer Chemistry*; Oxford University Press, 2004.
- (26) Bruice, P. Y. *Organic Chemistry*; Pearson, 2006.

- (27) Jessica, D. D. (UC B. The Development of Semiconducting Materials for Organic Photovoltaics, University of California, 2013.
- (28) Gebeyehu, D.; Maennig, B.; Drechsel, J.; Leo, K.; Pfeiffer, M. Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices Based on Donor – Acceptor Organic Small Molecule Blends. **2002**, 8, 1–12.
- (29) Gunes, S.; Saricifitci, N.S. An Overview of Organic Solar Cells. **2007**, 1–16.
- (30) Nunzi, J. Molecular Photonics: Materials, Physics and Device, Organic Photovoltaic Materials and Devices. *Physics (College. Park. Md)*. **2002**, 3, 523–542.
- (31) Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868–5923.
- (32) Lee, J.; Hsu, S. L. Efficient White Polymer-Light-Emitting-Diodes Based on Polyfluorene End-Capped with Yellowish-Green Fluorescent Dye and Blended with a Red Phosphorescent Iridium Complex. *Polymer (Guildf)*. **2009**, 50, 2558–2564.
- (33) Su, W.; Chen, T.; Chen, Y. Synthesis and Optoelectronic Properties of Luminescent Copoly FI Uorenes Slightly Doped with Thiophene Chromophore. *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51, 1555–1562.
- (34) Jeong, Y. S.; Goto, H.; Reynolds, J. R.; Akagi, K. Synthesis and Properties of PEDOT Derivatives Containing Liquid Crystalline Groups. *Curr. Appl. Phys.* **2006**, 6, 956–959.
- (35) Roncali, J.; Blanchard, P.; Freire, P. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a Versatile Building Block for Advanced Functional Conjugated Systems. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1589.
- (36) Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear D-Conjugated Systems. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173–205.
- (37) Mori-Sánchez, P.; Cohen, A. J.; Yang, W. Many-Electron Self-Interaction Error in Approximate Density Functionals. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125.
- (38) Koch, W.; Holthausen, M. C. *Wolfram Koch , Max C . Holthausen A Chemist ' S Guide to Density Functional Theory*; 2001; Vol. 3.
- (39) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas, 1964, 864–871.

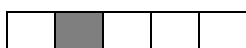
- (40) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *385*, 1133–1138.
- (41) Morgon, N. H.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica E Modelagem Molecular*; Física, E. L. da, Ed.; Editora Livraria da Física (São Paulo), 2007.
- (42) Trsic, M.; Pinto, M. F. S. *Química Quântica - Fundamentos E Aplicações*; Manole, 2009.
- (43) Koopmans, T. Uber Die Zuordnung Von Wellenfunktionen Und Eigenwerten Zu Den, Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1*, 1–6.
- (44) Staiey, S. W.; Strnad, J. T. Calculation of the Energies of π^* Negative Ion Resonance States by the Use of Koopmans' Theorem. **1994**, 116–121.
- (45) Janak, J. F. Proof That $dE/dn_i = E_i$ in Density-Functional Theory. *Phys Rev B* **1978**, *18*, 7165–7168.
- (46) Zade, S. S.; Bendikov, M. From Oligomers to Polymer: Convergence in the HOMO-LUMO Gaps of Conjugated Oligomers. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5243–5246.
- (47) McCormick, T. M.; Bridges, C. R.; Carrera, E. I.; Dicarmine, P. M.; Gibson, G. L.; Hollinger, J.; Kozycz, L. M.; Seferos, D. S. Conjugated Polymers: Evaluating DFT Methods for More Accurate Orbital Energy Modeling. *Macromolecules* **2013**.
- (48) Ridley, J.; Zerner, M. C. An Intermediate Neglect of Differential Overlap Technique for Spectroscopy: Pyrrole and the Azines. *Theor. Chim Acta* **1973**, *32*.
- (49) Runge, E.; Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. **1984**, *52*.
- (50) Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761–1775.
- (51) Torras, J.; Casanovas, J.; Alemán, C. Reviewing Extrapolation Procedures of the Electronic Properties on the π -Conjugated Polymer Limit. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7571–7583.
- (52) apps.webofknowledge.com (acessado em 05/03/2015)

- (53) Khurana, J. M. Chemistry of Heterocyclic Compounds. In *British medical journal*; 2006.
- (54) Ye, Q.; Chi, C. *Conjugated Polymers for Organic Solar Cells*; InTech: Rijeka, 2011.
- (55) Thomas, A.; Bhanuprakash, K. Comparative Study of the Semiconducting Properties of Benzothiadiazole and Benzobis(thiadiazole) Derivatives Using Computational Techniques. *ChemPhysChem*, 2012.
- (56) Pandey, L.; Risko, C.; Norton, J. E.; Brédas, J.-L. Donor – Acceptor Copolymers of Relevance for Organic Photovoltaics : A Theoretical Investigation of the Impact of Chemical Structure Modifications on the Electronic and Optical Properties. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6405–6414.
- (57) McLean, a. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- (58) Schuchardt, K. L.; Didier, B. T.; Elsethagen, T.; Sun, L.; Gurumoorthi, V.; Chase, J.; Li, J.; Windus, T. L. Basis Set Exchange : A Community Database for Computational Sciences. **2007**, 1045–1052.
- (59) Schaftenaar, G.; Noordik, J. H. Molden : A Pre- and Post-Processing Program for Molecular and Electronic. *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.
- (60) Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. Gassview 5, 2009.
- (61) Boyle, N. M. O.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. Software News and Updates Cclib : A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. *J Comput Chem* **2008**, *29*, 839.
- (62) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, and D. J. F. Gaussian 09, Revision **2009**.
- (63) Yang, L.; Feng, J. K.; Ren, A. M. Theoretical Studies on the Electronic and Optical Properties of Two Thiophene-Fluorene Based π -Conjugated Copolymers. *Polymer* **2005**, *46*, 10970–10981.

- (64) Casseiro, S. M.; Zanlorenzi, C.; Atvars, T. D. Z.; Santos, G.; Fonseca, F. J.; Akcelrud, L. Light Emitting Mechanisms in an Alternated Fluorene EDOT Copolymer - A Theoretical and Photophysical Study. *J. Lumin.* **2013**, *134*, 670–677.
- (65) Lundberg, M.; Siegbahn, P. E. M. Quantifying the Effects of the Self-Interaction Error in DFT: When Do the Delocalized States Appear? *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*.
- (66) Allen, N. S. *Photochemistry and Photophysics Of Polymer Materials*; Wiley, 2010.
- (67) Akcelrud, L.; Giro, R.; Davila, L. Y. A.; Machado, A. M.; Caldas, M. J. Theoretical Analysis of Aggregation in Block-Copolymer Films: The Optical Signature. **2009**, *110*, 885–892.
- (68) Casseiro, S. D. E. M. Síntese , Caracterização E Propriedades Eletro-Ópticas de Copolímeros Conjugados Contendo Unidades Fluoreno Alternadas Com Heterocíclicos Para a Confecção de Dispositivos Eletroluminescentes E Fotovoltaicos ., UFPR, 2013.
- (69) O'Boyle, N. M.; Campbell, C. M.; Hutchison, G. R. Computational Design and Selection of Optimal Organic Photovoltaic Materials. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16200–16210.
- (70) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. Polymer Solar Cells with Enhanced Open-Circuit Voltage and Efficiency. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 649–653.
- (71) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; et al. A Polymer Tandem Solar Cell with 10.6% Power Conversion Efficiency. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- (72) Liang, Y.; Feng, D.; Wu, Y.; Tsai, S.-T.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7792–7799.
- (73) Yang, Y.; Chen, W.; Dou, L.; Chang, W.-H.; Duan, H.-S.; Bob, B.; Li, G.; Yang, Y. High-Performance Multiple-Donor Bulk Heterojunction Solar Cells. *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 190–198.

ANEXO 1 – Relação dos valores de E_g (eV) obtidos:

LUMO←		G4	B4	D9	I11	D6	D5	C4	B3	D14	D7	I9	E4	I12
HOMO↑		-3,73	-3,32	-3,00	-2,86	-2,83	-2,55	-2,50	-2,50	-2,48	-2,47	-2,39	-2,18	-2,15
I3	-4,99	1,25	1,67	1,99	2,13	2,15	2,43	2,48	2,49	2,50	2,51	2,59	2,81	2,83
I5	-5,03	1,30	1,72	2,03	2,18	2,20	2,48	2,53	2,54	2,55	2,56	2,64	2,86	2,88
D13	-5,07	1,34	1,75	2,07	2,21	2,24	2,52	2,57	2,58	2,59	2,60	2,68	2,90	2,92
I10	-5,21	1,47	1,89	2,21	2,35	2,37	2,65	2,71	2,71	2,73	2,73	2,81	3,03	3,06
G5	-5,21	1,48	1,90	2,22	2,36	2,38	2,66	2,71	2,72	2,73	2,74	2,82	3,04	3,06
D15	-5,22	1,49	1,90	2,22	2,36	2,39	2,67	2,72	2,73	2,74	2,75	2,83	3,05	3,07
E6	-5,33	1,60	2,02	2,33	2,48	2,50	2,78	2,83	2,84	2,85	2,86	2,94	3,16	3,18
E5	-5,43	1,70	2,11	2,43	2,57	2,60	2,88	2,93	2,94	2,95	2,96	3,04	3,26	3,28
I14	-5,49	1,76	2,17	2,49	2,63	2,66	2,94	2,99	3,00	3,01	3,02	3,10	3,32	3,34
I2	-5,52	1,78	2,20	2,52	2,66	2,68	2,96	3,02	3,02	3,04	3,04	3,12	3,34	3,37
D4	-5,52	1,79	2,20	2,52	2,66	2,69	2,97	3,02	3,02	3,04	3,05	3,13	3,34	3,37
I4	-5,57	1,84	2,26	2,57	2,72	2,74	3,02	3,07	3,08	3,09	3,10	3,18	3,40	3,42
I16	-5,59	1,85	2,27	2,59	2,73	2,76	3,03	3,09	3,09	3,11	3,11	3,20	3,41	3,44
D2	-5,63	1,90	2,31	2,63	2,77	2,80	3,08	3,13	3,13	3,15	3,16	3,24	3,46	3,48
I1	-5,65	1,91	2,33	2,65	2,79	2,81	3,09	3,14	3,15	3,17	3,17	3,25	3,47	3,49
D10	-5,67	1,94	2,35	2,67	2,81	2,84	3,12	3,17	3,18	3,19	3,20	3,28	3,50	3,52
G2	-5,68	1,94	2,36	2,68	2,82	2,84	3,12	3,17	3,18	3,19	3,20	3,28	3,50	3,52
H3	-5,70	1,97	2,39	2,70	2,85	2,87	3,15	3,20	3,21	3,22	3,23	3,31	3,53	3,55
I17	-5,71	1,97	2,39	2,71	2,85	2,87	3,15	3,20	3,21	3,22	3,23	3,31	3,53	3,55
I8	-5,75	2,02	2,43	2,75	2,89	2,92	3,20	3,25	3,25	3,27	3,28	3,36	3,57	3,60
A2	-5,78	2,05	2,46	2,78	2,92	2,95	3,23	3,28	3,28	3,30	3,31	3,39	3,60	3,63
C2	-5,78	2,05	2,46	2,78	2,92	2,95	3,23	3,28	3,29	3,30	3,31	3,39	3,61	3,63
I6	-5,80	2,07	2,48	2,80	2,94	2,97	3,25	3,30	3,30	3,32	3,33	3,41	3,62	3,65
E7	-5,84	2,11	2,52	2,84	2,98	3,01	3,29	3,34	3,34	3,36	3,37	3,45	3,66	3,69
I7	-5,90	2,17	2,58	2,90	3,04	3,07	3,35	3,40	3,41	3,42	3,43	3,51	3,73	3,75
I11	-5,94	2,20	2,62	2,94	3,08	3,10	3,38	3,43	3,44	3,45	3,46	3,54	3,76	3,78
I13	-5,94	2,20	2,62	2,94	3,08	3,10	3,38	3,43	3,44	3,45	3,46	3,54	3,76	3,78
C4	-5,96	2,22	2,64	2,96	3,10	3,12	3,40	3,45	3,46	3,47	3,48	3,56	3,78	3,80
I9	-5,97	2,24	2,66	2,97	3,12	3,14	3,42	3,47	3,48	3,49	3,50	3,58	3,80	3,82
G1	-5,99	2,25	2,67	2,99	3,13	3,15	3,43	3,49	3,49	3,51	3,51	3,59	3,81	3,84
H1	-5,99	2,26	2,67	2,99	3,13	3,16	3,44	3,49	3,49	3,51	3,52	3,60	3,81	3,84
I15	-6,00	2,26	2,68	3,00	3,14	3,16	3,44	3,50	3,50	3,52	3,52	3,60	3,82	3,85
D16	-6,01	2,27	2,69	3,01	3,15	3,17	3,45	3,50	3,51	3,52	3,53	3,61	3,83	3,85
H4	-6,03	2,30	2,72	3,03	3,18	3,20	3,48	3,53	3,54	3,55	3,56	3,64	3,86	3,88
E1	-6,06	2,32	2,74	3,06	3,20	3,22	3,50	3,55	3,56	3,57	3,58	3,66	3,88	3,90
C1	-6,09	2,35	2,77	3,09	3,23	3,25	3,53	3,59	3,59	3,61	3,61	3,70	3,91	3,94
D1	-6,11	2,38	2,79	3,11	3,25	3,28	3,56	3,61	3,62	3,63	3,64	3,72	3,94	3,96
D11	-6,12	2,39	2,81	3,13	3,27	3,29	3,57	3,62	3,63	3,64	3,65	3,73	3,95	3,97
D3	-6,24	2,50	2,92	3,24	3,38	3,40	3,68	3,74	3,74	3,76	3,76	3,84	4,06	4,09
H2	-6,26	2,53	2,95	3,27	3,41	3,43	3,71	3,76	3,77	3,78	3,79	3,87	4,09	4,11
D8	-6,32	2,58	3,00	3,32	3,46	3,48	3,76	3,82	3,82	3,84	3,84	3,92	4,14	4,17
I12	-6,32	2,59	3,00	3,32	3,46	3,49	3,76	3,82	3,82	3,84	3,85	3,93	4,14	4,17
A7	-6,38	2,65	3,06	3,38	3,52	3,55	3,83	3,88	3,88	3,90	3,91	3,99	4,21	4,23
A3	-6,39	2,65	3,07	3,39	3,53	3,55	3,83	3,89	3,89	3,91	3,91	3,99	4,21	4,24
G4	-6,40	2,67	3,08	3,40	3,54	3,57	3,85	3,90	3,90	3,92	3,93	4,01	4,22	4,25
G3	-6,44	2,70	3,12	3,44	3,58	3,60	3,88	3,93	3,94	3,96	3,96	4,04	4,26	4,28
D14	-6,46	2,72	3,14	3,46	3,60	3,62	3,90	3,96	3,96	3,98	3,98	4,07	4,28	4,31
E3	-6,46	2,73	3,14	3,46	3,60	3,63	3,91	3,96	3,97	3,98	3,99	4,07	4,29	4,31
E2	-6,54	2,81	3,23	3,55	3,69	3,71	3,99	4,04	4,05	4,06	4,07	4,15	4,37	4,39
A1	-6,60	2,87	3,28	3,60	3,74	3,77	4,05	4,10	4,11	4,12	4,13	4,21	4,43	4,45
B3	-6,64	2,90	3,32	3,64	3,78	3,80	4,08	4,14	4,14	4,16	4,16	4,24	4,46	4,49
D5	-6,84	3,11	3,53	3,84	3,99	4,01	4,29	4,34	4,35	4,36	4,37	4,45	4,67	4,69
A6	-6,87	3,14	3,55	3,87	4,01	4,04	4,32	4,37	4,38	4,39	4,40	4,48	4,70	4,72
C3	-6,88	3,15	3,56	3,88	4,02	4,05	4,33	4,38	4,38	4,40	4,41	4,49	4,70	4,73
E4	-6,93	3,20	3,62	3,94	4,08	4,10	4,38	4,43	4,44	4,45	4,46	4,54	4,76	4,78
B4	-6,95	3,22	3,63	3,95	4,09	4,12	4,40	4,45	4,45	4,47	4,48	4,56	4,77	4,80
B1	-6,98	3,24	3,66	3,98	4,12	4,14	4,42	4,47	4,48	4,49	4,50	4,58	4,80	4,82
D12	-7,05	3,32	3,73	4,05	4,19	4,22	4,50	4,55	4,56	4,57	4,58	4,66	4,88	4,90
B2	-7,07	3,33	3,75	4,07	4,21	4,23	4,51	4,57	4,57	4,59	4,59	4,67	4,89	4,92
A8	-7,09	3,35	3,77	4,09	4,23	4,25	4,53	4,59	4,59	4,61	4,61	4,69	4,91	4,94
A4	-7,10	3,36	3,78	4,10	4,24	4,26	4,54	4,59	4,60	4,61	4,62	4,70	4,92	4,94
D6	-7,22	3,48	3,90	4,22	4,36	4,38	4,66	4,71	4,72	4,74	4,74	4,82	5,04	5,06
D9	-7,30	3,56	3,98	4,30	4,44	4,47	4,74	4,80	4,80	4,82	4,83	4,91	5,12	5,15
A5	-7,55	3,81	4,23	4,55	4,69	4,71	4,99	5,05	5,05	5,07	5,07	5,15	5,37	5,40
D7	-7,56	3,83	4,24	4,56	4,70	4,73	5,01	5,06	5,07	5,08	5,09	5,17	5,39	5,41



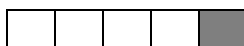
LUMO←		I13	I14	G3	I16	I2	I17	C3	E2	E3	D2	I3	I1	D12
HOMO↑		-2,04	-1,91	-1,77	-1,75	-1,72	-1,68	-1,68	-1,66	-1,65	-1,62	-1,56	-1,54	-1,52
I3	-4,99	2,94	3,07	3,22	3,23	3,26	3,30	3,31	3,32	3,34	3,37	3,43	3,44	3,46
I5	-5,03	2,99	3,12	3,26	3,28	3,31	3,35	3,36	3,37	3,38	3,42	3,47	3,49	3,51
D13	-5,07	3,03	3,16	3,30	3,32	3,35	3,39	3,39	3,41	3,42	3,46	3,51	3,53	3,55
I10	-5,21	3,16	3,30	3,44	3,46	3,48	3,52	3,53	3,55	3,56	3,59	3,65	3,66	3,68
G5	-5,21	3,17	3,30	3,45	3,46	3,49	3,53	3,54	3,55	3,57	3,60	3,65	3,67	3,69
D15	-5,22	3,18	3,31	3,45	3,47	3,50	3,54	3,54	3,56	3,57	3,61	3,66	3,68	3,70
E6	-5,33	3,29	3,42	3,56	3,58	3,61	3,65	3,66	3,67	3,68	3,72	3,77	3,79	3,81
E5	-5,43	3,39	3,52	3,66	3,68	3,71	3,75	3,75	3,77	3,78	3,82	3,87	3,89	3,91
I14	-5,49	3,45	3,58	3,72	3,74	3,77	3,81	3,81	3,83	3,84	3,88	3,93	3,95	3,97
I2	-5,52	3,48	3,61	3,75	3,77	3,80	3,83	3,84	3,86	3,87	3,90	3,96	3,98	3,99
D4	-5,52	3,48	3,61	3,75	3,77	3,80	3,84	3,84	3,86	3,87	3,90	3,96	3,98	4,00
I4	-5,57	3,53	3,66	3,81	3,82	3,85	3,89	3,90	3,91	3,93	3,96	4,01	4,03	4,05
I16	-5,59	3,55	3,68	3,82	3,84	3,87	3,90	3,91	3,93	3,94	3,97	4,03	4,05	4,07
D2	-5,63	3,59	3,72	3,86	3,88	3,91	3,95	3,95	3,97	3,98	4,01	4,07	4,09	4,11
I1	-5,65	3,60	3,74	3,88	3,90	3,92	3,96	3,97	3,99	4,00	4,03	4,09	4,10	4,12
D10	-5,67	3,63	3,76	3,90	3,92	3,95	3,99	3,99	4,01	4,02	4,06	4,11	4,13	4,15
G2	-5,68	3,63	3,77	3,91	3,93	3,95	3,99	4,00	4,02	4,03	4,06	4,12	4,13	4,15
H3	-5,70	3,66	3,79	3,93	3,95	3,98	4,02	4,03	4,04	4,06	4,09	4,14	4,16	4,18
I17	-5,71	3,66	3,79	3,94	3,96	3,98	4,02	4,03	4,05	4,06	4,09	4,15	4,16	4,18
I8	-5,75	3,71	3,84	3,98	4,00	4,03	4,07	4,07	4,09	4,10	4,13	4,19	4,21	4,23
A2	-5,78	3,74	3,87	4,01	4,03	4,06	4,10	4,10	4,12	4,13	4,16	4,22	4,24	4,26
C2	-5,78	3,74	3,87	4,01	4,03	4,06	4,10	4,10	4,12	4,13	4,17	4,22	4,24	4,26
I6	-5,80	3,76	3,89	4,03	4,05	4,08	4,12	4,12	4,14	4,15	4,18	4,24	4,26	4,28
E7	-5,84	3,80	3,93	4,07	4,09	4,12	4,16	4,16	4,18	4,19	4,22	4,28	4,30	4,32
I7	-5,90	3,86	3,99	4,13	4,15	4,18	4,22	4,22	4,24	4,25	4,29	4,34	4,36	4,38
I11	-5,94	3,89	4,02	4,17	4,18	4,21	4,25	4,26	4,27	4,29	4,32	4,38	4,39	4,41
I13	-5,94	3,89	4,02	4,17	4,18	4,21	4,25	4,26	4,27	4,29	4,32	4,38	4,39	4,41
C4	-5,96	3,91	4,04	4,19	4,21	4,23	4,27	4,28	4,30	4,31	4,34	4,40	4,41	4,43
I9	-5,97	3,93	4,06	4,21	4,22	4,25	4,29	4,30	4,31	4,33	4,36	4,41	4,43	4,45
G1	-5,99	3,95	4,08	4,22	4,24	4,26	4,30	4,31	4,33	4,34	4,37	4,43	4,45	4,46
H1	-5,99	3,95	4,08	4,22	4,24	4,27	4,31	4,31	4,33	4,34	4,37	4,43	4,45	4,47
I15	-6,00	3,96	4,09	4,23	4,25	4,27	4,31	4,32	4,34	4,35	4,38	4,44	4,46	4,47
D16	-6,01	3,96	4,09	4,24	4,26	4,28	4,32	4,33	4,35	4,36	4,39	4,45	4,46	4,48
H4	-6,03	3,99	4,12	4,26	4,28	4,31	4,35	4,36	4,37	4,39	4,42	4,47	4,49	4,51
E1	-6,06	4,01	4,14	4,29	4,30	4,33	4,37	4,38	4,39	4,41	4,44	4,50	4,51	4,53
C1	-6,09	4,05	4,18	4,32	4,34	4,37	4,40	4,41	4,43	4,44	4,47	4,53	4,55	4,56
D1	-6,11	4,07	4,20	4,34	4,36	4,39	4,43	4,43	4,45	4,46	4,50	4,55	4,57	4,59
D11	-6,12	4,08	4,21	4,36	4,37	4,40	4,44	4,45	4,46	4,48	4,51	4,56	4,58	4,60
D3	-6,24	4,20	4,33	4,47	4,49	4,51	4,55	4,56	4,58	4,59	4,62	4,68	4,70	4,71
H2	-6,26	4,22	4,35	4,50	4,51	4,54	4,58	4,59	4,60	4,62	4,65	4,70	4,72	4,74
D8	-6,32	4,28	4,41	4,55	4,57	4,59	4,63	4,64	4,66	4,67	4,70	4,76	4,78	4,79
I12	-6,32	4,28	4,41	4,55	4,57	4,60	4,63	4,64	4,66	4,67	4,70	4,76	4,78	4,80
A7	-6,38	4,34	4,47	4,61	4,63	4,66	4,70	4,70	4,72	4,73	4,77	4,82	4,84	4,86
A3	-6,39	4,35	4,48	4,62	4,64	4,66	4,70	4,71	4,73	4,74	4,77	4,83	4,85	4,86
G4	-6,40	4,36	4,49	4,63	4,65	4,68	4,72	4,72	4,74	4,75	4,78	4,84	4,86	4,88
G3	-6,44	4,39	4,53	4,67	4,69	4,71	4,75	4,76	4,78	4,79	4,82	4,88	4,89	4,91
D14	-6,46	4,42	4,55	4,69	4,71	4,74	4,77	4,78	4,80	4,81	4,84	4,90	4,92	4,93
E3	-6,46	4,42	4,55	4,69	4,71	4,74	4,78	4,78	4,80	4,81	4,85	4,90	4,92	4,94
E2	-6,54	4,50	4,63	4,78	4,79	4,82	4,86	4,87	4,88	4,90	4,93	4,98	5,00	5,02
A1	-6,60	4,56	4,69	4,83	4,85	4,88	4,92	4,92	4,94	4,95	4,99	5,04	5,06	5,08
B3	-6,64	4,60	4,73	4,87	4,89	4,91	4,95	4,96	4,98	4,99	5,02	5,08	5,10	5,11
D5	-6,84	4,80	4,93	5,08	5,09	5,12	5,16	5,17	5,18	5,20	5,23	5,28	5,30	5,32
A6	-6,87	4,83	4,96	5,10	5,12	5,15	5,19	5,19	5,21	5,22	5,26	5,31	5,33	5,35
C3	-6,88	4,84	4,97	5,11	5,13	5,16	5,20	5,20	5,22	5,23	5,26	5,32	5,34	5,36
E4	-6,93	4,89	5,02	5,17	5,18	5,21	5,25	5,26	5,27	5,29	5,32	5,37	5,39	5,41
B4	-6,95	4,91	5,04	5,18	5,20	5,23	5,27	5,27	5,29	5,30	5,33	5,39	5,41	5,43
B1	-6,98	4,93	5,07	5,21	5,23	5,25	5,29	5,30	5,32	5,33	5,36	5,42	5,43	5,45
D12	-7,05	5,01	5,14	5,28	5,30	5,33	5,37	5,37	5,39	5,40	5,44	5,49	5,51	5,53
B2	-7,07	5,03	5,16	5,30	5,32	5,35	5,38	5,39	5,41	5,42	5,45	5,51	5,53	5,54
A8	-7,09	5,04	5,18	5,32	5,34	5,36	5,40	5,41	5,43	5,44	5,47	5,53	5,54	5,56
A4	-7,10	5,05	5,19	5,33	5,35	5,37	5,41	5,42	5,44	5,45	5,48	5,54	5,55	5,57
D6	-7,22	5,17	5,31	5,45	5,47	5,49	5,53	5,54	5,56	5,57	5,60	5,66	5,67	5,69
D9	-7,30	5,26	5,39	5,53	5,55	5,58	5,61	5,62	5,64	5,65	5,68	5,74	5,76	5,78
A5	-7,55	5,51	5,64	5,78	5,80	5,83	5,86	5,87	5,89	5,90	5,93	5,99	6,01	6,02
D7	-7,56	5,52	5,65	5,79	5,81	5,84	5,88	5,89	5,90	5,91	5,95	6,00	6,02	6,04



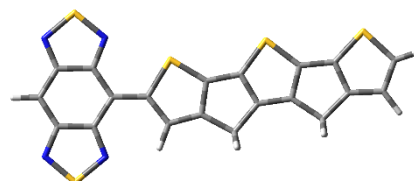
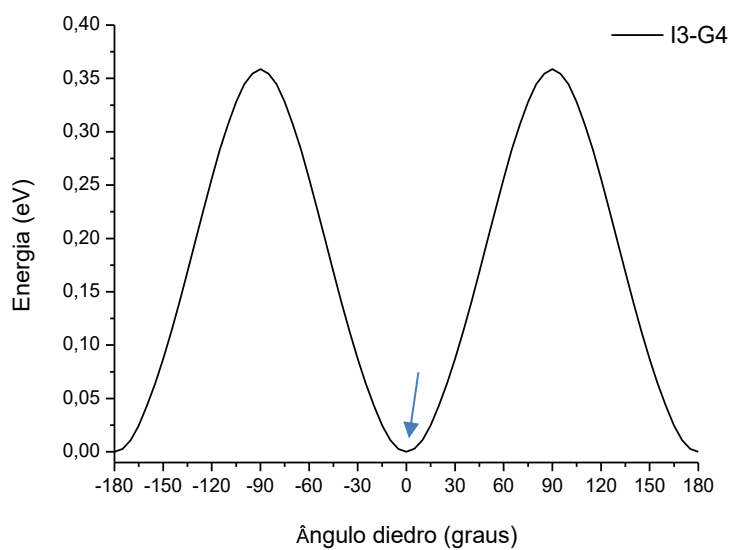
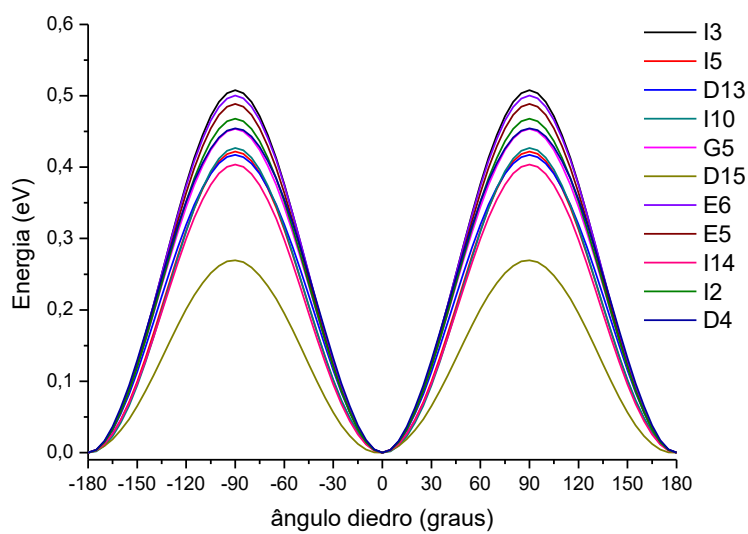
	LUMO←	I6	I8	I7	D4	I4	G2	E7	I5	G5	I15	E1	E5	H4
	HOMO↑	-1,52	-1,48	-1,43	-1,40	-1,39	-1,33	-1,31	-1,29	-1,28	-1,28	-1,25	-1,25	-1,25
I3	-4,99	3,46	3,50	3,55	3,59	3,59	3,65	3,68	3,70	3,71	3,71	3,73	3,74	3,74
I5	-5,03	3,51	3,55	3,60	3,64	3,64	3,70	3,73	3,75	3,76	3,76	3,78	3,79	3,79
D13	-5,07	3,55	3,59	3,64	3,67	3,68	3,74	3,77	3,78	3,79	3,80	3,82	3,82	3,82
I10	-5,21	3,68	3,72	3,78	3,81	3,81	3,87	3,90	3,92	3,93	3,93	3,95	3,96	3,96
G5	-5,21	3,69	3,73	3,78	3,82	3,82	3,88	3,91	3,93	3,94	3,94	3,96	3,97	3,97
D15	-5,22	3,70	3,74	3,79	3,82	3,83	3,89	3,92	3,93	3,94	3,95	3,97	3,97	3,97
E6	-5,33	3,81	3,85	3,90	3,94	3,94	4,00	4,03	4,05	4,06	4,06	4,08	4,09	4,09
E5	-5,43	3,91	3,95	4,00	4,03	4,04	4,10	4,13	4,14	4,16	4,16	4,18	4,18	4,19
I14	-5,49	3,97	4,01	4,06	4,09	4,10	4,16	4,19	4,20	4,21	4,22	4,24	4,24	4,24
I2	-5,52	4,00	4,03	4,09	4,12	4,12	4,19	4,21	4,23	4,24	4,24	4,26	4,27	4,27
D4	-5,52	4,00	4,04	4,09	4,12	4,13	4,19	4,21	4,23	4,24	4,24	4,26	4,27	4,27
I4	-5,57	4,05	4,09	4,14	4,18	4,18	4,24	4,27	4,29	4,30	4,30	4,32	4,33	4,33
I16	-5,59	4,07	4,10	4,16	4,19	4,20	4,26	4,28	4,30	4,31	4,31	4,33	4,34	4,34
D2	-5,63	4,11	4,15	4,20	4,23	4,24	4,30	4,33	4,34	4,35	4,35	4,38	4,38	4,38
I1	-5,65	4,12	4,16	4,21	4,25	4,25	4,31	4,34	4,36	4,37	4,37	4,39	4,40	4,40
D10	-5,67	4,15	4,19	4,24	4,27	4,28	4,34	4,37	4,38	4,40	4,40	4,42	4,42	4,43
G2	-5,68	4,15	4,19	4,24	4,28	4,28	4,34	4,37	4,39	4,40	4,40	4,42	4,43	4,43
H3	-5,70	4,18	4,22	4,27	4,31	4,31	4,37	4,40	4,42	4,43	4,43	4,45	4,46	4,46
I17	-5,71	4,18	4,22	4,27	4,31	4,31	4,37	4,40	4,42	4,43	4,43	4,45	4,46	4,46
I8	-5,75	4,23	4,27	4,32	4,35	4,36	4,42	4,44	4,46	4,47	4,47	4,50	4,50	4,50
A2	-5,78	4,26	4,30	4,35	4,38	4,39	4,45	4,47	4,49	4,50	4,50	4,53	4,53	4,53
C2	-5,78	4,26	4,30	4,35	4,38	4,39	4,45	4,48	4,49	4,50	4,51	4,53	4,53	4,53
I6	-5,80	4,28	4,32	4,37	4,40	4,41	4,47	4,49	4,51	4,52	4,52	4,55	4,55	4,55
E7	-5,84	4,32	4,36	4,41	4,44	4,45	4,51	4,54	4,55	4,56	4,56	4,59	4,59	4,59
I7	-5,90	4,38	4,42	4,47	4,50	4,51	4,57	4,60	4,61	4,63	4,63	4,65	4,65	4,66
I11	-5,94	4,41	4,45	4,50	4,54	4,54	4,60	4,63	4,65	4,66	4,66	4,68	4,69	4,69
I13	-5,94	4,41	4,45	4,50	4,54	4,54	4,60	4,63	4,65	4,66	4,66	4,68	4,69	4,69
C4	-5,96	4,43	4,47	4,52	4,56	4,56	4,62	4,65	4,67	4,68	4,68	4,70	4,71	4,71
I9	-5,97	4,45	4,49	4,54	4,58	4,58	4,64	4,67	4,69	4,70	4,70	4,72	4,73	4,73
G1	-5,99	4,46	4,50	4,56	4,59	4,59	4,66	4,68	4,70	4,71	4,71	4,73	4,74	4,74
H1	-5,99	4,47	4,51	4,56	4,59	4,60	4,66	4,68	4,70	4,71	4,71	4,73	4,74	4,74
I15	-6,00	4,47	4,51	4,57	4,60	4,60	4,67	4,69	4,71	4,72	4,72	4,74	4,75	4,75
D16	-6,01	4,48	4,52	4,57	4,61	4,61	4,67	4,70	4,72	4,73	4,73	4,75	4,76	4,76
H4	-6,03	4,51	4,55	4,60	4,64	4,64	4,70	4,73	4,75	4,76	4,76	4,78	4,79	4,79
E1	-6,06	4,53	4,57	4,62	4,66	4,66	4,72	4,75	4,77	4,78	4,78	4,80	4,81	4,81
C1	-6,09	4,57	4,60	4,66	4,69	4,69	4,76	4,78	4,80	4,81	4,81	4,83	4,84	4,84
D1	-6,11	4,59	4,63	4,68	4,71	4,72	4,78	4,81	4,82	4,83	4,84	4,86	4,86	4,86
D11	-6,12	4,60	4,64	4,69	4,73	4,73	4,79	4,82	4,84	4,85	4,85	4,87	4,88	4,88
D3	-6,24	4,71	4,75	4,81	4,84	4,84	4,91	4,93	4,95	4,96	4,96	4,98	4,99	4,99
H2	-6,26	4,74	4,78	4,83	4,87	4,87	4,93	4,96	4,98	4,99	4,99	5,01	5,02	5,02
D8	-6,32	4,79	4,83	4,89	4,92	4,92	4,99	5,01	5,03	5,04	5,04	5,06	5,07	5,07
I12	-6,32	4,80	4,83	4,89	4,92	4,93	4,99	5,01	5,03	5,04	5,04	5,06	5,07	5,07
A7	-6,38	4,86	4,90	4,95	4,98	4,99	5,05	5,08	5,09	5,10	5,10	5,13	5,13	5,13
A3	-6,39	4,87	4,90	4,96	4,99	4,99	5,06	5,08	5,10	5,11	5,11	5,13	5,14	5,14
G4	-6,40	4,88	4,92	4,97	5,00	5,01	5,07	5,10	5,11	5,12	5,12	5,15	5,15	5,15
G3	-6,44	4,91	4,95	5,00	5,04	5,04	5,10	5,13	5,15	5,16	5,16	5,18	5,19	5,19
D14	-6,46	4,94	4,97	5,03	5,06	5,06	5,13	5,15	5,17	5,18	5,18	5,20	5,21	5,21
E3	-6,46	4,94	4,98	5,03	5,07	5,07	5,13	5,16	5,17	5,19	5,19	5,21	5,22	5,22
E2	-6,54	5,02	5,06	5,11	5,15	5,15	5,21	5,24	5,26	5,27	5,27	5,29	5,30	5,30
A1	-6,60	5,08	5,12	5,17	5,20	5,21	5,27	5,30	5,31	5,32	5,32	5,35	5,35	5,35
B3	-6,64	5,11	5,15	5,21	5,24	5,24	5,31	5,33	5,35	5,36	5,36	5,38	5,39	5,39
D5	-6,84	5,32	5,36	5,41	5,45	5,45	5,51	5,54	5,56	5,57	5,57	5,59	5,60	5,60
A6	-6,87	5,35	5,39	5,44	5,47	5,48	5,54	5,57	5,58	5,60	5,60	5,62	5,62	5,63
C3	-6,88	5,36	5,40	5,45	5,48	5,49	5,55	5,58	5,59	5,60	5,60	5,63	5,63	5,63
E4	-6,93	5,41	5,45	5,50	5,54	5,54	5,60	5,63	5,65	5,66	5,66	5,68	5,69	5,69
B4	-6,95	5,43	5,47	5,52	5,55	5,56	5,62	5,64	5,66	5,67	5,67	5,70	5,70	5,70
B1	-6,98	5,45	5,49	5,54	5,58	5,58	5,64	5,67	5,69	5,70	5,70	5,72	5,73	5,73
D12	-7,05	5,53	5,57	5,62	5,66	5,66	5,72	5,75	5,76	5,78	5,78	5,80	5,81	5,81
B2	-7,07	5,55	5,58	5,64	5,67	5,67	5,74	5,76	5,78	5,79	5,79	5,81	5,82	5,82
A8	-7,09	5,56	5,60	5,66	5,69	5,69	5,75	5,78	5,80	5,81	5,81	5,83	5,84	5,84
A4	-7,10	5,57	5,61	5,66	5,70	5,70	5,76	5,79	5,81	5,82	5,82	5,84	5,85	5,85
D6	-7,22	5,69	5,73	5,78	5,82	5,82	5,88	5,91	5,93	5,94	5,94	5,96	5,97	5,97
D9	-7,30	5,78	5,81	5,87	5,90	5,91	5,97	5,99	6,01	6,02	6,02	6,04	6,05	6,05
A5	-7,55	6,03	6,06	6,12	6,15	6,15	6,22	6,24	6,26	6,27	6,27	6,29	6,30	6,30
D7	-7,56	6,04	6,08	6,13	6,17	6,17	6,23	6,26	6,27	6,29	6,29	6,31	6,32	6,32

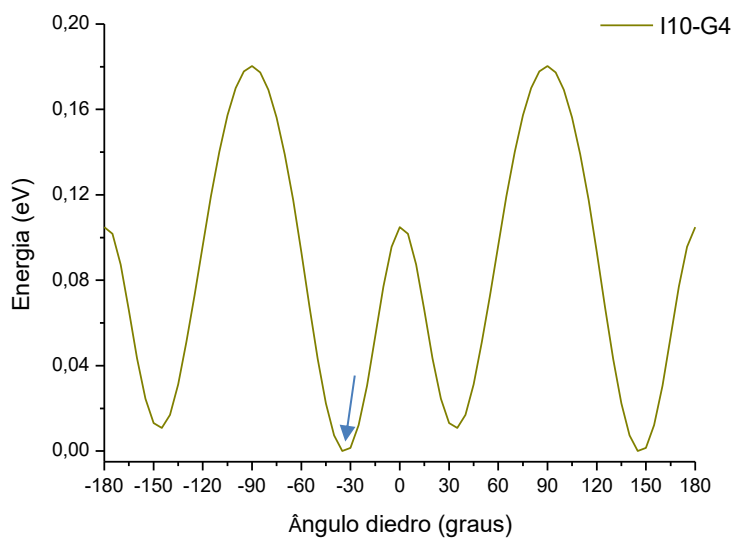
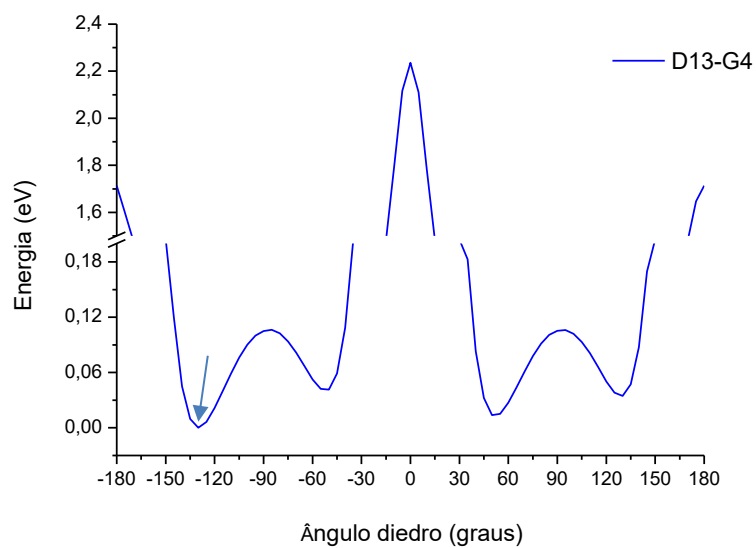
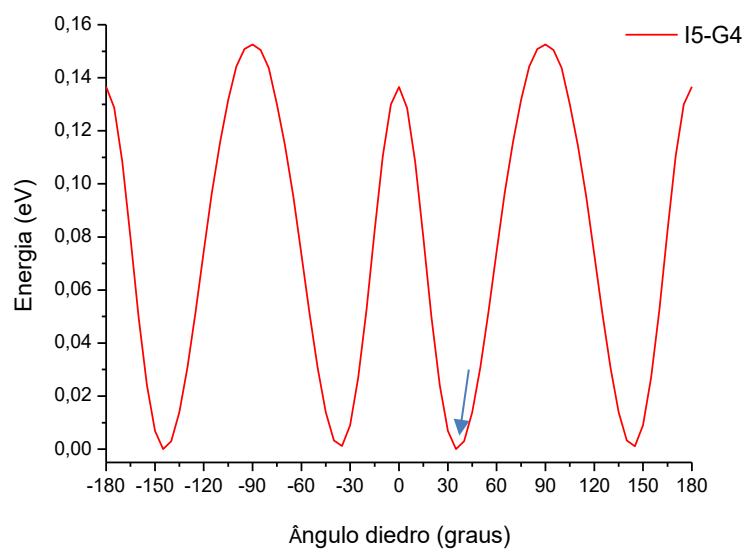
--	--	--	--	--

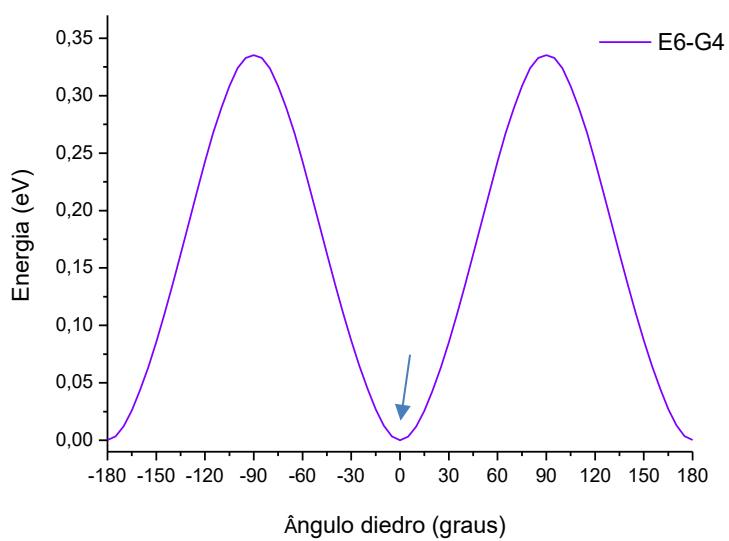
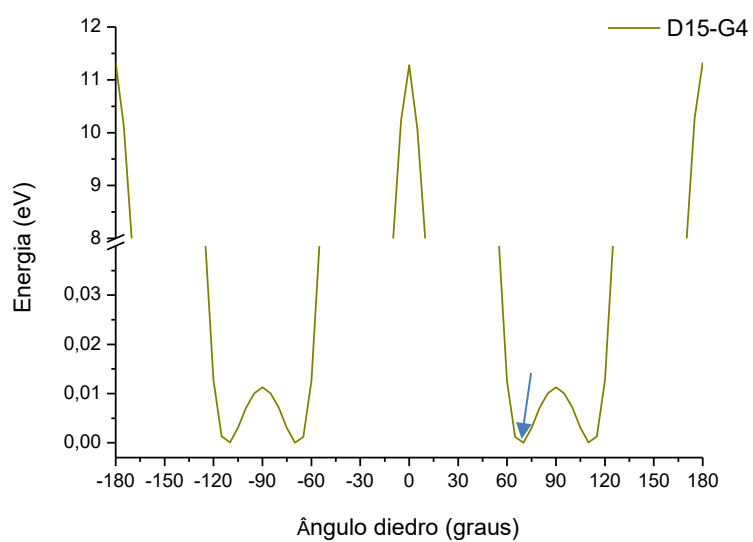
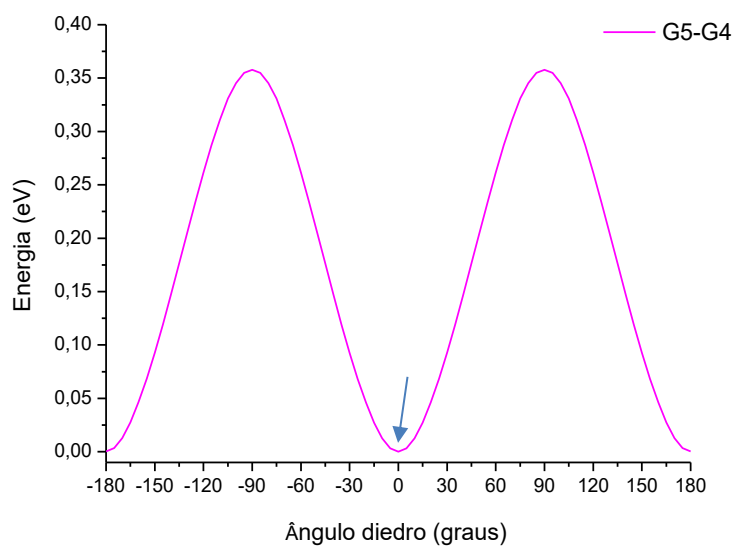
	LUMO←	H2	G1	C2	H1	A8	H3	C1	D1	B2	D15	E6	D3	D13
	HOMO↑	-1,24	-1,21	-1,13	-1,05	-0,97	-0,97	-0,96	-0,92	-0,91	-0,82	-0,82	-0,76	-0,71
I3	-4,99	3,75	3,77	3,86	3,93	4,01	4,02	4,03	4,06	4,08	4,16	4,17	4,22	4,28
I5	-5,03	3,80	3,82	3,91	3,98	4,06	4,06	4,08	4,11	4,13	4,21	4,21	4,27	4,32
D13	-5,07	3,83	3,86	3,95	4,02	4,10	4,10	4,11	4,15	4,16	4,25	4,25	4,31	4,36
I10	-5,21	3,97	3,99	4,08	4,15	4,23	4,24	4,25	4,29	4,30	4,38	4,39	4,45	4,50
G5	-5,21	3,98	4,00	4,09	4,16	4,24	4,25	4,26	4,29	4,31	4,39	4,40	4,45	4,51
D15	-5,22	3,98	4,01	4,10	4,17	4,25	4,25	4,26	4,30	4,31	4,40	4,40	4,46	4,51
E6	-5,33	4,10	4,12	4,21	4,28	4,36	4,36	4,38	4,41	4,43	4,51	4,51	4,57	4,62
E5	-5,43	4,20	4,22	4,31	4,38	4,46	4,46	4,48	4,51	4,52	4,61	4,61	4,67	4,72
I14	-5,49	4,25	4,28	4,36	4,44	4,52	4,52	4,53	4,57	4,58	4,67	4,67	4,73	4,78
I2	-5,52	4,28	4,30	4,39	4,46	4,54	4,55	4,56	4,60	4,61	4,70	4,70	4,76	4,81
D4	-5,52	4,28	4,30	4,39	4,47	4,55	4,55	4,56	4,60	4,61	4,70	4,70	4,76	4,81
I4	-5,57	4,34	4,36	4,45	4,52	4,60	4,60	4,62	4,65	4,67	4,75	4,75	4,81	4,87
I16	-5,59	4,35	4,37	4,46	4,54	4,62	4,62	4,63	4,67	4,68	4,77	4,77	4,83	4,88
D2	-5,63	4,39	4,42	4,50	4,58	4,66	4,66	4,67	4,71	4,72	4,81	4,81	4,87	4,92
I1	-5,65	4,41	4,43	4,52	4,59	4,67	4,68	4,69	4,72	4,74	4,82	4,83	4,88	4,94
D10	-5,67	4,44	4,46	4,55	4,62	4,70	4,70	4,72	4,75	4,76	4,85	4,85	4,91	4,96
G2	-5,68	4,44	4,46	4,55	4,62	4,70	4,71	4,72	4,75	4,77	4,85	4,86	4,91	4,97
H3	-5,70	4,47	4,49	4,58	4,65	4,73	4,73	4,75	4,78	4,80	4,88	4,88	4,94	4,99
I17	-5,71	4,47	4,49	4,58	4,65	4,73	4,74	4,75	4,78	4,80	4,88	4,89	4,94	5,00
I8	-5,75	4,51	4,54	4,62	4,70	4,78	4,78	4,79	4,83	4,84	4,93	4,93	4,99	5,04
A2	-5,78	4,54	4,57	4,65	4,73	4,81	4,81	4,82	4,86	4,87	4,96	4,96	5,02	5,07
C2	-5,78	4,54	4,57	4,66	4,73	4,81	4,81	4,82	4,86	4,87	4,96	4,96	5,02	5,07
I6	-5,80	4,56	4,59	4,67	4,75	4,83	4,83	4,84	4,88	4,89	4,98	4,98	5,04	5,09
E7	-5,84	4,60	4,63	4,71	4,79	4,87	4,87	4,88	4,92	4,93	5,02	5,02	5,08	5,13
I7	-5,90	4,67	4,69	4,78	4,85	4,93	4,93	4,95	4,98	4,99	5,08	5,08	5,14	5,19
I11	-5,94	4,70	4,72	4,81	4,88	4,96	4,97	4,98	5,01	5,03	5,11	5,12	5,17	5,23
I13	-5,94	4,70	4,72	4,81	4,88	4,96	4,97	4,98	5,01	5,03	5,11	5,12	5,17	5,23
C4	-5,96	4,72	4,74	4,83	4,90	4,98	4,99	5,00	5,03	5,05	5,13	5,14	5,19	5,25
I9	-5,97	4,74	4,76	4,85	4,92	5,00	5,00	5,02	5,05	5,07	5,15	5,15	5,21	5,27
G1	-5,99	4,75	4,77	4,86	4,93	5,01	5,02	5,03	5,07	5,08	5,17	5,17	5,23	5,28
H1	-5,99	4,75	4,77	4,86	4,94	5,02	5,02	5,03	5,07	5,08	5,17	5,17	5,23	5,28
I15	-6,00	4,76	4,78	4,87	4,94	5,02	5,03	5,04	5,08	5,09	5,18	5,18	5,24	5,29
D16	-6,01	4,77	4,79	4,88	4,95	5,03	5,04	5,05	5,08	5,10	5,18	5,19	5,24	5,30
H4	-6,03	4,80	4,82	4,91	4,98	5,06	5,06	5,08	5,11	5,13	5,21	5,21	5,27	5,32
E1	-6,06	4,82	4,84	4,93	5,00	5,08	5,09	5,10	5,13	5,15	5,23	5,24	5,29	5,35
C1	-6,09	4,85	4,87	4,96	5,03	5,11	5,12	5,13	5,17	5,18	5,27	5,27	5,33	5,38
D1	-6,11	4,87	4,90	4,99	5,06	5,14	5,14	5,15	5,19	5,20	5,29	5,29	5,35	5,40
D11	-6,12	4,89	4,91	5,00	5,07	5,15	5,16	5,17	5,20	5,22	5,30	5,31	5,36	5,42
D3	-6,24	5,00	5,02	5,11	5,18	5,26	5,27	5,28	5,32	5,33	5,42	5,42	5,48	5,53
H2	-6,26	5,03	5,05	5,14	5,21	5,29	5,30	5,31	5,34	5,36	5,44	5,45	5,50	5,56
D8	-6,32	5,08	5,10	5,19	5,26	5,34	5,35	5,36	5,40	5,41	5,50	5,50	5,56	5,61
I12	-6,32	5,08	5,10	5,19	5,27	5,35	5,35	5,36	5,40	5,41	5,50	5,50	5,56	5,61
A7	-6,38	5,14	5,17	5,25	5,33	5,41	5,41	5,42	5,46	5,47	5,56	5,56	5,62	5,67
A3	-6,39	5,15	5,17	5,26	5,33	5,41	5,42	5,43	5,47	5,48	5,57	5,57	5,63	5,68
G4	-6,40	5,16	5,19	5,27	5,35	5,43	5,43	5,44	5,48	5,49	5,58	5,58	5,64	5,69
G3	-6,44	5,20	5,22	5,31	5,38	5,46	5,47	5,48	5,52	5,53	5,61	5,62	5,67	5,73
D14	-6,46	5,22	5,24	5,33	5,40	5,48	5,49	5,50	5,54	5,55	5,64	5,64	5,70	5,75
E3	-6,46	5,23	5,25	5,34	5,41	5,49	5,49	5,51	5,54	5,56	5,64	5,64	5,70	5,75
E2	-6,54	5,31	5,33	5,42	5,49	5,57	5,58	5,59	5,62	5,64	5,72	5,73	5,78	5,84
A1	-6,60	5,36	5,39	5,47	5,55	5,63	5,63	5,64	5,68	5,69	5,78	5,78	5,84	5,89
B3	-6,64	5,40	5,42	5,51	5,58	5,66	5,67	5,68	5,72	5,73	5,82	5,82	5,88	5,93
D5	-6,84	5,61	5,63	5,72	5,79	5,87	5,88	5,89	5,92	5,94	6,02	6,03	6,08	6,14
A6	-6,87	5,64	5,66	5,75	5,82	5,90	5,90	5,92	5,95	5,97	6,05	6,05	6,11	6,16
C3	-6,88	5,64	5,67	5,75	5,83	5,91	5,91	5,92	5,96	5,97	6,06	6,06	6,12	6,17
E4	-6,93	5,70	5,72	5,81	5,88	5,96	5,97	5,98	6,01	6,03	6,11	6,12	6,17	6,23
B4	-6,95	5,71	5,74	5,82	5,90	5,98	5,98	5,99	6,03	6,04	6,13	6,13	6,19	6,24
B1	-6,98	5,74	5,76	5,85	5,92	6,00	6,01	6,02	6,05	6,07	6,15	6,16	6,21	6,27
D12	-7,05	5,82	5,84	5,93	6,00	6,08	6,08	6,10	6,13	6,15	6,23	6,23	6,29	6,34
B2	-7,07	5,83	5,85	5,94	6,01	6,09	6,10	6,11	6,15	6,16	6,25	6,25	6,31	6,36
A8	-7,09	5,85	5,87	5,96	6,03	6,11	6,12	6,13	6,17	6,18	6,26	6,27	6,33	6,38
A4	-7,10	5,86	5,88	5,97	6,04	6,12	6,13	6,14	6,17	6,19	6,27	6,28	6,33	6,39
D6	-7,22	5,98	6,00	6,09	6,16	6,24	6,25	6,26	6,29	6,31	6,39	6,40	6,45	6,51
D9	-7,30	6,06	6,08	6,17	6,25	6,33	6,33	6,34	6,38	6,39	6,48	6,48	6,54	6,59
A5	-7,55	6,31	6,33	6,42	6,49	6,57	6,58	6,59	6,63	6,64	6,73	6,73	6,79	6,84
D7	-7,56	6,33	6,35	6,44	6,51	6,59	6,59	6,61	6,64	6,66	6,74	6,74	6,80	6,85

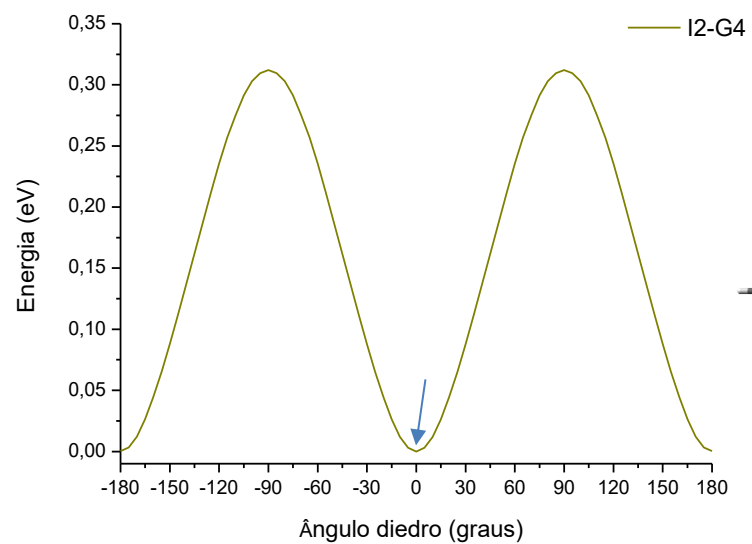
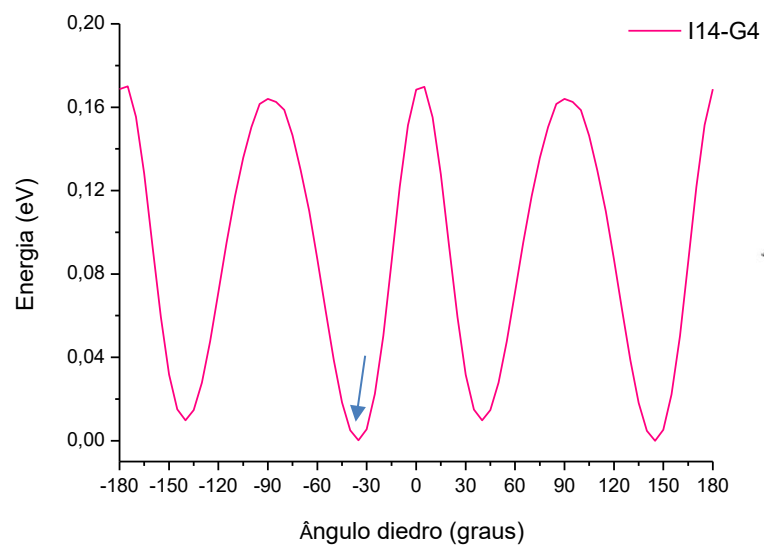
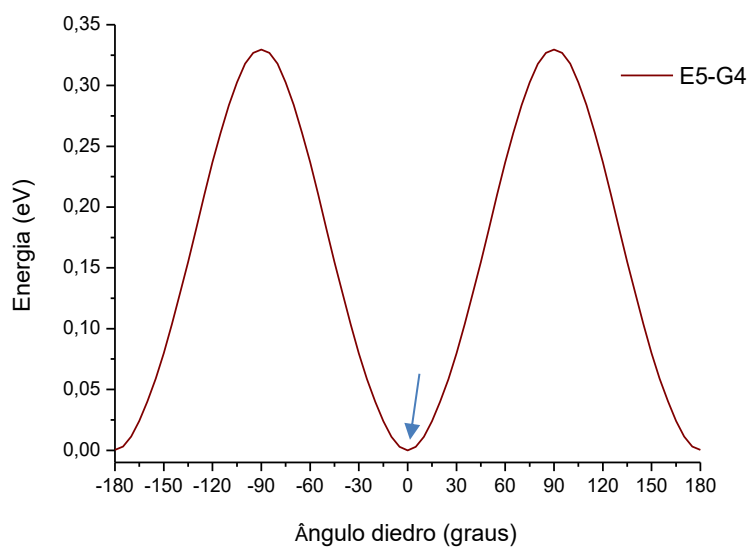


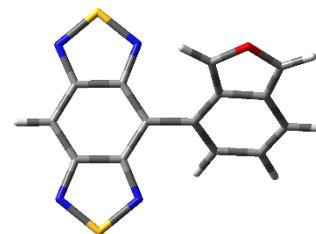
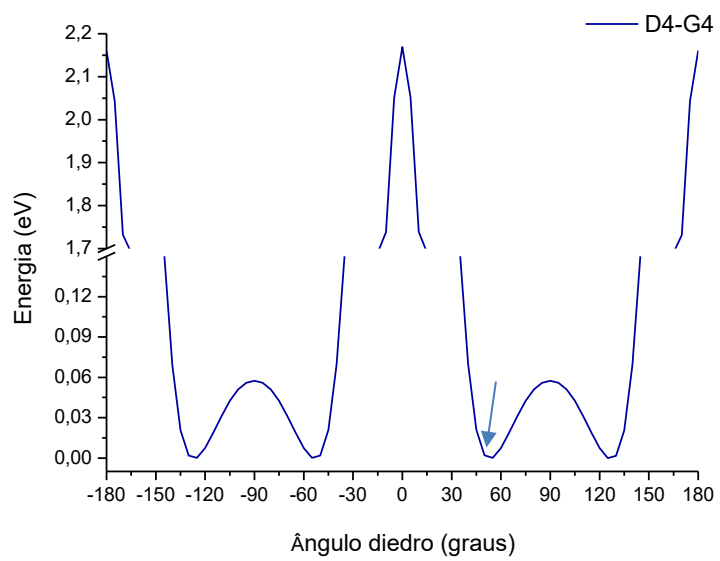
LUMO←	A5	D11	I10	D8	A1	D10	A6	A4	D16	B1	A3	A7	A2	
HOMO↑	-0,70	-0,69	-0,68	-0,65	-0,49	-0,40	-0,35	-0,29	-0,29	-0,26	0,18	0,58	0,99	
I3	-4,99	4,29	4,30	4,30	4,33	4,49	4,59	4,64	4,69	4,69	4,73	5,17	5,57	5,98
I5	-5,03	4,34	4,34	4,35	4,38	4,54	4,64	4,69	4,74	4,74	4,78	5,22	5,62	6,03
D13	-5,07	4,38	4,38	4,39	4,42	4,58	4,67	4,73	4,78	4,78	4,81	5,26	5,65	6,07
I10	-5,21	4,51	4,52	4,53	4,55	4,71	4,81	4,86	4,92	4,92	4,95	5,39	5,79	6,20
G5	-5,21	4,52	4,53	4,53	4,56	4,72	4,82	4,87	4,92	4,92	4,96	5,40	5,80	6,21
D15	-5,22	4,53	4,53	4,54	4,57	4,73	4,82	4,88	4,93	4,93	4,96	5,41	5,80	6,22
E6	-5,33	4,64	4,64	4,65	4,68	4,84	4,94	4,99	5,04	5,04	5,08	5,52	5,92	6,33
E5	-5,43	4,74	4,74	4,75	4,78	4,94	5,04	5,09	5,14	5,14	5,18	5,62	6,01	6,43
I14	-5,49	4,79	4,80	4,81	4,84	5,00	5,09	5,15	5,20	5,20	5,23	5,67	6,07	6,49
I2	-5,52	4,82	4,83	4,84	4,87	5,02	5,12	5,17	5,23	5,23	5,26	5,70	6,10	6,51
D4	-5,52	4,82	4,83	4,84	4,87	5,03	5,12	5,17	5,23	5,23	5,26	5,70	6,10	6,51
I4	-5,57	4,88	4,89	4,89	4,92	5,08	5,18	5,23	5,28	5,28	5,32	5,76	6,16	6,57
I16	-5,59	4,89	4,90	4,91	4,94	5,10	5,19	5,24	5,30	5,30	5,33	5,77	6,17	6,58
D2	-5,63	4,93	4,94	4,95	4,98	5,14	5,23	5,29	5,34	5,34	5,37	5,81	6,21	6,62
I1	-5,65	4,95	4,96	4,97	4,99	5,15	5,25	5,30	5,35	5,36	5,39	5,83	6,23	6,64
D10	-5,67	4,98	4,98	4,99	5,02	5,18	5,28	5,33	5,38	5,38	5,42	5,86	6,25	6,67
G2	-5,68	4,98	4,99	4,99	5,02	5,18	5,28	5,33	5,38	5,39	5,42	5,86	6,26	6,67
H3	-5,70	5,01	5,01	5,02	5,05	5,21	5,31	5,36	5,41	5,41	5,45	5,89	6,29	6,70
I17	-5,71	5,01	5,02	5,02	5,05	5,21	5,31	5,36	5,41	5,41	5,45	5,89	6,29	6,70
I8	-5,75	5,05	5,06	5,07	5,10	5,26	5,35	5,41	5,46	5,46	5,49	5,93	6,33	6,74
A2	-5,78	5,08	5,09	5,10	5,13	5,29	5,38	5,43	5,49	5,49	5,52	5,96	6,36	6,77
C2	-5,78	5,08	5,09	5,10	5,13	5,29	5,38	5,44	5,49	5,49	5,52	5,97	6,36	6,78
I6	-5,80	5,10	5,11	5,12	5,15	5,31	5,40	5,45	5,51	5,51	5,54	5,98	6,38	6,79
E7	-5,84	5,14	5,15	5,16	5,19	5,35	5,44	5,50	5,55	5,55	5,58	6,02	6,42	6,83
I7	-5,90	5,21	5,21	5,22	5,25	5,41	5,51	5,56	5,61	5,61	5,65	6,09	6,48	6,90
I11	-5,94	5,24	5,25	5,25	5,28	5,44	5,54	5,59	5,64	5,64	5,68	6,12	6,52	6,93
I13	-5,94	5,24	5,25	5,25	5,28	5,44	5,54	5,59	5,64	5,64	5,68	6,12	6,52	6,93
C4	-5,96	5,26	5,27	5,27	5,30	5,46	5,56	5,61	5,66	5,66	5,70	6,14	6,54	6,95
I9	-5,97	5,28	5,29	5,29	5,32	5,48	5,58	5,63	5,68	5,68	5,72	6,16	6,56	6,97
G1	-5,99	5,29	5,30	5,31	5,33	5,49	5,59	5,64	5,70	5,70	5,73	6,17	6,57	6,98
H1	-5,99	5,29	5,30	5,31	5,34	5,50	5,59	5,64	5,70	5,70	5,73	6,17	6,57	6,98
I15	-6,00	5,30	5,31	5,32	5,34	5,50	5,60	5,65	5,71	5,71	5,74	6,18	6,58	6,99
D16	-6,01	5,31	5,32	5,32	5,35	5,51	5,61	5,66	5,71	5,71	5,75	6,19	6,59	7,00
H4	-6,03	5,34	5,34	5,35	5,38	5,54	5,64	5,69	5,74	5,74	5,78	6,22	6,62	7,03
E1	-6,06	5,36	5,37	5,37	5,40	5,56	5,66	5,71	5,76	5,76	5,80	6,24	6,64	7,05
C1	-6,09	5,39	5,40	5,41	5,44	5,59	5,69	5,74	5,80	5,80	5,83	6,27	6,67	7,08
D1	-6,11	5,42	5,42	5,43	5,46	5,62	5,71	5,77	5,82	5,82	5,85	6,30	6,69	7,11
D11	-6,12	5,43	5,44	5,44	5,47	5,63	5,73	5,78	5,83	5,83	5,87	6,31	6,71	7,12
D3	-6,24	5,54	5,55	5,56	5,58	5,74	5,84	5,89	5,95	5,95	5,98	6,42	6,82	7,23
H2	-6,26	5,57	5,58	5,58	5,61	5,77	5,87	5,92	5,97	5,97	6,01	6,45	6,85	7,26
D8	-6,32	5,62	5,63	5,64	5,66	5,82	5,92	5,97	6,03	6,03	6,06	6,50	6,90	7,31
I12	-6,32	5,62	5,63	5,64	5,67	5,83	5,92	5,97	6,03	6,03	6,06	6,50	6,90	7,31
A7	-6,38	5,68	5,69	5,70	5,73	5,89	5,98	6,04	6,09	6,09	6,12	6,56	6,96	7,38
A3	-6,39	5,69	5,70	5,71	5,74	5,89	5,99	6,04	6,10	6,10	6,13	6,57	6,97	7,38
G4	-6,40	5,70	5,71	5,72	5,75	5,91	6,00	6,06	6,11	6,11	6,14	6,58	6,98	7,39
G3	-6,44	5,74	5,75	5,76	5,78	5,94	6,04	6,09	6,15	6,15	6,18	6,62	7,02	7,43
D14	-6,46	5,76	5,77	5,78	5,81	5,96	6,06	6,11	6,17	6,17	6,20	6,64	7,04	7,45
E3	-6,46	5,77	5,77	5,78	5,81	5,97	6,07	6,12	6,17	6,17	6,21	6,65	7,05	7,46
E2	-6,54	5,85	5,86	5,86	5,89	6,05	6,15	6,20	6,25	6,25	6,29	6,73	7,13	7,54
A1	-6,60	5,90	5,91	5,92	5,95	6,11	6,20	6,26	6,31	6,31	6,34	6,78	7,18	7,60
B3	-6,64	5,94	5,95	5,96	5,98	6,14	6,24	6,29	6,35	6,35	6,38	6,82	7,22	7,63
D5	-6,84	6,15	6,16	6,16	6,19	6,35	6,45	6,50	6,55	6,55	6,59	7,03	7,43	7,84
A6	-6,87	6,18	6,18	6,19	6,22	6,38	6,48	6,53	6,58	6,58	6,62	7,06	7,45	7,87
C3	-6,88	6,18	6,19	6,20	6,23	6,39	6,48	6,54	6,59	6,59	6,62	7,06	7,46	7,87
E4	-6,93	6,24	6,25	6,25	6,28	6,44	6,54	6,59	6,64	6,64	6,68	7,12	7,52	7,93
B4	-6,95	6,25	6,26	6,27	6,30	6,46	6,55	6,60	6,66	6,66	6,69	7,13	7,53	7,94
B1	-6,98	6,28	6,29	6,29	6,32	6,48	6,58	6,63	6,68	6,69	6,72	7,16	7,56	7,97
D12	-7,05	6,36	6,36	6,37	6,40	6,56	6,66	6,71	6,76	6,76	6,80	7,24	7,63	8,05
B2	-7,07	6,37	6,38	6,39	6,42	6,57	6,67	6,72	6,78	6,78	6,81	7,25	7,65	8,06
A8	-7,09	6,39	6,40	6,41	6,43	6,59	6,69	6,74	6,80	6,80	6,83	7,27	7,67	8,08
A4	-7,10	6,40	6,41	6,41	6,44	6,60	6,70	6,75	6,80	6,81	6,84	7,28	7,68	8,09
D6	-7,22	6,52	6,53	6,54	6,56	6,72	6,82	6,87	6,92	6,93	6,96	7,40	7,80	8,21
D9	-7,30	6,60	6,61	6,62	6,65	6,81	6,90	6,95	7,01	7,01	7,04	7,48	7,88	8,29
A5	-7,55	6,85	6,86	6,87	6,90	7,05	7,15	7,20	7,26	7,26	7,29	7,73	8,13	8,54
D7	-7,56	6,87	6,87	6,88	6,91	7,07	7,17	7,22	7,27	7,27	7,31	7,75	8,15	8,56

ANEXO 2 – Curvas de energia potencial relacionadas a $(D-B4)_1$ e $(D-G4)_1$ 



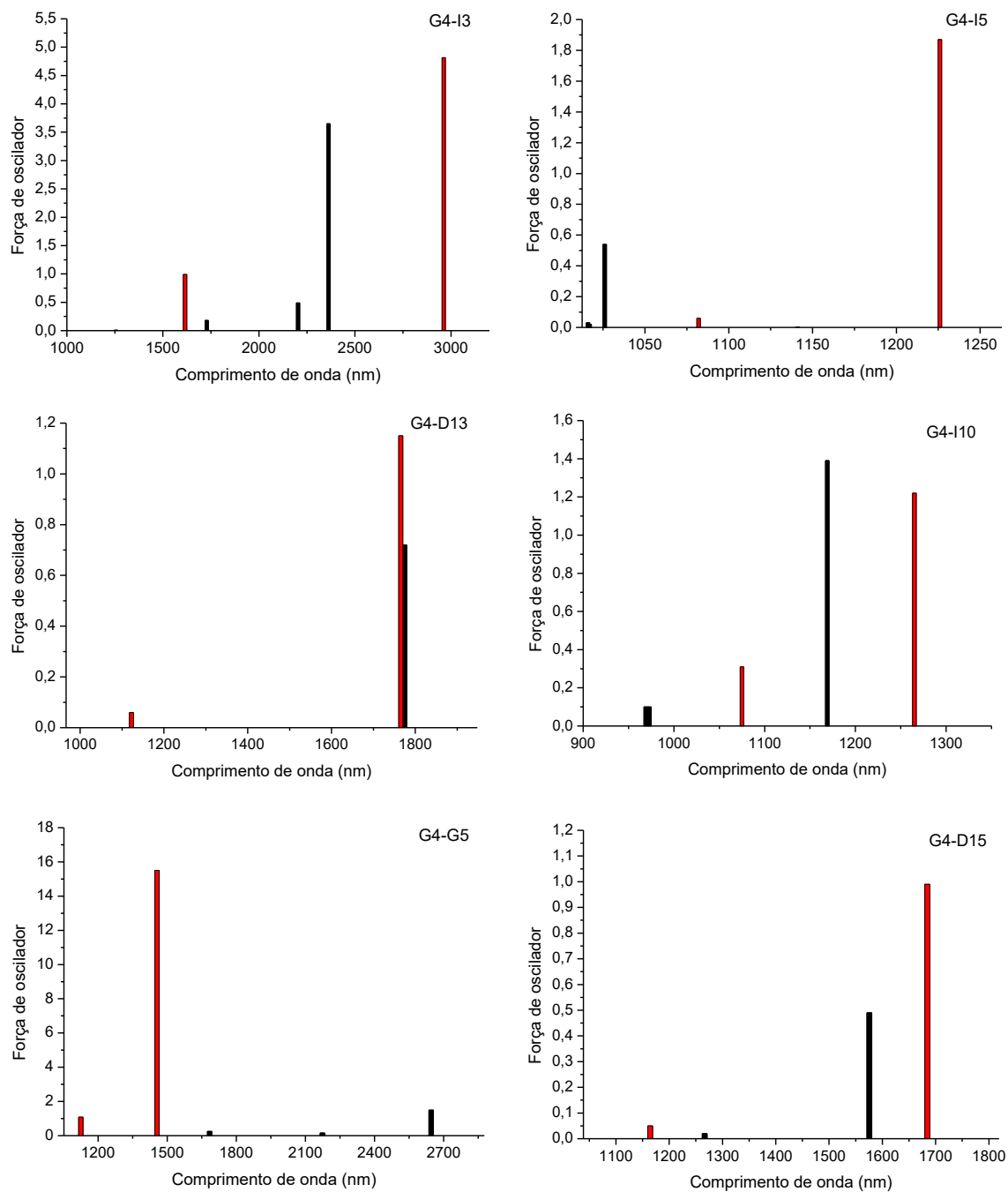




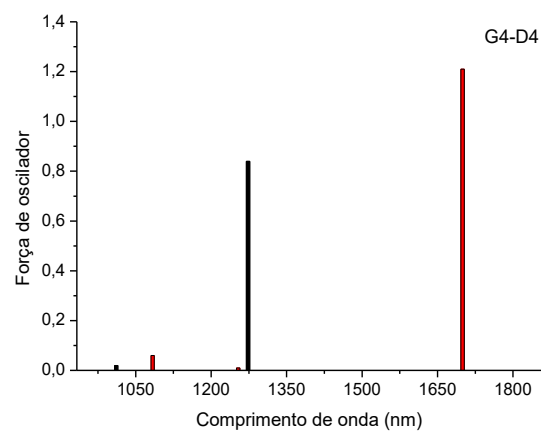
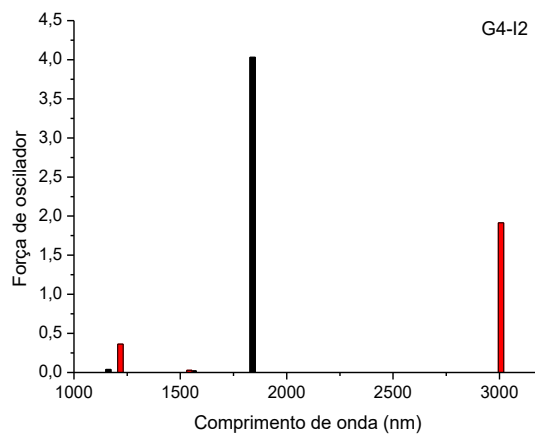
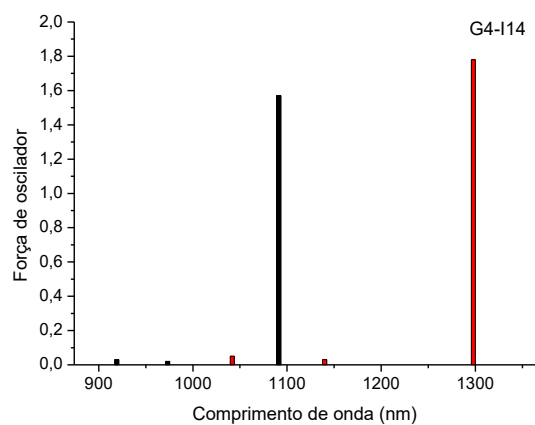
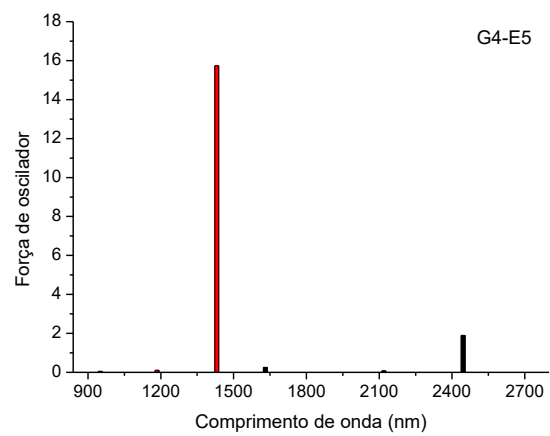
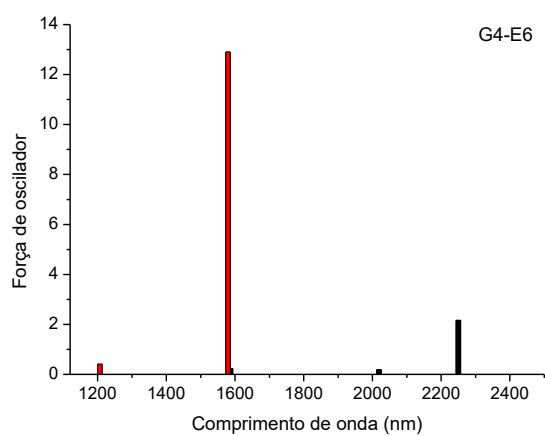


ANEXO 3 – Espectros eletrônicos calculados dos tetrâmeros (D-G4)₄ e (D-B4)₄

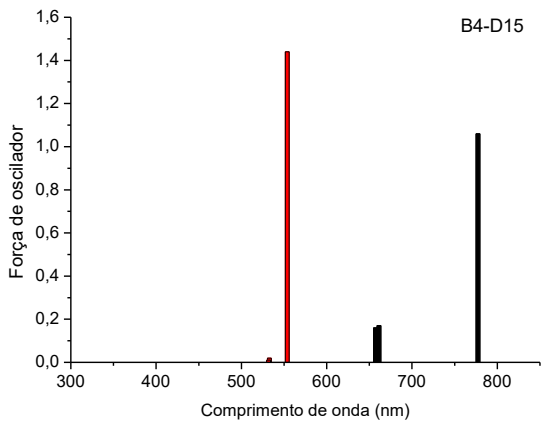
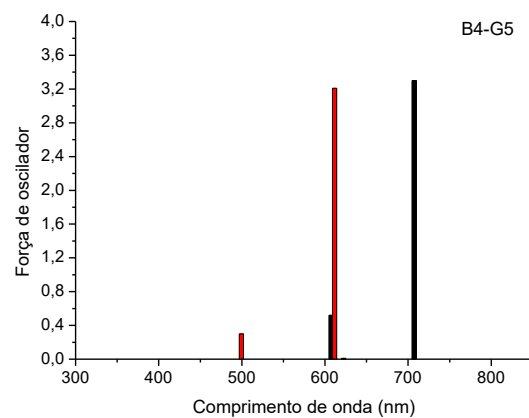
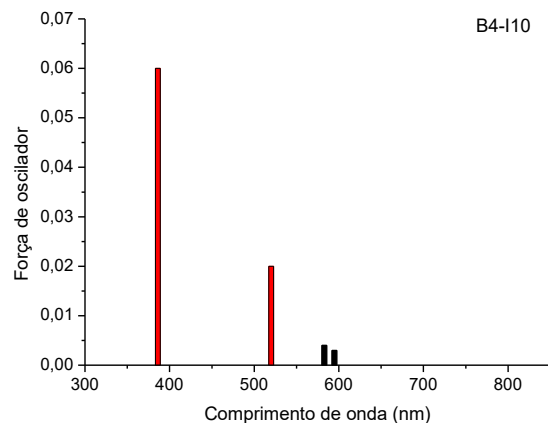
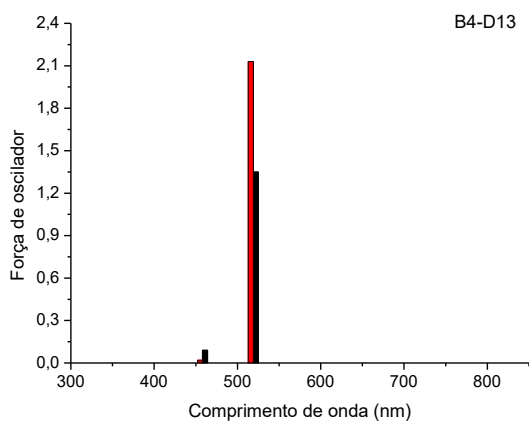
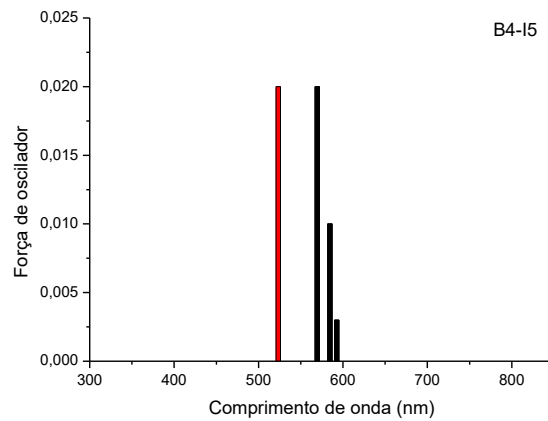
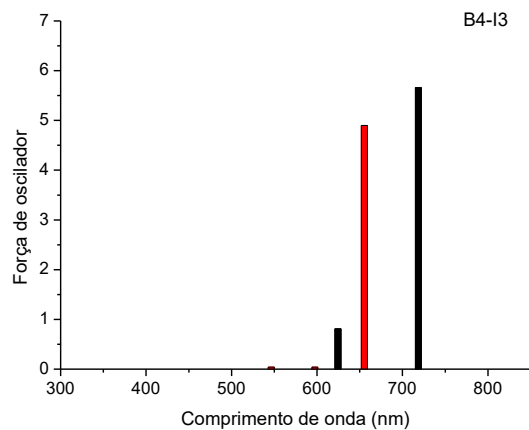
TDDFT
 INDO/S

(D-G4)₄

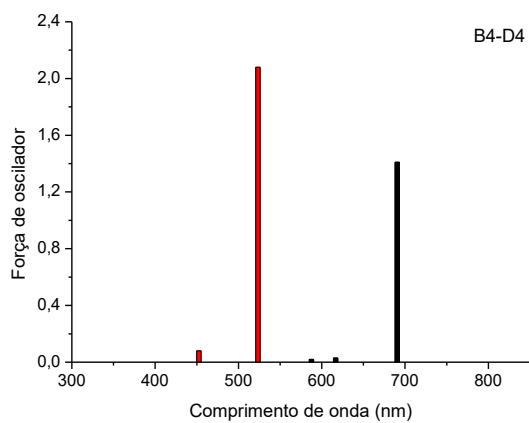
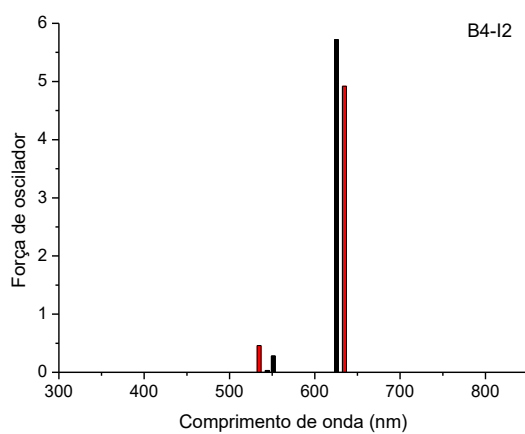
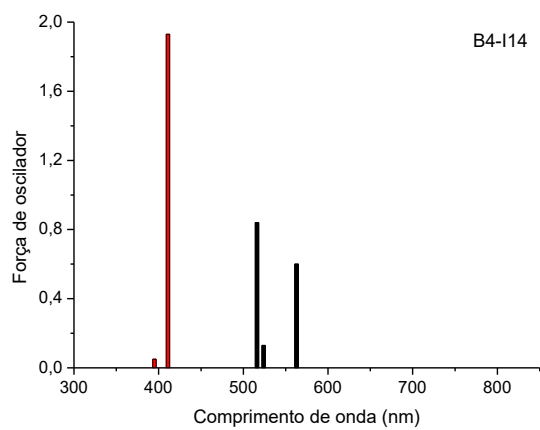
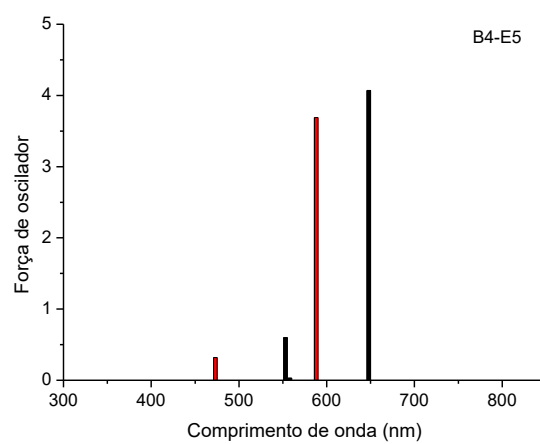
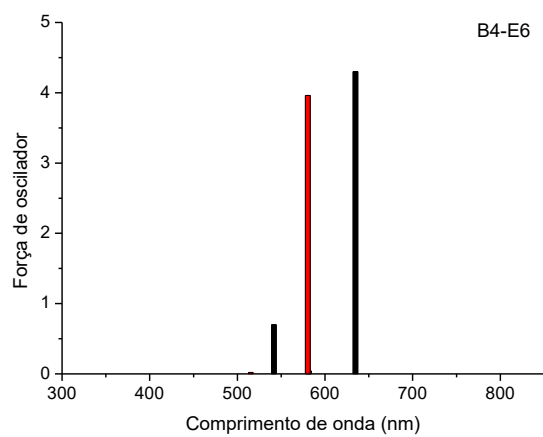
■ TDDFT
■ INDO/S



TDDFT
 INDO/S

(D-B4)₄

■ TDDFT
■ INDO/S



ANEXO 4 – Participação em Congressos e Workshops

Turchetti, D.A., Rodrigues P.C., Zanlorenzi C., Berlim L., Domingues R.A., Faria G., Atvars T.D.Z., Schreiner W.H., Akcelrud L.C. "Synthesis, Characterization and Electro-optical Properties of a Conjugated Fluorene and Pyridine Containing Copolymer and its Europium Complex". II Encontro do INEO - Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica. 2011.

Machado, P.C.S., Zanlorenzi, C., Sá, E.L., "Estudo da estabilidade dos complexos formados entre carboximetilcelulose níquel (II)". XVI Encontro da Sociedade Brasileira de Química (SBQT), 2011.

Zanlorenzi, C., Akcelrud, L. C. "Influence of the Vinylene Group in Six Chain Polymers Based on Fluorene and Thiophene: A Theoretical Study". III Encontro do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO). 2012. Apresentação oral.

Zanlorenzi C., Akcelrud, L. C. "Influence of Vinylene Group in Eight Chain Polymers Based on Fluorene and Thiophene: A Theoretical Study". XI Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) 2012.

Zanlorenzi C., Nowacki, B. F. Akcelrud, L. C. "Theoretical studies of conformations and electronic states of chiroptical copolymers based on fluorene and quinoxaline". IV Encontro do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2013.

Zanlorenzi C., Akcelrud, L. C. " Theoretical power conversion efficiencies (PCE) of conjugated structures for improvement of Organic Photovoltaic Cells." V Encontro do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) 2014.

Nowacki, B., Oh, H., Zanlorenzi, C. Jee, H., Baev, A. Prasad, P. N., Akcelrud. L., " Fluorene Copolymers For Chiral Photonics " XIII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) 2014.

Zanlorenzi, C., Akcelrud. L., "Theoretical Power Conversion Efficiencies Of Benzobisthiadiazole-Based Systems For Improvement Of Organic Photovoltaic Cells." XIII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) 2014.

ANEXO 5 – Publicações no período

Turchetti D.A, Rodrigues P.C, Berlim L.S., Zanlorenzi C., Faria G.C., Atvars T.D.Z., Schreiner W.H, Akcelrud L.C, *Photophysical properties of a fluorene–bipyridine copolymer and its complexes with europium*. **Synthetic Metals**, 35 (2012).

Cassemiro, S. M., Zanlorenzi, C., Atvars, T.D.Z., Santos G., Fonseca, F. J., Akcelrud L., *Light emitting mechanisms in an alternated fluorene EDOT copolymer—A theoretical and photophysical study*, **Journal of Luminescence**, 134, 670 (2013).

Nowacki, B., Oh, H., Zanlorenzi, C. Jee, H., Baev, A. Prasad, P. N., Akcelrud. L., *Design and Synthesis of Polymers for Chiral Photonics*, **Macromolecules**, 46 (18) 7158 (2013).

Turchetti, D, Domingues, R., Zanlorenzi, C., Nowacki, B., Atvars, T., Akcelrud, L., *A Photophysical Interpretation of the Thermochromism of a Polyfluorene Derivative-Europium Complex*, **The Journal of Physical Chemistry C**, 118 30079 (2014).