



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO PAULO ARAÚJO SOUZA

ESTUDO TEÓRICO SOBRE ESTADOS TRIPLETOS EM  
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS E SISTEMAS  
BIOLÓGICOS SENSORIAIS

CURITIBA  
2023

JOÃO PAULO ARAÚJO SOUZA

ESTUDO TEÓRICO SOBRE ESTADOS TRIPLETOS EM  
CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS E SISTEMAS  
BIOLÓGICOS SENSORIAIS

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

Orientador: Prof. Dr. Marlus Koehler

CURITIBA  
2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Souza, João Paulo Araújo

Estudo teórico sobre estados tripletos em células solares orgânicas e sistemas biológicos sensoriais / João Paulo Araújo Souza. – Curitiba, 2023.  
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Marlus Koehler

1. Semicondutores orgânicos. 2. Células solares. 3. Fullerenos. 4. Sistemas biológicos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Koehler, Marlus. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JOÃO PAULO ARAÚJO SOUZA** intitulada: **"Estudo Teórico Sobre Estados Tripletos em Células Solares Orgânicas e Sistemas Biológicos Sensoriais"**, sob orientação do Prof. Dr. MARLUS KOEHLER, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 20 de Outubro de 2023.

Assinatura Eletrônica  
25/10/2023 09:14:08.0  
MARLUS KOEHLER  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
23/10/2023 15:40:16.0  
LUANA CRISTINA WOUK DE MENEZES  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA)

Assinatura Eletrônica  
20/10/2023 20:18:00.0  
LUCIMARA STOLZ ROMAN  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
20/10/2023 17:05:29.0  
CLAUDIONOR GOMES BEZERRA  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE)

Algum de vocês já estudou física quântica? (Homem-Formiga)

Só para puxar assunto. (Viúva Negra)

Vingadores: Ultimato

## AGRADECIMENTO

Quero começar os agradecimentos com a frase, **sou o que sou por que somos todos nós**. A Deus, por todo cuidado além do imaginável, sou grato.

Ao Prof. Dr. Marlus Koehler, expresso minha profunda gratidão pela orientação prestada. Suas reflexões sobre física e filosofia, bem como sua perspectiva sobre a pesquisa e o ensino, servem-me como exemplos de trilhas a seguir em minha jornada acadêmica e profissional. Além disso, sou grato pelas conversas sobre corrida, futebol e os variados desafios que a vida nos apresenta. Esses diálogos, sem dúvida, expandiram minha visão, não apenas como pesquisador, mas como um indivíduo em constante evolução.

Aos amigos de pesquisa Dr. Leandro Benatto e Dr. Graziâni Candiotto, obrigado por todas as discussões sobre física e pela ajuda nos meus passos iniciais em simulação quântica.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucimara Stolz Roman, sou grato por ter me permitido integrar o Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (DiNE). Mais do que isso, seu exemplo e determinação inspiram-me a ser um pesquisador e um ser humano melhor.

Aos meus pais, Milton da Silva Souza e Maria Terezinha Lima de Araújo, minha fonte constante de amor, apoio e inspiração, sou eternamente grato. Vocês são a fundação sobre a qual construí minha jornada acadêmica e profissional. Obrigado por tanto.

À minha noiva, Bárbara, minha companheira, amiga e maior incentivadora: seu amor e apoio têm sido a força propulsora por trás de cada página escrita e cada meta alcançada.

Aos meus inestimáveis amigos, Romilson e Rodrigo, cujo apoio, amizade e risadas tornaram a árdua jornada da academia muito mais suportável. Nossa amizade é uma das maiores recompensas desta jornada. Obrigado por serem mais do que amigos, uma família.

A minha família, de modo geral, que sempre esteve ao meu lado, oferecendo amor, encorajamento e compreensão inabaláveis, minha eterna gratidão.

Aos meus amigos de pós-graduação em física, obrigado pelas conversas em sala e pelas pausas para o café, mesmo eu não tomando café, prefiro chá. Em especial os amigos Aluizio, Kayke, Morgana, Mylena e Talitha, que caminharam lado a lado comigo durante cada dia desta pós-graduação. Vocês foram mais que companheiros de jornada, foram meus alicerces, meus momentos de riso em meio aos desafios, e a família que escolhi. Obrigado por tornarem os dias de estudo longos em dias de aprendizado compartilhado e alegria. Vocês são inestimáveis e nossa amizade é o tesouro que levo dessa jornada.

Aos meus companheiros de república John, Wesley, Renato, Cris e Rubens que tornaram essa experiência mais do que apenas um teto compartilhado, mas um lar cheio de amizade, aprendizado e incontáveis memórias inesquecíveis. Obrigado por todos os momentos vividos juntos, as risadas compartilhadas. Vocês são a família que a vida me deu e sou eternamente grato por isso.

Ao programa de pós-Graduação em física, em nome do Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner e Prof. Dr. Renato Moreira Angelo, pelo suporte, mas principalmente pelo comprometimento em proporcionar um espaço de excelência na minha formação enquanto pesquisador e pessoa. Ao professor Dr. Carlos pelo suporte técnico.

A CAPES, cujo suporte financeiro através da bolsa de estudos, foi fundamental para a realização deste projeto.

De modo geral, aos diversos lugares que andei sou um pouco de cada um de vocês, aos meus amigos: amigo é feito casa, aos amigos que fiz em Almenara (MG), CSI VCA e complô.

## RESUMO

Uma estratégia para aprimorar a eficiência das células solares orgânicas é a fluorização ou cloração racional das moléculas de aceitadores não fulerenos. Embora essa modificação na estrutura química melhore propriedades importantes dos aceitadores, ainda há poucas informações sobre os efeitos nos estados tripletos. Nossas descobertas revelaram que a fluorização e cloração das moléculas aceitadoras não fulerenos reduzem a sobreposição entre o orbital molecular mais altos ocupado e o orbital molecular mais baixo desocupado. Como resultado, a diferença de energia entre o primeiro estado excitado singlete ( $S_1$ ) e o primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ), conhecida como  $\Delta E_{ST} = E_{S_1} - E_{T_1}$ , também é reduzida. Esse efeito diminui a energia de ligação dos excítons tripletos, favorecendo sua dissociação em cargas livres. Além disso, a redução de  $\Delta E_{ST}$  contribui para reduzir as perdas causadas pela desativação não radiativa dos excítons  $T_1$ . Nossos estudos também abordaram as geometrias dos estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$  e o segundo estado excitado tripleto ( $T_2$ ), visando compreender o processo de conversão entre os estados singletos e tripletos. Observamos que os efeitos da fluorização e cloração persistem, porém, ao promover uma rotação no ângulo diedro entre as partes doadora de elétrons (D) e aceitadora de elétrons (A) das moléculas, foi possível separar de maneira efetiva o orbital molecular mais alto ocupado do orbital molecular mais baixo desocupado. Essa rotação resultou em uma transição mais eficiente entre os estados singletos e tripletos, levando em consideração parâmetros como acoplamento spin-órbita e energia de reorganização, além de reduzir a desativação não radiativa. Por meio dessa rotação, os estados intermediários de energia tripletos desaparecem, permitindo a transição efetiva  $S_1 \rightarrow T_1$ . A partir da compreensão dos estados tripletos em células solares orgânicas, passamos a investigar o mecanismo de magnetorrecepção aviária. Quando a luz atinge o olho da ave, as moléculas flavinas (FAD) e triptofano (Trp) são ativadas, desencadeando seu processo de migração. Descobrimos que esse processo é altamente sensível a regiões de estados tripletos, sugerindo que a alternância entre estados singletos e tripletos desempenha um papel crucial na orientação das aves. Nossas investigações foram realizadas por meio de uma combinação de métodos de química teórica e o modelo de continuação polarizável com uma função de troca híbrida separada por faixa otimamente ajustada.

**Palavras-chave:** Células Solares Orgânicas, Estados tripletos, Não fulerenos, Cruzamento intersistema, Magnetorrecepção aviária.

## ABSTRACT

A strategy to enhance the efficiency of organic solar cells is the rational fluorination or chlorination of non-fullerene acceptor molecules. Although this modification in the chemical structure improves important properties of the acceptors, there is still limited information about the effects on triplet states. Our findings have revealed that fluorination and chlorination of non-fullerene acceptor molecules reduce the overlap between the highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital. As a result, the energy difference between the first excited singlet state ( $S_1$ ) and the first excited triplet state ( $T_1$ ), known as  $\Delta E_{ST} = E_{S_1} - E_{T_1}$ , is also reduced. This effect lowers the binding energy of triplet excitons, favoring their dissociation into free charges. Additionally, the reduction of  $\Delta E_{ST}$  contributes to mitigating the losses caused by non-radiative deactivation of the  $T_1$  excitons. Our studies have also addressed the geometries of the excited states  $S_1$ ,  $T_1$ , and the second excited triplet state ( $T_2$ ), aiming to understand the conversion process between singlet and triplet states. We observed that the effects of fluorination and chlorination persist, but by promoting a rotation in the dihedral angle between the electron donor and electron acceptor parts of the molecules, it was possible to effectively separate the highest occupied molecular orbital from the lowest unoccupied molecular orbital. This rotation resulted in a more efficient transition between singlet and triplet states, considering parameters such as spin-orbit coupling and reorganization energy, while reducing non-radiative deactivation. Through this rotation, the intermediate energy triplet states disappear, allowing for an effective  $S_1 \rightarrow T_1$  transition. Building upon the understanding of triplet states in organic solar cells, we proceeded to investigate the mechanism of avian magnetoreception. When light reaches the bird's eye, flavins and tryptophan molecules are activated, triggering their migration process. We discovered that this process is highly sensitive to regions of triplet states, suggesting that the alternation between singlet and triplet states plays a crucial role in bird orientation. Our investigations were conducted using a combination of theoretical chemistry methods and the polarizable continuum model with an optimally tuned range-separated hybrid exchange functional.

**keyword:** Organic solar cell, Triplet states, Non-fullerene, Intersystem crossing, Avian magnetoreception.

## ABREVIATURAS

ONU	Organização das Nações Unidas
ODS	Objetivos de Desenvolvimento sustentável
PCE	Power Cell Efficiency
S-OPVs	Singlet Organic Photovoltaics
T-OPVs	Triplet Organic Photovoltaics
RV	Relaxamento Vibracional
ISC	Intersystem Crossing
RISC	Reverse Intersystem Crossing
IC	Internal Conversion
S	Estado Singlete
T	Estado Tripleto
$S_0$	Estado Fundamental
$S_1$	Primeiro Estado Excitado Singlete
$T_1$	Primeiro Estado Excitado Tripleto
$S_2$	Segundo Estado Excitado Singlete
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
FAs	Fullerene
NFAs	Non-Fullerene
CSOs	Células Solares Orgânicas
D	Material Doador de Elétrons
A	Material Aceitador de Elétrons
IP	Potencial de Ionização
EA	Eletroafinidade
$E_{b,S}$	Energia de Ligação do Excíton Singlete
$E_{b,T}$	Energia de Ligação do Excíton Tripleto
$E_{fund}$	Energia de Gap Fundamental
$E_{opt}$	Diferença de Energia Entre o HOMO e LUMO
$\Delta E_{ST}$	Diferença de Energia entre os Estados Singlete e Tripleto
TIC	Transferência Interna de Carga
$E_{S1}$	Energia do Primeiro Estado Excitado Singlete
$E_{T1}$	Energia do Primeiro Estado Excitado Tripleto
$\theta_{H-L}$	Sobreposição dos orbitais HOMO e LUMO
$H_{SO}$	Acoplamento Apin-Órbita
$\lambda$	Energia de Reorganização
CT	Estado de Transferência de Carga

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Ilustração dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) proposto pela ONU na Agenda 2030 em setembro de 2015. A tradução em inglês, <i>The global goals for sustainable development</i> , significa "Os objetivos globais para o desenvolvimento sustentável". Ilustração retirada da referência. [1] . . . . .	2
1.2	Zoom da linha do tempo da eficiências certificadas de dispositivos fotovoltaicos [9] focando nas células solares orgânicas, as linha laranja com as bolinhas preenchidas.	3
1.3	Progresso dos fotovoltaicos que utilizam estados singleto e tripleto, figura extraída da referência [32]. O eixo y apresenta a eficiência das células em porcentagem do inglês, <i>Power Cell Efficiency (PCE)</i> , enquanto no eixo x, temos os anos a partir de 1986. As siglas S-OPVs e T-OPVs significam, em inglês, <i>Singlet Organic Photovoltaics</i> e <i>Triplet Organic Photovoltaics</i> , respectivamente. . . . .	4
2.1	Diagrama ilustra o princípio de Franck-Condon e a regra de Kasha (uma regra empírica na espectroscopia de fluorescência que estabelece que a emissão de fluorescência ocorre sempre a partir do estado excitado mais baixo) para os processos de absorção e emissão de fluorescência. As linhas contínuas representam as transições prováveis, no qual a sobreposição é máxima. Já as linhas tracejadas representam as transições improváveis, onde a transição é mínima. . . . .	7
2.2	Diagrama de Jablonski, simplificado, que ilustra os processos fotofísicos. . . . .	8
2.3	Representação esquemática do estado fundamental, singleto e tripleto. . . . .	10
2.4	Superfície de energia livre para o doador ( $G_D$ ) e aceitador ( $G_A$ ), em função da coordenada de reação. Figura adaptada de [51]. . . . .	11
3.1	Orbitais híbridos e ligações químicas do átomo de carbono. A figura a representa uma ligação tripla entre átomos de carbono, a figura b representa uma ligação duplas entre átomos de carbono e a figura c representa uma ligação simples entre átomos de carbono. . . . .	14

3.2	Ilustração dos desdobramentos dos níveis de energia após a formação de uma ligação. . . . .	15
3.3	Exemplos de homopolímeros conjugados utilizados como semicondutores orgânicos.	16
3.4	Exemplos de pequenas moléculas conjugadas. Na figura (a) temos o anel de tetrapirrólico comum as Porfirinas (b) Tiofeno. . . . .	17
3.5	Exemplos de fulerenos. . . . .	18
3.6	Estrutura química de alguns não fulerenos específicos. (a) O Y6 com estrutura ADADA e o (b) ITIC-4Cl com estrutura química ADA. . . . .	19
3.7	Esquema ilustrativo da arquitetura das Células Solares Orgânicas com (a) quatro e (b) cinco camadas. . . . .	20
3.8	Esquema ilustrativo da coleta de elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $b^+$ ), da camada ativa, pelos eletrodos de coleta. . . . .	21
3.9	Esquema ilustrativo das arquiteturas CSOs: (a) heterojunção de bicamada e (b) heterojunção de volume . . . . .	22
3.10	Esquema ilustrativo do processo de geração de cargas livres na região da interface D/A. Em vermelho temos o material doador e em azul o material aceitador. No centro dos materiais temos o exciton, que é o par elétron-buraco. . . . .	23
3.11	Diagrama de estados com possíveis transições eletrônicas. A absorção de um fóton com energia maior que a energia de banda proibida do material doador ( $E_{D^*}$ ), gera um elétron ( $G_{D^*}$ ) no estado excitado do doador ( $D^*$ ). Após a excitação, existem vários caminhos possíveis para a geração do estado de carga separada ( $CS$ ): A formação direta ( $k_{CS}^*$ ); A relaxação vibracional ( $k_{relax}$ ) até o estado de transferência de carga de menor energia ( $CT_1$ ), o qual pode em seguida decair radiativamente para o estado fundamental ( $S_0$ ) ou dissociar ( $k_{CS}$ ) formando o estado $CS$ ; e a excitação óptica do $CT_1$ ( $G_{CT_1}$ ) e assim possíveis recombinações ( $k_f$ ) ou dissociações ( $k_{CS}$ ) para $CS$ . E por último, a transferência de elétrons do $CS$ para $CT_1$ ( $k_r$ ). Figura adaptada da referência [89]. . . . .	24
5.1	Ilustração dos níveis de energia eletrônica molecular. A figura mostra o estado fundamental eletrônico singlete ( $S_0$ ), o estado excitado singlete mais baixo ( $S_1$ ), o estado excitado tripleto mais baixo ( $T_1$ ), o gap fundamental ( $E_{fund}$ ) que corresponde à diferença de energia IP-EA e a energia de ligação do excíton singlete (tripleto) $E_{b,S_1}$ ( $E_{b,T_1}$ ). . . . .	38
5.2	A estrutura química dos NFAs investigados neste estudo consiste em um grupo formado pelas moléculas IT-M, IT-2F e IT-2Cl, um segundo grupo composto por ITIC, IT-4F e IT-4Cl e um terceiro grupo que inclui IEICO, IE-4F e IE-4Cl. . .	40
5.3	Correlação entre resultados teóricos e experimentais de IP, EA e $E_{S_1}$ para os três grupos de NFAs. Onde a linha traçada no meio do gráfico representa uma linha de igualdade perfeita, em que os valores teóricos são exatamente iguais aos valores experimentais. Quanto mais próximos os pontos estiverem dessa linha, melhor será a correlação entre os resultados teóricos e experimentais [144]. . . .	44
5.4	Relação entre a intensidade do momento de dipolo e da transição interna de carga em, para os três grupos NFAs. . . . .	46

5.5	Energia de excitação vertical e força de oscilador ( $f$ ) da transição $S_0 \rightarrow S_1$ para os três grupos NFAs. As setas duplas representam a diferença de energia entre $S_1$ e o estado $T_1$ ( $\Delta E_{S_1T_1} = E_{S_1} - E_{T_1}$ ). Já as setas duplas em azul representam a diferença de energia entre $S_1$ e o estado $T_2$ ( $\Delta E_{S_1T_2} = E_{S_1} - E_{T_2}$ ). . . . .	47
5.6	Ilustração dos orbitais moleculares de fronteira para os três grupos de NFAs, com isovalores 0,02 (a.u), o grau de sobreposição HOMO-LUMO ( $\theta_{H-L}$ ), comprimento molecular (l) e os pesos em %, da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO das excitações $S_1$ e $T_1$ . . . . .	48
5.7	Ilustração com a relação entre a energia de ligação do excíton do primeiro estado excitado singleto ( $E_{b,S_1}$ ) e a energia de ligação do excíton do primeiro estado excitado tripleto ( $E_{b,T_1}$ ). . . . .	49
6.1	Estado fundamental ( $S_0$ ), primeiro estado excitado singleto ( $S_1$ ), primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ), segundo estado excitado tripleto ( $T_2$ ), diferença de energia entre $S_1$ e $T_1$ ( $\Delta E_{S_1T_1}$ ), diferença de energia entre $S_1$ e $T_2$ ( $\Delta E_{S_1T_2}$ ), taxa de cruzamento intersistema de $S_1 \rightarrow T_1$ ( $k_{ISC,S_1T_1}$ ) e $S_1 \rightarrow T_2$ ( $k_{ISC,S_1T_2}$ ) e taxa de cruzamento intersistema reverso de $T_1 \rightarrow S_1$ ( $k_{RISC,T_1S_1}$ ) e $T_2 \rightarrow S_1$ ( $k_{RISC,T_2S_1}$ ). . . . .	53
6.2	Estrutura química da molécula Y6, uma NFAs. . . . .	54
6.3	A ilustração apresenta os níveis de energia eletrônica envolvendo os estados ( $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ ). As figuras estão divididas em (a) que representa as transições entre os estados $S_1$ e $T_1$ e (b) que exibe as transições entre os estados $S_1$ e $T_2$ . Esta divisão foi estabelecida para proporcionar uma visualização mais clara das grandezas ilustradas. Assim, temos a diferença de energia $\Delta E_{S_1T_1}$ e $\Delta E_{S_1T_2}$ , a energia de ativação ( $E_A$ ) para cada estado ( $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ ), além dos pontos de energia ( $E_{S_n}(S_n)$ , $E_{S_n}(T_n)$ , $E_{T_n}(T_n)$ e $E_{T_n}(S_n)$ ), onde a energia de reorganização é calculada. . . . .	55
6.4	A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ do grupo I. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ). . . . .	60
6.5	A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ do grupo II. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ). . . . .	61
6.6	A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ do grupo III. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ). . . . .	62
6.7	A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ do grupo IV. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ). . . . .	63
6.8	Ilustração com a diferença entre a sobreposição de orbitais moleculares para os estados (a) $S_1$ e $T_1$ e (b) $S_1$ e $T_2$ . . . . .	64
6.9	Intensidade das taxas $k_{ISC}$ e $k_{RISC}$ versus o acoplamento Spin-Orbit médio e a diferença de energia $\Delta E_{S_1T_1}$ e $\Delta E_{S_1T_2}$ . . . . .	65

6.10	A ilustração (a) indica o ângulo diedro entre as partes doadoras e aceitadoras, cuja variação foi feita de 10 em 10 graus. Já (b) e (c) representam a variação da energia total para os estados fundamental, singleto e tripleto em relação à rotação do ângulo diedro, enquanto (d) é um zoom de (c), na região entre os ângulos 0 e 140 graus. Todos esses pontos foram calculados utilizando o Gaussian 16. . . .	67
6.11	Variação da diferença de energia entre os estados singleto e tripleto em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. (a) $S_1$ e $T_1$ e (b) $S_1$ e $T_2$ . . . .	68
6.12	Variação do acoplamento spin-órbita em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde $H_{S_nT_n}$ é o acoplamento para a taxa ISC, no qual saímos do singleto para o tripleto e $H_{T_nS_n}$ é o acoplamento para a taxa RISC, no qual saímos do tripleto para o singleto. . . . .	69
6.13	Orbitais naturais de transição dos estados excitados $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ das moléculas Y6 e IT-4Cl, sem rotação do angulo do angulo diedro. . . . .	70
6.14	Variação da energia de reorganização entre os estados excitados $S_1$ , $T_1$ e $T_2$ em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde $\lambda_{ISC,S_nT_n}$ é a energia de reorganização saindo do estado singleto para o tripleto e $\lambda_{RISC,T_nS_n}$ é a energia de reorganização saindo do estado tripleto para o estado singleto. . .	71
6.15	Variação da energia de ativação em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde $E_{A,S_nT_n}$ é a energia de ativação saindo do estado singleto para o tripleto e $E_{A,T_nS_n}$ é a energia de ativação saindo do estado tripleto para o estado singleto. . . . .	72
6.16	Variação das taxas de transição intersistema e intersistema reverso em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde $k_{ISC,S_nT_n}$ é a taxa saindo do estado singleto para o tripleto e $k_{RISC,T_nS_n}$ é a taxa saindo do estado tripleto para o estado singleto. . . . .	73
7.1	Ilustração do petirrojos europeus, retirada da referência [197], com a proteína Criptocromo, retirada da referência [198], a molécula FAD e Trp. . . . .	81
7.2	Ilustração da estrutura química da Díade flavina-triptofano (F10T) consistindo de um resíduo de flavina (laranja) e um triptofano (azul) conectados por um ligante alifático (preto). Figura adaptada da referência [194] . . . . .	81
7.3	A ilustração representa os níveis de energia do dímero Trp/FAD, onde as cores no fundo da imagem representam o espectro em eV. As abreviações significam: Transição de carga Local Doador do estado Singleto ( $TLD_S$ ), Transição de carga Local Doador do estado Tripleto ( $TLD_T$ ), Transição de carga Local Aceitador do estado Singleto ( $TLA_S$ ), Transição de carga Local Aceitador do estado Tri-pleto ( $TLA_T$ ), estado de Transferência de Carga singleto ( $CT^1$ ) e o estado de Transferência de Carga Tripleto ( $CT^3$ ) . . . . .	84
7.4	Ilustração com os orbitais moleculares e orbitais naturais de transição para o dímero Trp/FAD. Onde, $\theta_{H-L}$ em porcentagem (%) é a sobreposição entre os orbitais HOMO e LUMO. . . . .	85

# LISTA DE TABELAS

5.1	Parâmetro de separação de faixa ideal ( $\omega$ ), em $Bohr^{-1}$ , e resultados teóricos em comparação com medições de energias IP, EA e $E_{S_1}$ , em $eV$ . Resultados experimentais de referência [144] em que IP e EA foram estimados a partir de medidas eletroquímicas com voltametria cíclica (CV), e $E_{S_1}$ foi estimado a partir do primeiro comprimento de onda máximo de absorção ( $\lambda_{max}$ ) no filme fino. A abreviação exp quer dizer experimental. . . . .	45
6.1	Valores de energia: $\Delta E_{S_1T_1}$ , diferença de energia entre o primeiro estado excitado singlete ( $S_1$ ) e o primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ) e $\Delta E_{S_1T_2}$ , diferença de energia entre o primeiro estado excitado singlete ( $S_1$ ) e o segundo estado tripleto ( $T_2$ ). . . . .	57
6.2	Intensidade do acoplamento spin-órbita entre os estados $S_1$ e $T_1$ e $S_1$ e $T_2$ . Além, da energia de reorganização para as transições que envolve os estados $S_1$ e $T_1$ e $S_1$ e $T_2$ . . . . .	58
6.3	Taxa $k_{ISC}$ , $k_{RISC}$ e a energia de ativação $E_A$ , para os estados $S_1$ e $T_2$ . . . . .	64
6.4	Taxa $k_{ISC}$ , $k_{RISC}$ e a energia de ativação $E_A$ , para as transições $S_1$ e $T_2$ . . . . .	65
6.5	Intensidade média das taxas $K_{ISC}$ e $K_{RISC}$ calculadas a partir da equação (6.10) levando em consideração os pontos selecionados na Figura 6.10. . . . .	74
7.1	Parâmetro de separação de faixa ideal ( $\omega$ ), em $Bohr^{-1}$ , Potencial de Ionização (IP) e Eletroafinidade (EA) das moléculas FAD e Trp. . . . .	83
7.2	Tabela com o acoplamento eletrônico entre os orbitais HOMO-HOMO ( $\beta_{H-H}$ ), LUMO-LUMO ( $\beta_{L-L}$ ) e Homo-LUMO ( $\beta_{L-H}$ ). . . . .	86

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fotofísica Molecular</b>	<b>6</b>
2.1	Princípio de Franck-Condon . . . . .	6
2.2	Processos Fotofísicos intramoleculares . . . . .	8
2.2.1	Diagrama de Jablonski . . . . .	8
2.2.1.1	Estados tripletos . . . . .	9
2.3	Teoria de Marcus . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Semicondutores Orgânicos</b>	<b>13</b>
3.1	Semicondutores Orgânicos Conjugados . . . . .	13
3.1.1	Materiais Doadores de elétrons . . . . .	16
3.1.1.1	Polímeros Conjugados . . . . .	16
3.1.1.2	Pequenas Moléculas Conjugadas . . . . .	17
3.1.2	Materiais Aceitadores de elétrons . . . . .	18
3.1.2.1	Derivados de Fulereo . . . . .	18
3.1.2.2	Não-Fulerenos . . . . .	19
3.2	Células Solares Orgânicas (CSOs) . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Métodos de Simulação</b>	<b>25</b>
4.1	Métodos de Química Teórica . . . . .	25
4.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	27
4.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	28
4.2.2	Equações de Kohn-Sham . . . . .	31

4.3	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) . . . . .	33
4.3.1	Teorema de Runge-Gross e equações de Kohn-Sham dependentes do tempo	33
<b>5</b>	<b>Energia de ligação dos excítons tripletos em aceitadores não fulerenos: os efeitos da fluoração e cloração</b>	<b>37</b>
5.1	Introdução . . . . .	37
5.2	Materiais e Métodos . . . . .	40
5.3	Resultados e Discussões . . . . .	43
5.4	Conclusões . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Cruzamento Intersistema e Cruzamento Intersistema Reverso em moléculas não fulerenos</b>	<b>52</b>
6.1	Introdução . . . . .	52
6.2	Materiais e Métodos . . . . .	54
6.3	Resultados e Discussões . . . . .	56
6.3.1	Análise da intensidade da taxa de transição intersistema e intersistema reverso para as moléculas IT-4Cl e Y6 ao rotacionar o ângulo diedro entre a parte doadora e aceitadora . . . . .	66
6.4	Conclusões . . . . .	75
<b>7</b>	<b>Propriedades eletrônicas de moléculas biológicas de interesse em sistemas sensoriais</b>	<b>77</b>
7.1	Introdução . . . . .	77
7.2	Materiais e Métodos . . . . .	82
7.3	Resultados e Discussões . . . . .	82
7.3.1	Estudo do FAD e Trp isolado . . . . .	83
7.3.2	Estudo da interação entre o FAD e o Trp . . . . .	83
7.4	Conclusões . . . . .	86
<b>8</b>	<b>Conclusão</b>	<b>88</b>
	<b>Referências</b>	<b>89</b>
	<b>Apêndice - Artigos Publicados</b>	<b>111</b>

# CAPÍTULO

## 1

# INTRODUÇÃO

Pensando nos desafios de um mundo sustentável, a Organização das Nações Unidas (ONU) lançou a Agenda 2030, um plano de ação global adotado em setembro de 2015, com o objetivo de promover o desenvolvimento sustentável [1]. A Agenda 2030 se fundamenta em três pilares essenciais: desenvolvimento econômico, inclusão social e proteção ambiental, com o propósito de construir um futuro mais justo, próspero e sustentável para todos [1]. Ela é composta por 17 Objetivos de Desenvolvimento sustentável (ODS) e 169 metas associadas, que abarcam áreas como erradicação da pobreza, igualdade de gênero, educação de qualidade, energia limpa, ação climática, entre outras, conforme observado na Figura 1.1. Esses objetivos proporcionam uma visão abrangente e ambiciosa para a transformação social, econômica e ambiental. Destacam-se, especialmente, os objetivos 7, 9, 11 e 13, que visam impulsionar o crescimento econômico sustentável por meio de fontes de energia limpa e renovável.



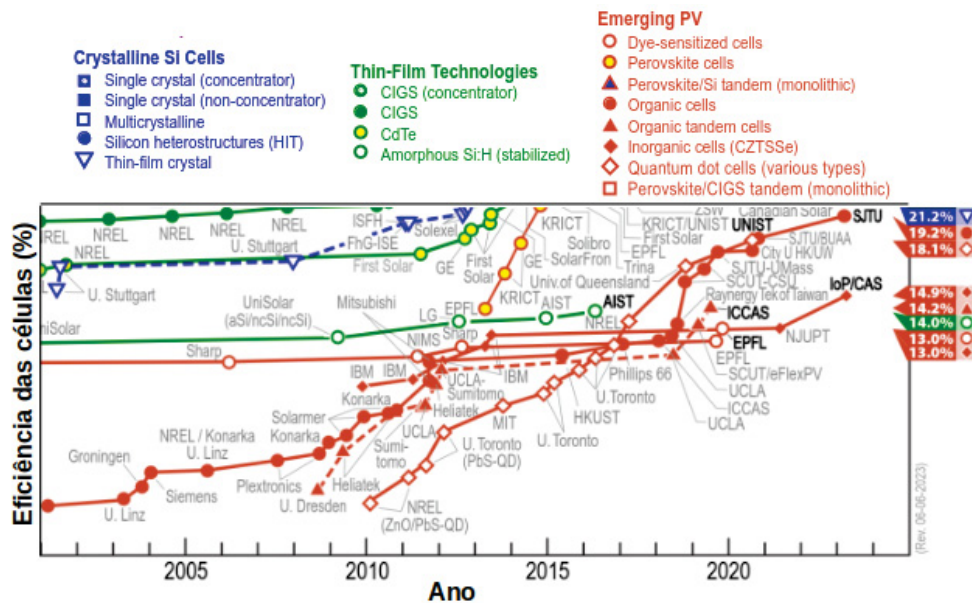
**Figura 1.1:** Ilustração dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) proposto pela ONU na Agenda 2030 em setembro de 2015. A tradução em inglês, *The global goals for sustainable development*, significa "Os objetivos globais para o desenvolvimento sustentável". Ilustração retirada da referência. [1]

A interação da radiação eletromagnética com a matéria tem sido investigada ao longo dos séculos. Em particular, estamos interessados em estudar esta interação, radiação-matéria, com comprimentos de onda que variam do ultravioleta ao infravermelho. Há vários tipos de fenômenos que acontecem da interação radiação-matéria. O efeito fotovoltaico é um desses fenômenos. Esse efeito é uma grande motivação para o desenvolvimento de dispositivos capazes de converter energia elétrica a partir da luz solar [2].

Em 2017 na 21<sup>a</sup> Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas do inglês, *United Nations Framework Convention on climate change (UNFCCC)*, realizada em Paris, 195 países aprovaram o acordo para a redução da emissão de gases que causam o efeito estufa, visando evitar o aumento da temperatura média global [3]. Em 2022, a energia solar teve um avanço significativo na União Europeia, no qual instalou 41,4 GW de energia solar fotovoltaica, representando um avanço de 47% em relação ao ano de 2021, que contou com 28,1 GW instalados. Entre os países do bloco com maior acréscimo na capacidade estão a Alemanha (com 7,9 GW), Espanha (com 7,5 GW) e a Polônia (com 4,9 GW). Ainda, de acordo com o relatório da Solar Power Europe, a geração de energia solar europeia não mostra sinais de desaceleração e é estimado que em 2023 sejam acrescentados 53,6 GW. Segundo essa projeção, até 2026 o mercado de energia solar europeia deve mais do que dobrar e chegar em 484 GW [4–6]. De acordo com o think tank Ember, em 2022, após a guerra entre Rússia e Ucrânia, os governos de toda a Europa concederam vários incentivos econômicos para a instalação de sistemas fotovoltaicos nos telhados dos edifícios. Em pouco mais de 12 meses, o Velho Continente se tornou um exemplo para o mundo inteiro em relação às energias renováveis, com um crescimento de 10% entre março de 2022 e janeiro de 2023 [7]. No primeiro semestre de 2023, a energia solar cresceu de forma constante, atingindo o pico no mês de maio, notoriamente o mês mais ensolarado do ano e superando a de todas as usinas a carvão ativas,

um recorde que entrará para a história. O aumento na quantidade de eletricidade produzida por usinas fotovoltaicas é certamente positivo [7].

No Brasil, a energia solar tem se expandido rapidamente, representando atualmente cerca de 13,1%, que corresponde a 32 GM, de toda a matriz elétrica, tornando-se a segunda maior fonte de energia do país, superada apenas pela energia hidrelétrica [8]. O vasto potencial de energia solar do Brasil é uma vantagem, considerando que os níveis de incidência solar são mais elevados que em países que desenvolvem projetos fotovoltaicos com mais frequência, como Alemanha, França e Espanha. Em 2022, o Brasil atingiu a 8ª posição no ranking global na geração de energia e projeta-se que até 2024 haverá aproximadamente 887 mil sistemas de energia solar instalados em todo o território brasileiro. A figura 1.2 mostra um gráfico, atualizado, da eficiência das células relacionadas a pesquisa de tecnologias fotovoltaicas, traçadas de 1976 até o presente [9].

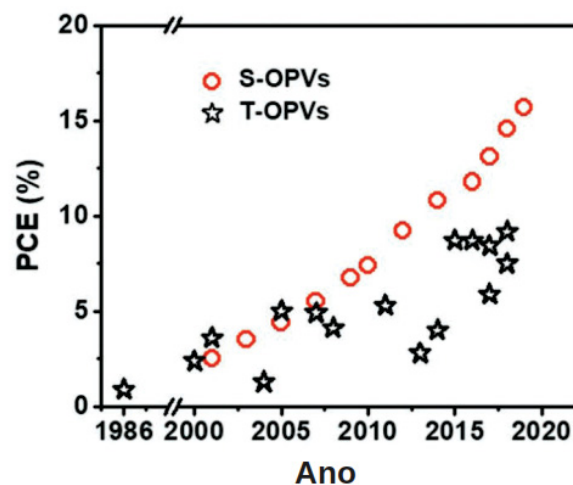


**Figura 1.2:** Zoom da linha do tempo da eficiências certificadas de dispositivos fotovoltaicos [9] focando nas células solares orgânicas, as linha laranja com as bolinhas preenchidas.

São várias as alternativas de dispositivos fotovoltaicos. No entanto, vamos destacar o desenvolvimento de células solares orgânicas, conforme ilustrado na Figura 1.2. As células solares orgânicas são baseadas em compostos orgânicos contendo majoritariamente átomos de carbono e oferecem uma alternativa promissora e esta consequência leva a vantagens como baixo custo de fabricação e benefícios adicionais, como leveza, semitransparência e flexibilidade [10–12]. As células solares orgânicas são muito atraentes para diversas aplicações tecnológicas, como coberturas leves para casas [13–17]. Além disso, os semicondutores orgânicos possuem alto coeficiente de absorção, permitindo o uso de pequenas quantidades de material para absorver a maior parte da luz incidente. A estrutura química desses materiais pode ser alterada, e pequenas modificações podem ajustar os níveis de energia dos orbitais moleculares de fronteira, resultando em uma melhor absorção da luz [18]. Esses semicondutores orgânicos geralmente são processados em solução, formando uma heterojunção entre materiais doadores de elétrons e

aceitadores de elétrons [19,20]. Após a absorção de luz incidente, a camada ativa promove um elétron de um nível de energia inferior para um superior. Esse fenômeno resulta na criação de um buraco no estado de energia mais baixo, deixado pelo elétron. Devido à força eletrostática, o elétron e o buraco têm a capacidade de se unir, originando um par elétron-buraco conhecido como excíton [21–27]. Os semicondutores orgânicos, caracterizados por uma baixa constante dielétrica, apresentam uma forte atração entre o elétron e o buraco, resultando em excítons com alta estabilidade e vida útil prolongada. Por outro lado, materiais com uma alta constante dielétrica, como é o caso dos semicondutores inorgânicos, exibem uma atração mais fraca entre o elétron e o buraco, resultando em elétron e buraco existindo como partículas separadas.

Recentemente, os estados tripletos tem ganhado uma maior importância em semicondutores orgânicos [28–30]. Isso ocorre porque os excítons tripletos gerados nos semicondutores orgânicos, apresentam um comprimento de difusão maior do que os excítons singletos. Em outras palavras, devido a regra de seleção por dipolo, a diferença de natureza entre o estado singlete e tripleto, os excítons tripletos possuem comprimento de difusão maior. Embora essa característica seja importante, outros fatores, como a morfologia dos materiais orgânicos, também devem ser considerados no processo de difusão do excíton [31]. A Figura 1.3, mostra o progresso dos fotovoltaicos orgânicos que utilizam estados singletos e tripletos ao longo do tempo.



**Figura 1.3:** Progresso dos fotovoltaicos que utilizam estados singlete e tripletos, figura extraída da referência [32]. O eixo y apresenta a eficiência das células em porcentagem do inglês, Power Cell Efficiency (PCE), enquanto no eixo x, temos os anos a partir de 1986. As siglas S-OPVs e T-OPVs significam, em inglês, Singlet Organic Photovoltaics e Triplet Organic Photovoltaics, respectivamente.

Ainda não está claro o mecanismo de geração de estados tripletos em semicondutores orgânicos [Köhler, 2009]. Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar a importância desses estados no efeito fotovoltaico por meio de métodos de química quântica. Neste estudo, serão analisados um conjunto de 10 moléculas aceitadoras de elétrons para entender como a estrutura química influencia as energias de excitação e, assim, possibilitar o uso de forma eficiente o estado tripleto.

Recentes indícios sugerem que os estados tripletos presentes nas moléculas que constituem a proteína ocular de aves migratórias podem impactar seus processos migratórios, devido à sensibilidade destes estados ao campo magnético terrestre [33]. Portanto, estenderemos nosso conhecimento para sistemas biológicos, mais especificamente para sistemas sensoriais, visando uma melhor compreensão da influência dos estados tripletos no processo migratório de algumas espécies de aves. A compreensão aprofundada dos estados tripletos em materiais orgânicos pode contribuir para o desenvolvimento de células solares mais estáveis, assim como a compreensão dos estados tripletos em moléculas biológicas com capacidade de sensoriamento pode ajudar no desenvolvimento de novas tecnologias [34, 35].

Este trabalho está estruturado da seguinte forma, no capítulo 2, apresentamos detalhes relacionados aos processos fotofísicos em moléculas. No capítulo 3, abordamos os semicondutores orgânicos, suas propriedades e detalhes sobre as células solares orgânicas. No capítulo 4, apresentamos os métodos de simulação utilizados. No capítulo 5, investigamos a influência dos átomos de flúor (F) e cloro (Cl) na energia dos estados excitados singletos e tripletos, bem como na energia de ligação do excíton em moléculas aceitadoras de elétrons. No capítulo 6, analisamos a influência da intensidade das taxas de transição intersistema e transição intersistema reversa em moléculas aceitadoras de elétrons. No capítulo 7, realizamos um estudo sobre sistemas biológicos sensoriais, mais especificamente a influência dos estados excitados singletos e tripletos no processo de geolocalização de aves migratórias. No Capítulo 8, apresentamos as conclusões e perspectivas futuras. O apêndice contém os artigos publicados relacionados à tese e os que não fazem parte dela.

## CAPÍTULO

### 2

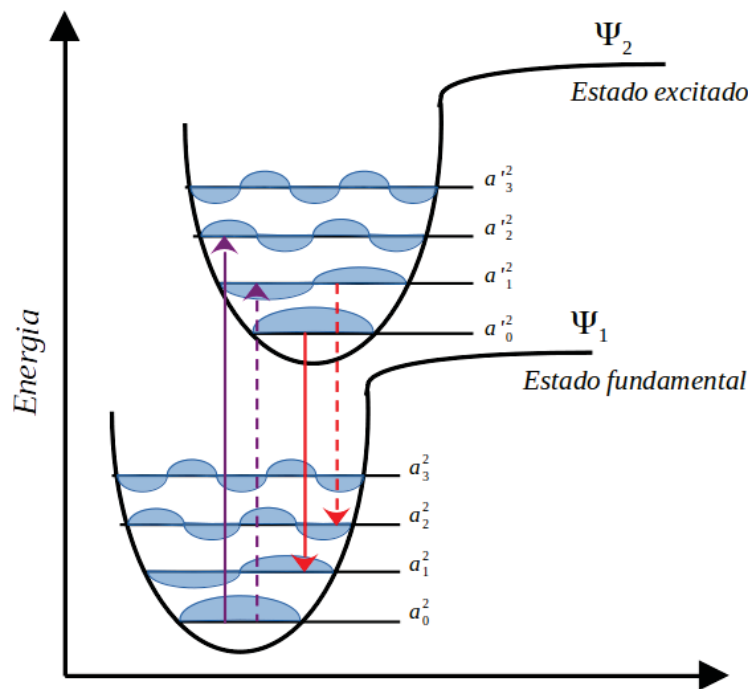
# FOTOFÍSICA MOLECULAR

A fotofísica é um ramo da ciência que busca entender e descrever os processos que ocorrem quando os átomos, as moléculas ou os sólidos absorvem e emitem radiação. Quando essa radiação é absorvida, a energia transferida para o material pode resultar em diversos efeitos, como mudanças na estrutura molecular, aumento da temperatura, ionização e dissociação [36, 37]. Neste capítulo, vamos explorar os princípios que descrevem a maneira como ocorrem essas transições eletrônicas em moléculas e complexos atômicos.

## 2.1 Princípio de Franck-Condon

O princípio de Franck-Condon foi proposto em 1925 pelos físicos alemães James Franck e Edward Condon. É um princípio fundamental da físico-química, pois descreve como as transições eletrônicas são influenciadas pelas posições dos núcleos dos átomos em uma molécula. Segundo o princípio de Franck-Condon, quando um elétron em uma molécula é excitado de um estado eletrônico para outro, por exemplo, através da absorção de um fóton de luz, a transição ocorre de maneira tão rápida, que os núcleos dos átomos na molécula não têm tempo para se relaxar. Dessa forma, a transição eletrônica ocorre com os núcleos praticamente em suas posições iniciais. Como resultado, as transições eletrônicas são prováveis entre estados vibracionais que têm a mesma configuração nuclear, ou seja, onde os núcleos dos átomos estão nas mesmas posições. Em outras palavras, as transições eletrônicas são mais prováveis de ocorrer para estados vibracionais que têm uma sobreposição máxima de funções de onda vibracionais, muitas vezes

representado por um diagrama de Franck-Condon, ver Figura 2.1. Esse princípio é essencial para a compreensão de diversos processos químicos, incluindo a espectroscopia de absorção e emissão, a química de superfície e a fotossíntese. A espectroscopia de absorção estuda a maneira como a luz é absorvida por uma substância. Quando a luz atravessa um material, alguns fótons de determinado comprimento de onda podem ser absorvidos pelo material, levando à excitação para um nível de energia mais alto e, assim, promovendo uma transição eletrônica dos átomos ou moléculas. Por outro lado, a espectroscopia de emissão analisa a luz emitida por uma substância. Essa emissão ocorre quando os átomos ou moléculas, excitados pela absorção de luz, retornam a um estado de energia mais baixo, emitindo um fóton no processo. A importância da espectroscopia de absorção e de emissão reside na sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura e a dinâmica das moléculas.



**Figura 2.1:** Diagrama ilustra o princípio de Franck-Condon e a regra de Kasha (uma regra empírica na espectroscopia de fluorescência que estabelece que a emissão de fluorescência ocorre sempre a partir do estado excitado mais baixo) para os processos de absorção e emissão de fluorescência. As linhas contínuas representam as transições prováveis, no qual a sobreposição é máxima. Já as linhas tracejadas representam as transições improváveis, onde a transição é mínima.

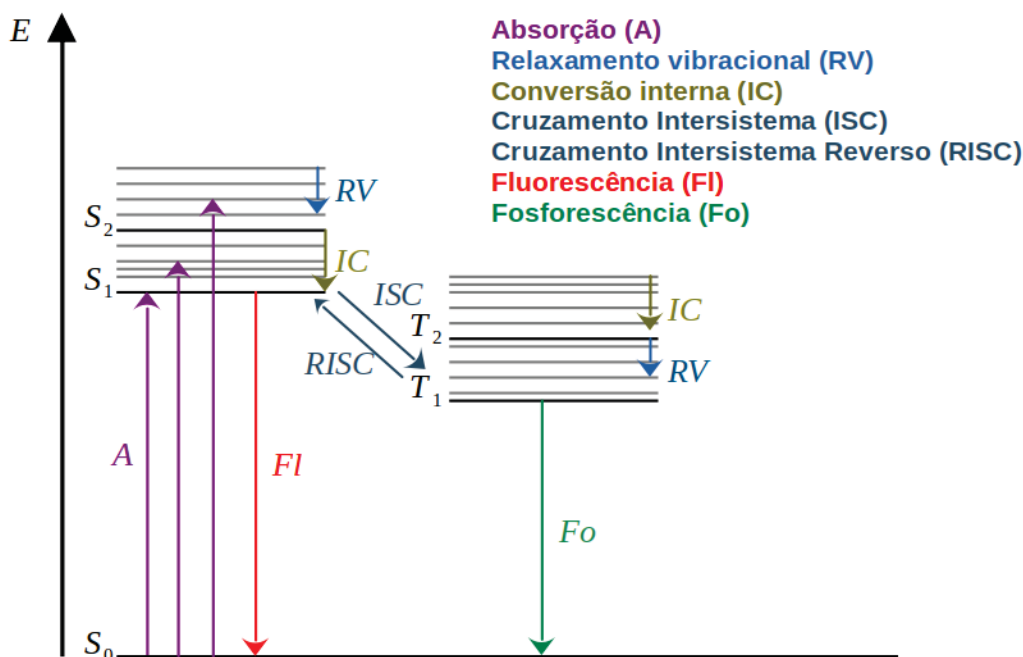
A Figura 2.1 mostra dois estados eletrônicos diferentes: o estado fundamental ( $\Psi_1$ ) e o estado excitado ( $\Psi_2$ ), com suas respectivas funções de onda vibracionais ( $a_n^2$ ). As transições que relacionam esses estados podem ocorrer dentro do mesmo estado eletrônico, como, por exemplo, a transição  $a_1^2$  e  $a_2^2$ , que posteriormente tende a relaxar vibracionalmente para o nível vibracional fundamental ( $a_0^2$ ) antes de retornarem para o estado eletrônico  $\Psi_1$ . Além disso, as transições podem ocorrer entre estados eletrônicos diferentes tal como,  $a_0^2$  para  $a_2'^2$ .

## 2.2 Processos Fotofísicos intramoleculares

Os processos intramoleculares ocorrem dentro de uma única molécula, sem a participação de moléculas externas. Esses processos podem ser classificados em radiativos e não-radiativos, sendo representados pelo diagrama de Jablonski.

### 2.2.1 Diagrama de Jablonski

O Diagrama de Jablonski, Figura 2.2, é um modelo teórico que representa as transições eletrônicas em moléculas. Ele é utilizado para visualizar o caminho que um elétron segue durante uma transição eletrônica. No diagrama de Jablonski, podemos identificar dois tipos de processos: radiativos e não-radiativos. Os processos radiativos envolvem a emissão de radiação eletromagnética, são reconhecidos como fluorescência e a fosforescência. Já os processos não-radiativos, nos quais não há emissão de radiação são: relaxamento vibracional, cruzamento intersistema do inglês, *Intersystem Crossing (ISC)*, cruzamento intersistema reverso do inglês, *Reverse Intersystem Crossing (RISC)* e conversão interna do inglês, *Inglês Internal Conversion (IC)* [38].



**Figura 2.2:** Diagrama de Jablonski, simplificado, que ilustra os processos fotofísicos.

Fluorescência é a radiação emitida pelo decaimento de um estado excitado singleto para o estado fundamental, que comumente acontece entre primeiro estado excitado singleto ( $S_1$ ) para o estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ). Esta emissão é muito rápida, ocorrendo entre  $10^{-10}$  e  $10^{-7}$  pico segundos [39], devido ao fato dos estados  $S_1$  e  $S_0$  apresentarem a mesma multiplicidade de spin. Já a fosforescência é a emissão de luz a partir do primeiro estado excitado

triplete ( $T_1$ ) para o estado  $S_0$ , ocorrendo após a transição intersistema. Esta emissão tem um tempo de vida maior do que a fluorescência, variando de  $10^{-6}$  a 1 segundo [40, 41], devido à diferença de multiplicidade de spin que os estados tripletos ( $T_n$ ) e singletos ( $S_n$ ) apresentam. Esta diferença de multiplicidade leva a uma transição eletrônica que é proibida por dipolo. A conversão interna é o relaxamento vibracional para o menor nível de vibração dos estados eletrônicos de mesma multiplicidade, sem emissão de radiação. A conversão interna de  $S_1$  para  $S_0$  é possível, mas é menos eficiente do que a conversão do segundo estado excitado singlete ( $S_2$ ) para  $S_1$  devido a, possível, competição com a fluorescência e com o cruzamento intersistema. O cruzamento intersistemas é um processo não-radiativo entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades, estado singlete ( $S_n$ ) para triplete ( $T_n$ ). Já a fluorescência atrasada, também conhecida como cruzamento intersistema reverso, é a transição de um estado triplete ( $T_n$ ) para um singlete ( $S_n$ ) [42, 43].

O processo de cruzamento intersistema ocorre após a absorção e é, de fato, proibido pelo spin. No entanto, esse cruzamento entre os estados excitados singletos e tripletos ocorre devido à interação desses estados causada pelo acoplamento spin-órbita. Este fenômeno descreve a interação entre o momento angular de spin de um elétron e o momento angular orbital associado ao seu movimento ao redor do núcleo de um átomo. Se o acoplamento spin-órbita entre os estados excitados singletos e tripletos for pequeno, a multiplicidade do estado singlete se mantém, e não ocorre a transição para o estado triplete. Porém, se o acoplamento spin-órbita for grande, o momento angular de spin deve mudar para conservar o momentum, ou seja, deve ocorrer uma inversão de spin e, conseqüentemente, o estado eletrônico muda de multiplicidade, passando de um singlete para um estado triplete. Este acoplamento é responsável por diversas propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas, incluindo a separação de estados de spin na espectroscopia de emissão. A diferença de energia entre os estados eletrônicos de spin paralelo e antiparalelo de uma molécula é conhecida como interação de troca. Fundamentalmente, o acoplamento spin-órbita surge da interação entre os momentos magnéticos orbitais e o momento magnético de spin [44, 45].

### 2.2.1.1 Estados tripletos

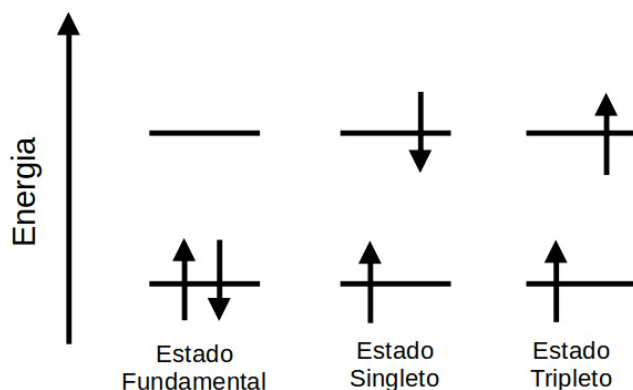
Em geral, a multiplicidade de spin de um estado é dado pela equação:

$$\text{Multiplicidade} = 2n + 1 \tag{2.1}$$

onde  $n$  é o estado de spin. O estado fundamental, também conhecido como estado singlete, têm elétrons emparelhados, e portanto, tem uma multiplicidade igual a 1. No entanto, existem estados que contêm dois elétrons desemparelhados ocupando diferentes orbitais. Segundo o princípio da exclusão de Pauli, se dois elétrons que ocupam diferentes orbitais possuem spins

no mesmo sentido, então a multiplicidade do estado será 3.

Ao ser submetido a um campo magnético, a projeção do momento angular de spin do estado tripleto na direção do campo pode assumir três valores  $+1$ ,  $0$  e  $-1$ , que correspondem as três componentes do momento magnético resultante. Geralmente os primeiros estados excitados tripletos, como, por exemplo, o estado ( $T_1$ ), possuem energia inferior ao primeiro estado singlete ( $S_1$ ), levando a um espectro de fosforescência deslocado para comprimentos de ondas maiores que o espectro de fluorescência [46]. Isso ocorre devido à interação de troca, que estabiliza o estado tripleto, reduzindo assim sua energia.



**Figura 2.3:** Representação esquemática do estado fundamental, singlete e tripleto.

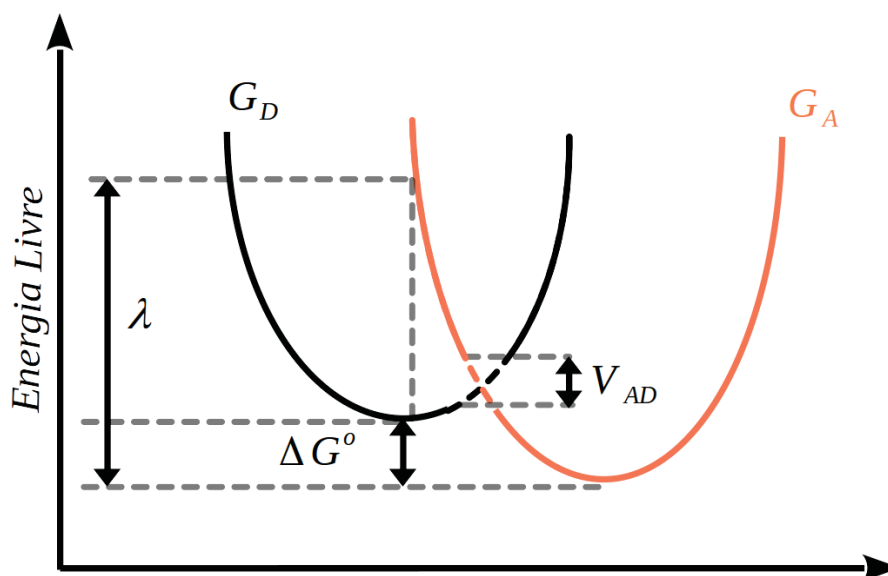
A transição radiativa entre estados de diferentes multiplicidades, são teoricamente proibidas. Isso ocorre porque esta transição implicaria em uma mudança no número quântico de spin, o que viola as regras de seleção. No entanto, na prática, essa transição pode ocorrer experimentalmente, mas com uma probabilidade muito baixa, devido ao baixo acoplamento spin-órbita. Porém, existe um método muito mais eficaz de popular o nível tripleto, que é através da absorção de luz por meio do estado  $S_1$ , que logo em seguida segue o mecanismo de cruzamento inter-sistemas, proibido por spin, mas facilitado pelo acoplamento spin-órbita [47, 48]. A magnitude do acoplamento spin-órbita em um átomo aumenta com o número atômico  $Z$ . O acoplamento spin-órbita em uma molécula aromática aumenta pela substituição de átomos de alto número atômico, aumentando a probabilidade das transições  $S_n \rightarrow T_n$  ou  $T_n \rightarrow S_n$  [49].

## 2.3 Teoria de Marcus

A teoria de Marcus, formulada em 1956 pelo químico canadense-americano Rudolph A. Marcus, busca explicar as taxas de transferência de elétrons em reações químicas, ou seja, a velocidade em que os elétrons transitam ou saltam de um doador para um aceitador [50]. Este trabalho rendeu a Marcus o Prêmio Nobel de Química em 1992. Originalmente, a teoria foi projetada para tratar as reações de transferência de elétrons da esfera externa, que ocorrem quando duas espécies químicas não estão diretamente ligadas entre si. Posteriormente, a teoria

foi expandida para abranger reações de transferência de elétrons na esfera interna, onde as espécies químicas são conectadas por uma ponte química, na formulação conhecida como teoria de Marcus-Hush.

A teoria de Marcus é aplicada para previsões sobre as taxas de transferência de elétrons. Ela prevê que a taxa de transferência de elétrons tende a aumentar à medida que a reação se aproxima da energia livre de Gibbs negativa, no entanto, isso só ocorre até um determinado limite. Além desse ponto, a taxa de transferência de elétrons na realidade começa a decrescer à medida que a reação se torna mais espontânea, fenômeno conhecido como região de Marcus invertida.



**Figura 2.4:** Superfície de energia livre para o doador ( $G_D$ ) e aceitador ( $G_A$ ), em função da coordenada de reação. Figura adaptada de [51].

Nesta ilustração, o eixo vertical simboliza a energia livre, enquanto o eixo horizontal denota a coordenada de reação, que expressa o movimento de todos os núcleos atômicos. A parábola à esquerda ilustra a superfície de energia potencial para o movimento nuclear dos reagentes no estado inicial, com o elétron ainda na molécula doadora. Por outro lado, a parábola à direita simboliza a superfície de energia potencial para o movimento nuclear dos produtos no estado final, após a transferência do elétron da molécula doadora para a aceitadora. A taxa de transferência de elétrons, dependente das variações na energia livre,  $(\lambda + \Delta G^o)^2$ , leva à região de Marcus invertida. Esta suposição pressupõe que a energia potencial dos estados inicial e final varia de maneira quadrática e que ambas as superfícies de energia potencial são parabólicas. A resolução da energia de ativação em termos de  $\Delta G^o$  e  $\lambda$ , incorporada posteriormente na equação de Arrhenius, é também uma característica desse modelo [52–55]. Podemos então determinar a taxa de transferência eletrônica pela fórmula, [56, 57]

$$k_{ET} = \frac{\sqrt{\pi}|V_{AB}|^2}{\hbar\sqrt{\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right), \quad (2.2)$$

onde  $V_{AB}$  é o acoplamento eletrônico entre o doador e aceitador,  $\lambda$  é a energia de reorganização,  $\Delta G$  é a variação da energia livre da reação,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida. A validade da equação de Marcus é justificada ao tratar múltiplos graus de liberdade ( $q$ ) do solvente como um só grau de liberdade, regulando a transferência, e considerando o acoplamento eletrônico pequeno.

## CAPÍTULO

### 3

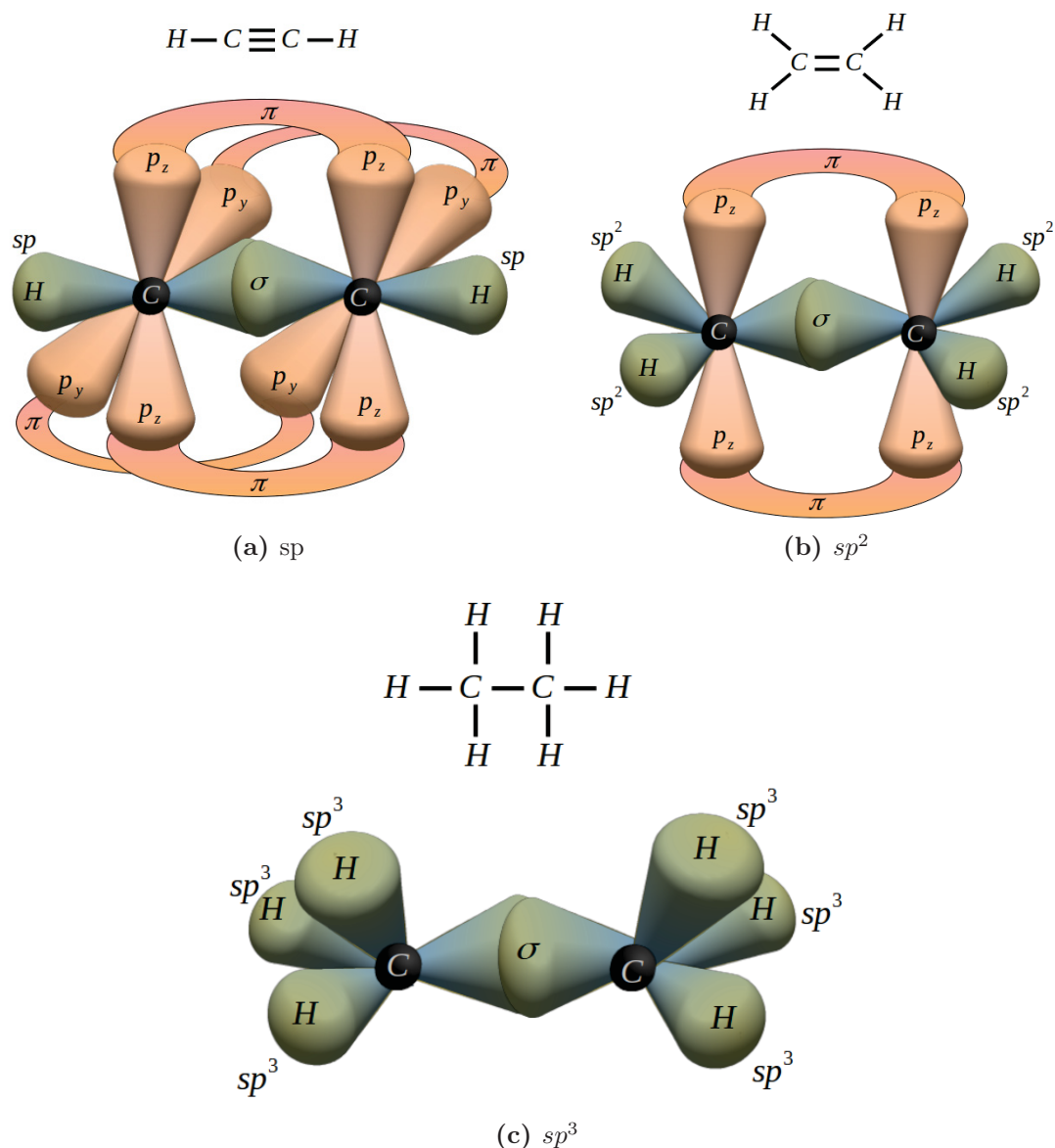
# SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS

O estudo dos semicondutores orgânicos começou a ganhar destaque em 1977, com a descoberta de que o poliacetileno poderia conduzir eletricidade de forma eficiente [58] ao ser dopado com compostos halogenados. Esta condução elétrica é possível graças ao elétron que é promovido de um nível de energia inferior para um superior no poliacetileno. Quando os elétrons da banda de valência são excitados por uma fonte de energia, como a luz, para a banda de condução, eles se movem livremente através do material, permitindo o transporte de carga elétrica. Devido a essa propriedade, os semicondutores orgânicos podem ser aplicados em células solares, transistores orgânicos, diodos emissores de luz e sensores [59]. Neste capítulo, abordaremos conceitos de semicondutores orgânicos conjugados, enfatizando suas propriedades doadoras e aceitadoras de elétrons, além de, detalhes sobre a arquitetura das células solares orgânicas.

### 3.1 Semicondutores Orgânicos Conjugados

Os semicondutores orgânicos conjugados são materiais compostos por átomos de carbono que apresentam uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia molecular. O carbono é um elemento químico de número atômico 6, representado pelo símbolo C e pode ser encontrado em muitas formas na natureza como, diamante e grafite. Com uma configuração eletrônica  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ , o átomo de carbono é capaz de realizar ligações covalentes, responsável pela formação das moléculas, devido ao compartilhamento de dois elétrons 2s promovidos para um orbital p. Em virtude desta promoção, surgem os orbitais híbridos  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  que

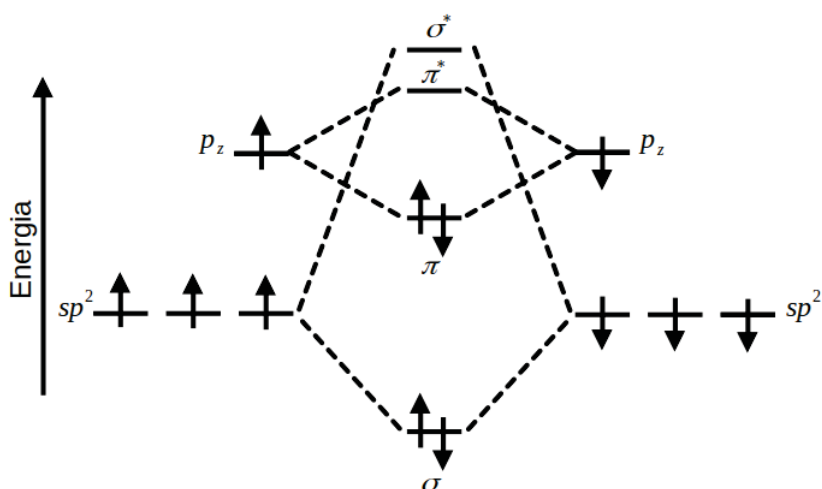
correspondem a diferentes tipos de ligações covalentes entre átomos de carbono. A hibridização  $sp$  ocorre em ligações triplas de carbono-carbono ( $C \equiv C$ ),  $sp^2$  ocorre em ligações duplas de carbono-carbono ( $C = C$ ) e  $sp^3$  ocorre em ligações simples de carbono-carbono ( $C - C$ ), ver Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Orbitais híbridos e ligações químicas do átomo de carbono. A figura a representa uma ligação tripla entre átomos de carbono, a figura b representa uma ligação duplas entre átomos de carbono e a figura c representa uma ligação simples entre átomos de carbono.

A existência de orbitais híbridos  $sp^2$  no plano  $xy$ , e de um orbital não hibridizado  $p_z$ , perpendicular ao plano  $xy$ , ao longo do eixo  $z$ , resulta em uma alternância entre ligações simples e duplas de carbono numa molécula. Dos orbitais hibridizados  $sp^2$  surgem as ligações do tipo sigma ligante ( $\sigma$ ) e sigma antiligante ( $\sigma^*$ ) responsáveis por manter a estrutura da molécula junta. Já as ligações do tipo pi ligante ( $\pi$ ) e pi antiligante ( $\pi^*$ ), formadas perpendicularmente ao eixo  $z$ , surgem dos orbitais não hibridizados  $p_z$ . A energia necessária para promover um

elétron do orbital  $\sigma$  para o orbital  $\sigma^*$  é muito maior do que promover de  $\pi$  para  $\pi^*$ . No geral a transição entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  acontecem na região do visível, possibilitando a utilização desses materiais em dispositivos como células solares orgânicas. Os orbitais moleculares HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* e LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* são formados pela combinação de orbitais atômicos. Em moléculas grandes, devido ao grande número de ligações, a energia dos orbitais moleculares se divide. Assim, surge o HOMO ( $\pi$ ), equivalente a banda de valência, e o LUMO ( $\pi^*$ ), equivalente a banda de condução. A diferença entre os orbitais HOMO e LUMO é chamada de intervalo de energia proibida, do inglês *band gap*.



**Figura 3.2:** Ilustração dos desdobramentos dos níveis de energia após a formação de uma ligação.

Os semicondutores orgânicos apresentam capacidades de condução elétrica favoráveis, devido à relevante mobilidade dos elétrons através de sua estrutura, quando excitados por uma fonte de energia externa, como a luz, além de qualidades como flexibilidade, leveza e facilidade de processamento [58]. Essas características fazem com que os semicondutores orgânicos conjugados sejam alvo de grande interesse na pesquisa de dispositivos eletrônicos orgânicos.

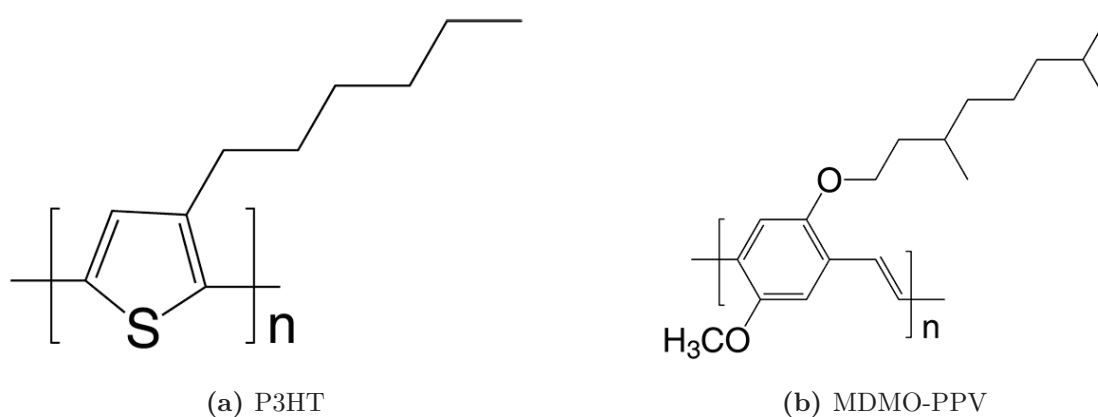
Os semicondutores podem ser classificados em duas categorias: doadores e aceitadores de elétrons. Os doadores de elétrons são polímeros formados por estruturas moleculares orgânicas conjugadas repetidamente e pequenas moléculas conjugadas, enquanto os aceitadores de elétrons são compostos por moléculas derivadas de fulerenos e não fulerenos [60]. Vamos nos concentrar nas propriedades desses materiais com a perspectiva de estudar aspectos relacionados a suas aplicações em fotovoltaicos.

### 3.1.1 Materiais Doadores de elétrons

Um material doador de elétrons se caracteriza pela sua capacidade de doar elétrons para um aceitador. Esse material tem excesso de elétrons em seus orbitais de energia mais altos, facilitando a doação de elétrons. Os semicondutores orgânicos doadores de elétrons podem ser categorizados em dois grupos: polímeros conjugados e pequenas moléculas conjugadas.

#### 3.1.1.1 Polímeros Conjugados

Polímeros são macromoléculas compostas por repetições de unidades iguais, denominadas de meros, constituídas principalmente por átomos de carbono. A palavra polímero vem da união de duas palavras gregas, "poli" que significa muitos e "mero" que significa partes. Essas unidades se ligam por meio de ligações covalentes formando uma cadeia longa [61]. Os polímeros são usados em diversos setores da indústria como, por exemplo, na fabricação de embalagens, tecidos, eletrônicos e materiais de construção [60, 62]. Além disso, os polímeros também podem ser encontrados na natureza, como no DNA e nas proteínas [26, 63]. Polímeros conjugados são um tipo especial de polímeros que se caracterizam pela alternância de ligações simples e duplas dos átomos de carbono ao longo da sua estrutura, formando uma sequência de elétrons  $\pi$ -conjugados que se movem ao longo da cadeia polimérica, dando origem as propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais. A descoberta de que os polímeros conjugados poderiam ter alta condutividade elétrica ocorreu em 1977, quando observaram que o poliacetileno dopado com iodo apresentou um grande aumento de condutividade [64], possibilitando sua aplicação em dispositivos como, células solares orgânicas e sensores eletroquímicos [26, 65].



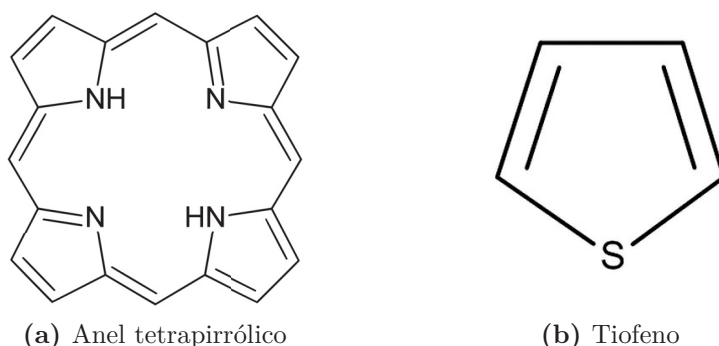
**Figura 3.3:** Exemplos de homopolímeros conjugados utilizados como semicondutores orgânicos.

O poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) [66], também conhecido como P3HT, é um polímero conjugado com alta ordem estrutural e um alto grau de orientação das unidades repetitivas. É frequentemente utilizado em dispositivos eletrônicos orgânicos, como células solares orgânicas e transistores. Possui alto potencial de ionização e se combina de forma fácil aos semicondu-

tores aceitadores de elétrons, devido à boa solubilidade em solventes orgânicos e facilidade de processamento [67]. O MDMO-PPV é sintetizado a partir de monômeros de 2-metoxi-5-(3,7-dimetil-octiloxi)-1,4-fenileno vinileno. A presença dos grupos metoxi, grupos funcionais que consistem em um átomo de oxigênio ligado a um átomo de carbono, e grupos alquilas, que consistem em uma cadeia carbônica, ou seja, uma série de átomos de carbono ligada a um átomo de hidrogênio, contribuem para a solubilidade, estabilidade e influenciam as propriedades ópticas e eletrônicas do material. Ele é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos orgânicos, devido às suas propriedades de absorção de luz e transporte de cargas elétricas [60].

### 3.1.1.2 Pequenas Moléculas Conjugadas

Além dos polímeros conjugados, moléculas conjugadas também são amplamente investigadas como material doador de elétrons [68]. Diferente dos polímeros as moléculas conjugadas possuem estrutura molecular bem definida e plana [69, 70]. Alguns exemplos de pequenas moléculas conjugadas incluem compostos baseados em piridina, tiofeno e benzeno. Porém, as porfirinas chamam a atenção de forma considerável devido ao seu envolvimento em processos biológicos, dentre eles absorção de luz e transferência de elétron fotoinduzido nas plantas durante o processo de fotossíntese [71].



**Figura 3.4:** Exemplos de pequenas moléculas conjugadas. Na figura (a) temos o anel de tetrapirrólico comum as Porfirinas (b) Tiofeno.

As porfirinas são compostos orgânicos que possuem uma estrutura cíclica chamada de anel de tetrapirrólico, que consiste em quatro anéis pirrólicos conectados por ligações de metino ( $\equiv CH$ ) em cada canto do anel. Esse anel é a estrutura básica comum a todas as porfirinas, que podem apresentar diferentes grupos funcionais em sua estrutura molecular, conferindo propriedades específicas para cada uma delas. As porfirinas são conhecidas por sua capacidade de formar complexos com íons metálicos, ferro no centro, dando origem às heme proteínas e clorofilas, que desempenham importantes funções biológicas, como transporte de oxigênio e fotossíntese [72]. O anel de benzeno é uma molécula orgânica que consiste em seis átomos de carbono ligados entre si em uma estrutura hexagonal plana, onde cada carbono também é ligado a um átomo de hidrogênio. A fórmula química do benzeno é  $C_6H_6$  [73]. Essa molécula é

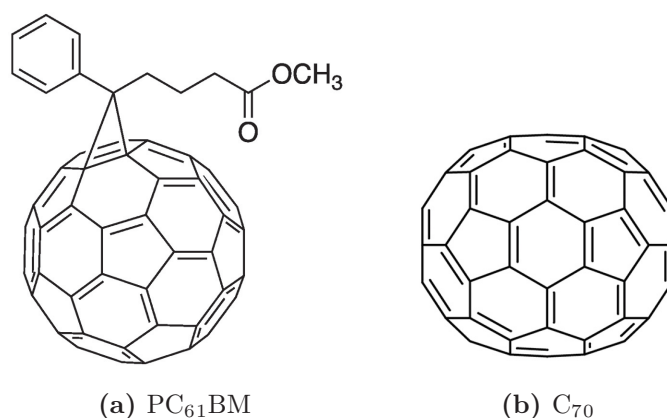
considerada a base da química orgânica, com grande importância em diversas áreas, como na síntese de compostos orgânicos, na indústria química, na produção de polímeros e na bioquímica [73].

### 3.1.2 Materiais Aceitadores de elétrons

Os semicondutores orgânicos com propriedades aceitadoras de elétrons, podem ser divididos em dois grupos: derivados de fulerenos, do inglês *Fullerene (FAs)*, e não fulerenos, do inglês, *Non-Fullerene (NFAs)*.

#### 3.1.2.1 Derivados de Fulereo

A descoberta das moléculas derivadas de fulerenos ocorreu em 1985 por Kroto, Smalley e Curl, e foi premiada com o Nobel de Química em 1996. O fulereo é uma molécula esférica formada por átomos de carbono, a sua estrutura é composta por 12 pentágonos e 35 hexágonos, arranjados em forma de uma bola de futebol. Os átomos de carbono se ligam por meio de ligações covalentes, formando uma rede hexagonal fechada por pentágonos em locais específicos para preencher a esfera. Esses materiais possuem características importantes como, transporte de cargas favorável [74], alta resistência mecânica e boa condutividade elétrica, sendo amplamente estudados em diversas áreas, como medicina [75], eletrônica e materiais avançados [76].



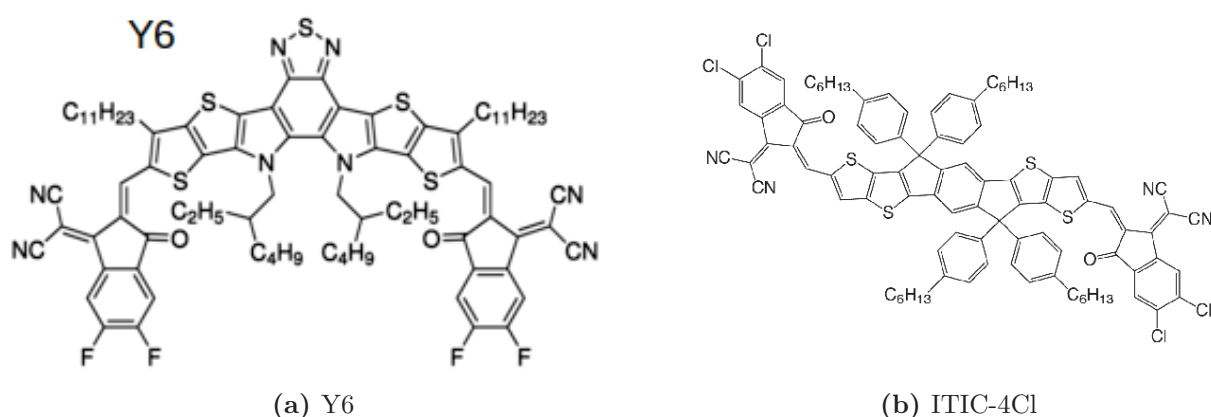
**Figura 3.5:** Exemplos de fulerenos.

A molécula PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester) é um derivado de fulereo que é muito utilizado em células solares orgânicas [18]. Essa molécula é formada por uma estrutura com 61 átomos de carbono e um grupo de metil. A presença do grupo metil aumenta a solubilidade do PC<sub>61</sub>BM em solventes orgânicos, tornando-o mais fácil de ser processado em dispositivos. O PC<sub>61</sub>BM é frequentemente combinado com polímeros doadores de elétrons, em células solares orgânicas, formando uma camada ativa, responsável pela conversão da luz em energia elétrica [77]. Já a molécula C<sub>70</sub> é um fulereo composto por 70 átomos de carbono dispostos em uma estrutura esférica de simetria icosaédrica, sendo uma das maiores moléculas

de fulereno conhecidas [78]. Assim como outros fulerenos, a molécula de  $C_{70}$  tem sido estudada em diversas áreas, como na medicina, eletrônica e materiais avançados. No entanto, uma das desvantagens dos fulerenos é a baixa absorção luminosa no visível, quando comparamos com os não fulerenos, na aplicação em células solares orgânicas.

### 3.1.2.2 Não-Fulerenos

Moléculas derivadas de não fulerenos são um tipo de molécula orgânica com estrutura molecular formada por um núcleo central doador de elétrons e grupos laterais que funcionam como aceitadores de elétrons [79]. Ao contrário dos derivados de fulerenos, os não fulerenos apresentam absorção de luz no espectro visível [80], favorável transferência de carga ultra rápida [81], recombinação de cargas reduzida [82], alta fotocorrente [80], melhor estabilidade morfológica [83], comparada com os fulerenos, e uma ampla variedade de estruturas químicas, permitindo a adaptação às necessidades de diferentes aplicações [60] como, por exemplo, a aplicação em células solares orgânicas de terceira geração.



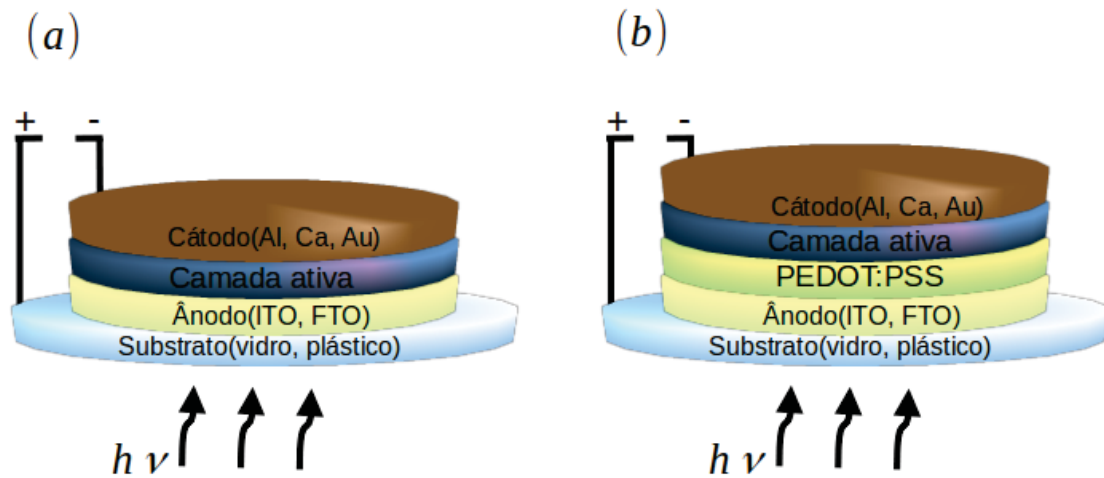
**Figura 3.6:** Estrutura química de alguns não fulerenos específicos. (a) O Y6 com estrutura ADADA e o (b) ITIC-4Cl com estrutura química ADA.

A molécula BTP-4F (2,2'-(2Z,2'Z)-(12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3''':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene) dimalononitrile, mais conhecida como Y6 [84], é uma molécula orgânica com alta eficiência de conversão de energia solar em energia elétrica e tem sido amplamente estudada em pesquisas sobre células solares orgânicas de terceira geração. Ela consiste em um esqueleto de dicianobutileno modificado com grupos doadores de elétrons e grupos aceitadores de elétrons. Outra molécula bem conhecida é a ITIC (3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene) [84], composta por um núcleo fundido com quatro anéis de tiofeno (indacenoditieno[3,2-b]tiofeno) (IT), com grupos INCN (2-[3-oxo-2,3-diidroinden-1-ylidene]malononitrile) nos terminais da estrutura e

quatro grupos laterais (4-hexilfenil). A estrutura química da ITIC permite alta absorção de luz no espectro visível, tornando-a uma opção promissora para a conversão de energia solar em eletricidade. Podemos fazer modificação na estrutura química da molécula ITIC, no qual podem ser sintetizadas moléculas de ITIC-4Cl [26] (Indacenodithieno[3,2-b]thiophene-4,6-dicarbonitrile-2,3,5,7-tetrachloro), que apresenta um núcleo central doador de elétrons e grupos laterais que funcionam como aceptores de elétrons. Além das moléculas citadas acima muitas outras NFAs tem sido sintetizados e aplicados em Células Solares Orgânicas (CSOs) [80].

### 3.2 Células Solares Orgânicas (CSOs)

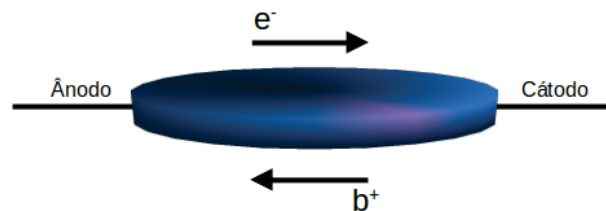
Devido à possibilidade de síntese de novos materiais doadores e aceptores de elétrons projetados especialmente para esse propósito, as CSOs estão em constante desenvolvimento. Geralmente, a arquitetura das CSOs é composta por quatro camadas: substrato de vidro ou plástico, ânodo, camada ativa e cátodo. No entanto, outras arquiteturas com um número diferente de camadas podem ser empregadas, de modo a melhorar a eficiência das CSOs. Ver Figura 3.7.



**Figura 3.7:** Esquema ilustrativo da arquitetura das Células Solares Orgânicas com (a) quatro e (b) cinco camadas.

O substrato, seja de vidro ou plástico, exerce uma função crucial na proteção do ânodo contra o ambiente externo e na maximização da quantidade de luz que chega na camada ativa, devido à sua transparência. Quando a luz atinge a camada ativa acontece a conversão da energia da luz, em energia elétrica pelo efeito fotovoltaico, devido à absorção do fóton. Após a absorção da luz um par elétron-buraco, conhecido como excíton, é gerado na camada ativa e pode passar pelo processo de recombinação ou dissociação. No processo de recombinação, o excíton perde sua energia de excitação, de forma radiativa ou não radiativa. Já no processo de dissociação, o elétron e o buraco deixam de ficar ligados. Então o buraco é transportado pelo campo elétrico interno e é coletado pelo ânodo e o elétron pelo cátodo. O óxido de estanho e

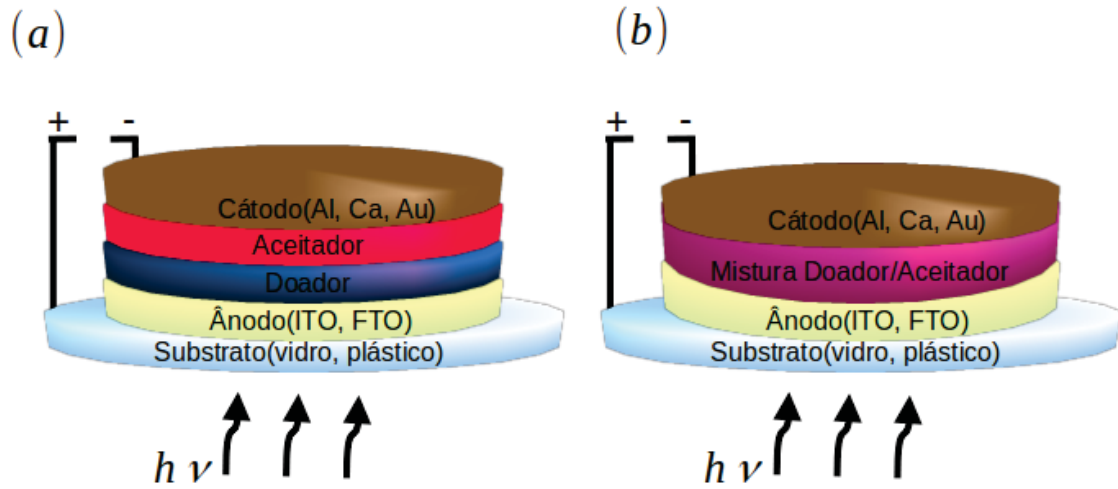
índio (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO) são amplamente utilizados como coletores de buracos, já o cátodo, deve refletir o máximo de luz possível para evitar que a radiação não absorvida na camada ativa seja perdida [26,85]. A eficiência na injeção e coleta de elétrons e buracos pode ser aprimorada por meio do aumento do número de camadas das CSOs, reduzindo a barreira de energia entre a camada ativa, ânodo e cátodo. Um exemplo de material que pode ser utilizado para alcançar esse objetivo é o polietilenodioxítiofeno dopado com sulfato de poliestireno (PEDOT:PPS), ver Figura 3.7, o que pode gerar um aumento significativo da corrente elétrica do dispositivo [86]. As células solares possuem um campo elétrico intrínseco em seu interior, originado pela diferença entre as funções trabalho dos eletrodos de coleta de cargas. Quando os eletrodos são colocados em contato com a camada ativa ocorre um balanceamento das cargas e um campo elétrico constante é estabelecido no interior do dispositivo [80]. Se o excíton dissocia, o campo elétrico intrínseco do dispositivo direciona as cargas livres para os respectivos eletrodos de coleta.



**Figura 3.8:** Esquema ilustrativo da coleta de elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $b^+$ ), da camada ativa, pelos eletrodos de coleta.

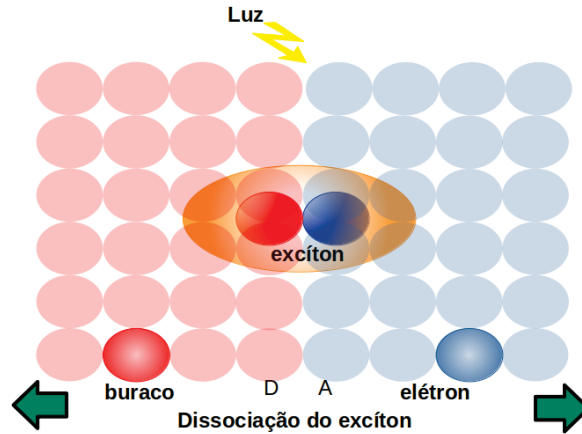
Existem três tipos de arquiteturas básicas para a camada ativa: monocamada, heterojunção em bicamada e heterojunção de volume. A arquitetura em monocamada é constituída apenas por um tipo de material e promove a dissociação dos excítons na interface do material com o cátodo, que atua como centro de dissociação. Como a intensidade é baixa próxima ao cátodo, poucos excítons são gerados nessa região. Uma vez que o tempo de vida do excíton é muito curto, a maioria recombina antes de chegar no centro de dissociação. A heterojunção em bicamada leva esse nome pela utilização de dois materiais, A e D, com eletroafinidades diferentes sobrepostos no dispositivo. Esses dois materiais absorvem em uma faixa diferente do espectro eletromagnético, aumentando a absorção do dispositivo e o alinhamento dos níveis de energia, favorecendo a geração e dissociação do excíton. Além disso, a estrutura em bicamada desloca a interface de transferência de carga, o centro de dissociação dos excítons, para um local mais próximo do máximo de intensidade do campo elétrico óptico [85]. A heterojunção de volume leva esse nome pela mistura dos dois materiais, D e A. Dessa forma, os excítons gerados em toda a camada ativa têm maior probabilidade de dissociarem, devido a maior possibilidade de encontrar o centro de dissociação [85]. Essa característica dos materiais D e A fazem com que os elétrons possam ser transportados pelo aceitador até o eletrodo metálico, enquanto buracos possam ser transportados até o eletrodo transparente [83]. Os excítons apresentam alta energia de ligação nos semicondutores orgânicos, portanto, tendem a se recombinar rapidamente. Por

este motivo, usamos moléculas doadoras e aceitadoras, para promover a transferência de carga que facilita a dissociação dos excítons.



**Figura 3.9:** Esquema ilustrativo das arquiteturas CSOs: (a) heterojunção de bicamada e (b) heterojunção de volume

A transferência de elétrons entre duas moléculas diferentes, comumente uma doadora e uma aceitadora de elétrons, é conhecida como estados de transferência de carga ou, do inglês, *Charge Transfer states* ou *CT states*. Nestes estados, ocorre a transferência do elétron de uma molécula para outra, resultando em cargas livres. Contudo, o buraco, representada pela ausência de um elétron, permanece no material doador e pode ficar ligada ao elétron, formando o exciton, que é o par elétron-buraco. Os elétrons podem transitar entre diferentes estados de energia, processo este induzido pela interação com a radiação eletromagnética, esse processo é conhecido como transição permitida por dipolo. Para uma conversão de energia eficiente em CSOs, é crucial que os excitons sejam gerados próximos à interface D/A. Se os excitons forem gerados longe da interface, é provável que ocorra sua recombinação, seja de forma radiativa ou não radiativa [87]. Na recombinação radiativa, o exciton perde sua energia de excitação através da emissão de um fóton de luz. Por outro lado, na recombinação não radiativa, o exciton perde sua energia de excitação por meio de outros mecanismos, como a transferência de energia, o que reduz a eficiência da geração de corrente elétrica.



**Figura 3.10:** Esquema ilustrativo do processo de geração de cargas livres na região da interface D/A. Em vermelho temos o material doador e em azul o material aceitador. No centro dos materiais temos o exciton, que é o par elétron-buraco.

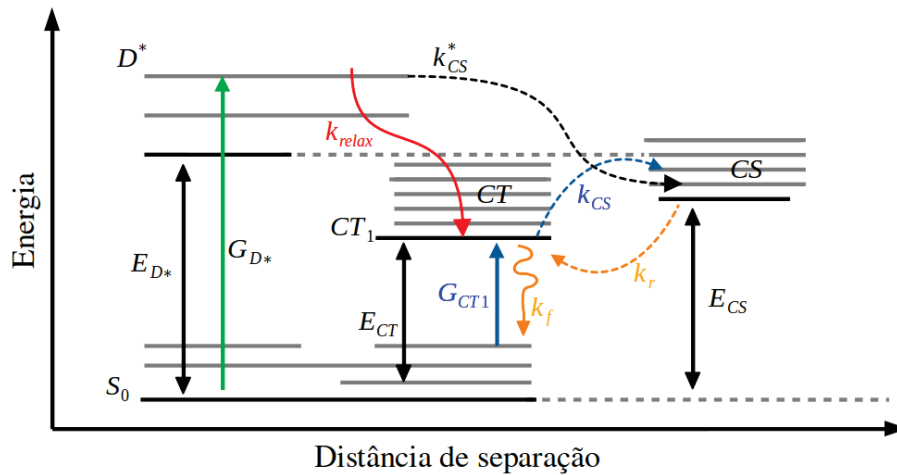
A distância entre o elétron e o buraco tem que ser igual ao raio de captura de Coulomb ( $r_c$ ), quando essa distância é maior que o raio de captura temos o estado de transferência de carga. O raio de captura de Coulomb também é conhecido como raio de Onsager e seu valor corresponde ao momento em que a energia de ligação do exciton se iguala a energia térmica média  $k_B T$ . Em semicondutores orgânicos o comprimento de difusão do exciton é da ordem de 5-10 nm. Por simplicidade  $r_c$  está sendo considerado uma esfera isotrópica, mas, na prática, é esperado que aconteça uma dependência anisotrópica. A energia de ligação do exciton é geralmente determinada pela equação ótica (3.1) [88].

$$E_b = E_{fund} - E_{opt} \quad (3.1)$$

onde  $E_{fund}$  é a energia de gap fundamental, diferença de energia entre o HOMO e o LUMO e  $E_{opt}$  é a energia óptica. O exciton pode ser local, estado localmente excitado (LE), no qual a excitação ocorre em uma única molécula ou parte de um material. Porém, quando o exciton atinge a interface entre os materiais doador e aceitador, pode ocorrer a transição para o estado CT, onde o elétron é transferido para o material aceitador enquanto o buraco permanece no material doador.

A Figura 3.11 ilustra os mecanismos pelos quais os estados CT são formados, tendo como ponto de partida a fotoexcitação de um semiconductor que atua como doador de elétrons. Uma vez excitado, o elétron no estado CT tem diferentes vias possíveis: pode retornar ao estado fundamental ( $S_0$ ) por decaimento radiativo ou não radiativo, ou ainda, alcançar o estado de carga separada (*do inglês charge-separated (CS)*). Ao chegar ao estado CS, há uma possibilidade de dissociação do exciton, gerando uma carga que pode migrar livremente pela camada ativa. Vale ressaltar que a formação dos estados CT não se restringe à transferência eletrônica entre os

materiais doadores e aceptadores; os estados CT também podem ser atingidos diretamente pela excitação causada por fótons cuja energia é inferior à energia da banda proibida dos materiais envolvidos. Desse modo, a geração de estados CT ocorre tanto pela interação eletrônica na interface quanto pela absorção direta de fótons cuja energia é equivalente a  $E_{CT}$ . O estado CT é crucial para a geração de corrente em uma célula solar orgânica, e é neste processo que o conceito de força motriz se torna relevante.



**Figura 3.11:** Diagrama de estados com possíveis transições eletrônicas. A absorção de um fóton com energia maior que a energia de banda proibida do material doador ( $E_{D^*}$ ), gera um elétron ( $G_{D^*}$ ) no estado excitado do doador ( $D^*$ ). Após a excitação, existem vários caminhos possíveis para a geração do estado de carga separada ( $CS$ ): A formação direta ( $k_{CS}^*$ ); A relaxação vibracional ( $k_{relax}$ ) até o estado de transferência de carga de menor energia ( $CT_1$ ), o qual pode em seguida decair radiativamente para o estado fundamental ( $S_0$ ) ou dissociar ( $k_{CS}$ ) formando o estado  $CS$ ; e a excitação óptica do  $CT_1$  ( $G_{CT1}$ ) e assim possíveis recombinações ( $k_f$ ) ou dissociações ( $k_{CS}$ ) para  $CS$ . E por último, a transferência de elétrons do  $CS$  para  $CT_1$  ( $k_r$ ). Figura adaptada da referência [89].

Nas células solares orgânicas, a força motriz é frequentemente associada ao potencial energético que promove a separação de cargas, etapa essencial na conversão de energia solar em energia elétrica. No estado LE, a força motriz é representada pelo fóton de luz que excita um elétron, gerando assim o exciton. Já no estado CT, a força motriz é a diferença de energia entre os níveis de energia do material doador e do aceitador, impulsionando a separação do exciton. Em relação a performance das células solares orgânicas, otimizar a força motriz é crucial. Caso a diferença de energia entre os estados LE e CT seja muito pequena, a recombinação pode ocorrer, prejudicando a geração eficiente de corrente. Por outro lado, se a diferença for muito grande, pode levar a perdas de energia. Assim, a escolha dos materiais doador e aceitador precisa ser estratégica, visando um equilíbrio entre estes fatores. Isso evidência a importância do design dos materiais doadores e aceptadores em uma célula solar orgânica, uma vez que a diferença de energia entre eles define a força motriz para a separação de cargas, impactando diretamente a eficiência do dispositivo.

## CAPÍTULO

### 4

# MÉTODOS DE SIMULAÇÃO

Métodos de simulação são técnicas computacionais empregadas para modelar e estudar sistemas complexos, reproduzindo seu comportamento e interações, em um ambiente virtual. Essas técnicas possibilitam a investigação e previsão do comportamento de sistemas físicos, químicos, biológicos e outros. A simulação envolve a criação de um modelo matemático ou computacional que representa as características e propriedades do sistema real a ser estudado. Esse modelo é então submetido a cálculos e simulações computacionais, nos quais são aplicadas leis físicas, regras e parâmetros para simular o comportamento do sistema em determinadas situações. Dentre os métodos de simulação, destacam-se os utilizados na química teórica, os quais são técnicas computacionais empregadas para investigar sistemas químicos e prever seu comportamento por meio de modelos matemáticos. Existem várias abordagens e métodos de simulação em química teórica, incluindo a mecânica quântica, a dinâmica molecular e a modelagem baseada em forças. Neste trabalho, utilizaremos a mecânica quântica para descrever sistemas em escala molecular, levando em consideração os efeitos quânticos dos elétrons e fornecendo informações sobre estruturas eletrônicas, espectros moleculares e reações químicas.

## 4.1 Métodos de Química Teórica

Na teoria quântica, a equação de Schrödinger independente do tempo possui um papel fundamental, pois, permite calcular as possíveis energias e as funções de onda associadas a um sistema quântico estacionário. Isso é essencial para entender e prever o comportamento de

partículas subatômicas em diferentes situações como, átomos, moléculas e sólidos. A equação de Schrödinger é dada pela expressão:

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (4.1)$$

onde  $H$  é o operador hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema em questão,  $\Psi$  é a função de onda molecular e  $E$  é a autoenergia. O hamiltoniano de um sistema eletrônico molecular completo não-relativístico de um sistema de  $N$  elétrons é definido, em unidades atômicas, da forma:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (4.2)$$

em que, da esquerda para a direita, temos os termos referentes a energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, energia potencial atrativa elétron-núcleo, energia potencial repulsiva elétron-elétron e por último a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.  $M_A$  é a massa do núcleo, onde  $A$  é dado em termos a massa do elétron,  $Z_A$  é a carga do núcleo, onde  $A$  é dado em termos da carga do elétron,  $r_{iA}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ,  $r_{ij}$  é a distância entre o elétron  $i$  e o elétron  $j$  e  $r_{AB}$  é a distância entre o núcleo  $A$  e o núcleo  $B$ . Através da resolução da equação (4.1) com o hamiltoniano da equação (4.2), podemos determinar as propriedades estacionárias do sistema. Entretanto, resolver a equação (4.1) torna-se extremamente complicado a medida que o número de átomos do sistema aumenta, fazendo-se necessária a utilização de métodos aproximativos.

A primeira aproximação feita no tratamento de sistemas moleculares é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [90]. Ela leva em consideração o fato da massa do núcleo ser muito maior que a massa do elétron, de forma que os núcleos não acompanham a rápida movimentação dos elétrons e podem ser considerados fixos. A primeira consequência desta aproximação é que o termo de energia cinética dos núcleos pode ser negligenciado. Outra consequência é desacoplar a dinâmica entre elétrons e núcleos. Dessa forma, o hamiltoniano total pode ser dividido em uma parte referente aos elétrons e outra parte referente ao termo constante de interação núcleo-núcleo. Com isso, o problema passa a ser menos complicado, uma vez que pode-se resolver a equação de Schrödinger apenas utilizando o hamiltoniano eletrônico para uma dada geometria nuclear.

Outro método aproximativo fundamental para obter as soluções da equação de Schrödinger é o método variacional [90]. Ele está baseado no teorema variacional, que nos diz que, dada uma função de onda tentativa normalizada  $\Psi$ , que satisfaça as condições de contorno para um problema de interesse, o valor esperado do hamiltoniano é um limite superior para a energia

exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_{exata}. \quad (4.3)$$

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

## 4.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade do inglês, *Density Functional Theory (DFT)*, tem se estabelecido como um método fundamental nas últimas décadas para o estudo da estrutura de sólidos e moléculas. A DFT oferece uma abordagem poderosa e abrangente para a compreensão da estrutura eletrônica e propriedades dos sistemas, permitindo investigações detalhadas sobre a energia, reatividade química e outras características desses sistemas. Problemas que tradicionalmente eram tratados utilizando-se *ab initio* Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock são agora também tratados utilizando-se teoria do funcional da densidade.

A diferença entre os métodos de Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock e a teoria do funcional da densidade está na abordagem para tratar a correlação eletrônica. O método de Hartree-Fock trata os elétrons como partículas independentes em um campo médio, enquanto os métodos pós-Hartree-Fock incluem correções para considerar as interações eletrônicas de forma mais precisa. O que possibilita, em alguns casos, melhores acordos com os dados experimentais disponíveis. Parte do atrativo do DFT está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a grande ( $N_{elétrons} \geq 20$ ), podem ser estudados, com precisão química aceitável, a um custo computacional que, algumas vezes, corresponde a uma fração daquele obtido utilizando-se métodos correlacionados tradicionais, como teoria de perturbação e *coupled cluster*. A implementação eficiente da teoria do funcional da densidade em vários pacotes de cálculos de estrutura eletrônica, em pacotes comerciais como o GAUSSIAN e não-comerciais como o GAMESS e NWCHEM, contribuiu, de forma significativa, para a popularização e expansão do uso da teoria do funcional da densidade no estudo de problemas de interesse químico. Pelo fato de que a teoria do funcional da densidade é um método de grande interesse para a área de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, vários artigos recentes de revisão [91] e livros textos [92] têm abordado o desenvolvimento formal desta teoria desde seu aparecimento, em 1964, quando foram publicados

os teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) [93].

### 4.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Antes de passar para os teoremas de Hohenberg e Kohn vamos reescrever o potencial externo devido aos núcleos e sentido pelos elétrons, visto no Hamiltoniano da equação (4.2), da seguinte forma:

$$V_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N \nu(\mathbf{r}_i) \quad (4.4)$$

onde  $N$  é o número de elétrons no sistema e  $M$  é o número de núcleo atômico no sistema. A partir daqui, chamaremos a energia cinética eletrônica de  $T_e$  e a energia de interação elétron-elétron de  $V_{ee}$ . Agora podemos escrever de forma abreviada o hamiltoniano eletrônico  $H_{ele} = T_e + V_{ee} + V_{ne}$  e também definir a densidade eletrônica. O uso da densidade eletrônica  $\rho(r)$  como variável básica na descrição de um sistema eletrônico remonta ao início do século XX, quando Drude aplicou a teoria dos gases a um metal, considerado um gás homogêneo de elétrons, para desenvolver a sua teoria sob condução térmica e elétrica. Porém, o uso rigoroso da densidade eletrônica  $\rho(r)$  foi legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn, que forneceram, então, os fundamentos da DFT. Diferentemente de outros métodos, como métodos semi-empíricos, que tentam se aproximar do método Hartree-Fock, a DFT relaciona-se com a solução exata do problema de muitos elétrons. Começaremos a análise dos teoremas de Hohenberg e Kohn definindo a densidade eletrônica da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle, \quad (4.5)$$

onde  $\psi$  representa a função de onda.

#### • Primeiro Teorema

"A densidade do estado fundamental de um sistema eletrônico  $\rho(\mathbf{r})$  sob a ação de um potencial externo  $\nu(\mathbf{r})$  determina este potencial de forma unívoca."

Este teorema nos fala da unicidade entre  $\rho(\mathbf{r})$  e  $\nu(\mathbf{r})$ , onde sua prova foi feita por redução ao absurdo, *do latim reductio ad absurdum*, uma forma de argumento que consiste em demonstrar que uma proposição é verdadeira porque o contrário resulta num absurdo. Nesse caso, o contrário

que resulta num absurdo seria considerar que dois potenciais distintos, por exemplo,  $\nu(\mathbf{r})$  e  $\nu'(\mathbf{r})$  levam a mesma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . É com essa consideração que começamos a prova do teorema. Também vamos considerar que tenhamos  $|\psi\rangle$  como autofunção de  $H_{ele}$ , (4.6), com autovalor  $E$  e  $|\psi'\rangle$  autofunção de  $H'_{ele}$ , (4.7), com autovalor  $E'$ . Assim:

$$H_{ele} = T_e + V_{ee} + V_{ne}, \quad (4.6)$$

$$H'_{ele} = T_e + V_{ee} + V'_{ne}, \quad (4.7)$$

Pelo teorema variacional temos que:

$$E = \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle < \langle \psi' | H_{ele} | \psi' \rangle, \quad (4.8)$$

e

$$E = \langle \psi' | H'_{ele} | \psi' \rangle < \langle \psi | H'_{ele} | \psi \rangle, \quad (4.9)$$

que podem ser escritos como:

$$E = \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle < \langle \psi' | H'_{ele} | \psi' \rangle + \langle \psi | V_{ne} - V'_{ne} | \psi \rangle \quad (4.10)$$

e

$$E' = \langle \psi' | H'_{ele} | \psi' \rangle < \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle + \langle \psi | V'_{ne} - V_{ne} | \psi \rangle. \quad (4.11)$$

Lembrando das equações (4.4) e (4.5), obtemos,

$$\langle \psi | V_{ne} | \psi \rangle = \int \rho(r) \nu(r) d^3r \quad (4.12)$$

e assim reescrevemos as equações (4.10) e (4.11) da forma,

$$E < E' + \int \rho(r)[\nu(r) - \nu'(r)]d^3r \quad (4.13)$$

e

$$E' < E + \int \rho(r)[\nu'(r) - \nu(r)]d^3r. \quad (4.14)$$

As equações (4.13) e (4.14) nos leva ao absurdo  $E+E' < E'+E$ . Como assumimos a mesma densidade eletrônica para potenciais diferentes obtivemos como resultado o absurdo. Essa prova foi feita considerando apenas estados não degenerados, porém, pode ser estendida para sistemas degenerados.

### • Segundo Teorema

"Havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica,  $\rho(r)$ , a energia total será sempre maior ou igual à energia do estado fundamental."

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

$$E_0 = E_\nu[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)\nu(r)d^3r. \quad (4.15)$$

Na equação 4.15 temos que  $F[\rho] = \langle \Psi | T_e + V_{ne} | \Psi \rangle$  é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o segundo termo da equação depende do sistema em questão. Considerando uma aproximação da densidade eletrônica,  $\tilde{\rho}(r)$  de acordo com ao princípio variacional, pode-se provar o segundo teorema, da forma:

$$E_\nu[\rho] \leq E_\nu[\tilde{\rho}]. \quad (4.16)$$

Hohemberg e Kohn mostram como se pode determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando a densidade eletrônica tridimensional como variável básica, em vez de se utilizar da função de onda de N-elétrons.

## 4.2.2 Equações de Kohn-Sham

Os primeiros a proporem uma estratégia para o cálculo de  $E_\nu[\rho]$  foram Kohn e Sham em 1965, movidos pelo fato das interações coulombianas serem de longo alcance, a partir do conceito de um sistema de referência de partículas independentes. O primeiro passo dado por eles foi na decomposição de  $F[\rho]$  da forma:

$$F[\rho] = \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle = T_o[\rho] + V_o[\rho] + E_{ex}[\rho], \quad (4.17)$$

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

$$H^{KS} = -\frac{\nabla^2}{2} + \nu^{KS}(\mathbf{r}) \quad (4.18)$$

e

$$\nu^{KS} = \nu(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} d^3\mathbf{r}_1 + \nu_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4.19)$$

onde  $r_1$  representa uma posição específica no espaço, no qual a integral em torno de  $r_1$  é usada para somar todos os pontos no espaço para calcular o potencial efetivo, e  $\nu_{xc}$  é o potencial de troca e correlação, dado por:

$$\nu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (4.20)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham é obtido minimizando-se a energia  $E_\nu[\rho]$  através do método variacional em conjunto com os multiplicadores de Lagrange. Após escrever a equação de Schrödinger utilizando o hamiltoniano de Kohn-Sham, a solução será obtida por meio de um cálculo autoconsistente de forma similar ao método Hartree-Fock. Um detalhe muito importante no método autoconsistente de Kohn-Sham é que para obter  $\nu^{KS}$  é preciso ter em mãos o funcional de troca e correlação  $E_{ex}[\rho]$  que não é nada simples e nem mesmo conhecido. Baseando-se na teoria do gás de elétrons homogêneo a Aproximação de Densidade Local do

inglês, *Local Density Approximation (LDA)*, busca derivar uma forma para o funcional de troca e correlação, que é escrito da forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3r, \quad (4.21)$$

onde  $\epsilon_{xc}^h$  é a energia de troca e correlação de um elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho(r)$ . Para facilitar nos cálculos, o termo  $\epsilon_{xc}^h$  é separado num termo de troca,  $\epsilon_x1$ , que no caso do gás de elétrons é obtido facilmente e num termo de correlação,  $\epsilon_x2$ , que é complexo e não pode ser determinado exatamente. Tratando-se de densidades eletrônicas não uniformes, a aproximação LDA passa a fornecer maus resultados para a energia. Um refinamento da LDA é a Aproximação de Gradiente Generalizado do inglês, *Generalized Gradient Approximation (GGA)*, que expressa o funcional de troca e correlação em termos do gradiente da densidade de carga total ( $\nabla$ ), na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (4.22)$$

Existem várias propostas para o funcional GGA, mas atualmente os funcionais mais utilizados são misturas de vários tipos e são conhecidos como funcionais híbridos, chegando a misturar uma fração da energia de troca obtida pelo método Hartree-Fock e também parâmetros experimentais, constituindo uma forma semiempírica de tratar o problema. Devido a grande contribuição de Walter Kohn para o desenvolvimento da DFT, ele foi laureado com o Prêmio Nobel de Química de 1998, juntamente com Pople, que contribuiu bastante para o desenvolvimento de métodos computacionais de química quântica.

Enquanto o LDA é uma boa escolha para cálculos rápidos e sistemas com densidades de elétrons homogêneas, o GGA pode ser uma opção melhor para sistemas mais complexos onde as correlações eletrônicas desempenham um papel significativo, apesar do custo computacional adicional. No tratamento de sistemas dinâmicos a DFT foi estendida por Runge e Gross [94] através da complementação dos teoremas Hohenberg e Kohn, dando origem ao cálculo Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo do inglês, *Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT)*, que é uma ferramenta utilizada para retirar informações sobre os estados excitados de moléculas.

## 4.3 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

Os métodos computacionais descritos anteriormente descrevem o estado fundamental molecular. Por outro lado, para estudos que envolvam cálculos de propriedades no estado excitado, como, por exemplo, a obtenção de espectros de absorção, métodos alternativos que se baseiam no tempo são de fundamental importância, e dentre eles destaca-se a abordagem DFT dependente do tempo do inglês, *Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT)* [95–97]. A essência da TD-DFT é à existência de uma correspondência unívoca entre a densidade  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e o potencial dependente do tempo  $\nu_{ext}(\mathbf{r}, t)$ . Assim, a exemplo do caso DFT, isso significa que  $\rho(\mathbf{r}, t)$  especifica  $\nu_{ext}(\mathbf{r}, t)$  e, portanto, o hamiltoniano e todos os observáveis calculados a partir dele. Mais detalhes a respeito da TD-DFT podem ser encontrados em várias referências [98–100].

### 4.3.1 Teorema de Runge-Gross e equações de Kohn-Sham dependentes do tempo

O teorema de Runge-Gross [94], desenvolvido em 1983 por Erich Runge e E. K. U. Gross [94], consiste em uma generalização dependente do tempo dos teoremas de Hohenberg-Kohn, no qual afirmam que duas densidades  $\rho(\mathbf{r}, t)$  e  $\rho'(\mathbf{r}, t)$  evoluindo a partir de um mesmo estado inicial de muitos corpos,  $\Psi_0 = \Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N, t_0)$ , sujeito à influência de dois diferentes potenciais,  $\nu(\mathbf{r}, t)$  e  $\nu'(\mathbf{r}, t) \neq \nu(\mathbf{r}, t) + c(t)$ , serão sempre distintos. Tal formalismo é baseado na equação de Schrödinger dependente do tempo [97], no qual vemos a seguir.

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t), \quad (4.23)$$

onde  $i$  é a unidade imaginária, que satisfaz a relação  $i^2 = -1$ ,  $\partial/\partial t$  é o operador derivada parcial em relação ao tempo, que descreve como a função de onda muda com o tempo,  $\Psi(t)$  é a função de onda do sistema em um dado momento  $t$  e  $\hat{H}(t)$  é o operador hamiltoniano do sistema em um dado momento  $t$ . De modo que estamos interessados em analisar as densidades eletrônicas dependentes do tempo,  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , evoluindo de um estado,  $\Psi(t_0) = \Psi_0$ . Ao considerar um potencial efetivo,  $\nu(\mathbf{r}, t)$ , podemos reescrever a equação de Schrödinger dependente do tempo da seguinte forma,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_k(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \nu_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \varphi_k(\mathbf{r}, t), \quad (4.24)$$

onde  $\varphi_k[n](\mathbf{r}, t)$ , segundo o teorema de Runge-Gross, também é um funcional de densidade

dependente do tempo, devido a sua correspondência unívoca com o potencial. Os potenciais em questão podem ser expandidos em séries de Taylor. Essa expansão representa a função como uma soma de termos, calculados a partir de seus derivados em um determinado ponto. No contexto da Teoria do Funcional de Densidade dependente do Tempo, expandimos o potencial em uma série de Taylor em torno de um determinado ponto no tempo. Esta abordagem é útil pois, muitas vezes, não conseguimos resolver diretamente a equação de Schrödinger dependente do tempo quando o potencial é uma função complexa do tempo. Assim, obtemos a seguinte relação:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_k |\varphi_k[n](\mathbf{r}, t)|^2, \quad (4.25)$$

onde  $\rho(\mathbf{r}, t)$  é a densidade eletrônica dependente do tempo e posição,  $\sum_k$  é um somatório sobre todos os estados possíveis, representados pelo índice  $k$ , e  $\varphi_k[n](\mathbf{r}, t)$  são as densidades. Essas funções de onda descrevem a evolução temporal e a distribuição espacial de um determinado estado do sistema. Já o símbolo  $|\varphi_k[n](\mathbf{r}, t)|^2$  representa o módulo ao quadrado da função de onda, que geralmente é interpretado como a probabilidade de encontrar um elétron em um determinado estado e posição no tempo  $t$ . Assim como na equação de Kohn-Sham independente do tempo, buscamos um potencial efetivo que seja capaz de ter todos os efeitos referentes a interação entre as partículas, logo temos

$$\nu_{KS}(\mathbf{r}, t) = \nu_{ext}(\mathbf{r}, t) + \nu_H(\mathbf{r}, t) + \nu_{xc}(\mathbf{r}, t), \quad (4.26)$$

onde  $\nu_{ext}(\mathbf{r}, t)$  é devido ao potencial externo,  $\nu_H(\mathbf{r}, t)$  é a interação clássica de Hartree e  $\nu_{xc}(\mathbf{r}, t)$  representa a contribuição de troca e correlação, que leva em consideração todos os efeitos não-triviais dos sistemas de muitos corpos. Levando em consideração um potencial efetivo  $\nu_{KS}(\mathbf{r}, t)$ , que considera partículas não interagentes [94, 96, 97], somos capazes de obter  $\rho(\mathbf{r}, t)$  da mesma forma que obteríamos se resolvêssemos a equação de Schrödinger dependente do tempo. No cálculo via DFT, as contribuições de troca e correlação são escritas como uma derivada, resultado obtido via minimização da energia total, mas no caso do TD-DFT isso não é mais válido, pois, além do carácter espacial, é preciso levar em consideração informações de todos os instantes  $t' < t$ . No DFT podemos definir o estado fundamental via minimização do funcional de energia total do sistema, ou seja

$$E[\phi] = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \quad (4.27)$$

onde  $\phi$  é a função de onda do sistema e  $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$  representa o valor médio da energia do sistema no estado descrito pela função de onda  $\phi$ . Já no caso de TD-DFT, não há um princípio variacional em termos da energia total, pois, esta quantidade não é uma grandeza conservada. No entanto, existe uma quantidade análoga à energia que se conserva. Essa quantidade é conhecida como ação, dada por:

$$\mathcal{A}[\phi] = \int_{t_0}^{t_f} dt \langle \phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \phi(t) \rangle \quad (4.28)$$

onde  $\phi(t)$  é uma função de N-corpos definida em algum espaço conveniente,  $i \frac{\partial}{\partial t}$  é o operador derivada parcial em relação ao tempo, multiplicado pela unidade imaginária  $i$  assegurando que o operador de evolução temporal seja hermitiano. Quando aplicado a uma função, ele calcula a taxa de variação dessa função com relação ao tempo. O termo  $\hat{H}(t)$  é o operador hamiltoniano no tempo  $t$ , que descreve a energia total do sistema no instante  $t$ . O termo dentro da integral,  $\langle \phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \phi(t) \rangle$ , representa o valor esperado médio da diferença entre a derivada temporal da função de onda e o hamiltoniano, em um dado momento  $t$ . Da equação (4.28) obtemos a equação Schrödinger dependente do tempo, que para se resolver levamos em conta o cálculo do ponto estacionário do funcional  $\mathcal{A}[\phi]$  [94, 96, 97], no qual a função  $\Psi(t)$  será a solução da equação. Observamos que não há um princípio mínimo, como no caso da DFT, mas sim um princípio estacionário. Outra informação importante é que a ação é sempre zero no ponto da solução,  $\phi(t) = \Psi(t)$ , ou seja, a ação é estacionária quando encontramos a solução.

A primeira e mais comum aproximação para  $\nu_{xc}(\mathbf{r}, t)$  é a chamada aproximação adiabática [101], definida por tratar a densidade dependente do tempo em  $t = t_1$  como uma densidade do estado fundamental. Esta abordagem assume uma resposta instantânea e local à perturbação. No contexto da resposta eletrônica, a aproximação adiabática implica que as interações eletrônicas são tão rápidas em relação à mudança no potencial externo que os elétrons estão sempre no estado de equilíbrio instantâneo. Isso permite simplificar a descrição do sistema e a resolução das equações de Kohn-Sham. O potencial efetivo KS adiabático,  $\nu_{KS}^{ad}[n](\mathbf{r}, t_1)$ , é portanto, o potencial local que produz  $\rho(\mathbf{r}, t_1)$  como solução da equação de Kohn-Sham estática não interagente. Assim, as equações do formalismo estático tratando de aproximações para o funcional de troca e correlação via LDA, por exemplo, a idéia de aproximação adiabática ao fazermos  $(\mathbf{r}) \rightarrow (\mathbf{r}, t)$ , preservando a forma dos funcionais e associando cada instante de tempo  $t$  com um cálculo de estado fundamental, no qual temos

$$\nu_{xc,\sigma}^{ALDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t) = \left. \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})} \right|_{n\sigma(\mathbf{r}) \rightarrow n\sigma(\mathbf{r}, t)} \quad (4.29)$$

Essa equação é usada para calcular o potencial de troca-correlação na aproximação da den-

cidade local adiabática do inglês, *Adiabatic Local Density Approximation (ALDA)*, e descreve como esse potencial muda em resposta a mudanças na densidade de spin em um ponto específico no espaço e tempo. Observe que  $\nu_{xc,\sigma}^{ALDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}](\mathbf{r}, t)$  é de natureza local, tanto em termos de espaço quanto de tempo. Neste cenário, desconsideramos qualquer dependência temporal do potencial XC, referente a momentos anteriores a  $t$ . A utilização de aproximações torna-se inevitável devido à natureza incerta do funcional da densidade. De forma paralela à DFT, a densidade do sistema interagente pode ser determinada a partir da junção dos orbitais de Kohn-Sham. Isso permite a caracterização completa do sistema interagente original. Embora a resolução da equação de Kohn-Sham seja, em geral, um grande desafio, em situações onde o potencial externo é moderado, é viável empregar a teoria de perturbação para alcançar diretamente todas as propriedades relevantes.

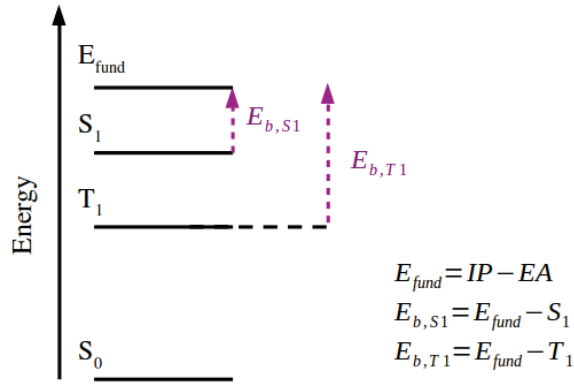
# ENERGIA DE LIGAÇÃO DOS EXCÍTONS TRIPLETOS EM ACEITADORES NÃO FULERENOS: OS EFEITOS DA FLUORAÇÃO E CLORAÇÃO

## 5.1 Introdução

Ao longo dos anos, o aumento do desempenho das células solares orgânicas (CSOs) esteve diretamente ligado ao desenvolvimento de materiais semicondutores orgânicos mais eficientes. Geralmente, dois tipos de semicondutores orgânicos em solução são empregados na camada ativa das CSOs: o doador de elétrons ( $D$ ) e aceitador de elétrons ( $A$ ), formando a heterojunção D/A. Atualmente, a eficiência de conversão de energia das CSOs, em escala de laboratório, atingiu mais de 18% [74, 102, 103], aumentando o potencial de produção de energia usando dispositivos de baixo custo de processamento por meio de impressão de solução.

Nos últimos anos, as CSOs mais eficientes foram produzidas com aceitadores não fulerenos do inglês, *Non-Fullerene Acceptor (NFAs)*, em comparação com os tradicionais aceitadores de fulereno do inglês, *Fullerene Acceptor (FAs)*, devido à melhor absorção de luz e níveis de energia ajustáveis dos orbitais moleculares de fronteira desses aceitadores [104, 105]. Além disso, os

NFAs têm menor energia de ligação do excíton singleto [106], permitindo a geração de cargas livres com menor força motriz, diferença de energia entre o estado localmente excitado e o estado de transferência de carga. Uma força motriz menor é importante para aumentar a tensão de circuito aberto do dispositivo [107], favorecendo o processo de transferência de energia do doador para o aceitador [108]. A transferência de energia seguida de transferência de buracos é um importante mecanismo de geração de cargas livres que aumenta a relevância dos NFAs no processo fotovoltaico [88]. Há também relatos de CSOs baseados em NFAs que apresentaram características muito interessantes como transferência de carga ultrarrápida [109, 110], aprisionamento de baixa carga e alta estabilidade morfológica [111]. Apesar dessas características, outras melhorias têm sido buscadas. Dentre eles, podemos destacar a utilização dos estados excitados tripletos ( $T_1, T_2, \dots, T_n$ ), no processo fotovoltaico [102, 112], ver Figura 5.1.



**Figura 5.1:** Ilustração dos níveis de energia eletrônico molecular. A figura mostra o estado fundamental eletrônico singleto ( $S_0$ ), o estado excitado singleto mais baixo ( $S_1$ ), o estado excitado tripleto mais baixo ( $T_1$ ), o gap fundamental ( $E_{fund}$ ) que corresponde à diferença de energia  $IP-EA$  e a energia de ligação do excíton singleto (tripleto)  $E_{b,S1}$  ( $E_{b,T1}$ ).

A absorção direta de fótons em NFAs geram excítons singletos. No entanto, uma das possibilidades é a geração de excítons tripletos por meio de cruzamento intersistemas [113]. Os excítons tripletos, apresentam tempo de vida mais longos do que os excítons singletos, devido à natureza proibida de sua recombinação. Em princípio, essa propriedade pode levar a comprimentos de difusão mais longos, o que tenderia a diminuir as restrições morfológicas associadas aos tamanhos dos domínios doadores e aceitadores, em heterojunções [32, 114]. Por outro lado, os excítons tripletos têm maior energia de ligação em comparação com os excítons singletos devido à interação de troca atrativa da mesma orientação de spin, regra de seleção de dipolo, tornando-os mais difíceis de dissociarem. É importante ressaltar que, quando a diferença de energia entre o primeiro estado excitado singleto ( $S_1$ ) e o primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ) diminui,  $\Delta E_{ST} = E_{S1} - E_{T1}$ , a energia de ligação do excíton tripleto ( $E_{b,T}$ ) se aproxima da energia de ligação do excíton singleto ( $E_{b,S}$ ). Além disso, a redução de  $\Delta E_{ST}$  pode aumentar a intensidade do cruzamento intersistemas  $S_1$  para  $T_1$ , favorecendo a geração de excítons no estado  $T_1$ . Os excítons tripletos e singletos foram observadas experimentalmente em oligoaceenos [115], e reproduzida teoricamente com boa precisão por Hu et al [116]. No último estudo,

os cálculos foram realizados combinando um modelo contínuo polarizável do inglês, *Polarizable continuum model (PCM)*, e um funcional híbrido separado por intervalo, *Ranger Separator (RS)* otimizado. Chen e co-autores enfatizaram a relevância significativa, em termos teóricos, de se levar em conta os efeitos da polarização do estado sólido na estabilização das energias singleto e tripleto [117].

A redução do  $\Delta E_{ST}$  é essencial para melhorar o uso de excítons tripletos no processo fotovoltaico. Considerando um modelo simples de dois elétrons e dois estados, é possível obter a relação  $\Delta E_{ST} = 2K_{HL}$  [117], onde  $K_{HL}$  é a energia de troca de elétrons entre o elétron 1 no orbital molecular ocupado mais alto e o elétron 2 no orbital molecular desocupado mais baixo.  $K_{HL}$  depende do grau de sobreposição HOMO-LUMO ( $\Theta_{H-L}$ ), no qual pode ser reduzido com a minimização de  $\Theta_{H-L}$ . Moléculas orgânicas com uma estrutura D-A, altamente torcida podem efetivamente separar o HOMO e o LUMO ( $\Theta_{H-L} \approx 0$ ), atingindo um valor muito pequeno para  $\Delta E_{ST}$  [118]. Os dois principais problemas de uma estrutura molecular torcida para aplicações em CSOs é a fraca força do oscilador ( $f$ ) da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  que limita a absorção de luz e a fraca mobilidade dos portadores de carga [119]. Ambos os problemas estão associados à redução do comprimento conjugado médio induzido pela estrutura torcida.

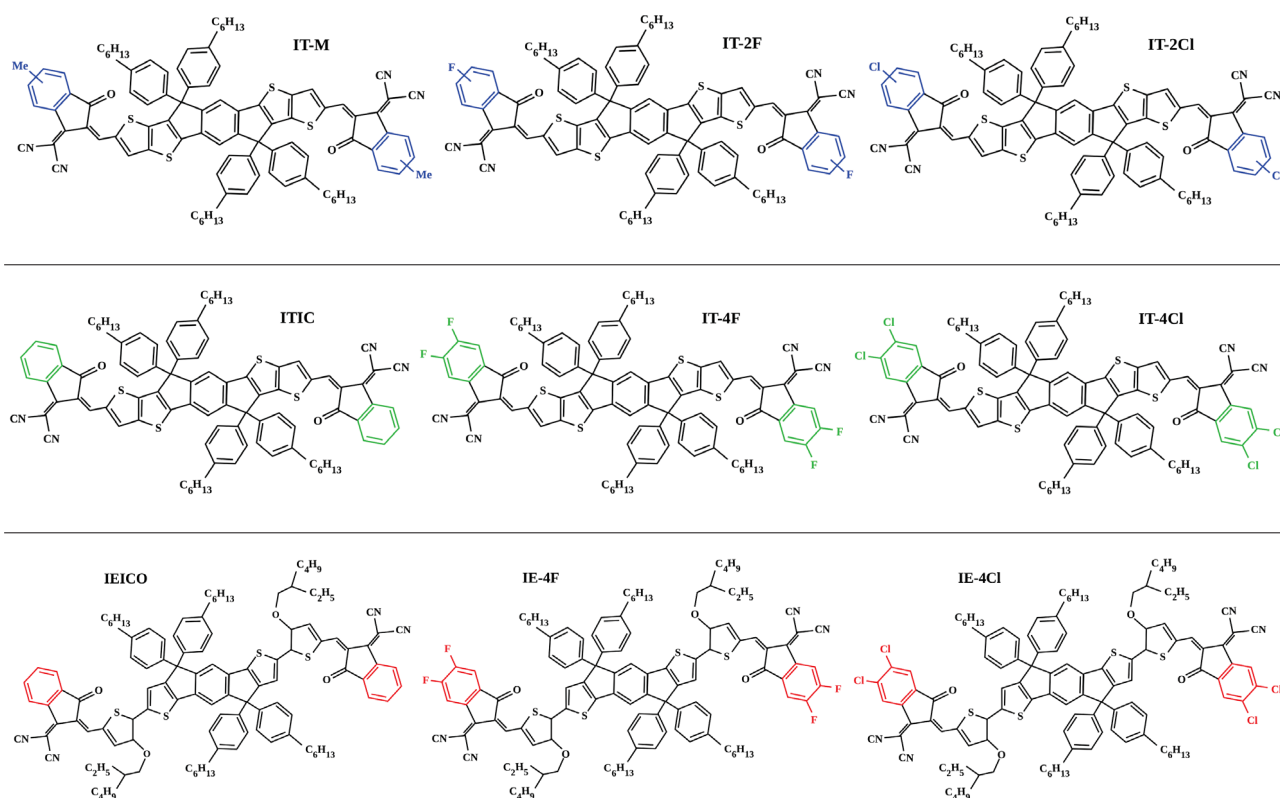
Em um estudo recente, Qin e coautores [119] demonstraram experimentalmente que NFAs do tipo Aceitador-Doador-Aceitador-Doador-Aceitador (A-D-A-D-A), análogos ao Y6 [120], com baixa conformação torcida, as suas metades compartilham um ângulo diedro de aproximadamente  $17^\circ$ , com um  $\Delta E_{ST}$  promissor de aproximadamente 0,35 eV e excítons de longa vida útil da ordem de 50 ns em filmes de blendas. A geração efetiva e a dissociação de excítons tripletos foram relatadas, contribuindo para a fotocorrente do dispositivo. Curiosamente, os dois NFAs considerados por Qin apresentaram grupos terminais Flúor (F) e Cloro (Cl). Mais recentemente, esses mesmos autores sintetizaram moléculas análogas ao Y6, em que é ajustado as posições dos ramos da cadeia lateral (BT n-4Cl, n=2, 3, 4). Perdas de energia mais baixas, tempos de vida de spin mais longos, pequeno  $\Delta E_{ST} \approx 0,30$  eV e uma alta eficiência de conversão de energia de 17,31% foram observados para a combinação de BT3-4Cl com o doador D18 (Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-5,5'-(5,8-bis(4-(2-butyloctyl)thiophen-2-yl)dithieno[3',2':3,4;2'',3'':5,6]benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazole))] [102].

As perspectivas promissoras para o uso de excítons tripletos no processo fotovoltaico em células solares orgânicas [32, 121], nos motivaram a estudar mais detalhadamente a influência das substituições de F e Cl nas propriedades dos estados tripletos gerados nas NFAs. Os processos de fluoreção e cloração de materiais orgânicos têm sido amplamente utilizados nos últimos anos [122]. Ambos os procedimentos tendem a produzir mudanças semelhantes nas propriedades morfológicas e optoeletrônicas das NFAs. Foi relatada uma melhora significativa na cristalinidade dos filmes formados, o que aumenta o acoplamento eletrônico entre orbitais moleculares de moléculas adjacentes e consequentemente a mobilidade dos elétrons. Além disso,

uma mudança nos níveis de energia da fronteira e uma ampliação do espectro de absorção são relatadas especialmente com a cloração [26]. Como a síntese de aceitadores clorados é mais simples do que a síntese dos fluorados, o uso de substituições de Cl pode ser mais conveniente para reduzir os custos de produção em larga escala das células solares orgânicas baseadas em NFA [26].

## 5.2 Materiais e Métodos

Simulamos nove moléculas NFAs que possuem uma estrutura linear aceitador-doador-aceitador fundido (A-D-A), conforme mostrado na Figura 5.2.



**Figura 5.2:** A estrutura química dos NFAs investigados neste estudo consiste em um grupo formado pelas moléculas IT-M, IT-2F e IT-2Cl, um segundo grupo composto por ITIC, IT-4F e IT-4Cl e um terceiro grupo que inclui IEICO, IE-4F e IE-4Cl.

Como vimos, essas moléculas podem ser separadas em três grupos de três moléculas, onde cada grupo contém uma molécula não substituída, uma molécula fluorada e uma molécula clorada. O primeiro grupo consiste em IT-M [65], IT-2F [64] e IT-2Cl [26], onde os átomos F ou Cl substituem o metil ligado às unidades aceitadoras da molécula IT-M. O segundo grupo é composto por ITIC [123], IT-4F [63] e IT-4Cl [26], onde os átomos de F ou Cl substituem dois hidrogênios das unidades aceitadoras da molécula ITIC. Finalmente, o terceiro grupo é composto por IEICO [124], IE-4F [125] e IE-4Cl [126], onde os átomos F ou Cl substituem dois

hidrogênios das unidades aceitadoras da molécula IEICO. Observe que os três grupos de NFAs tem cadeias laterais ligadas à unidade doadora central. No entanto, as moléculas do grupo III têm duas diferenças em relação às moléculas dos grupos I e II. O primeiro é a menor quantidade de anéis aromáticos fundidos na unidade doadora central, especificamente dois anéis à menos fundidos. Observe que o tiofeno fundido presente na unidade doadora central das moléculas dos grupos I e II faz uma ligação simples nas moléculas do grupo III. Esta modificação aumenta o comprimento molecular das moléculas do grupo III. A segunda diferença nas moléculas do grupo III são duas cadeias laterais adicionais ligadas aos tiofenos.

Aplicamos a teoria funcional da densidade e teoria funcional da densidade dependente do tempo para estudar as principais propriedades das moléculas aceitadoras. Todos os cálculos de DFT e TD-DFT foram realizados usando o pacote Gaussian 16 [127]. O primeiro passo de nossos cálculos é otimizar a geometria do estado fundamental de materiais isolados, via DFT, com o funcional híbrido Lee–Yang–Parr de três parâmetros de Becke (B3LYP) [128,129] e o conjunto de base 6-31G,(d,p) baseado em orbitais do tipo gaussiano do inglês, *Gaussian-Type Orbitals (GTOs)* [130]. O funcional B3LYP é largamente utilizado em cálculos de DFT, demonstrando grande sucesso na descrição de uma variedade extensa de propriedades moleculares, incluindo interações de troca e correlação. O termo B3LYP pode ser compreendido da seguinte forma, “B” faz referência a Becke, o cientista que desenvolveu a parte do funcional responsável pela troca entre elétrons de spins opostos. “3” alude ao fato de ser um funcional híbrido com três parâmetros. “LY” são as iniciais de Lee e Yang, os dois cientistas que criaram a parte do funcional voltada para a correlação entre elétrons de spins opostos. Finalmente, “P” corresponde a Parr, outro cientista que fez contribuições significativas para o desenvolvimento deste funcional. Já o conjunto de base 6-31G(d,p) é um membro da família de conjuntos de base conhecidos como conjuntos de base de Pople, batizados em homenagem a John Pople, um químico teórico laureado com o Prêmio Nobel e criador desse conjunto de base. Esses conjuntos de base foram concebidos para oferecer uma combinação eficaz de precisão e eficiência computacional, tornando-os apropriados para cálculos envolvendo sistemas de vários tamanhos. A expressão 6-31G(d,p) pode ser desmembrada da seguinte maneira: o número “6” representa que o primeiro orbital, o orbital 1s dos átomos do segundo período, que incluem átomos cujos elétrons mais externos ocupam a segunda camada de energia, como carbono, nitrogênio, oxigênio, entre outros, representando uma combinação linear de seis funções gaussianas. O número “31” sinaliza que os orbitais 2s e 2p são descritos por um conjunto de três funções gaussianas. A notação “(d,p)” indica a inclusão de funções de polarização na base, onde “d” significa a adição de funções de polarização aos átomos do segundo período e o “p” aponta para a inclusão de funções de polarização nos átomos de hidrogênio.

Para obter uma boa descrição das energias moleculares, as propriedades eletrônicas das moléculas otimizadas foram calculadas via TD-DFT usando  $\omega$ B97XD [131], funcional híbrido separado por intervalo com correções de dispersão empírica, com o conjunto de base 6-31G(d,p)

[132]. O funcional  $\omega$ B97XD é um funcional híbrido, desenvolvido por Chai e Head-Gordon, que incorpora a troca de Hartree-Fock e a correlação de Grimme. A inicial “ $\omega$ ” é atribuída aos desenvolvedores, Chai e Head-Gordon e “B97” sinaliza a sua base no funcional B97 de Becke. O funcional B97, proposto por Axel Becke em 1997, é um exemplo de Gradiente Generalizado Aproximado (GGA). Isso implica que, além de considerar a densidade de elétrons em um ponto específico, o B97 também leva em conta o gradiente dessa densidade. Isso proporciona uma descrição mais precisa de determinadas características do comportamento eletrônico, uma evolução em relação aos funcionais mais antigos que dependem unicamente da densidade de elétrons. Por fim, o termo “XD” denota a incorporação da dispersão de Grimme, permitindo que o  $\omega$ B97XD seja especialmente eficaz no tratamento de sistemas com relevantes interações não covalentes. A grande vantagem do  $\omega$ B97XD sobre outros funcionais é sua habilidade em capturar de maneira adequada as interações de dispersão, as quais são frequentemente negligenciadas. Além disso, o parâmetro de separação de alcance ( $\omega$ ) do funcional  $\omega$ B97XD foi otimizado seguindo o procedimento de ajuste do gap. Neste procedimento,  $\omega$  é ajustado para minimizar  $J(\omega)$  [133, 134],

$$J(\omega) = |E_{HOMO}(\omega) - IP(\omega)| + |E_{LUMO}(\omega) - EA(\omega)| \quad (5.1)$$

onde  $E_{HOMO}(\omega)$  e  $E_{LUMO}(\omega)$  são as energias do HOMO e LUMO. Além disso,  $IP(\omega)$  e  $EA(\omega)$  correspondem ao potencial de ionização vertical e a afinidade eletrônica do material. Os termos  $(E_+)$ ,  $(E_-)$  e  $(E_0)$ , representam as energias totais dos estados catiônico, aniônico e neutro. Com isso é possível calcular  $IP = E_+ - E_0$  e  $EA = E_0 - E_-$  [130, 135].

Este procedimento foi realizado usando o modelo contínuo polarizável [136], para simular a molécula em um meio dielétrico, a fim de estabilizar as energias moleculares [116, 117]. Verificou-se que esses métodos foram capazes de calcular as energias moleculares que estão em melhor concordância com os valores experimentais [106, 116, 137, 138]. As constantes dielétricas de cada molécula aplicadas no cálculo do PCM foram obtidas da referência [88, 139]. Também calculamos as cargas atômicas através do método do potencial eletrostático do inglês, *Electrostatic Potential (ESP)* [140–142] para obter a magnitude da transferência interna de carga (TIC) do inglês, *Internal Charge Transfer (ICT)*, entre as unidades químicas aceitadores e a unidade química doadora das moléculas. O grau de sobreposição HOMO-LUMO,  $\theta_{H-L}$ , foi obtido usando o programa de licença livre Multiwfn [143]. Um analisador de função de onda multifuncional, implementado que lê os resultados base na saída gaussiana e não gaussianas, que calcula numericamente a integral de sobreposição de duas funções de onda orbitais via grade de Becke [143]. A energia de ligação do excíton pode ser calculada subtraindo o intervalo de energia fundamental do intervalo óptico [135]. A energia óptica pode ser obtida a partir de cálculos TD-DFT, e corresponde as energias no estado  $E_{S1}$  e  $E_{T1}$ . Portanto, a energia de ligação dos excítons singlete ( $E_{b,S}$ ) e tripleto ( $E_{b,T}$ ) é definida como segue,

$$E_{b,S} = E_{fund} - E_{S1} \quad (5.2)$$

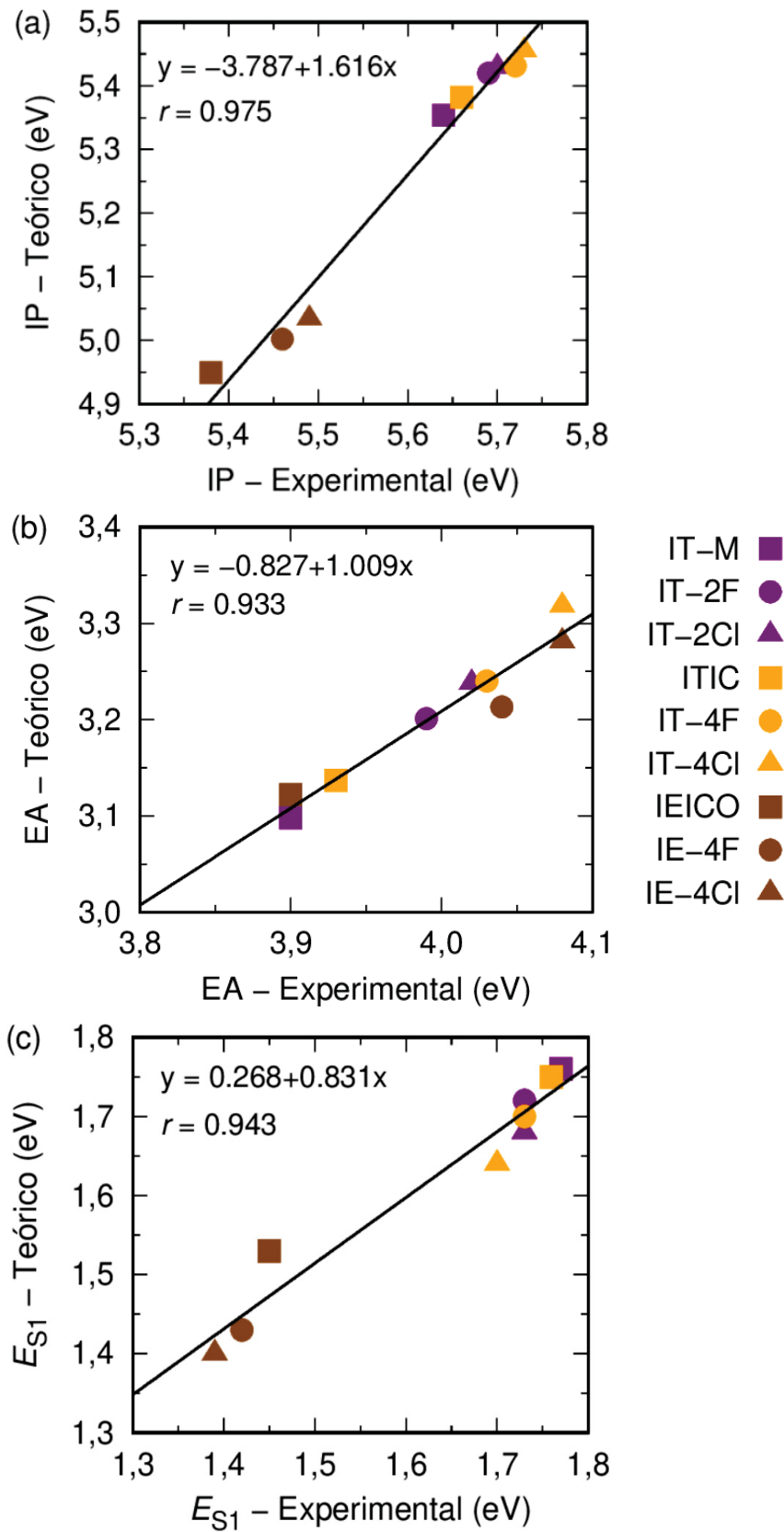
e

$$E_{b,T} = E_{fund} - E_{T1}. \quad (5.3)$$

Na sequência, analisaremos detalhadamente os resultados obtidos pelos métodos descritos acima. Daremos atenção especial às variações na energia de ligação do excíton tripleto com a fluoração e cloração das NFAs.

### 5.3 Resultados e Discussões

A comparação dos resultados teóricos de IP, EA e  $E_{S1}$  com os dados experimentais obtidos por Yang e coautores [144] é mostrado na Figura 5.3 e na Tabela 5.1. Os três grupos de moléculas apresentam um padrão semelhante no que diz respeito à variação das energias moleculares, o IP e EA aumentam com a fluoração ou cloração das moléculas, já para  $E_{S1}$  acontece uma redução. Observe que as variações são maiores com a cloração. Prevemos que esse mesmo padrão será observado a seguir para outras propriedades, ou seja, variações significativas, nas principais características moleculares são para a cloração do que para a fluoração. O coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) calculado através do ajuste linear dos valores teóricos e experimentais de IP, EA e  $E_{S1}$  resultou em aproximadamente 0,975, 0,933 e 0,943, respectivamente. A qualidade da regressão linear para reproduzir os dados aumenta à medida que  $r$  se aproxima de 1. Assim, há uma boa correlação entre os valores teóricos e experimentais.



**Figura 5.3:** Correlação entre resultados teóricos e experimentais de IP, EA e  $E_{S1}$  para os três grupos de NFAs. Onde a linha traçada no meio do gráfico representa uma linha de igualdade perfeita, em que os valores teóricos são exatamente iguais aos valores experimentais. Quanto mais próximos os pontos estiverem dessa linha, melhor será a correlação entre os resultados teóricos e experimentais [144].

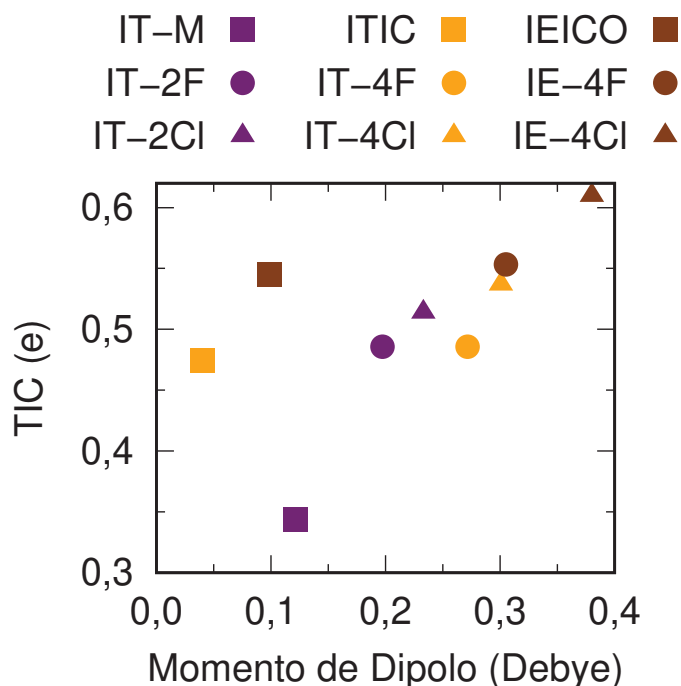
**Tabela 5.1:** Parâmetro de separação de faixa ideal ( $\omega$ ), em  $\text{Bohr}^{-1}$ , e resultados teóricos em comparação com medições de energias IP, EA e  $E_{S1}$ , em eV. Resultados experimentais de referência [144] em que IP e EA foram estimados a partir de medidas eletroquímicas com voltametria cíclica (CV), e  $E_{S1}$  foi estimado a partir do primeiro comprimento de onda máximo de absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) no filme fino. A abreviação exp quer dizer experimental.

	moléculas	$\omega$	IP (eV)		EA (eV)		$E_{S1}$ (eV)	
			teóricos	exp.	teóricos	exp.	teóricos	exp.
I	IT-M	0,0030	5,35	5,64	3,10	3,90	1,76	1,77
	IT-2F	0,0030	5,42	5,69	3,20	3,99	1,72	1,73
	IT-2Cl	0,0023	5,43	5,70	3,24	4,02	1,68	1,73
II	ITIC	0,0022	5,38	5,66	3,14	3,93	1,75	1,76
	IT-4F	0,0010	5,43	5,72	3,24	4,03	1,70	1,73
	IT-4Cl	0,0011	5,46	5,73	3,32	4,08	1,64	1,70
III	IEICO	0,0006	4,95	5,38	3,12	3,90	1,53	1,45
	IE-4F	0,0013	5,00	5,46	3,20	4,04	1,43	1,42
	IE-4Cl	0,0001	5,03	5,49	3,28	4,08	1,40	1,39

As magnitudes teóricas de IP são, em média, 0,34 eV menores do que o potencial de ionização medido. A correlação entre a teoria e o experimento é menor para EA, já que os valores teóricos de EA são, em média, 0,79 eV menores que os experimentais. De fato, um desvio maior dos dados experimentais era esperado para cálculos de EA porque esse parâmetro é mais sensível ao erro de deslocalização associado ao funcional de troca-correlação e ao fato de que o DFT é intrinsecamente mal definido para estados virtuais [82]. Destacamos que, comparações entre energias estimadas usando transições eletrônicas verticais com energias medidas usando processos adiabáticos, como a técnica voltametria cíclica, devem sempre ser interpretadas com cautela, devido à sensibilidade a fatores como a natureza do eletrodo, a presença de impurezas, a velocidade de varredura e processos eletroquímicos [145]. Considerando agora  $E_{S1}$ , existe uma boa correlação entre a teoria e o experimento, onde o desvio médio entre a teoria e o experimento é de apenas 0,03 eV para este parâmetro.

Embora os NFAs tenham um baixo momento de dipolo elétrico devido à sua simetria e planaridade, quando as moléculas aceitadoras são modificadas por substituição de F ou Cl, essa propriedade molecular sofre variações induzidas pela maior eletronegatividade desses átomos. De fato, a Figura 5.4 mostra que as moléculas não substituídas dos três grupos, IT-M, ITIC e IEICO têm um momento de dipolo elétrico muito próximo de zero. A substituição de F na estrutura química das moléculas aumenta ligeiramente o momento de dipolo elétrico, no qual a variação é ainda maior para as substituições com Cl. Esse efeito está relacionado à forte eletronegatividade dos átomos de F e Cl, tornando os grupos mais negativos. [26] Consequentemente, a unidade central de doadores torna-se mais positiva. Essa mudança na distribuição da carga molecular pode ser estimada pela quantificação do Transferência Interna de Carga (TIC) entre as porções aceitadoras e doadoras, ver Figura 5.4. Existe uma certa correlação entre o TIC e a

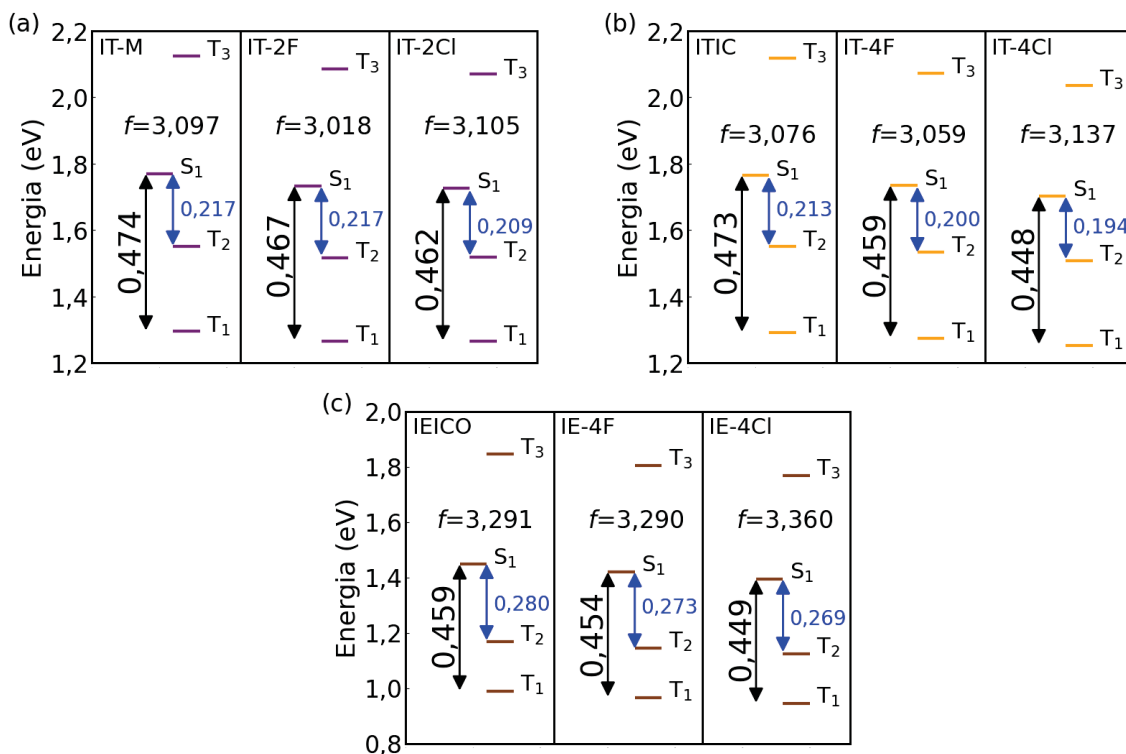
intensidade do momento de dipolo elétrico das moléculas de forma que os NFAs com maior TIC dentro de cada grupo tendem a ter um momento de dipolo maior. Observe que as moléculas do grupo III possuem os maiores valores de TIC. Por exemplo, IE-4Cl teve TIC=0,61 e em comparação com TIC=0,51 e para IT-2Cl, que pertence ao grupo I.



**Figura 5.4:** Relação entre a intensidade do momento de dipolo e da transição interna de carga em, para os três grupos NFAs.

Sabe-se que a eletronegatividade do flúor é maior que a do cloro [146], para Cl é 3,16 e F é 3,98. Ainda, a Figura 5.4 mostra que as moléculas aceitadoras com cloro apresentaram os maiores valores de momento de dipolo e TIC. Este resultado pode estar relacionado com a ligação C-Cl significativamente mais longa ( $\sim 1,74 \text{ \AA}$ ) do que a ligação C-F ( $\sim 1,34 \text{ \AA}$ ) que ajuda a separar o elétron do núcleo central. Essas mudanças na estrutura molecular e na distribuição de carga se reflete nos níveis de energia eletrônica e na energia de ligação do excíton. Uma discussão mais profunda sobre as diferenças sutis nos efeitos induzidos pela substituição de F ou Cl é dada abaixo.

A Figura 5.5 mostra as energias de excitação vertical e a força do oscilador ( $f$ ) para a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Como esperado, a magnitude de  $f$  indica uma forte probabilidade de absorção de fótons para energias correspondentes à transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Por outro lado,  $f = 0$  para a transição  $S_0 \rightarrow T_n$  confirma que a fotoexcitação direta de estados tripleto é improvável. Consequentemente, a geração de tripleto depende de um processo de cruzamento intersistemas eficiente, que pode ser melhorado pela redução de  $\Delta E_{ST}$  [119]. Outro resultado importante da Figura 5.5 é que as energias dos estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  e  $T_3$  diminuíram com a substituições de F ou Cl.

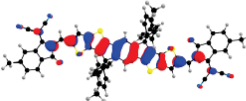
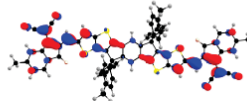
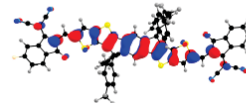
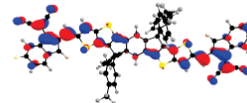
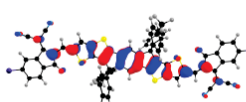
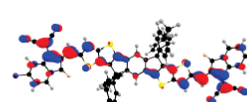
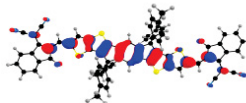
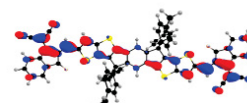
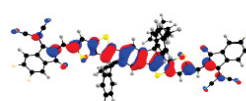
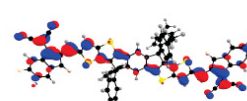
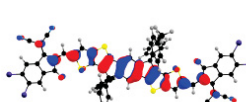
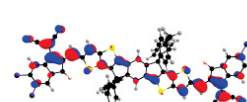
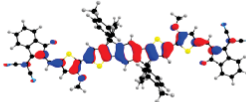
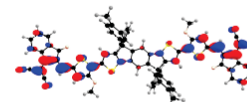
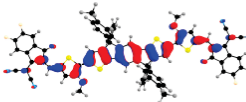
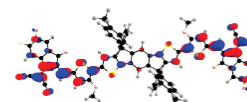
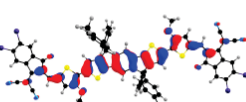
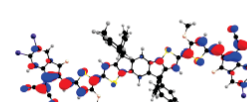


**Figura 5.5:** Energia de excitação vertical e força de oscilador ( $f$ ) da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  para os três grupos NFAs. As setas duplas representam a diferença de energia entre  $S_1$  e o estado  $T_1$  ( $\Delta E_{S_1T_1} = E_{S_1} - E_{T_1}$ ). Já as setas duplas em azul representam a diferença de energia entre  $S_1$  e o estado  $T_2$  ( $\Delta E_{S_1T_2} = E_{S_1} - E_{T_2}$ ).

Ainda com base nos resultados apresentados na Figura 5.5, o gap de energia entre os estados  $T_1$  e  $S_1$ ,  $\Delta E_{ST}$ , diminuiu com a fluoração e cloração. A fluoração produziu uma redução de  $\Delta E_{ST}$  em 0,01 eV. Usando cálculos TD-DFT, Han e co-autores [147] recentemente encontraram a mesma diminuição de  $\Delta E_{ST}$  com a fluoração do ITIC. Aqui, obtivemos que a cloração produziu uma diminuição média de  $\Delta E_{ST}$  em 0,02 eV em média, o dobro da redução produzida pela fluoração. Percebemos que todas as moléculas dos grupos I, II e III apresentam um estado intermediário de energia,  $T_2$ , que provavelmente é um caminho de transição intersistema com o estado  $S_1$  e conseqüentemente pode decair de forma não radiativa para  $T_1$ . Iremos estudar mais profundamente a influência de  $T_2$  no próximo capítulo.

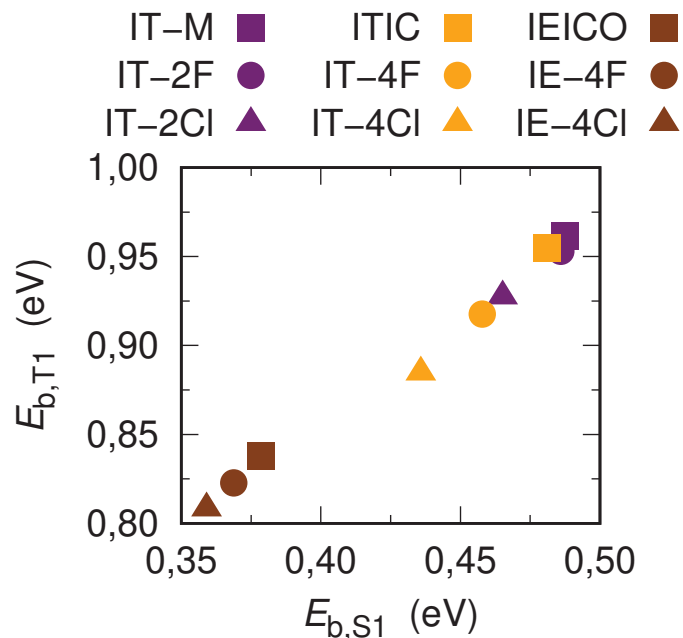
Os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO dos três grupos de NFAs são mostrados na Figura 5.6, juntamente com o grau de sobreposição HOMO-LUMO,  $\theta_{H-L}$ , e os pesos da transição HOMO $\rightarrow$ LUMO para os estados  $S_1$  e  $T_1$  excitados. Observe que o HOMO está localizado principalmente na unidade doadora central das moléculas, enquanto o LUMO está localizado principalmente no grupo terminal.  $\theta_{H-L}$  diminui em aproximadamente 1% com a fluoração. As moléculas com Cl, com exceção das moléculas do grupo I, têm  $\theta_{H-L}$  ainda menor em comparação com as moléculas com F. Pelas Figuras 5.5 e 5.6, pode-se ver uma relação entre  $\Delta E_{S_1T_1}$  e  $\theta_{H-L}$ , onde valores menores de  $\theta_{H-L}$  tendem a reduzir  $\Delta E_{S_1T_1}$ . Além disso, a molécula aceitadora IE-4Cl tem os valores mais baixos, cerca de  $\theta_{H-L}=62,8\%$ , em relação as

moléculas dos outros grupos. A unidade central estendida de moléculas baseadas em IEICO ajuda a diminuir o grau de sobreposição HOMO-LUMO. Uma redução interessante de  $\Delta E_{ST}$  foi relatada recentemente comparando a molécula Y6 com seus derivados que possuem uma unidade central estendida [148]. Como informação adicional, a Figura 5.6 mostra o comprimento molecular calculado ( $l$ ), de cada molécula aqui considerada.

	Moléculas	HOMO		LUMO
Grupo I	IT-M $\Theta_{H-L}=65,5\%$ $l=30,97 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 83%	
	IT-2F $\Theta_{H-L}=64,6\%$ $l=30,53 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 83%	
	IT-2Cl $\Theta_{H-L}=64,7\%$ $l=31,38 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 83%	
Grupo II	ITIC $\Theta_{H-L}=65,6\%$ $l=30,08 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 83%	
	IT-4F $\Theta_{H-L}=64,8\%$ $l=30,55 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 83%	
	IT-4Cl $\Theta_{H-L}=64,4\%$ $l=31,39 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 83%	
Grupo III	IEICO $\Theta_{H-L}=63,9\%$ $l=32,55 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 82%	
	IE-4F $\Theta_{H-L}=63,6\%$ $l=33,02 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 82%	
	IE-4Cl $\Theta_{H-L}=62,8\%$ $l=33,85 \text{ \AA}$		S1: 97% T1: 82%	

**Figura 5.6:** Ilustração dos orbitais moleculares de fronteira para os três grupos de NFAs, com isovalores 0,02 (a.u), o grau de sobreposição HOMO-LUMO ( $\theta_{H-L}$ ), comprimento molecular ( $l$ ) e os pesos em %, da transição HOMO→LUMO das excitações  $S_1$  e  $T_1$ .

A redução de  $\Delta E_{S1T1}$  resulta em uma diminuição na energia de ligação do excíton do primeiro estado excitado tripleto ( $E_{b,T1}$ ), conforme ilustrado na Figura 5.7. A queda média de  $E_{b,T1}$  após a fluoração (cloração) na Figura 5.7 foi de 0,02 eV (0,04 eV). Esse decréscimo médio é maior em relação à redução observada para a energia de ligação do excíton do primeiro estado excitado singleto ( $E_{b,S1}$ ), em torno de 0,01 eV (0,03 eV) na fluoração (cloração). Entre todos os grupos, os valores mais baixos de  $E_{b,T1}$  e  $E_{b,S1}$  é para o grupo III, que pode ser atribuído a maior delocalização dos derivados IEICO [149]. Dentro do grupo III, a molécula IE-4Cl apresenta os menores valores de  $E_{b,T1}$  e  $E_{b,S1}$  (0,81 e 0,36 eV, respectivamente). Observe que, em geral,  $E_{b,T1}$  é aproximadamente duas vezes maior do que  $E_{b,S1}$ . Embora as magnitudes de  $E_{b,T1}$  sejam altas, entre 0,96 e 0,8 eV, esses valores são semelhantes aos valores de  $E_{b,S1}$  dos FAs [106, 150]. Portanto, é possível antecipar uma combinação de blendas D/NFA com força motriz adequada para dissociar os excítons tripletos gerados nos NFAs. No entanto, uma redução ainda maior de  $E_{b,T1}$  é desejável para também usar esses excítons em sistemas de baixa força motriz. Em um contexto mais amplo, em relação aos níveis de energia interfacial em misturas D/NFA de células solares orgânicas, é muito desejável que  $E_{T1}$  se torne maior que a energia do estado de transferência de carga do inglês, *Charge Transfer (CT)*, ou pelo menos próximo a  $E_{CT}$  [102, 144, 151]. Um valor mais alto de  $E_{T1}$  tende a diminuir a taxa de transferência de CT para  $T_1$  e aumenta a taxa de transferência de  $T_1$  para CT. É importante ressaltar que esse efeito atenuaria o caminho de recombinação não radiativa de  $T_1 \rightarrow S_0$ , contribuindo para uma diminuição nas perdas de tensão [105, 152, 153].



**Figura 5.7:** Ilustração com a relação entre a energia de ligação do excíton do primeiro estado excitado singleto ( $E_{b,S1}$ ) e a energia de ligação do excíton do primeiro estado excitado tripleto ( $E_{b,T1}$ ).

Apesar de F ser mais eletronegativo que Cl, todos os resultados mostrados acima indicam que a substituição de cloro é mais eficaz do que a substituição de flúor para diminuir  $\theta_{H-L}$  e, conseqüentemente, diminuir  $\Delta E_{S_1T_1}$  e  $E_{b,T_1}$ . Como já foi observado para outros semicondutores orgânicos com substituições de Cl, a adição de átomos de cloro tende a estabilizar significativamente o LUMO, mas quase não altera a energia do HOMO, em comparação com as contrapartes moleculares não substituídas ou substituídas por F [146]. De fato, esse efeito pode ser verificado pelos resultados apresentados na Tabela 5.1 ao comparar as variações de EA e IP. Além disso, a Figura 5.6 mostra diferenças na distribuição de LUMO entre moléculas substituídas por Cl e F. Há um aumento da densidade dos estados LUMO na vizinhança dos átomos de Cl em relação à densidade desses estados ao redor dos átomos F. Este resultado indica que haverá uma maior deslocalização eletrônica uma vez que um elétron é promovido a estados desocupados do LUMO para as moléculas com substituição de Cl. Conforme sugerido na referência [146], esse efeito está relacionado ao fato de que os átomos de Cl possuem orbitais 3d vazios para abrigar qualquer deslocalização dos elétrons  $\pi$ . Em contraste, o próximo orbital atômico desocupado dos átomos F é o nível 3s, que é mais localizado e possui maior energia. Além disso, os átomos de flúor têm um raio menor que resulta em repulsão eletrostática considerável no caso de deslocalização de elétrons  $\pi$  em suas vizinhanças. Portanto, um maior grau de deslocalização eletrônica do elétron excitado em torno dos átomos de Cl pode ser a razão final por trás das propriedades aprimoradas dos NFAs clorados.

Neste ponto, é importante mencionar que estamos usando um modelo contínuo polarizável para descrever os efeitos do estado sólido. Como este método é uma aproximação, uma melhoria nos cálculos seria obtida considerando a interação intermolecular em diferentes conformações. Essa abordagem revelaria a influência do empacotamento nas energias moleculares [105, 154, 155]. Em geral, o empacotamento molecular tende a reduzir as energias das transições eletrônicas [106, 113]. Foi verificado [147], que este efeito é mais pronunciado para  $E_{S_1}$  do que para  $E_{T_1}$ , o que reduz ainda mais a magnitude de  $\Delta E_{S_1T_1}$  em aproximadamente 0,1 eV. Além disso, é importante investigar a taxa de cruzamento intersistemas do estado singleto para o estado tripleto. Este parâmetro depende do  $\Delta E_{ST}$ , acoplamento spin-órbita e energia de reorganização [156, 157], como será discutido no próximo capítulo.

Finalmente, além dos efeitos spin-órbita, os excítons tripletos também podem ser gerados a partir da fissão singleto através da aniquilação excíton singleto-singleto do inglês, *Singlet-Singlet exciton Annihilation (SSA)*. Este efeito é especialmente relevante em influências de alta excitação [114, 153, 158]. Usando espectroscopia de absorção transiente, Natsuda et al [159], sugeriram recentemente que esse mecanismo de formação de estados tripletos é dominante em Y6, outro importante aceitador não fullereno.

## 5.4 Conclusões

Em conclusão, estudamos a diferença de energia singleto-triplete e a energia de ligação dos excitons tripletos para nove NFAs. Descobrimos que a fluoração e a cloração racionais de NFAs podem ser uma maneira eficaz de melhorar a transferência de carga interna e diminuir o grau de sobreposição HOMO-LUMO dessas moléculas. Essas mudanças favorecem a geração de excítons tripletos e reduzem a energia de ligação dos estados excitados singleto e triplete, especialmente para aceptadores com adição de Cl. Entre os três grupos de NFAs considerados aqui, os derivados IEICO têm energias de ligação de éxciton mais baixas devido ao maior comprimento de conjugação dessas moléculas. As moléculas com os menores valores de  $\Delta E_{S_1T_1}$  são IT-4Cl (0,448 eV) e IE-4Cl (0,449 eV). Embora a magnitude de  $E_{b,T_1}$ , entre 0,8 e 0,96 eV, seja aproximadamente duas vezes maior que  $E_{b,S_1}$  para NFAs, as magnitudes são semelhantes a  $E_{b,S_1}$  de aceptadores tradicionais de fulereno. Até onde sabemos, este é o primeiro estudo indicando que a cloração pode ser uma estratégia promissora para diminuir a energia de ligação de éxcitons tripletos em NFAs comumente usados. Além disso, considerando a camada ativa das CSOs formada por heterojunções D/NFA, valores mais baixos de  $\Delta E_{S_1T_1}$  induzidos por substituições de Cl do aceptador podem diminuir as perdas de recombinação não radiativas produzidas pela desativação de CT via estados  $T_1$ .

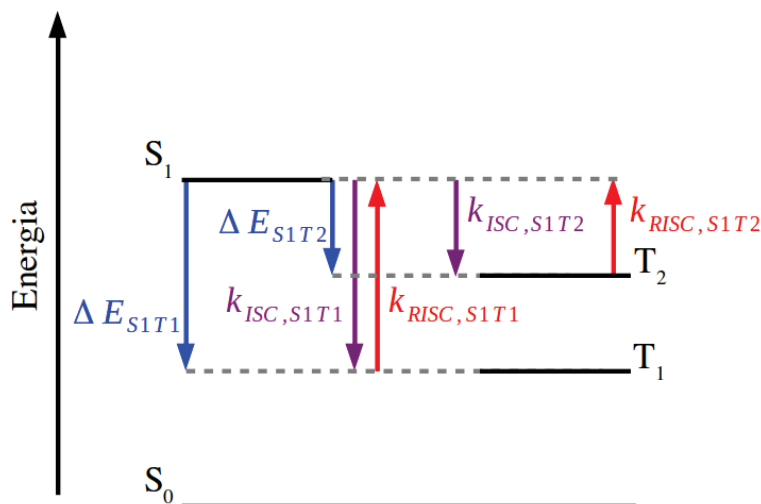
A utilização de éxcitons tripletos para aumentar a geração de carga é um passo promissor para melhorar ainda mais o desempenho das células solares orgânicas. Nesse contexto, nossas descobertas indicam que a cloração racional de aceptadores pode ser uma vantagem adicional para células solares orgânicas mais eficientes. Esta observação é significativa uma vez que os precursores clorados estão mais facilmente disponíveis e são mais baratos do que os fluorados [160]. Além disso, acreditamos que os efeitos associados à cloração das NFAs do tipo A-D-A são bastante gerais e certamente se aplicam a outras estruturas aceptadoras como NFAs do tipo A-D-A-D-A, por exemplo.

Este estudo resultou na publicação do artigo intitulado *Binding Energy of Triplet Excitons in Nonfullerene Acceptors: The Effects of Fluorination and Chlorination*, que pode ser acessado através do DOI 10.1021/acs.jpca.1c10607, na revista *The Journal of Physical Chemistry A* [138].

# CRUZAMENTO INTERSISTEMA E CRUZAMENTO INTERSISTEMA REVERSO EM MOLÉCULAS NÃO FULERENOS

## 6.1 Introdução

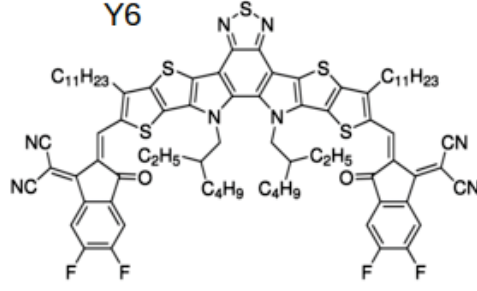
Conforme discutido no capítulo anterior, as células solares orgânicas têm melhorado sua eficiência, alcançando uma marca recorde de 19,3% [139, 161–163], onde esse aumento na eficiência é creditado ao desenvolvimento das moléculas NFAs. Um aspecto relevante do processo fotovoltaico em NFAs é a conversão para estados tripletos via transição intersistema, *do inglês Intersystem Crossing (ISC)*, e eventualmente o retorno ao estado de singlete via Transição Intersistema Reversa, *do inglês Reverse Intersystem Crossing (RISC)*, ver Figura 6.1. A transição para estados tripletos resulta na geração de excítons tripletos, os quais apresentam maior tempo de vida que os excítons singletos, devido à regra de seleção por dipolo [164]. Portanto, é importante entender como acessar os estados tripletos de forma eficaz [149, 156] para a geração de CSOs mais eficientes. Conforme observado no capítulo 5, o estado  $T_2$  é um estado intermediário de energia, entre os estados  $S_1$  e  $T_1$ . Por consequência, a diferença de energia  $\Delta E_{S_1T_2}$  é menor do que  $\Delta E_{S_1T_1}$ . Este é o motivo pelo qual estamos levando em consideração o estado  $T_2$ .



**Figura 6.1:** Estado fundamental ( $S_0$ ), primeiro estado excitado singlete ( $S_1$ ), primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ), segundo estado excitado tripleto ( $T_2$ ), diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_1$  ( $\Delta E_{S_1T_1}$ ), diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_2$  ( $\Delta E_{S_1T_2}$ ), taxa de cruzamento intersistema de  $S_1 \rightarrow T_1$  ( $k_{ISC,S_1T_1}$ ) e  $S_1 \rightarrow T_2$  ( $k_{ISC,S_1T_2}$ ) e taxa de cruzamento intersistema reverso de  $T_1 \rightarrow S_1$  ( $k_{RISC,T_1S_1}$ ) e  $T_2 \rightarrow S_1$  ( $k_{RISC,T_2S_1}$ ).

Para aprofundar a nossa compreensão das transições intersistema e transição intersistema reverso é essencial referir à regra de El-Sayed. Este princípio estabelece a probabilidade de ocorrerem transições entre estados singlete e tripleto em moléculas. Conforme a regra de El-Sayed, as transições entre estados de multiplicidade de spin diferentes são prováveis quando há uma mudança na natureza do orbital eletrônico. Em outras palavras, de acordo com a regra de El-Sayed, as transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin são prováveis quando os estados inicial e final exibem diferentes simetrias. Outros parâmetros importantes que vamos ver ao longo deste trabalho são a sobreposição entre os orbitais HOMO e LUMO, ( $\theta_{H-L}$ ), dos estados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , e a diferença entre esses orbitais, que definimos como ( $\chi_{S_1T_n}$ ). Esses fatores vão estar diretamente ligados ao acoplamento spin-órbita, ao caráter de cada estado e a intensidade das taxas de transição intersistemas.

A Figura 6.2 exibe a molécula Y6, que será incluída em nossa análise junto às nove moléculas do capítulo 5. A molécula Y6, também conhecida como BTP-4F, possui uma estrutura Aceitador-Doador-Aceitador'-Doador-Aceitador (A-DA'D-A), diferindo assim das estruturas químicas das moléculas NFAs exploradas no capítulo anterior. Entretanto, há uma semelhança entre a molécula Y6 e as outras moléculas, a presença de átomos de flúor em suas extremidades. Recentemente, essa molécula tem ganhado destaque entre as NFAs, pela sua alta eficiência quando aplicada na camada ativa das CSOs [165]. Por esta razão, optamos por incluí-la em nosso estudo.



**Figura 6.2:** Estrutura química da molécula Y6, uma NFAs.

A promissora possibilidade de identificar moléculas com alta transição intersistema, aliada à falta de informações sobre estados tripletos em NFAs na literatura, nos incentivou a calcular as taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$  para um conjunto de dez moléculas NFAs, completando os resultados do capítulo anterior. Resultados que ainda não foram abordados na literatura para NFAs, energia dos estados excitados singlete e tripleto, acoplamento spin-órbita e a energia de reorganização, foram calculados neste trabalho.

## 6.2 Materiais e Métodos

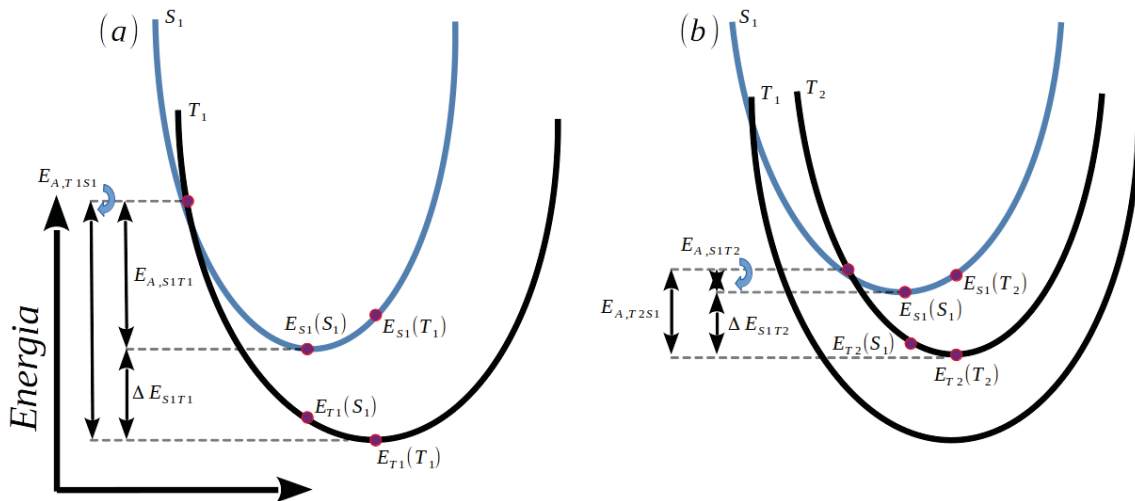
Para estudar as propriedades físicas em nível atômico dos grupos I, II, III e IV dos NFAs, empregamos a Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Todos os cálculos DFT e TD-DFT foram realizados usando o pacote Gaussian 16 [127, 166, 167]. Para o acoplamento spin-órbita, os resultados foram obtidos combinando o Gaussian com o pacote PySOC [168]. Todos os passos teóricos, incluindo a escolha do funcional, definição do conjunto de base, ajuste do parâmetro  $\omega$  e uso do método PCM, estão alinhados com o que foi detalhado no capítulo anterior. (seção 5.2).

Para descrever as taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$ , foram empregadas as equações (6.1) e (6.2), que são inspiradas na teoria semiclássica de Marcus [135, 169–171], (seção 2.3). Das equações (6.1) e (6.2) temos os seguintes termos,  $T$  é a temperatura,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $H_{SO}$  é o acoplamento spin-órbita,  $\lambda$  é a energia de reorganização e  $\Delta E_{ST}$  é a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto. As taxas são então calculadas pelas expressões [156],

$$k_{ISC} = \frac{|H_{So}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_{ISC} k_B T}} \exp \left[ -\frac{(-\Delta E_{ST} + \lambda_{ISC})^2}{4k_B T \lambda_{ISC}} \right], \quad (6.1)$$

$$k_{RISC} = \frac{|H_{So}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_{RISC} k_B T}} \exp \left[ -\frac{(\Delta E_{ST} + \lambda_{RISC})^2}{4k_B T \lambda_{RISC}} \right]. \quad (6.2)$$

A energia de reorganização ( $\lambda$ ) é o custo energético necessário para reorganizar a estrutura molecular, a fim de que sua configuração nuclear fique igual a configuração do estado final, sem transferência de carga [172,173]. No caso da transição intersistema e transição intersistema reverso, a energia de reorganização é a transição entre os estados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ . A definição das energias de reorganização para os processos ISC e RISC segue o mesmo raciocínio apresentado na teoria de Marcus. No entanto, a diferença é que agora levamos em conta diferentes estados de spin, ao invés de diferentes estados de ionização das moléculas, ver Figura 6.3.



**Figura 6.3:** A ilustração apresenta os níveis de energia eletrônico envolvendo os estados ( $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ ). As figuras estão divididas em (a) que representa as transições entre os estados  $S_1$  e  $T_1$  e (b) que exibe as transições entre os estados  $S_1$  e  $T_2$ . Esta divisão foi estabelecida para proporcionar uma visualização mais clara das grandezas ilustradas. Assim, temos a diferença de energia  $\Delta E_{S_1T_1}$  e  $\Delta E_{S_1T_2}$ , a energia de ativação ( $E_A$ ) para cada estado ( $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ ), além dos pontos de energia ( $E_{S_n}(S_n)$ ,  $E_{S_n}(T_n)$ ,  $E_{T_n}(T_n)$  e  $E_{T_n}(S_n)$ ), onde a energia de reorganização é calculada.

A energia de reorganização  $\lambda_{ISC,S_1T_1}$  corresponde às transições do primeiro estado excitado singleto para o primeiro estado excitado tripleto ( $S_1 \rightarrow T_1$ ) e  $\lambda_{ISC,S_1T_2}$  é a transição do primeiro estado excitado singleto para o segundo estado excitado tripleto ( $S_1 \rightarrow T_2$ ). Já, o  $\lambda_{RISC,T_1S_1}$  corresponde às transições do primeiro estado excitado tripleto para o primeiro estado excitado singleto ( $T_1 \rightarrow S_1$ ) e  $\lambda_{RISC,T_2S_1}$  é a transição do segundo estado excitado tripleto para o primeiro estado excitado singleto ( $T_2 \rightarrow S_1$ ). A energia de reorganização para os diferentes estados de transição pode ser descrita através das seguintes equações:

$$\lambda_{ISC,S_1T_1} = [E_{S_1}(T_1) - E_{S_1}(S_1)], \quad (6.3)$$

$$\lambda_{RISC,T_1S_1} = [E_{T_1}(S_1) - E_{T_1}(T_1)], \quad (6.4)$$

$$\lambda_{ISC,S_1T_2} = [E_{S_1}(T_2) - E_{S_1}(S_1)], \quad (6.5)$$

$$\lambda_{RISC,T_2S_1} = [E_{T_2}(S_1) - E_{T_2}(T_2)], \quad (6.6)$$

onde os pontos  $E_{S_1}(S_1)$ ,  $E_{S_1}(T_1)$  e  $E_{S_1}(T_2)$  estão indicados na Figura 6.3. Eles representam, respectivamente, a energia do primeiro estado excitado singleto calculado na geometria do primeiro estado excitado singleto, a energia do primeiro estado excitado singleto calculado na geometria do primeiro estado excitado tripleto e a energia do primeiro estado excitado singleto calculado na geometria do segundo estado excitado tripleto. Por outro lado,  $E_{T_1}(S_1)$  e  $E_{T_1}(T_1)$  são, respectivamente, a energia do primeiro estado excitado tripleto calculado na geometria do primeiro estado excitado singleto e a energia do primeiro estado excitado tripleto calculado na geometria do primeiro estado excitado tripleto. Finalmente,  $E_{T_2}(S_1)$  e  $E_{T_2}(T_2)$  são, respectivamente, a energia do segundo estado excitado tripleto calculado na geometria do primeiro estado excitado singleto e a energia do segundo estado excitado tripleto calculado na geometria do segundo estado excitado tripleto. A energia  $\Delta E_{ST}$  é calculada conforme a Figura 6.3, onde o ponto mínimo das parábolas é a energia dos estados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em suas respectivas geometrias de menor energia. Já o acoplamento spin-órbita é calculado nos pontos  $E_{S_1}(T_1)$ ,  $E_{S_1}(T_2)$  e  $E_{T_2}(S_1)$ .

### 6.3 Resultados e Discussões

Os resultados que serão apresentados a seguir seguem a mesma divisão do capítulo anterior, com a adição da molécula Y6, que formara o grupo IV. A Tabela 6.1 apresenta os resultados referentes às diferença de energia  $\Delta E_{S_1T_1}$  e  $\Delta E_{S_1T_2}$ . É possível observar que a diferença de energia  $\Delta E_{ST}$ , para os grupo I, II e III é reduzida, devido à fluoração e cloração. Assim, a redução média do  $\Delta E_{S_1T_1}$  é de 10,9 meV (17,0 meV) para os fluorados (clorados). Também foi observado uma redução média no  $\Delta E_{S_1T_2}$ , de 9,5 meV (12,5 meV) para os fluorados (clorados), porém apenas para os grupos II e III. Essa redução é explicada segundo a referência [138] e está relacionada ao fato de os átomos de Cl terem um raio atômico maior e orbitais 3d vazios, que abrigam qualquer deslocalização dos elétrons  $\pi$  [146]. Já o comportamento diferente da molécula IT-2F, do grupo I, que não segue a tendência de redução, pode estar relacionado ao fato dos átomos de F diminuírem o comprimento da molécula, resultando em um menor  $\Theta_{H-L}$ . Esta observação será melhor explorada ao longo desta seção. A molécula Y6, grupo IV, apresentam menor  $\Delta E_{S_1T_1}$  e  $\Delta E_{S_1T_2}$  quando comparada com as moléculas dos outros grupos. Isso pode estar associado ao fato da molécula Y6 ter uma estrutura química diferente das outras, apresentando a configuração A-DA'D-A.

**Tabela 6.1:** Valores de energia:  $\Delta E_{S_1T_1}$ , diferença de energia entre o primeiro estado excitado singleto ( $S_1$ ) e o primeiro estado excitado tripleto ( $T_1$ ) e  $\Delta E_{S_1T_2}$ , diferença de energia entre o primeiro estado excitado singleto ( $S_1$ ) e o segundo estado tripleto ( $T_2$ ).

Moléculas	$\Delta E_{S_1T_1}$ (eV)	$\Delta E_{S_1T_2}$ (eV)	
<b>I</b>	<b>IT-M</b>	0,524	0,188
	<b>IT-2F</b>	0,515	0,191
	<b>IT-2Cl</b>	0,510	0,182
<b>II</b>	<b>ITIC</b>	0,523	0,184
	<b>IT-4F</b>	0,506	0,171
	<b>IT-4Cl</b>	0,498	0,169
<b>III</b>	<b>IEICO</b>	0,510	0,260
	<b>IE-4F</b>	0,504	0,254
	<b>IE-4Cl</b>	0,498	0,250
<b>IV</b>	<b>Y6</b>	0,475	0,176

A Tabela 6.2 exibe a magnitude do acoplamento spin-órbita ( $H_{SO}$ ), e a energia de reorganização ( $\lambda$ ). Observamos que a fluoração e a cloração das NFAs resultam em uma mudança no acoplamento spin-órbita, sendo a redução mais expressiva para as moléculas fluoradas, pois o F aumenta o caráter de transferência de carga do estado tripleto. O acoplamento spin-órbita,  $H_{SO}$ , que envolve os estados  $S_1$  e  $T_1$ , nos grupos I, II e III, é maior comparado com o  $H_{SO}$  que envolve os estados  $S_1$  e  $T_2$ . Isso ocorre porque o caráter de transferência de carga (CT) do estado  $T_1$  é menor do que o caráter CT do estado  $T_2$  em relação ao caráter CT do estado  $S_1$ , resultando em um  $H_{SO}$  maior para  $S_1$  e  $T_1$ . Esse comportamento está associado à regra de El-Sayed, que descreve que uma diferença no momento angular orbital entre seus estados excitados  $S_1$  e  $T_1$  leva a uma mudança na configuração eletrônica que pode induzir um acoplamento spin-órbita efetivo [156]. Entretanto, a molécula Y6, que pertence ao grupo IV e tem uma estrutura química distinta em comparação com as moléculas dos outros grupos, apresenta um acoplamento spin-órbita  $H_{SO}$  para o estado  $T_1$  similar à média das moléculas dos grupos. No entanto, ela exibe um  $H_{SO}$  maior para o estado  $T_2$  em comparação também com os outros grupos, o que sugere uma pequena alteração no momento angular orbital entre os estados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ . A fluoração nos grupos I, II e III causa redução de  $H_{SO}$  para transições envolvendo os estados  $S_1$  e  $T_1$ , enquanto para os mesmos grupos a cloração apresenta comportamento contrário. Quando analisados os estados  $S_1$  e  $T_2$ , observa-se um comportamento oposto, em que as moléculas dos grupos I e II aumentam o  $H_{SO}$  com a fluoração. Por outro lado, o grupo III não demonstra esse comportamento, o  $H_{SO}$  é reduzido ainda mais. Este resultado pode estar associado ao fato das moléculas do grupo III apresentarem um comprimento molecular maior [174], condição essa que não favorece o estado  $T_2$ .

Observe ainda que a Tabela 6.2 mostra que, em alguns casos, a fluoração geralmente reduz o  $H_{SO}$ , enquanto a cloração tende a aumentá-lo, tanto para os estados  $T_1$  quanto para o estado

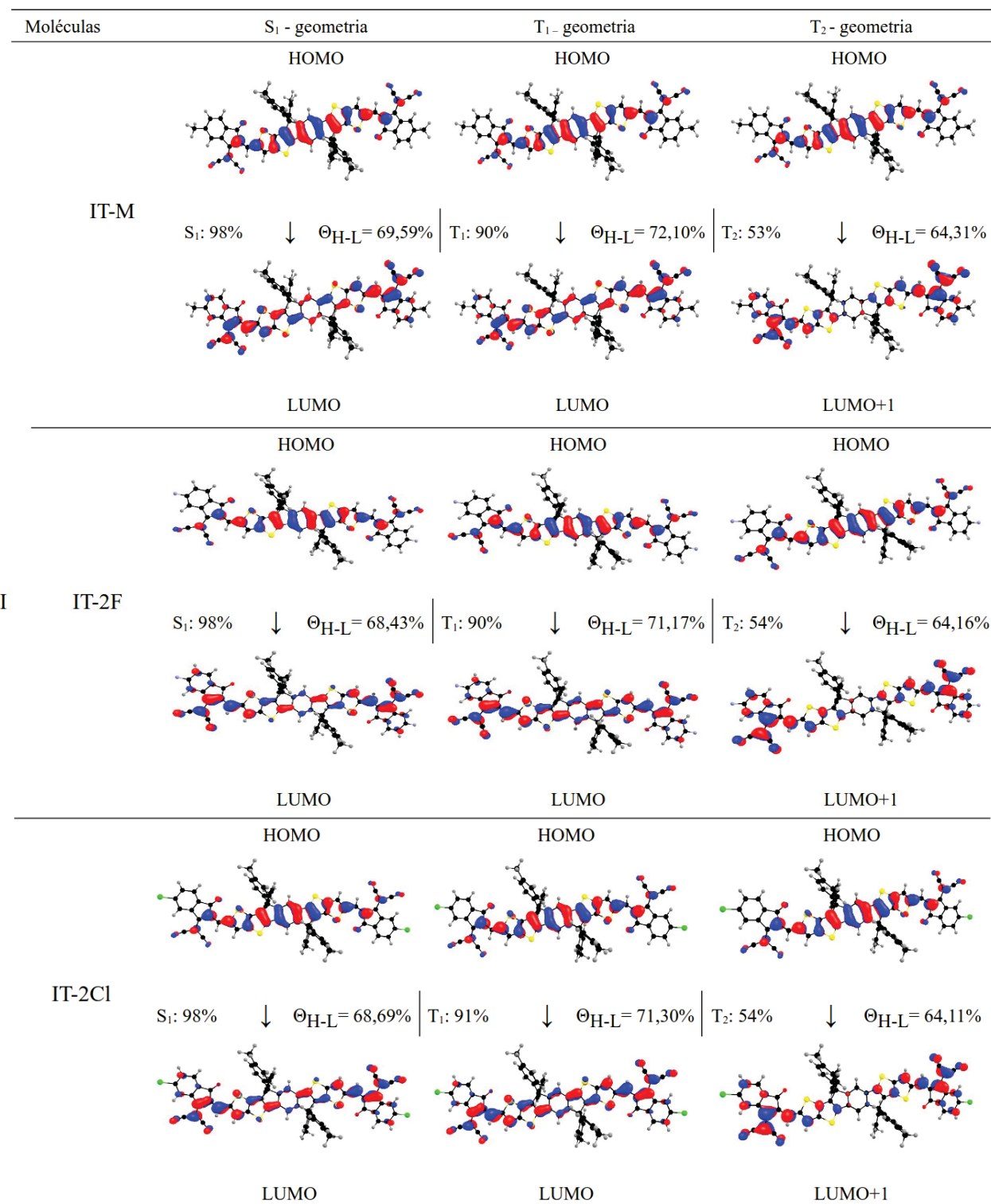
$T_2$ . Essa tendência é consistente com as outras propriedades que examinamos no capítulo 5. Os dados sugerem que o flúor, devido à sua alta eletronegatividade, aumenta o caráter CT. Já que o estado  $S_1$  tem um caráter CT claro, isso diminui a variação necessária do momento angular orbital para compensar a variação de spin. Observe que a sobreposição HOMO-LUMO,  $\Theta_{H-L}$ , que será apresentada nas Figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7, diminui com a adição de flúor, indicando um maior caráter CT. A cloração, por outro lado, resulta em um aumento no  $\Theta_{H-L}$ , porém, em alguns casos, ainda abaixo do valor para a molécula não substituída.

**Tabela 6.2:** Intensidade do acoplamento spin-órbita entre os estados  $S_1$  e  $T_1$  e  $S_1$  e  $T_2$ . Além, da energia de reorganização para as transições que envolve os estados  $S_1$  e  $T_1$  e  $S_1$  e  $T_2$ .

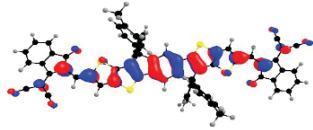
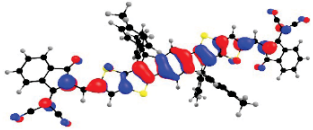
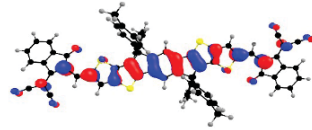
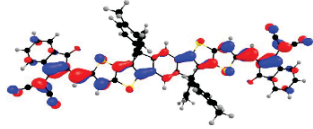
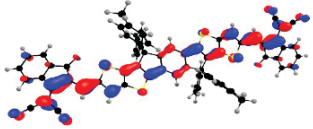
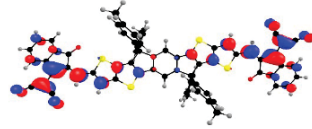
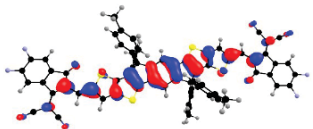

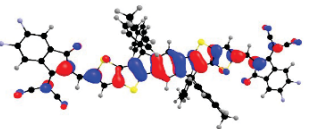
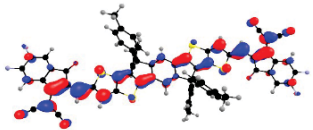
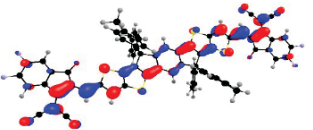
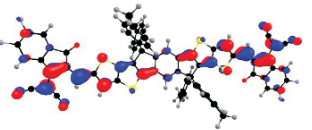
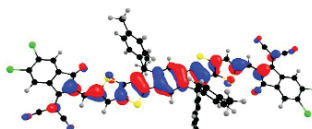
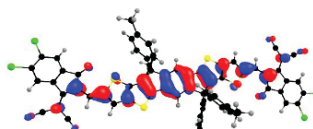
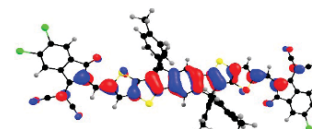
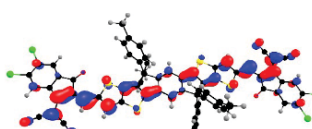
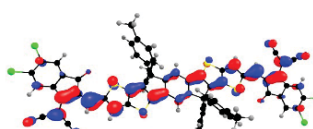
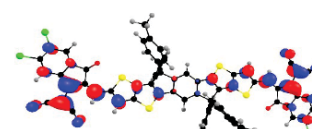
Moléculas	Entre os estados $S_1$ e $T_1$				Entre os estados $S_1$ e $T_2$			
	$H_{SO,S_1T_1}$ ( $cm^{-1}$ )	$H_{SO,T_1S_1}$ ( $cm^{-1}$ )	$\lambda_{ISC,S_1T_1}$ (meV)	$\lambda_{RISC,T_1S_1}$ (meV)	$H_{SO,S_1T_2}$ ( $cm^{-1}$ )	$H_{SO,T_2S_1}$ ( $cm^{-1}$ )	$\lambda_{ISC,S_1T_2}$ (meV)	$\lambda_{RISC,T_2S_1}$ (meV)
<b>I</b> IT-M	0,13486	0,13057	15,03	14,68	0,06594	0,06304	55,42	53,42
IT-2F	0,11954	0,11087	15,34	15,30	0,07003	0,08049	51,90	49,43
IT-2Cl	0,13653	0,13037	14,64	14,51	0,06961	0,06767	52,30	49,98
<b>II</b> ITIC	0,12013	0,11245	14,86	14,44	0,06485	0,07995	55,50	53,10
IT-4F	0,11870	0,11076	14,57	14,49	0,06992	0,06703	50,62	48,67
IT-4Cl	0,12481	0,12832	10,48	18,30	0,06899	0,06928	46,19	51,58
<b>III</b> IEICO	0,07806	0,06986	19,84	19,34	0,01698	0,01759	42,99	40,75
IE-4F	0,06165	0,05385	19,41	19,24	0,01142	0,00905	39,61	37,58
IE-4Cl	0,09306	0,06677	19,41	19,53	0,03431	0,02308	38,73	36,84
<b>IV</b> Y6	0,10681	0,11052	12,24	12,84	0,09438	0,11122	46,22	41,70

A energia de reorganização envolvendo os estados  $S_1$  e  $T_1$ , para os grupos I, II e III, tem uma variação média de 0,026 meV para as moléculas fluoradas e têm uma redução média de 0,22 meV para as moléculas cloradas. As moléculas fluoradas (cloradas) envolvendo os estados  $S_1$  e  $T_2$ , apresentam redução média de 3,8 meV (4,2 meV). A energia de reorganização para a molécula Y6, levando em conta os estados  $S_1$  e  $T_1$ , é inferior à das demais moléculas. No entanto, ao considerar a interação entre os estados  $S_1$  e  $T_2$ , a energia de reorganização para a molécula Y6 manifesta uma magnitude similar à das moléculas dos outros grupos. Há uma tendência de redução da energia de reorganização para a taxa  $k_{ISC}$  com o F, e ainda mais com Cl, no entanto, isso não é tão evidente para a taxa  $k_{RISC}$ . Essa observação pode estar associada ao fato de que o Cl diminui os gaps, fazendo com que as interações de troca se tornem menos relevantes. Como resultado, as configurações eletrônicas, e consequentemente nucleares, entre os estados singletos e tripletos se tornam mais similares.

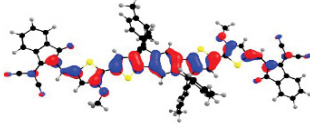
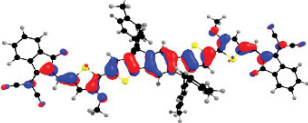
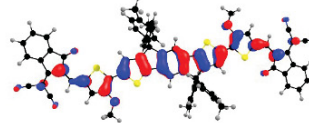
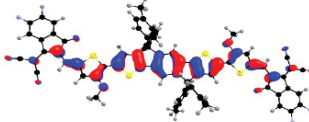
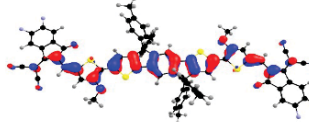
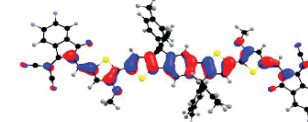
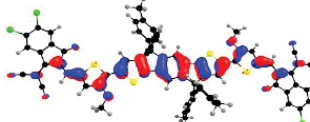
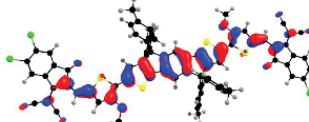
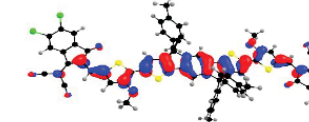
As Figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7 exibem os orbitais moleculares de fronteira para as dez moléculas NFA nas suas geometrias de estado excitado correspondentes. Além disso, essas figuras apresentam a porcentagem (%) de peso das transições de cada estado. Nota-se que os estados  $S_1$  e  $T_1$  são caracterizados pela transição  $HOMO \rightarrow LUMO$ , enquanto o estado  $T_2$  é caracterizado pela transição  $HOMO \rightarrow LUMO + 1$ . Adicionalmente, é possível observar a intensidade de sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ).



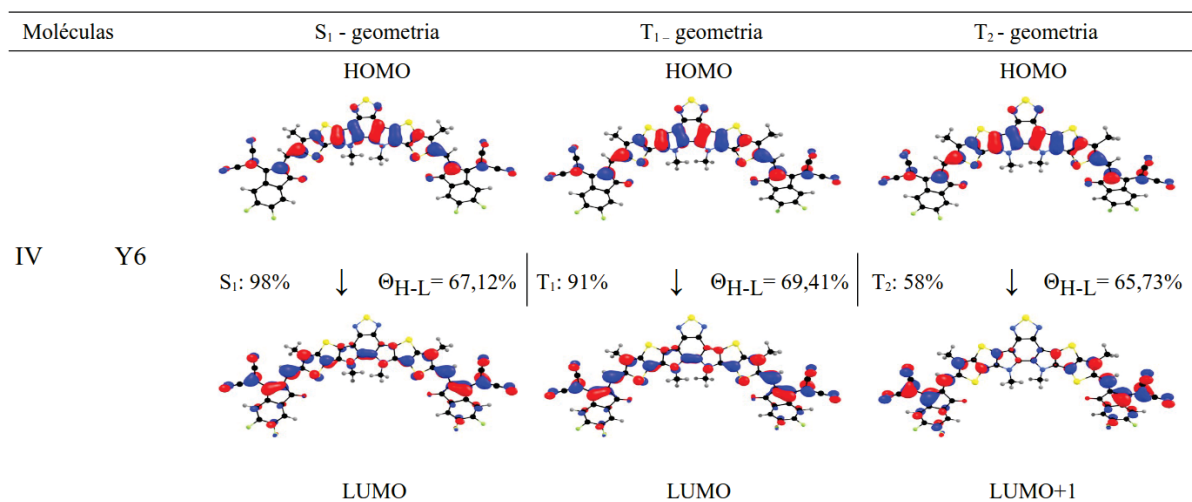
**Figura 6.4:** A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$  do grupo I. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ).

Moléculas	$S_1$ - geometria	$T_1$ - geometria	$T_2$ - geometria
ITIC	HOMO	HOMO	HOMO
			
	$S_1: 98\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 69,67\%$	$T_1: 91\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 72,13\%$	$T_2: 53\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 64,34$
			
	LUMO	LUMO	LUMO+1
II IT-4F	HOMO	HOMO	HOMO
			
	$S_1: 98\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 68,73\%$	$T_1: 91\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 71,31\%$	$T_2: 54\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 63,95\%$
			
	LUMO	LUMO	LUMO+1
IT-4Cl	HOMO	HOMO	HOMO
			
	$S_1: 98\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 68,27\%$	$T_1: 91\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 70,91\%$	$T_2: 55\% \quad \downarrow \quad \Theta_{H-L} = 63,84\%$
			
	LUMO	LUMO	LUMO+1

**Figura 6.5:** A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$  do grupo II. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ).

Moléculas	$S_1$ - geometria	$T_1$ - geometria	$T_2$ - geometria
IEICO	HOMO	HOMO	HOMO
			
	$S_1: 98\% \downarrow \Theta_{H-L} = 68,37\%$	$T_1: 91\% \downarrow \Theta_{H-L} = 71,64\%$	$T_2: 59\% \downarrow \Theta_{H-L} = 68,08\%$
	LUMO	LUMO	LUMO+1
III IE-4F	HOMO	HOMO	HOMO
			
	$S_1: 98\% \downarrow \Theta_{H-L} = 67,08\%$	$T_1: 90\% \downarrow \Theta_{H-L} = 71,24\%$	$T_2: 61\% \downarrow \Theta_{H-L} = 67,92\%$
	LUMO	LUMO	LUMO+1
IE-4Cl	HOMO	HOMO	HOMO
			
	$S_1: 98\% \downarrow \Theta_{H-L} = 67,73\%$	$T_1: 91\% \downarrow \Theta_{H-L} = 71,10\%$	$T_2: 61\% \downarrow \Theta_{H-L} = 68,22\%$
	LUMO	LUMO	LUMO+1

**Figura 6.6:** A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$  do grupo III. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ).

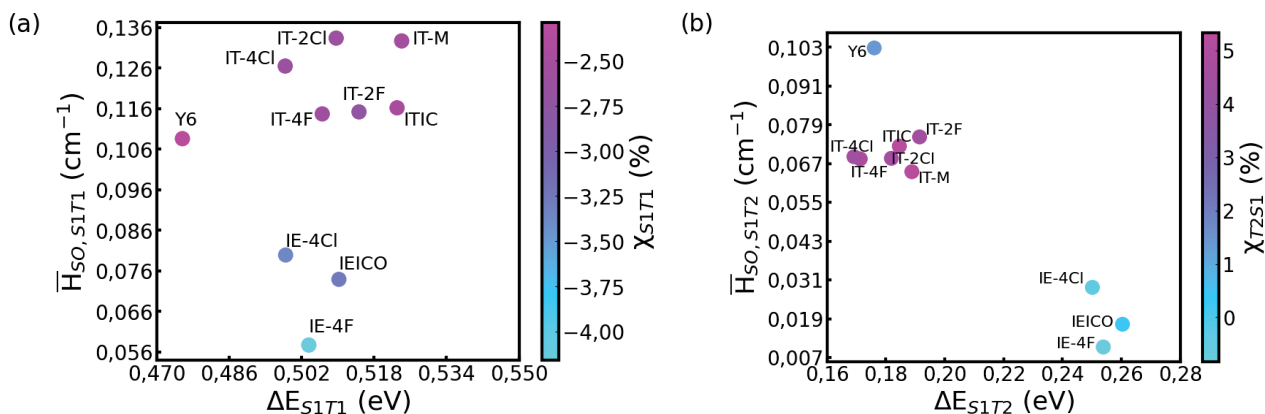


**Figura 6.7:** A ilustração mostra os orbitais moleculares de fronteira para os estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$  do grupo IV. Além disso, apresentam a porcentagem (%) do peso das transições de cada estado e a sobreposição desses orbitais ( $\Theta_{H-L}$ ).

Os orbitais moleculares de fronteira que participam das transições entre os estados  $S_1$  e  $T_2$  para as moléculas dos grupos I, II e III, demonstram uma menor sobreposição, em comparação com os estados  $S_1$  e  $T_1$ , indicando que os estados excitados,  $S_1$  e  $T_2$ , possuem caráter CT, esclarecendo o motivo pelo qual o  $H_{SO}$  entre os estados  $S_1$  e  $T_1$  são maiores do que entre os estado  $S_1$  e  $T_2$ . A molécula Y6, do grupo IV, exibe o mesmo padrão, embora o estado excitado  $T_1$  tenha uma sobreposição de orbitais moleculares reduzida em relação aos outros grupos. De acordo com a regra de El-Sayed, o operador do momento angular do acoplamento spin-órbita induz um torque orbital, o que diminui a sobreposição dos orbitais. O torque orbital, em moléculas, se refere ao efeito de modificação da distribuição eletrônica da molécula, causando uma mudança no momento angular orbital. A partir da equação (6.7), podemos entender melhor e avaliar a sobreposição dos orbitais moleculares para os estados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ .

$$\chi_{S_1T_n} = \Theta_{H-L,S_1} - \Theta_{H-L,T_n}, \quad \text{onde } n = 1 \quad \text{ou} \quad n = 2. \quad (6.7)$$

A Figura 6.8 mostra o  $H_{SO}$  como função da diferença de energia  $\Delta E_{ST}$  e a intensidade do parâmetro  $\chi_{S_1T_n}$ .



**Figura 6.8:** Ilustração com a diferença entre a sobreposição de orbitais moleculares para os estados (a)  $S_1$  e  $T_1$  e (b)  $S_1$  e  $T_2$ .

O  $H_{SO}$  entre os estados  $S_1$  e  $T_1$  é maior que o  $H_{SO}$  entre os estados  $S_1$  e  $T_2$  porque o estado  $T_2$  apresenta maior caráter CT do que o estado  $T_1$ . Contudo, o que predomina nas taxas de transição são os valores das energias de gap e de reorganização. O estado  $T_1$  se encontra no regime de inversão de Marcus, ocasionando uma energia de ativação muito elevada. Por isso, as taxas de transição para  $T_1$  são praticamente nulas. Já o estado  $T_2$  apresenta energias de ativação menores, estando no regime normal de Marcus, o que compensa o baixo acoplamento spin-órbita. Podemos observar, ainda na Figura 6.8, que os estados  $S_1$  e  $T_1$  apresentam menores valores de  $\chi_{S1Tn}$ , resultando em maiores valores de  $H_{SO}$ , por outro lado, maiores valores de  $\chi_{S1Tn}$  geram menores  $H_{SO}$ . A Tabela 6.3 apresenta a energia de ativação entre os estados  $S_1$  e  $T_1$ . Observa-se que esses valores estão bem acima da energia térmica média, o que resulta em taxas  $k_{ISC,S1T1}$  e  $k_{RISC,T1S1}$  nulas. Resta, portanto, somente a transição para o estado  $T_2$ , que representa um estado intermediário de energia.

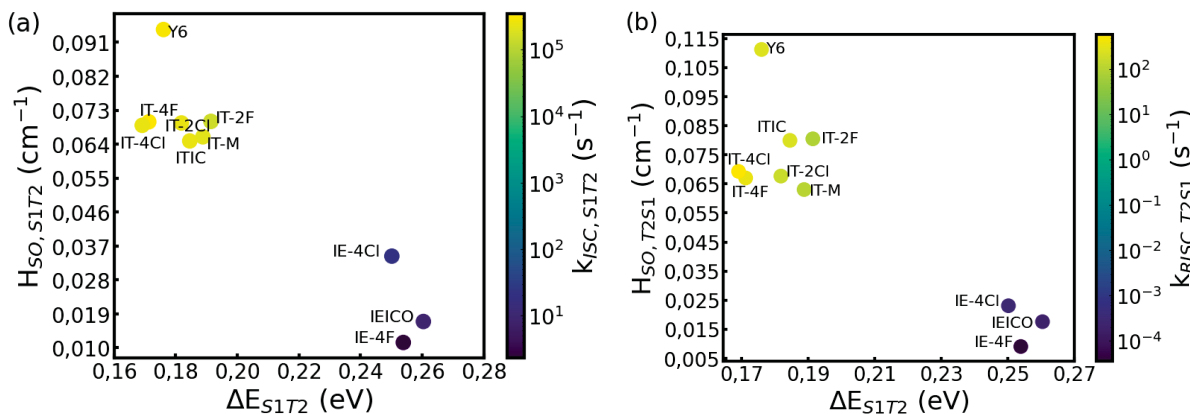
**Tabela 6.3:** Taxa  $k_{ISC}$ ,  $k_{RISC}$  e a energia de ativação  $E_A$ , para os estados  $S_1$  e  $T_2$

Moléculas	$E_{A,S1T1}$ (eV)	$E_{A,T1S1}$ (eV)
<b>I</b> IT-M	4,30	4,94
IT-2F	4,06	4,58
IT-2Cl	4,18	4,73
<b>II</b> ITIC	4,34	4,98
IT-4F	4,15	4,71
IT-4Cl	5,67	3,64
<b>III</b> IEICO	3,03	3,62
IE-4F	3,01	3,55
IE-4Cl	2,95	3,43
<b>IV</b> Y6	4,38	4,64

A Tabela 6.4 e a Figura 6.9 mostram a energia de ativação e a intensidade das taxas  $k_{ISC,S_1T_1}$  e  $k_{RISC,T_2S_1}$ .

**Tabela 6.4:** Taxa  $k_{ISC}$ ,  $k_{RISC}$  e a energia de ativação  $E_A$ , para as transições  $S_1$  e  $T_2$

Moléculas	$E_{A,S_1T_2}$ (eV)	$k_{ISC,S_1T_2}$ ( $s^{-1}$ )	$E_{A,T_2S_1}$ (eV)	$k_{RISC,T_2S_1}$ ( $s^{-1}$ )
IT-M	0,18	$2,12 \times 10^5$	0,27	$1,07 \times 10^2$
I IT-2F	0,19	$1,47 \times 10^5$	0,29	$8,82 \times 10^1$
IT-2Cl	0,18	$2,44 \times 10^5$	0,26	$1,60 \times 10^2$
ITIC	0,18	$2,41 \times 10^5$	0,26	$2,43 \times 10^2$
II IT-4F	0,17	$3,46 \times 10^5$	0,24	$3,50 \times 10^2$
IT-4Cl	0,16	$2,40 \times 10^5$	0,23	$5,87 \times 10^2$
IEICO	0,26	$0,86 \times 10^1$	0,55	$1,78 \times 10^{-4}$
III IE-4F	0,25	$0,22 \times 10^1$	0,56	$3,50 \times 10^{-5}$
IE-4Cl	0,25	$2,19 \times 10^1$	0,55	$2,91 \times 10^{-4}$
IV Y6	0,17	$3,13 \times 10^5$	0,28	$2,61 \times 10^2$



**Figura 6.9:** Intensidade das taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$  versus o acoplamento Spin-Orbit médio e a diferença de energia  $\Delta E_{S_1T_1}$  e  $\Delta E_{S_1T_2}$ .

Os grupos I, II e IV apresentam menor energia de ativação para  $k_{ISC}$ ,  $E_{A,S_1T_2}$ , desses grupos a molécula IT-4Cl possui o menor valor, 0,16 eV. A energia de ativação para  $k_{RISC}$ ,  $E_{A,T_2S_1}$ , segue a mesma tendência, com a molécula IT-4Cl com o menor valor, 0,23 eV. Isso indica que a conversão de um estado singlete para um estado triplo é mais favorável em comparação com as outras moléculas. A menor energia de ativação representa uma barreira energética menor que precisa ser superada para que a transição ocorra, seja do estado  $S_1$  para o estado  $T_2$  ou do estado  $T_2$  para o estado  $S_1$ . Não levamos em consideração as contas com o estado  $T_1$ , pois a transição direta advinda de  $S_1$  é zero para esse estado.

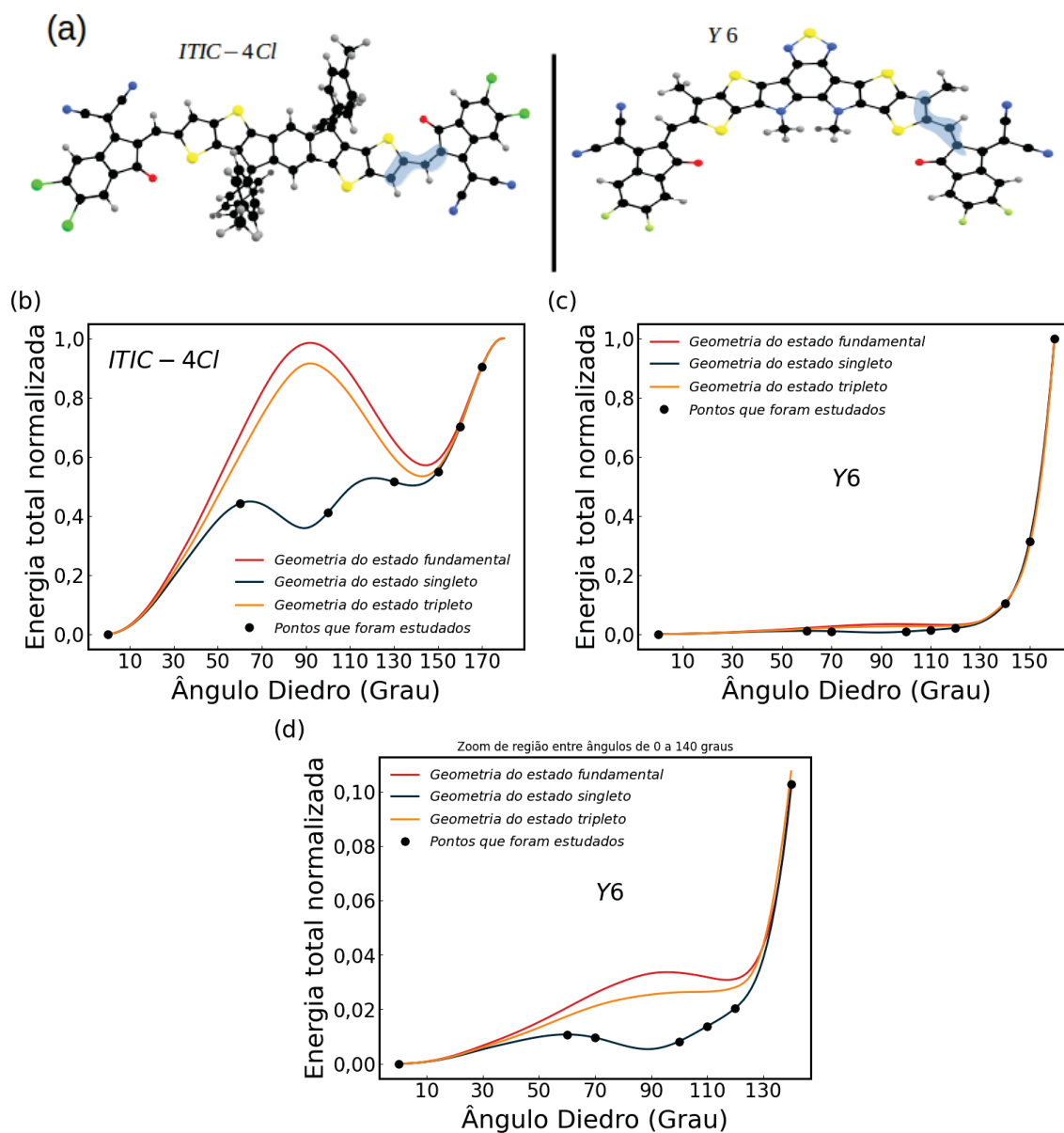
Os grupos I, II e IV apresentam as maiores intensidades para a taxa  $k_{ISC}$ , com valores médios em torno de  $10^5 s^{-1}$ . A molécula com maior intensidade de transição está no grupo II, IT-4F, porém, as moléculas com Cl e a molécula Y6 apresentam alta intensidade da taxa  $k_{ISC}$ , devido

à pequena diferença  $\Delta E_{ST}$  e menor energia de reorganização. Por outro lado, as moléculas pertencentes ao grupo III têm uma taxa  $k_{ISC}$  em torno de  $10^1 s^{-1}$ . O grupo III apresenta uma taxa  $k_{ISC}$  ineficiente quando comparado aos demais grupos, este resultado pode estar associado a maior delocalização do elétron, devido ao maior comprimento molecular das moléculas deste grupo. No caso da taxa  $k_{RISC}$ , a tendência do comportamento é a mesma, onde as moléculas dos grupos I, II e IV, apresenta maior magnitude, aproximadamente  $10^2 s^{-1}$ , as moléculas do grupo III apresentam baixa intensidade, aproximadamente  $10^{-4} s^{-1}$ . Reforçando a ideia de que as moléculas do grupo III, mesmo apresentando menor energia de ligação do excíton e maior transferência interna de carga [138], são ineficientes para as transições intersistemas.

A intensidade dessas taxas de transição intersistemas ainda é baixa, e a rotação de algum ponto na estrutura química das moléculas [175] pode influenciar a distribuição de HOMO e LUMO, e conseqüentemente aumentar a intensidade das taxas de transição intersistemas. Com isso, na seção seguinte, estudamos como essa rotação influencia a intensidade das taxas de transição intersistemas.

### 6.3.1 Análise da intensidade da taxa de transição intersistema e intersistema reverso para as moléculas IT-4Cl e Y6 ao rotacionar o ângulo diedro entre a parte doadora e aceitadora

A magnitude das taxas  $k_{ISC}$  ( $k_{RISC}$ ) para as moléculas NFAs não é tão elevada quando comparada com outras moléculas, como a 4CzIPN (1,2,3,5-tetraquis(carbazol-9-il)-4,6-dicianobenzeno), com  $10^8 s^{-1}$  ( $10^5 s^{-1}$ ) [176], e a PM567 (Pyrromethene 567) com  $10^6 s^{-1}$  [177]. Contudo, a intensidade das taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$ , das NFAs, pode ser amplificada devido à rotação do ângulo diedro entre as partes doadoras e aceitadoras [175]. Para tal análise, selecionamos as moléculas IT-4Cl e Y6, como mostrado na Figura 6.10. Essas moléculas foram escolhidas porque apresentam menor energia de ligação do excíton [138], menor energia de ativação para as transições  $ISC$  e  $RISC$ , e, conseqüentemente, uma tendência a apresentar maior eficiência na conversão de potência quando compõem a camada ativa.

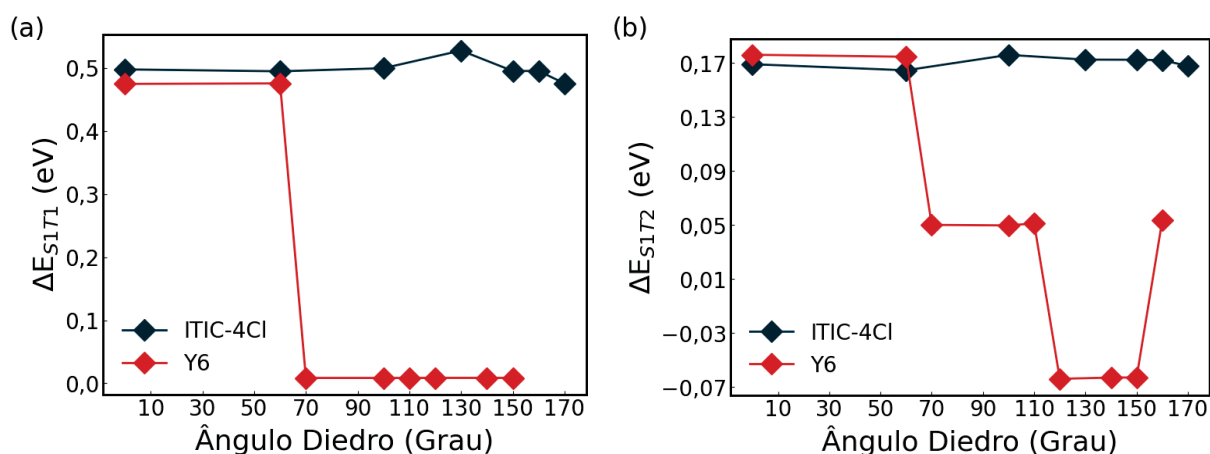


**Figura 6.10:** A ilustração (a) indica o ângulo diedro entre as partes doadoras e aceitadoras, cuja variação foi feita de 10 em 10 graus. Já (b) e (c) representam a variação da energia total para os estados fundamental, singleto e tripleto em relação à rotação do ângulo diedro, enquanto (d) é um zoom de (c), na região entre os ângulos 0 e 140 graus. Todos esses pontos foram calculados utilizando o Gaussian 16.

Foi realizada uma varredura rígida para calcular a energia total em função de  $\phi$  para os estados  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$ , tal como ilustrado nas Figuras 3.10b e 3.10c. A curva de energia potencial foi determinada utilizando passos de 10 graus, a partir da configuração de energia mínima. Para os estados excitados, um cálculo TD-DFT foi executado para cada valor de  $\phi$  a fim de encontrar a energia total. Após a obtenção da curva de energia potencial, foram escolhidos pontos específicos ao longo da curva  $S_1$ , sendo seis para a IT-4Cl e oito para a Y6. Note que as geometrias das moléculas IT-4Cl e Y6, discutidas na seção anterior, foram obtidas no ponto de configuração mínima. Para os nossos cálculos atuais, a geometria inicial é

escolhida variando o ângulo diedro, como representado pelos pontos pretos nas Figuras 6.10b e 6.10c. Após a escolha do ponto de partida, por exemplo, ângulo  $\phi=70$ , realizamos um ciclo de otimização para obter os parâmetros, segundo a Figura 5.3, no qual avaliamos a diferença de energia  $\Delta E_{ST}$ , energia de reorganização,  $H_{SO}$ , energia de ativação e as taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$ , seguindo os mesmos procedimentos descritos na seção 6.2.

A Figura 6.11 ilustra como a diferença de energia  $\Delta E_{ST}$  varia em relação ao ângulo diedro. Observamos uma redução mais acentuada na energia dos estados singleto e tripleto para a molécula Y6, e esse resultado pode estar relacionado ao fato de, durante o processo de otimização dos estados excitados, a molécula de Y6 tender a ficar plana para ângulos inferiores a 70 graus, porém, a partir do ângulo de 70 graus, essa geometria é sustentada, proporcionando essa minimização. A diferença de energia  $\Delta E_{S_1T_1}$  para a molécula IT-4Cl não sofre uma alteração significativa, porém, a partir de 70 graus, essa diferença para a molécula Y6 é praticamente zero, resultando em uma redução de aproximadamente 0,4 eV e indicando uma degenerescência entre os estados  $S_1$  e  $T_1$ . Quanto à diferença de energia  $\Delta E_{S_1T_2}$ , também não há uma variação significativa para a molécula IT-4Cl. No entanto, a molécula Y6 apresenta o mesmo comportamento anterior, com um observação em relação ao ângulo de 110 graus, onde a essa diferença de energia  $\Delta E_{S_1T_2}$  se torna negativa, indicando que, nessa configuração, o estado  $T_2$  estará acima do estado  $S_1$ , deixando de ser um estado intermediário de energia entre  $S_1$  e  $T_1$ .

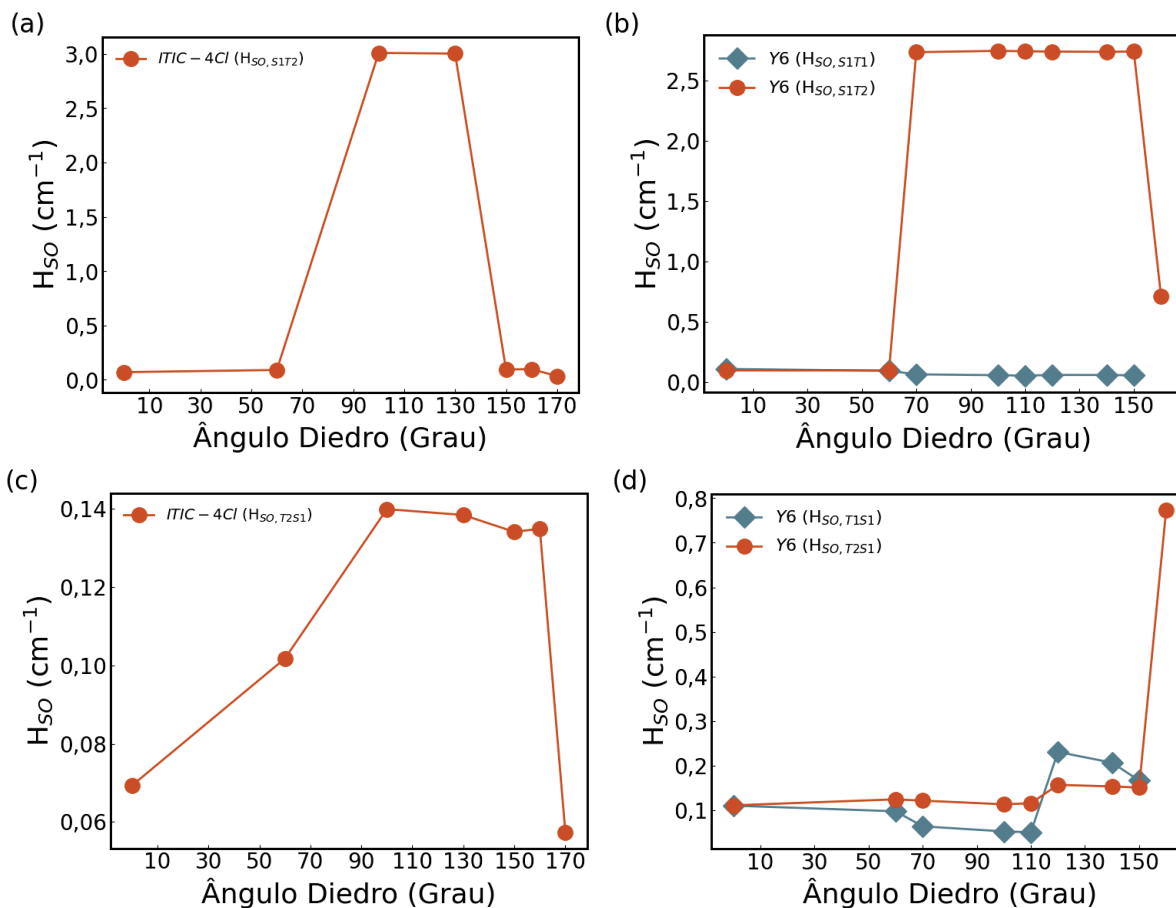


**Figura 6.11:** Variação da diferença de energia entre os estados singleto e tripleto em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e aceitador. (a)  $S_1$  e  $T_1$  e (b)  $S_1$  e  $T_2$ .

Ao calcularmos as taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$  para a transição  $S_1 \rightarrow T_1$ , observamos que elas se mantêm sempre zero para todos os valores no IT-4Cl. No entanto, para o Y6, a partir de 70 graus, essas taxas começam a se tornar relevantes, provavelmente em razão da diminuição da energia de ativação. Por isso, não iremos abordar as variações de parâmetros para a transição  $S_1 \rightarrow T_1$  em função do ângulo para a IT-4Cl.

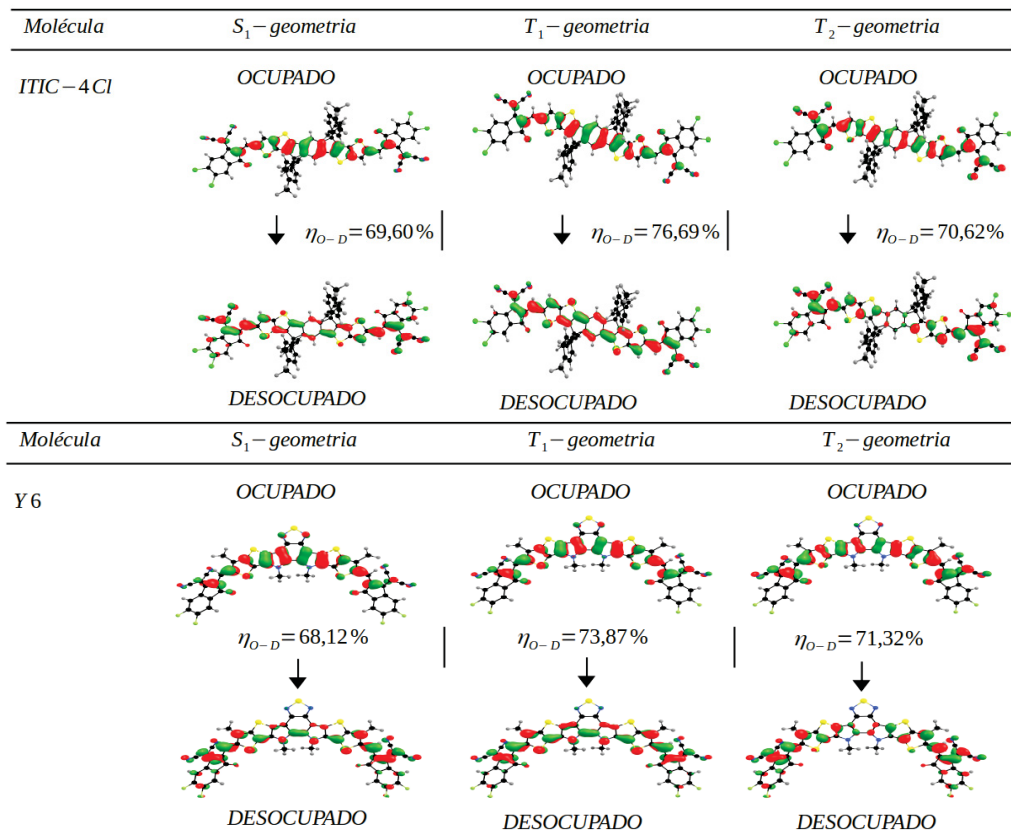
A Figura 6.12 ilustra a variação do acoplamento spin-órbita em função do ângulo diedro. As Figuras 6.12a e 6.12b mostra que o acoplamento  $H_{SO,S_1T_1}$  da molécula Y6 não sofre alterações significativas, mantendo a natureza do estado  $T_1$  similar a do estado  $S_1$ . No entanto, observa-

se um aumento significativo do  $H_{SO,S_1T_2}$  para ângulos a partir de 90 graus, o que implica em naturezas diferentes entre  $T_2$  e  $S_1$ . A molécula IT-4Cl também exibe este aumento em  $H_{SO,S_1T_2}$ , porém para ângulos que se iniciam a partir de 100 graus. Veremos adiante que esse resultado está associado ao caráter de transição desses estados.



**Figura 6.12:** Variação do acoplamento spin-órbita em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde  $H_{S_nT_n}$  é o acoplamento para a taxa ISC, no qual saímos do singlete para o tripleto e  $H_{T_nS_n}$  é o acoplamento para a taxa RISC, no qual saímos do tripleto para o singlete.

Observamos, Figura 6.12, que o acoplamento spin-órbita é maior para a taxa  $k_{ISC,S_1T_2}$ , a dependendo do ângulo diedro. Isso ocorre porque, nessas configurações, as moléculas tendem a não ser mais planas, efetivamente separando o HOMO do LUMO. Como resultado, os estados  $S_1$  e  $T_1$  adquirem as características de um estado de transição de carga local, enquanto os estados  $S_1$  e  $T_2$ , mais próximos energeticamente, assumem um caráter de transição de carga não local. Isso é evidenciado na Figura 6.13. A Figura 6.13 também exibe a intensidade de sobreposição entre os estados ocupados e desocupados ( $\eta_{O-D}$ ) em porcentagem (%).

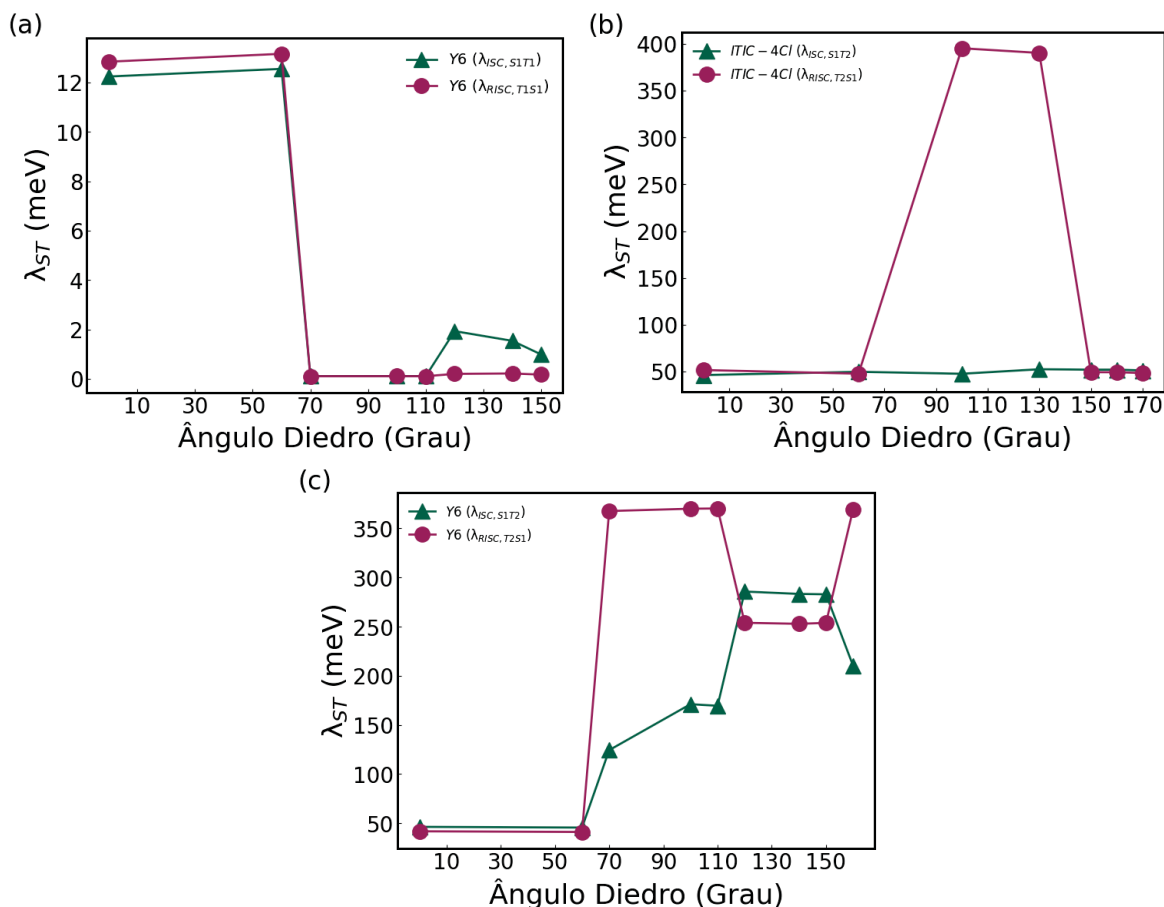


**Figura 6.13:** Orbitais naturais de transição dos estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$  das moléculas Y6 e IT-4Cl, sem rotação do angulo do angulo diedro.

O módulo da diferença percentual dos estados ocupados e desocupados ( $\chi$ ), dado pela equação (6.8), pode ser relacionado com o acoplamento spin-órbita, em que o maior valor de  $\chi$  gera um maior acoplamento spin-órbita e um menor valor de  $\chi$  gera um menor acoplamento spin-órbita.

$$\chi = |\eta_{O-D,S1} - \eta_{O-D,Tn}|, \quad (6.8)$$

A Figura 6.14 ilustra a energia de reorganização para as taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$ . Observamos que a energia de reorganização é maior para a molécula IT-4Cl. Uma energia de reorganização maior para o IT-4Cl indica que é necessária uma quantidade maior de energia para reorganizar a molécula e realizar essa transição, resultando em uma barreira energética maior para as transições entre os estados singleto e tripleto.

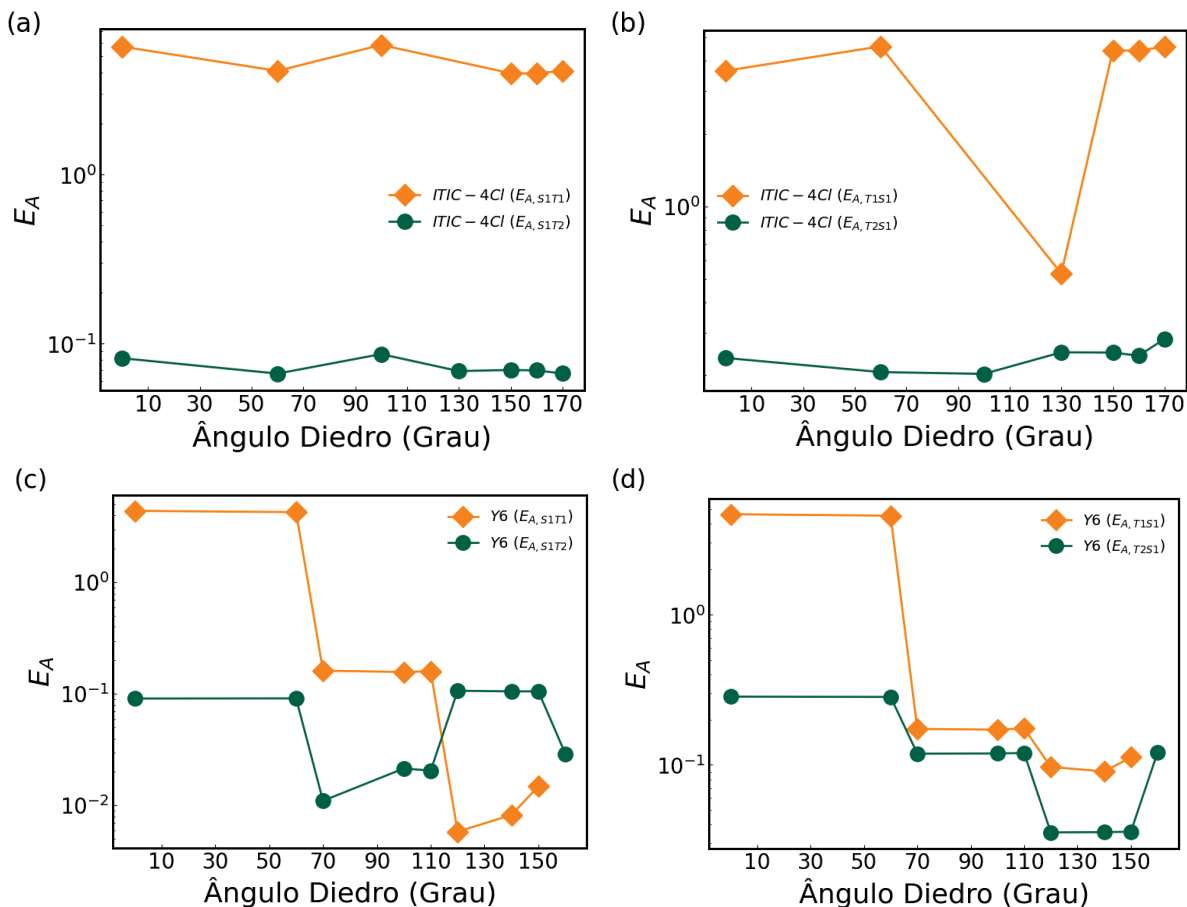


**Figura 6.14:** Variação da energia de reorganização entre os estados excitados  $S_1$ ,  $T_1$  e  $T_2$  em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde  $\lambda_{ISC, S_n T_n}$  é a energia de reorganização saindo do estado singleto para o tripleto e  $\lambda_{RISC, T_n S_n}$  é a energia de reorganização saindo do estado tripleto para o estado singleto.

Para a molécula Y6, a energia de reorganização entre os estados  $S_1$  e  $T_1$  diminui, pois as geometrias desses estados se tornam semelhantes para orientações a partir de 70 graus, levando a uma redução significativa da energia de ativação. Por outro lado, para ângulos a partir de 60 graus, a energia de reorganização para os estados  $S_1$  e  $T_2$  da molécula Y6 aumenta. Isso ocorre porque, em zero graus,  $S_1$  e  $T_2$  têm naturezas semelhantes. No entanto, em 70 graus, o caráter de  $S_1$  muda para uma transferência de carga, quase completa, e a disposição espacial dos átomos também difere, levando a um aumento no valor da energia de reorganização. Para a molécula IT-4Cl, a energia de reorganização entre os estados  $S_1$  e  $T_2$  varia para ângulos a partir de 60 graus, devido ao mesmo fenômeno mencionado anteriormente para essa transição, mas na molécula Y6.

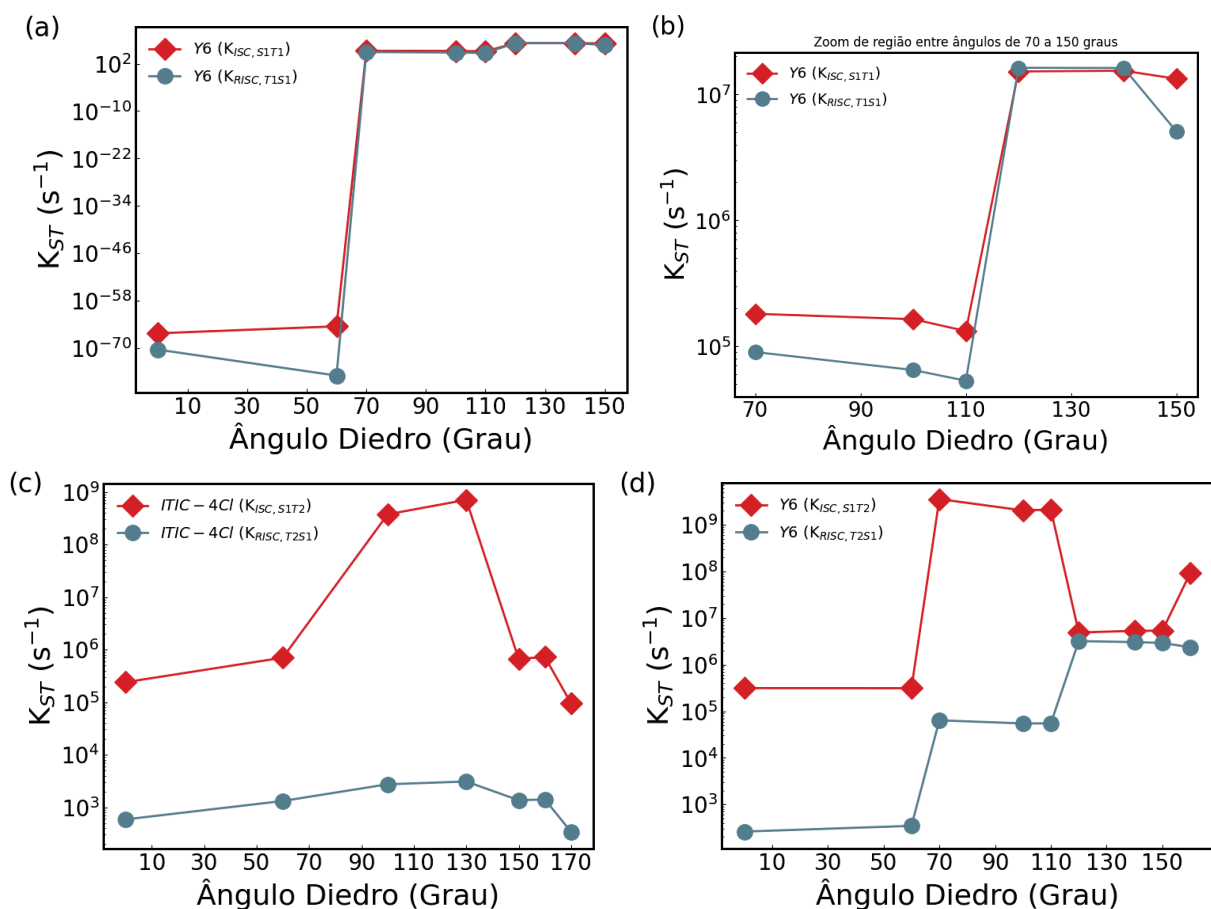
A Figura 6.15 ilustra as energias de ativação para as transições  $S_1 \rightarrow T_1$ ,  $S_1 \rightarrow T_2$ ,  $T_1 \rightarrow S_1$  e  $T_2 \rightarrow S_1$ . Para enfatizar o fato de não estarmos analisando os estados  $S_1$  e  $T_1$  na molécula IT-4Cl, pode-se observar que as energias de ativação para esses estados são cerca de uma ordem de magnitude maior do que para a molécula Y6. Entretanto, a molécula Y6 diminui sua energia de ativação à medida que a rotação ocorre, a partir de 60 graus. Esses resultados sugerem

que, durante a rotação, a barreira energética para a transição para o estado singlete na Y6 é reduzida, o que compensa em parte a queda no acoplamento, conforme observado na Figura 6.12. Em contrapartida, para a molécula IT-4Cl, essa barreira energética aumenta.



**Figura 6.15:** Variação da energia de ativação em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde  $E_{A,S_nT_n}$  é a energia de ativação saindo do estado singlete para o tripleto e  $E_{A,T_nS_n}$  é a energia de ativação saindo do estado tripleto para o estado singlete.

Com a variação dos parâmetros  $\Delta E_{ST}$ ,  $H_{SO}$  e  $\lambda$  devido à rotação no ângulo diedro, é esperado então uma variação nas taxas de transição intersistema e intersistema reverso dessas moléculas, conforme ilustrado na Figura 6.16. A molécula IT-4Cl apresenta taxas  $k_{ISC,S1T1}$  e  $k_{RISC,T1S1}$  muito próximas de zero, indicando que a transição deve ocorrer primeiro para o estado  $T_2$ . Por outro lado, a taxa  $k_{ISC,S1T2}$  mostram um aumento significativo de intensidade, passando de aproximadamente  $10^5$  para cerca de  $10^8$ , com seu ponto máximo no ângulo de torção de 130 graus. No entanto, a taxa  $k_{RISC,T2S1}$  mantém sua intensidade constante em torno de  $10^3$  ao longo de todo o ângulo de torção. Já, a molécula Y6 apresenta um comportamento mais interessante, onde a intensidade das taxas  $k_{ISC,S1T1}$  e  $k_{RISC,T1S1}$  passam rapidamente de zero para valores da ordem de aproximadamente  $10^7$ . O mesmo ocorre com a taxa  $k_{ISC,S1T2}$ , que aumenta sua intensidade para cerca de  $10^9$ , e a taxa  $k_{RISC,T2S1}$ , que atinge valores em torno de  $10^6$ .



**Figura 6.16:** Variação das taxas de transição intersistema e intersistema reverso em relação ao ângulo diedro entre a parte doador e receptor. Onde  $k_{ISC,S_nT_n}$  é a taxa saindo do estado singlete para o tripleto e  $k_{RISC,T_nS_n}$  é a taxa saindo do estado tripleto para o estado singlete.

Esse comportamento das taxas ocorre essencialmente porque  $\Delta E_{S_1T_1}$  diminui com a rotação, resultando em uma grande semelhança entre o estado  $S_1$  e o estado  $T_1$ . A grande localização do HOMO na região central e do LUMO no aceitador minimiza as interações de troca. Essa é razão para a redução de  $\Delta E_{S_1T_1}$ , da energia de reorganização e, conseqüentemente, da energia de ativação. Em contrapartida, a taxa para os estados  $S_1$  e  $T_2$  aumenta significativamente para Y6, pois o  $H_{SO}$  se amplia. Isso acontece uma vez que o estado  $T_2$  começa a apresentar uma natureza distinta do estado  $S_1$ . A mesma análise pode ser aplicada à molécula IT-4Cl, considerando os estados  $S_1$  e  $T_2$ .

Ao concluir que a intensidade das taxas  $k_{ISC,ST}$  e  $k_{RISC,TS}$  varia com a rotação do ângulo diedro D-A, vamos calcular o valor médio dessas taxas. Para isso, relacionamos a probabilidade de uma molécula ter uma determinada taxa, pela equação (6.9). Fazemos isso porque a taxa que seria medida em laboratório deve ser ponderada pela população de isômeros rotacionais para determinada configuração angular da molécula.

$$J(\theta_i) = e^{-\varepsilon(\phi_i)/kT}, \quad (6.9)$$

onde  $J(\phi_i)$  é a função de distribuição de probabilidade não normalizada que representa a população de moléculas em um dado ângulo de rotação,  $\phi_i$ ,  $\varepsilon(\phi_i)$  é a energia total da molécula,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Reorganizando a equação (6.9), temos a equação (6.10), que define  $\mu(\phi_i)$ , representando a proporção de moléculas que adotam uma orientação específica em relação ao total de moléculas no sistema.

$$\mu(\phi_i) = \frac{J(\phi_i)}{\sum_i^N J(\phi_i)} = \frac{e^{-\varepsilon(\phi_i)/kT}}{\sum_i e^{-\varepsilon(\phi_i)/kT}} \quad (6.10)$$

onde  $\mu(\phi_i)$  é a probabilidade normalizada da população de moléculas em um determinado ângulo,  $\phi_i$ ,  $\sum_i^N J(\phi_i)$  é a soma de  $J(\phi_i)$  para todos os estados possíveis. Ele age como uma constante de normalização para garantir que a soma de todas as probabilidades  $\mu(\phi_i)$  seja igual a 1. Da equação (6.10), chegamos à equação (6.11), que define a intensidade média,  $\bar{k}$ , das taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$ .

$$\bar{k} = \mu(\phi_i)\kappa(\phi_i) \quad (6.11)$$

onde  $\bar{k}$  é a taxa média de transição intersistema,  $\mu(\phi_i)$  é a probabilidade de encontrar uma molécula em um determinado ângulo de rotação,  $\phi_i$ ,  $\kappa(\phi_i)$  é a taxa de transição intersistema para uma molécula com um ângulo de rotação específico,  $\theta_i$ .

A Tabela 6.4 apresenta a taxa média para as moléculas IT-4Cl e Y6. Mesmo com a torção do ângulo diedro D-A, a molécula de IT-4Cl não altera de forma significativa a intensidade das taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$ . Porém, a molécula de Y6 apresenta um aumento significativo na intensidade das taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$ , onde a taxa  $k_{ISC,S1T1}$  não é mais zero e a taxa  $k_{ISC,S1T2}$  aumenta uma ordem de grandeza.

**Tabela 6.5:** Intensidade média das taxas  $K_{ISC}$  e  $K_{RISC}$  calculadas a partir da equação (6.10) levando em consideração os pontos selecionados na Figura 6.10.

Moléculas	$\bar{k}_{ISC,S1T1}$ (s <sup>-1</sup> )	$\bar{k}_{RISC,T1S1}$ (s <sup>-1</sup> )	$\bar{k}_{ISC,S1T2}$ (s <sup>-1</sup> )	$\bar{k}_{RISC,T2S1}$ (s <sup>-1</sup> )
II IT-4Cl	-	-	2.421 x 10 <sup>5</sup>	5.870 × 10 <sup>2</sup>
IV Y6	4.527 × 10 <sup>2</sup>	2.213 × 10 <sup>-2</sup>	6.800 × 10 <sup>6</sup>	2.614 × 10 <sup>2</sup>

A torção no ângulo diedro D-A das moléculas do grupo IV aumenta significativamente a intensidade das taxas, o que pode ser uma forma eficiente de aumentar a eficiência das células solares orgânicas, por meio da transição intersistema. Além disso, observamos que, ao longo da torção, a molécula de Y6 deixa de ter o estado  $T_2$  como um estado intermediário de energia, resultando apenas na transição  $k_{ISC,S1T2}$ . Essa informação é importante, pois a transição  $T_2 \rightarrow T_1$

ocorre de forma não radiativa, levando a uma perda de energia no sistema e nenhuma chance de transição reversa partindo do estado  $T_1$ . Portanto, esse efeito de tornar os estados  $S_1$  e  $T_1$  mais próximos energeticamente, devido à torção D-A, pode ser um meio eficiente de utilizar os estados tripletos, a fim de reduzir a perda de energia por recombinação não radiativa. Esse mecanismo também pode ser aplicado em diodo orgânico emissor de luz, *do inglês organic light-emitting diode (OLEDs)*, pois na grande maioria dos casos esses materiais apresentam mais de um estado triplo abaixo do estado  $S_1$  [178].

## 6.4 Conclusões

Em conclusão, na primeira parte dos resultados, estudamos a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto, acoplamento spin-órbita, energia de reorganização e a sobreposição dos orbitais moleculares para um grupo de dez moléculas NFAs. Já na segunda parte deste trabalho, fizemos a mesma análise anterior, porém focamos nas moléculas IT-4Cl e Y6, analisando os pontos da Figura 6.10, a fim de calcular a taxa intersistema média para essas moléculas.

Na primeira parte dos resultados, a diferença de energia  $\Delta E_{ST}$  segue a mesma tendência do capítulo anterior, reduzindo com a adição de F e Cl. Já o  $H_{SO}$  reduz com os efeitos do F, enquanto a Cl aumenta seus efeitos. O flúor, devido à sua alta eletronegatividade, aumenta o caráter CT, devido à redução do  $\Theta_{H-L}$ . A cloração, por outro lado, resulta em um aumento no  $\Theta_{H-L}$ , mas ainda abaixo do valor para a molécula não substituída. Os derivados IEICO, grupo III, apresentam baixa intensidade para as transições intersistemas, de aproximadamente  $10^1$  para a taxa  $K_{ISC}$  e  $10^{-4}$  para a taxa  $k_{RISC}$ , este resultado pode estar ligado a maior delocalização do elétron, devido ao maior comprimento de conjugação dessas moléculas. Porém, as moléculas dos grupos I e II apresentam alta intensidade das taxas  $K_{ISC}$  e  $K_{RISC}$ , sendo elas IT-2Cl ( $K_{ISC}=2,44 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  e  $K_{RISC}=1,60 \times 10^2$ ), IT-4F ( $K_{ISC}=3,46 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  e  $K_{RISC}=3,50 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ) e Y6 ( $K_{ISC}=3,13 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  e  $K_{RISC}=2,61 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ). Percebemos também que, apesar de  $T_1$  ter um  $H_{SO}$  maior com  $S_1$ , a taxa de transição maior é para o estado  $T_2$  devido a baixa energia de ativação. Podemos reafirmar este resultado analisando os orbitais HOMO e LUMO, no qual a diferença entre eles,  $\chi_{S_1T_n}$ , é um fator importante para compreensão dessas transições, pois nos orienta sobre o caráter de cada estado.

A segunda parte dos resultados é a análise do comportamento das taxas intersistemas com a torção do ângulo diédrico,  $\phi$ , entre a parte aceitadora e doadora das moléculas IT-4Cl e Y6. Não levamos em consideração a transição  $S_1 \rightarrow T_1$  para a molécula IT-4Cl devido ao alto valor da energia de ativação. Ao rotacionar o ângulo diédrico, os parâmetros já estudados anteriormente como,  $\Delta E_{ST}$ ,  $H_{SO}$ , energia de reorganização e a sobreposição dos orbitais moleculares, variam de forma significativa para a molécula Y6, fazendo com que, em alguns momentos, o estado  $T_2$  não seja mais um estado intermediário de energia. Além disso, observamos que a diferença entre os orbitais moleculares,  $\chi_{S_1T_n}$ , é importante para entender o caráter de cada estado. A intensidade

média das taxas de transição intersistemas, para a molécula IT-4Cl, referente a transição  $S_1 \rightarrow T_2$  permanece com a mesma intensidade,  $10^5$  para  $k_{ISC,S_1T_2}$  e  $10^2$  para  $k_{RISC,T_2S_1}$ . Por outro lado, a molécula de Y6 têm um aumento na intensidade das taxas  $k_{ISC,S_1T_1}$  e  $k_{ISC,S_1T_2}$ , ao rotacionar o ângulo diédrico, para  $10^2$  e  $10^6$ , já as taxas médias  $k_{RISC,T_1S_1}$  e  $k_{RISC,T_2S_1}$  são na ordem de  $10^{-2}$  e  $10^2$ . Este é o primeiro estudo sobre as taxas  $k_{ISC}$  e  $k_{RISC}$  em NFAS que mostra que o estado intermediário de energia  $T_2$ , um caminho de recombinação não radioativa com  $T_1$ , pode ser alterado rotacionando o ângulo diedro D-A, deixando de ser um estado intermediário. Além disso, considerando que essa torção pode ser feita a partir da sintetização dessas moléculas, a camada ativa de OSCs poderá fazer o uso dos estados tripletos de forma mais eficiente.

Entender o processo de transição entre estados singleto e tripleto é promissor para o processo fotovoltaico. Nesse contexto, nossas descobertas indicam que os estados tripletos podem ser acessados com alta intensidade devido à modificação da estrutura química das NFAs, usando F ou Cl, e ao rotacionar o ângulo diedro entre as partes D-A. Este resultado atrelado ao fator  $\chi_{S_1T_n}$  é fundamental para entender o processo de conversão intersistema. Acreditamos que os resultados deste trabalho podem ser um caminho para aumentar a eficiência das CSOs e dos OLEDs, diminuindo o caminho de recombinação não radiativo do estado  $T_1$  para o estado  $T_2$ . Este capítulo resultou em um artigo que está em fase final de escrita.

## CAPÍTULO

### 7

# PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE MOLÉCULAS BIOLÓGICAS DE INTERESSE EM SISTEMAS SENSORIAIS

A intersecção entre a biologia e a física, conhecida como biologia quântica, tem possibilitado o estudo de fenômenos intrigantes, como a orientação magnética de aves migratórias. Com isso em mente, este capítulo tem como objetivo introduzir conceitos físicos, com o propósito de compreendermos o que constitui um sistema sensorial biológico.

## 7.1 Introdução

O ramo da ciência que estuda todos os aspectos relacionados aos seres vivos é a biologia, do grego a palavra *bios* significa vida e *logos* significa estudo, ou seja, o estudo da vida [179]. Assim como ocorre com a física, que utiliza leis e teoremas para explicar fenômenos da natureza, a biologia é baseada em determinados princípios e conceitos básicos, que estão sempre à prova e sofrem modificações à medida que novas descobertas são feitas pelas pesquisas científicas. Dentre os estudiosos mais conhecidos, podemos citar Aristóteles, um dos mais influentes e importantes naturalistas, que estudou o comportamento e as características de animais e plantas, sendo o primeiro a elaborar um sistema de classificação para eles. Apesar da abundante existência de seres vivos, é possível elencar um conjunto de características que diferem estes seres

daqueles que não têm vida: composição química mais complexa, organização celular, respostas a estímulos do ambiente e outras [180]. A matéria orgânica, que é proveniente dos seres vivos, é composta principalmente pelos átomos de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S), que se combinam em diferentes arranjos e proporções para formar moléculas complexas como proteínas, lipídios, carboidratos e ácidos nucleicos. São essas moléculas, associadas a alguns componentes inorgânicos, que formam a base para constituição dos seres vivos.

Um ser vivo deve ser capaz de responder a estímulos ou alterações do meio em que se encontra, embora essas reações ocorram em proporções diferentes, variando de um organismo para outro. Nos animais, algumas respostas podem ser esperadas, como os reflexos patelares, um exemplo de um reflexo monossináptico que ocorre quando o tendão do joelho é batido com um martelo de reflexo, e pupilares, reflexo que regula o diâmetro das pupilas em resposta à intensidade da luz que entra nos olhos. No entanto, a maioria das reações não é tão previsível. As distintas maneiras de responder aos estímulos ambientais podem resultar em maiores oportunidades de sobrevivência ou reprodução, impactando diretamente na continuidade das espécies. Todo animal tem a capacidade de perceber estímulos, que podem ser provenientes do ambiente, esses estímulos são captados por células sensoriais ou por simples terminações nervosas dos neurônios. Essas células ou terminações nervosas podem ser encontradas espalhadas pelo corpo e nos órgãos dos sentidos como, olfato, paladar, tato, visão e audição. Esses impulsos nervosos são gerados pelas células sensoriais, e podem ser ativados por meio da luz que atinge os olhos. Somente quando chegam às áreas do cérebro responsáveis, nesse caso, pela visão, é que os impulsos serão interpretados como sensações visuais. Nos olhos encontramos células sensoriais estimuladas pela luminosidade, chamadas de fotorreceptores, responsáveis pelo sentido da visão. Essas células são encontradas na retina e podem ser do tipo cone ou bastonete. Os bastonetes são muito sensíveis a variações na luminosidade, mas não distinguem cores, enquanto os cones as distinguem.

Antes do século XX, os sistemas biológicos eram considerados muito complexos para serem explorados detalhadamente por meio de métodos físicos e matemáticos [34]. No entanto, essa relação foi se estreitando com o aumento dos estudos em física médica, neurociência computacional e biologia quântica. Existem sistemas biológicos que utilizam princípios da mecânica quântica que não poderiam ser realizadas classicamente, como a observação da coerência quântica em temperatura ambiente, para o transporte de energia por meio de sistemas fotossintéticos. Essa coerência quântica, um fenômeno que permite que uma partícula ou sistema exista em um estado de superposição, estando simultaneamente em vários estados, facilita a transferência eficiente de energia luminosa pelos pigmentos fotossintéticos até o centro da reação. Essa energia, na forma de fótons, é absorvida pelas antenas de coleta de luz como uma excitação eletrônica [181], sendo transportada de cada antena para o centro de reação, criando formas mais estáveis de energia química por meio da separação de cargas. Existe uma diversidade de

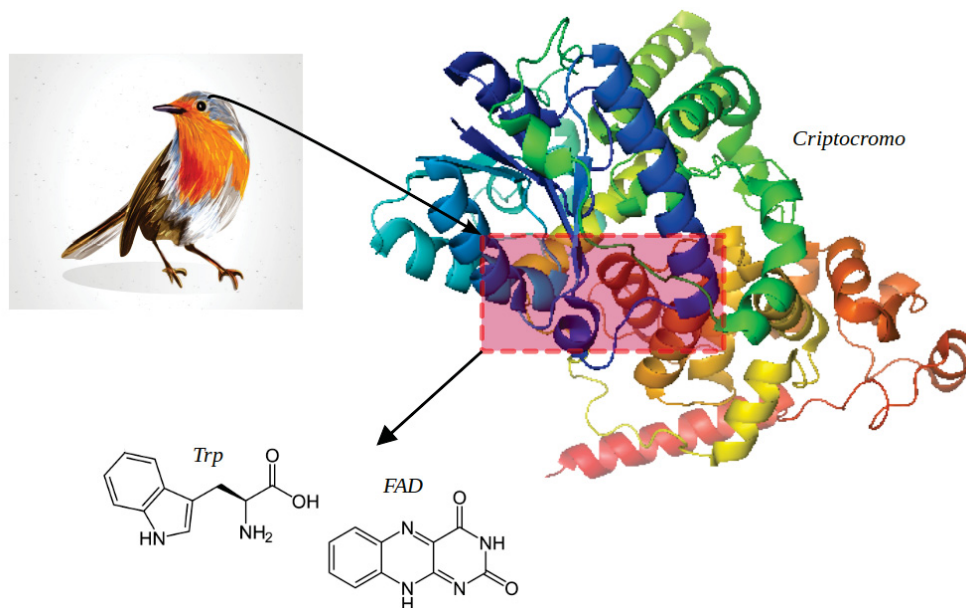
dispositivos de captura de luz, que refletem a necessidade dos organismos fotossintéticos de se adaptarem a diferentes condições fisiológicas. Um exemplo mais simples e amplamente estudado é o mecanismo de captura de luz das bactérias verdes de Enxofre (S) [34, 182, 183]. Essas bactérias possuem uma estrutura chamada clorossoma, que permite a absorção eficiente de luz para a realização da fotossíntese, possibilitando a sua sobrevivência em condições de baixa luminosidade. A energia capturada pelos clorossomas é transferida para o centro de reação por meio do complexo Fenna-Matthews-Olson (FMO), responsável pela absorção de luz e transferência de energia com alta eficiência e sem perdas significativas. A eficiência desse sistema, assim como de outras unidades fotossintéticas, está na absorção e transferência bem-sucedidas de quase todos os fótons para o centro de reação. No entanto, questões em aberto, como a compreensão do processo de coerência em moléculas, tornam esses estudos ainda mais intrigantes.

Outro comportamento biológico que está relacionado à absorção da luz é a magnetorecepção aviária. A magnetorecepção aviária é a capacidade de algumas espécies de aves de detectar campos magnéticos para se orientarem em relação à direção, altitude ou localização por meio da absorção de luz pelos olhos. Os autores W. Wiltschko e R. Wiltschko [33] estudaram os Pisco-de-peito-ruivo, do espanhol *petirrojos europeos* e do inglês, "*European robins*", e descobriram que eles possuem um sentido magnético que atua como uma bússola de inclinação insensível à polaridade, enquanto a maioria dos modelos de bússola baseados em magnetita opera com um sentido sensível à polaridade [184]. Os pássaros percebem a inclinação do campo magnético sem levar em consideração se o polo norte ou o polo sul está voltado para cima, ou para baixo. Isso significa que eles podem usar o campo magnético como uma referência de direção, independentemente da polaridade do campo. Em algumas espécies, como os petirrojos europeus, o sentido de navegação mostrou ser dependente da presença de certas frequências de luz ambiente, indicando uma base fotorreceptora [184, 185]. Além disso, foi observada sensibilidade a mudanças na intensidade do campo magnético externo [184, 186, 187]. Estudos também mostraram que o sentido de navegação é interrompido por pulsos magnéticos [188] e campos magnéticos muito fracos [189]. A previsão de que a magnetorecepção ocorre nos olhos também é apoiada experimentalmente, revelando uma forte lateralização em favor do olho direito [188, 190].

Schulten e seus colaboradores propuseram o mecanismo do par radical como uma bússola química biológica plausível [191]. Já era conhecido que pares radicais poderiam mediar reações químicas sensíveis ao campo magnético e ativadas pela luz, porém, até aquele momento, somente em campos externos muito mais fortes do que o campo da Terra. O modelo básico do par radical pode ser resumido da seguinte forma: um par radical é tipicamente um par de moléculas ligadas, por interações coulombianas, cada uma com um elétron desemparelhado. Esses pares são criados por um processo fotoquímico, resultando em estados de spin correlacionados, ou seja, singletos ou tripletos. Os estados desses spins então evoluem sob o efeito combinado do campo magnético fraco da Terra e das interações hiperfinas nucleares internas. As interações hiperfinas são interações entre o momento magnético do núcleo atômico e o momento magnético

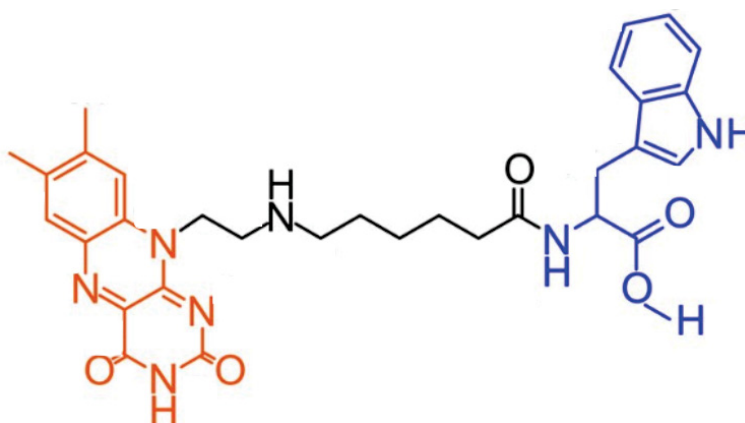
dos elétrons em um átomo ou íon. Essas interações são responsáveis pelo desdobramento fino das energias dos níveis eletrônicos em sistemas atômicos ou moleculares. A principal suspeita de como esse mecanismo funciona está relacionada a uma série de reações de pares radicais que ocorrem dentro do criptocromo [192, 193].

O criptocromo é uma classe de proteínas fotorreceptoras encontradas em diversos organismos, incluindo plantas, animais e alguns microrganismos. Neste contexto, vamos explorar as moléculas de flavinas (FAD) e triptofano (Trp) presentes no criptocromo. As Flavinas são cofatores presentes em muitos fotossensores, como proteínas e criptocromos. Os cofatores são substâncias não proteica essencial para o funcionamento correto das enzimas, pois auxiliam na catálise das reações, estabilizam as conformações enzimáticas ou mesmo funcionam como reagentes temporários na reação. Os criptocromos flavoproteínas desempenham um papel importante na manutenção dos ritmos cardíacos e no reparo de DNA, além de controlar o relógio circadiano animal, responsável pela sincronização dos processos fisiológicos, comportamentais e bioquímicos dos organismos com as variações ambientais diárias, como luz e temperatura, também tem sido considerados como o magneto receptor em aves migratórias [194]. Já os triptofanos, por sua vez, são aminoácidos aromáticos também presentes no criptocromo [195, 196]. O triptofano é importante principalmente por sua função como precursor de várias substâncias vitais e como componente estrutural das proteínas, sendo precursor da serotonina e responsável pela síntese de outras moléculas. O triptofano é importante para várias funções biológicas, incluindo a síntese de neurotransmissores e hormônios, a construção e o reparo de tecidos, a regulação do sono, e a manutenção da saúde mental e do bem-estar em geral. Já na magnetorecepção aviária, o Trp desempenha um importante papel no processo de transferência de elétrons.



**Figura 7.1:** Ilustração do petirrojos europeus, retirada da referência [197], com a proteína Criptocromo, retirada da referência [198], a molécula FAD e Trp.

Há também estudos recentes em que um composto chamado Díade flavina-triptofano (F10T) foi apresentado como um modelo adequado para estudar a propriedade de magneto-recepção dos criptocromos naturais. No entanto, a estrutura química do F10T faz com que uma molécula de FAD e uma de Trp sejam ligadas por átomos de carbono, formando uma cadeia carbônica alifática [199]. Essa distância entre FAD e Trp, formando o F10T, é semelhante à interação entre FAD e Trp [194]. Como na natureza essas moléculas não são ligadas, para este estudo vamos considerar apenas interação não covalentes entre FAD e o Trp.



**Figura 7.2:** Ilustração da estrutura química da Díade flavina-triptofano (F10T) consistindo de um resíduo de flavina (laranja) e um triptofano (azul) conectados por um ligante alifático (preto). Figura adaptada da referência [194]

Neste contexto, vamos tentar compreender os mecanismos biológicos e físicos que possibilitam a orientação dos pássaros durante a migração, a magnetorecepção aviária, analisando

as moléculas Trp e DAD como sendo um sistema doadora de elétrons e aceitadora de elétrons. Algumas teorias sugerem que as aves possuem uma capacidade de magnetorecepção, permitindo-lhes detectar e utilizar o campo magnético da Terra como uma bússola [194]. Essa navegação não se baseia na polaridade do campo magnético da Terra, mas sim na sua inclinação, bússola de inclinação. Entretanto, a natureza exata dessa orientação por meio do campo magnético da Terra ainda não está completamente esclarecida. A descoberta e o entendimento desses mecanismos têm potencial para ter implicações significativas em várias áreas, desde a conservação de espécies até o desenvolvimento de novas tecnologias de navegação. Essa perspectiva de compreender o processo de magnetorecepção aviária, explorando os processos fotofísicos das moléculas Flavinas (FAD) e triptofano (Trp) presentes no Criptocromo, nos motivou a calcular a energia dos estados excitados, o acoplamento eletrônico e o acoplamento spin-órbita.

## 7.2 Materiais e Métodos

Simularemos as moléculas Flavina (FAD) e triptofano (Trp) visando investigar a interação entre elas, a fim de entender melhor a magnetorecepção aviária. Para estudar as propriedades fotofísicas dessas moléculas aplicamos a Teoria Funcional da Densidade e a Teoria Funcional da Densidade Dependente do Tempo. Todos os cálculos de DFT e TD-DFT foram realizados usando o pacote Gaussian 16 [127], onde os procedimentos teóricos, incluindo a escolha do funcional, definição do conjunto de base e ajuste do parâmetro  $\omega$ , foram detalhados na seção 5.2. Para empregar o método PCM, mencionado na seção 5.2, utilizamos a constante dielétrica da água, uma vez que essas moléculas estão presentes na retina das aves, e assumimos que esse ambiente seja aquoso. Para o cálculo do acoplamento spin-órbita e sobreposição dos orbitais, mais detalhes estão na seção 6.2. Já os cálculos dos Orbitais Naturais de Transição do inglês, *Natural Transition Orbital (NTO)*, são construídos a partir das combinações lineares das funções de onda dos estados inicial e final da transição. Eles representam as características eletrônicas dos orbitais envolvidos na transição e fornecem informações sobre os estados excitados e os estados de transição em sistemas moleculares. Esses orbitais, calculados via Gaussian 16 [127], podem ser usados para analisar a natureza das transições eletrônicas, como os tipos de orbitais envolvidos, a localização da densidade eletrônica e a intensidade de interação entre eles.

## 7.3 Resultados e Discussões

Nesta seção, apresentaremos os resultados da análise das moléculas de FAD e Trp isoladas e da sua interação. Esses resultados corroboram a hipótese do modelo de par radical, proposto por Schulten [200] e Ritz [201], sugerindo que a magnetorecepção em pássaros é baseada em processos de spin induzidos pela luz. Dados de estudos com tordos migratórios, galinhas treinadas direcionalmente e tentilhões-zebra apoiam essa hipótese [189, 202, 203], indicando que a

bússola magnética aviária é de fato baseada em um mecanismo de par radical.

### 7.3.1 Estudo do FAD e Trp isolado

A Tabela 7.1 apresenta o parâmetro  $\omega$ , o potencial de ionização e a eletronegatividade eletrônica para as moléculas FAD e Trp. Estudar os valores de  $IP$  e  $EA$ , assumindo que o FAD é um aceitador de elétrons e o Trp é um doador de elétrons [204–207]. Existem poucos resultados experimentais de  $IP$  e  $EA$ , para as moléculas FAD e Trp, na literatura. Porém, um resultado experimental para a energia do primeiro estado excitado tripleto do Trp, com  $T_1 = 3,07$  eV [208], corrobora com o nosso valor de  $T_1 = 3,29$  eV, indicando uma boa aproximação dos valores encontrados na natureza.

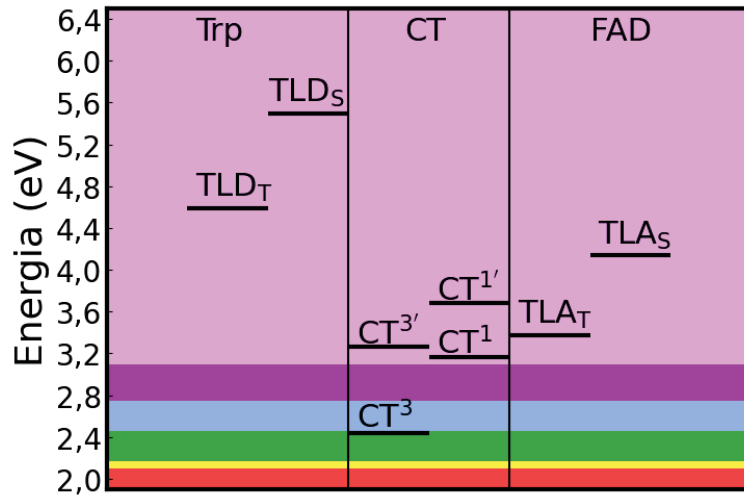
**Tabela 7.1:** Parâmetro de separação de faixa ideal ( $\omega$ ), em  $\text{Bohr}^{-1}$ , Potencial de Ionização ( $IP$ ) e Eletroafinidade ( $EA$ ) das moléculas FAD e Trp.

Moléculas	$\omega$	IP (eV)	EA (eV)
FAD	0,0001	4,430	0,653
Trp	0,0001	5,425	0,286

Os resultados da Tabela 7.1 indicam que o FAD tem características de um aceitador de elétrons, e o Trp, de um doador de elétrons, corroborando com [194, 199]. Esse mecanismo é semelhante ao das moléculas que vimos até o momento, devido à transferência de elétrons de um material doador para um aceitador. O Trp se caracteriza como um doador devido ao maior IP em comparação com o FAD, que por sua vez apresenta maior EA. Essas moléculas também apresentam alto momento de dipolo, 6,7878 Debye para o FAD e 7.6312 Debye para o Trp. Esse alto momento de dipolo se dá pela forte interação soluto-solvente. Em resumo, a presença de alto momento de dipolo em moléculas em meio aquoso indica fortes interações com a água e entre as próprias moléculas, o que pode afetar várias propriedades físicas e químicas, como a distribuição de carga. Um alto momento de dipolo indica uma maior polaridade molecular, devido à grande diferença de eletronegatividade entre os átomos que compõem a molécula.

### 7.3.2 Estudo da interação entre o FAD e o Trp

A Figura 7.2 mostra os níveis de energia da interação entre o FAD e Trp.

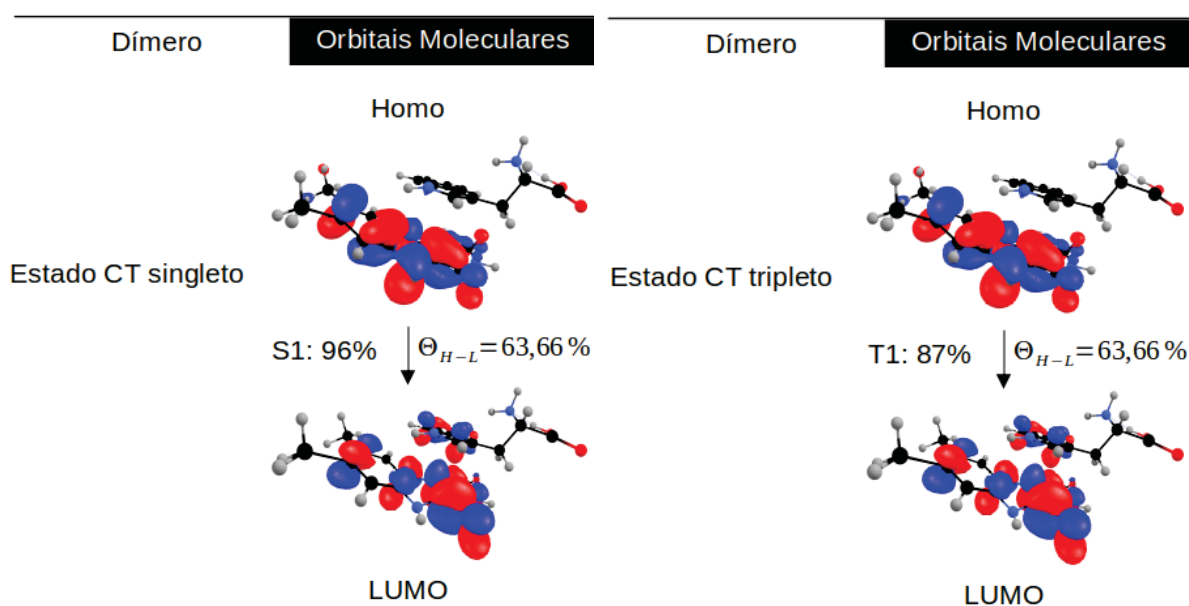


**Figura 7.3:** A ilustração representa os níveis de energia do dímero Trp/FAD, onde as cores no fundo da imagem representam o espectro em eV. As abreviações significam: Transição de carga Local Doador do estado Singlete ( $TLD_S$ ), Transição de carga Local Doador do estado Triplete ( $TLD_T$ ), Transição de carga Local Aceitador do estado Singlete ( $TLA_S$ ), Transição de carga Local Aceitador do estado Triplete ( $TLA_T$ ), estado de Transferência de Carga singlete ( $CT^1$ ) e o estado de Transferência de Carga Triplete ( $CT^3$ )

A interação dessas moléculas mostra que a primeira absorção, com uma força de oscilação de  $f = 0,0211$ , ocorre na região do ultravioleta (UV), estado de transferência de carga singlete,  $CT^1$ . Próximo a esse estado, temos outro estado de transferência de carga singlete,  $CT^{1'}$ , na região do UV, com força de oscilador de  $f' = 0,0228$ . Além disso, existem dois estados de transferência de carga triplete. O  $CT^3$  que está na região do azul e o  $CT^{3'}$  que está na região do UV. Temos também o estado de transferência de carga local aceitador triplete ( $TLA_T$ ) e o estado de transferência de carga local aceitador singlete ( $TLA_S$ ), com força de oscilador de  $f' = 0,174$ , que estão na região do UV. Repare que o  $TLA_S$  tem força de oscilador maior do que os estados  $CT^1$  e  $CT^{1'}$ , indicando que de fato a luz pode ser absorvida no FAD. Então o fóton é absorvido no  $TLA_S$ , que pode se converter em  $CT^1$  por transferência de carga, corroboram o artigo [209, 210], em que os silvereyes australianos [209, 210], pombos-correio e galinhas-domésticas [203, 211] se orientam com a incidência da luz verde ou azul. Outros resultados na literatura mostram uma certa preferência por comprimentos de onda menores [212], na região do UV em 370 nm até o verde 565 nm. Porém, para comprimentos de onda maiores, como da luz vermelha, acontece uma desorientação desses animais [212]. As interações de troca são menores para estados CT, esse  $CT^1$  pode se converter em  $CT^3$ , formando um canal direto para a formação de estados tripletos que são sensíveis ao campo magnético, repare que  $CT^1$  e  $CT^3$  possuem configurações parecidas, ver Figura 7.3.

Alguns testes foram realizados com o objetivo de entender essa interação com a luz, nos quais foram modificadas as intensidades para simular uma luz semelhante àquela presente cerca de 45 minutos antes do nascer do sol, após o pôr do sol, ou considerando apenas a parte azul ou verde do espectro, cerca de 38 ou 28 minutos, respectivamente, antes do nascer do sol ou após

o pôr do sol [203]. Também foram conduzidos testes com intensidades de luz ultravioleta (UV), correspondendo a cerca de 38 minutos após o pôr do sol, e intensidades de 370 nm UV, 424 nm azul, 502 nm turquesa e 565 nm luz verde. Os pássaros mostraram preferência pelas direções migratórias apropriadas ao sul no outono e ao norte na primavera. A análise do comportamento de orientação sob luz monocromática de comprimento de onda curto nas baixas intensidades descritas acima revelou uma dependência na orientação em relação à direção migratória dos pássaros, o que chamamos de bússola baseada na incidência de luz [213]. A Figura 7.3, mostra os orbitais moleculares do dímero FAD/Trp para os estados  $CT^1$  e  $CT^3$ .



**Figura 7.4:** Ilustração com os orbitais moleculares e orbitais naturais de transição para o dímero Trp/FAD. Onde,  $\theta_{H-L}$  em porcentagem (%) é a sobreposição entre os orbitais HOMO e LUMO.

A sobreposição dos orbitais moleculares é a mesma para ambos os estados CT, indicando que possuem uma configuração eletrônica espacial semelhante. O acoplamento spin-órbita ( $H_{SO}$ ) entre os estados  $CT^1$  e  $CT^3$  é de  $0,39498 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto o acoplamento eletrônico HOMO-LUMO ( $\beta_{H-L}$ ) entre FAD e Trp, mostrado na Tabela 7.2, é de  $0,0648 \text{ eV}$ . Altos valores de  $H_{SO}$  e  $\beta$  estão correlacionados, embora representem fenômenos distintos. O  $H_{SO}$  e  $\beta$  influenciam a distribuição eletrônica, afetando assim a energia dos estados eletrônicos. Porém, o  $\beta$  ainda pode modificar as interações entre os spins dos elétrons, alterando a magnitude do splitting, que é a diferença de energia entre os diferentes estados eletrônicos causada por essa interação.

**Tabela 7.2:** Tabela com o acoplamento eletrônico entre os orbitais HOMO-HOMO ( $\beta_{H-H}$ ), LUMO-LUMO ( $\beta_{L-L}$ ) e Homo-LUMO ( $\beta_{L-H}$ ).

Dimer	$ \beta_{H-H}$ (eV)	$ \beta_{L-L}$ (eV)	$ \beta_{H-L}$ (eV)
FAD/Trp	0,0600	0,0314	0,0648
Trp/Trp	-	0,0460	-

A Tabela 7.2 indica que pode existir uma transferência de carga através dos HOMO do FAD e Trp. O mecanismo exato de intervenção singleto-triplete em campos magnéticos baixos, no entanto, ainda não está claro [194]. Porém, o nosso estudo indica que pode acontecer conversões internas entre os estados singleto e tripleto. Alguns estados como o  $CT^{3'}$  e  $CT^1$ , a diferença de energia  $\Delta E_{ST}$  é bem pequena, garantido uma eficiente conversão singleto-triplete. O  $H_{SO}$  e o  $\beta$  também devem ser levados em consideração, devido a mudanças na configuração eletrônica da molécula, causadas pelo campo magnético da terra. Essa mudança na conformação, devido a interação das moléculas com a luz, ajudam a explicar como acontece a migração aviária devido as transições intersistemas.

No entanto, o ponto de partida, o começo do processo de migração, ainda não é conhecido. Se as moléculas fotoexcitadas são responsáveis pela viagem, acredito que moléculas com características termoluminescentes, fenômeno que ocorre quando os centros de armazenamento de energia são ativados pelo aumento ou redução da temperatura, sejam responsáveis pelo ponto de partida na migração aviária devido as condições climáticas como a chega do inverno.

## 7.4 Conclusões

Em conclusão, estudamos o potencial de ionização, eletroafinidade, as energias dos estados excitados singleto e tripleto, os orbitais moleculares e o acoplamento eletrônico das moléculas FAD e Trp.

Por meio da análise do potencial de ionização (IP) e da eletroafinidade (EA), chegamos a conclusões importantes sobre as moléculas FAD e Trp. A molécula de FAD apresenta características aceitadoras de elétrons e a Trp é doadora de elétrons, devido ao alto EA da FAD e ao alto IP da Trp. Além disso, calculamos os estados de transição de carga e estados de transferência de carga local, onde percebemos que a absorção pode acontecer no estado de transferência local aceitador ( $TLAG$ ), devido à maior força de oscilador em comparação com os estados de transferência de carga singleto. Estes resultados indicam a possibilidade de uma absorção a partir do estado  $TLAG$ . Por meio da conversão interna, este estado pode decair para estados de energia mais baixa, como  $CT^1$ . Analisamos também o acoplamento eletrônico, onde percebemos que pode acontecer uma transferência de elétrons entre o HOMO do Trp e o HOMO da FAD. Até onde sabemos, este é o primeiro estudo que mostra os níveis de energia da interação FAD e

Trp, indicando que o possível caminho do elétron a partir da interação entre FAD e Trp pode ser via  $TLAS$ , resultando na orientação dos pássaros migratórios sob luz incidente verde, azul ou com comprimentos de onda ainda menores, como na região do UV [191, 214–216].

Dessa forma, nossos resultados preliminares não explicam o fenômeno completamente, mas fornecem novos dados para contribuir com sua explicação futura. Eles podem representar avanços no estudo mais detalhado da migração aviária e fornecer informações importantes para a possibilidade de construção de uma bússola spin-química livre de ferro [199].

## CAPÍTULO

### 8

# CONCLUSÃO

Os Capítulos 2, 3 e 4 consistem em revisões fundamentais sobre os conceitos de fotofísica, semicondutores orgânicos, sistemas biológicos e os métodos de simulação. No Capítulo 5, mostramos como os átomos de F e Cl, adicionados na estrutura química das moléculas de NFAs, influenciam suas propriedades eletrônicas. Com a adição desses átomos, conseguimos reduzir a energia dos estados excitados singletos ( $S_n$ ) e tripletos ( $T_n$ ), bem como diminuir a energia de ligação do excíton singleto ( $E_{b,S}$ ) e do excíton tripleto ( $E_{b,T}$ ). A partir deste artigo fomos citados pela revista Nature Communications, como pioneiros em evidenciar a relação do menor grau de sobreposição HOMO-LUMO na redução da diferença de energia entre os estados singletos e tripletos,  $\Delta E_{ST}$ . No Capítulo 6, adicionamos a molécula Y6 ao grupo estudado no capítulo anterior, a fim de entender melhor a intensidade das taxas de transição intersistema e da taxa de transição intersistema reversa. Somos pioneiros em obter a energia de reorganização entre os estados singleto e triplo, a partir da geometria dos estados excitados, e calcular o acoplamento spin-órbita dessas moléculas. Também observamos que modificar o ângulo diedro de algumas moléculas pode aumentar a eficiência dessas taxas de transição, fazendo com que os estados tripletos sejam mais eficientes. Reiteramos a importância da sobreposição dos orbitais moleculares, no qual, a partir deles, determinamos um novo parâmetro,  $\chi$ . Esse parâmetro auxilia na determinação da intensidade do acoplamento spin-órbita. No Capítulo 7, foram estudados a magnetorecepção aviária com base nos conhecimentos aplicados nos capítulos anteriores, nos quais constatamos que os estados tripletos auxiliam na orientação dos pássaros em seu processo de migração.

Em células solares orgânicas, avançamos no entendimento dos estados tripletos, que podem proporcionar uma eficiência superior devido ao maior tempo de difusão do excíton em comparação com os excítons singletos. Além disso, ao ajustar o ângulo diedro das moléculas Y6 e IT-4Cl, conseguimos alterar os estados  $S_1$  e  $T_1$ , aproximando-os energeticamente. Esta modificação, resultante da torção D-A, pode ser uma estratégia eficaz para aproveitar os estados tripletos, minimizando as perdas de energia por recombinação não radiativa. Além disso, conseguimos aumentar a taxa de transição intersistema. As percepções adquiridas sobre os estados tripletos em células solares podem ser extrapolados para sistemas biológicos, em especial para sistemas biológicos sensoriais. Nesse contexto, investigamos o processo de transporte eletrônico nas moléculas FAD e Trp, buscando entender os mecanismos de migração aviária. Um entendimento mais profundo dos estados tripletos em sistemas biológicos pode ser fundamental no desenvolvimento de novos materiais com excelentes propriedades elétricas e eletrônicas, um caminho para inovações como a criação de bússolas sem ferro. Neste trabalho, introduzimos também métodos inovadores, como os cálculos da energia de reorganização entre estados singletos e tripletos e a análise do acoplamento spin-órbita.

Para trabalhos futuros, considerando que o baixo campo magnético da Terra influencia a transição entre os estados singletos e tripletos, podemos investigar a aplicação de campos magnéticos baixos para melhorar a eficiência das células solares orgânicas. Além disso, podemos estender nosso estudo para polímeros. Recentemente, estamos trabalhando com a molécula de Rubreno em parceria com o professor colaborador Biaggio, da Lehigh University, a fim de entender o processo de *Singlet exciton fission*, que é o decaimento de um estado excitado singlete em dois estados tripletos de mesma energia. Pretendemos continuar os estudos em sistemas biológicos sensoriais, que podem abrir caminhos para novas tecnologias. Além disso, também vamos ampliar nosso campo de pesquisa para moléculas termoluminescentes, que podem estar relacionadas ao sentido de orientação das aves migratórias e podem ser usadas como sensores, bem como moléculas com aplicação em tratamento fototérmico.

## REFERÊNCIAS

- [1] N. U. Brasil, “Objetivos de desenvolvimento sustentável,” 2023. Acessado em: 20, Agosto. (Citado nas páginas , 1 e 2.)
- [2] A. G. Muñoz, *Photoelectrochemical Solar Conversion Systems*. CRC Press, Apr. 2016. (Citado na página 2.)
- [3] Ministério do Meio Ambiente, “Acordo de paris.” <https://antigo.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris.html>, acesso em 2023. Acesso em: 27 de junho de 2023. (Citado na página 2.)
- [4] Portal Solar, “Energia solar tem avanço de quase 50% em 2022.” <https://www.portalsolar.com.br/noticias/mercado/internacional/energia-solar-tem-avanco-de-quase-50-na-uniao-europeia-em-2022>, 2022. Acesso em: 27 de junho de 2023. (Citado na página 2.)
- [5] MegaWhat Energy, “Eólica e solar fotovoltaica ultrapassam geração a carvão na europa.” <https://megawhat.energy/news/149255/eolica-e-solar-fotovoltaica-ultrapassam-geracao-carvao-na-europa>, Data de acesso: 27 de junho de 2023. (Citado na página 2.)
- [6] InsideEVs Brasil, “Energia solar fotovoltaica supera geração de carvão na europa.” <https://insideevs.uol.com.br/news/670650/energia-solar-fotovoltaica-carvao-europa/>, Data de acesso: 27 de junho de 2023. (Citado na página 2.)
- [7] SMABC, “Energia solar ultrapassa o carvão pela 1ª vez na europa, mas há um problema.” <https://smabc.org.br/>

- energia-solar-ultrapassa-o-carvao-pela-1a-vez-na-europa-mas-ha-um-problema/, Data de acesso: 27 de junho de 2023. (Citado nas páginas 2 e 3.)
- [8] Portal Solar, “Energia solar no brasil.” <https://www.portalsolar.com.br/energia-solar-no-brasil.html>, 2022. Acesso em: 27 de junho de 2023. (Citado na página 3.)
- [9] National Renewable Energy Laboratory, “Nrel: Cell efficiency.” <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, Data de acesso: 27 de junho de 2023. (Citado nas páginas e 3.)
- [10] S. Dong, K. Zhang, B. Xie, J. Xiao, H.-L. Yip, H. Yan, F. Huang, and Y. Cao, “High-performance large-area organic solar cells enabled by sequential bilayer processing via nonhalogenated solvents,” *Advanced Energy Materials*, vol. 9, p. 1802832, Nov. 2018. (Citado na página 3.)
- [11] L. Wouk, *SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS PROCESSADOS POR MEIO DE SOLVENTES ECOLÓGICOS E HALOGENADOS COM APLICAÇÃO FOTOVOLTAICA*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018. (Citado na página 3.)
- [12] C. Marchiori, *Modificações em heterojunções doador/aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. (Citado na página 3.)
- [13] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, “Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions,” *Science*, vol. 270, pp. 1789–1791, Dec. 1995. (Citado na página 3.)
- [14] N. S. Lewis, “Toward cost-effective solar energy use,” *Science*, vol. 315, pp. 798–801, Feb. 2007. (Citado na página 3.)
- [15] C. N. Hoth, P. Schilinsky, S. A. Choulis, and C. J. Brabec, “Printing highly efficient organic solar cells,” *Nano Letters*, vol. 8, pp. 2806–2813, Aug. 2008. (Citado na página 3.)
- [16] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Alstrup, “A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 30, p. 5442, 2009. (Citado na página 3.)
- [17] N. A. Yamamoto, L. F. Lima, R. E. Perdomo, R. Valaski, V. L. Calil, A. G. Macedo, M. Cremona, and L. S. Roman, “Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells,” *Chemical Physics Letters*, vol. 572, pp. 73–77, May 2013. (Citado na página 3.)

- [18] D. Luo, W. Jang, D. D. Babu, M. S. Kim, D. H. Wang, and A. K. K. Kyaw, “Recent progress in organic solar cells based on non-fullerene acceptors: materials to devices,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, no. 7, pp. 3255–3295, 2022. (Citado nas páginas 3 e 18.)
- [19] A. Wadsworth, M. Moser, A. Marks, M. S. Little, N. Gasparini, C. J. Brabec, D. Baran, and I. McCulloch, “Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells,” *Chemical Society Reviews*, vol. 48, no. 6, pp. 1596–1625, 2019. (Citado na página 4.)
- [20] G. Han and Y. Yi, “Rationalizing small-molecule donor design toward high-performance organic solar cells: Perspective from molecular architectures,” *Advanced Theory and Simulations*, vol. 1, p. 1800091, Aug. 2018. (Citado na página 4.)
- [21] S. Dimitrov, B. Schroeder, C. Nielsen, H. Bronstein, Z. Fei, I. McCulloch, M. Heeney, and J. Durrant, “Singlet exciton lifetimes in conjugated polymer films for organic solar cells,” *Polymers*, vol. 8, p. 14, Jan. 2016. (Citado na página 4.)
- [22] L. E. Sousa, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho, and G. Sini, “On the physical origins of charge separation at donor–acceptor interfaces in organic solar cells: Energy bending versus energy disorder,” *Advanced Theory and Simulations*, vol. 3, p. 1900230, Jan. 2020. (Citado na página 4.)
- [23] Y. Firdaus, V. M. L. Corre, S. Karuthedath, W. Liu, A. Markina, W. Huang, S. Chattopadhyay, M. M. Nahid, M. I. Nugraha, Y. Lin, A. Seitkhan, A. Basu, W. Zhang, I. McCulloch, H. Ade, J. Labram, F. Laquai, D. Andrienko, L. J. A. Koster, and T. D. Anthopoulos, “Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors,” *Nature Communications*, vol. 11, Oct. 2020. (Citado na página 4.)
- [24] C. M. Proctor, M. Kuik, and T.-Q. Nguyen, “Charge carrier recombination in organic solar cells,” *Progress in Polymer Science*, vol. 38, pp. 1941–1960, Dec. 2013. (Citado na página 4.)
- [25] C. J. Brabec, S. Gowrisanker, J. J. M. Halls, D. Laird, S. Jia, and S. P. Williams, “Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 3839–3856, Aug. 2010. (Citado na página 4.)
- [26] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, and J. Hou, “Over 14% efficiency in polymer solar cells enabled by a chlorinated polymer donor,” *Advanced Materials*, vol. 30, p. 1800868, Mar. 2018. (Citado nas páginas 4, 16, 20, 21, 40 e 45.)
- [27] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, “Solitons in conducting polymers,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 60, pp. 781–850, July 1988. (Citado na página 4.)

- [28] A. Köhler and H. Bässler, “Triplet states in organic semiconductors,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 66, pp. 71–109, Nov. 2009. (Citado na página 4.)
- [29] Y. Wang, J. Lee, X. Hou, C. Labanti, J. Yan, E. Mazzolini, A. Parhar, J. Nelson, J.-S. Kim, and Z. Li, “Recent progress and challenges toward highly stable nonfullerene acceptor-based organic solar cells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 11, p. 2003002, Dec. 2020. (Citado na página 4.)
- [30] F. Zhao, K. Wang, J. Duan, X. Zhu, K. Lu, C. Zhao, C. Zhang, H. Yu, and B. Hu, “Spin-dependent electron–hole recombination and dissociation in nonfullerene acceptor ITIC-based organic photovoltaic systems,” *Solar RRL*, vol. 3, p. 1900063, May 2019. (Citado na página 4.)
- [31] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, “Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, pp. 6326–6342, Dec. 1997. (Citado na página 4.)
- [32] Y. Jin, Y. Zhang, Y. Liu, J. Xue, W. Li, J. Qiao, and F. Zhang, “Limitations and perspectives on triplet-material-based organic photovoltaic devices,” *Advanced Materials*, vol. 31, p. 1900690, Apr. 2019. (Citado nas páginas , 4, 38 e 39.)
- [33] W. Wiltschko and R. Wiltschko, “Magnetic compass of european robins,” *Science*, vol. 176, pp. 62–64, Apr. 1972. (Citado nas páginas 5 e 79.)
- [34] N. Lambert, Y.-N. Chen, Y.-C. Cheng, C.-M. Li, G.-Y. Chen, and F. Nori, “Quantum biology,” *Nature Physics*, vol. 9, pp. 10–18, Dec. 2012. (Citado nas páginas 5, 78 e 79.)
- [35] R. Wiltschko, C. Nießner, and W. Wiltschko, “The magnetic compass of birds: The role of cryptochrome,” *Frontiers in Physiology*, vol. 12, May 2021. (Citado na página 5.)
- [36] M. Kállay and J. Gauss, “Calculation of excited-state properties using general coupled-cluster and configuration-interaction models,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, pp. 9257–9269, Nov. 2004. (Citado na página 6.)
- [37] L. Kronik and J. B. Neaton, “Excited-state properties of molecular solids from first principles,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 67, pp. 587–616, May 2016. (Citado na página 6.)
- [38] B. VALEUR, *Molecular fluorescence - Principles and Applications*, vol. único. Wiley-VCH Germany, 2002. (Citado na página 8.)
- [39] M. Y. Berezin and S. Achilefu, “Fluorescence lifetime measurements and biological imaging,” *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 2641–2684, Mar. 2010. (Citado na página 8.)

- [40] P. S. Chelushkin and S. P. Tunik, “Phosphorescence lifetime imaging (PLIM): State of the art and perspectives,” in *Springer Series in Chemical Physics*, pp. 109–128, Springer International Publishing, 2019. (Citado na página 9.)
- [41] L. Bian, H. Shi, X. Wang, K. Ling, H. Ma, M. Li, Z. Cheng, C. Ma, S. Cai, Q. Wu, N. Gan, X. Xu, Z. An, and W. Huang, “Simultaneously enhancing efficiency and lifetime of ultralong organic phosphorescence materials by molecular self-assembly,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, pp. 10734–10739, Aug. 2018. (Citado na página 9.)
- [42] P. Atkins, *Physical Chemistry*, vol. 6a edição, v.2. Universidade de Oxford, 2002. (Citado na página 9.)
- [43] J. Ribeiro, *Fotofísica e determinação de parâmetros fotodinâmicos da ftalocianina de zinco em meios homogêneo e microheterogêneo*. PhD thesis. (Citado na página 9.)
- [44] G. Beck and N. Davidovich, “On spin-orbit coupling,” *Il Nuovo Cimento B Series 11*, vol. 27, pp. 19–26, May 1975. (Citado na página 9.)
- [45] S. O. Attila Szabo, Neil, *Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, vol. único. Dover Publications, 1996. (Citado na página 9.)
- [46] K. D. Piatkevich, V. N. Malashkevich, K. S. Morozova, N. A. Nemkovich, S. C. Almo, and V. V. Verkhusha, “Extended Stokes shift in fluorescent proteins: Chromophore–protein interactions in a near-infrared TagRFP675 variant,” *Scientific Reports*, vol. 3, May 2013. (Citado na página 10.)
- [47] M. Sharnoff, “Photophysics of aromatic molecules,” *Journal of Luminescence*, vol. 4, pp. 69–71, July 1971. (Citado na página 10.)
- [48] J. Guillet, “Polymer photophysics and photochemistry: an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules,” (Citado na página 10.)
- [49] H. Stegemeyer, “Photoluminescence of solutions. VonC. a. parker. elsevier publishing co., amsterdam-london-new york 1968. 1. aufl., XVI, 544 s., 188 abb., 53 tab., geb. dfl. 85,-,” *Angewandte Chemie*, vol. 81, pp. 1007–1008, Dec. 1969. (Citado na página 10.)
- [50] R. A. Marcus, “On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, pp. 966–978, May 1956. (Citado na página 10.)
- [51] L. C. de Paula, P. C. P. de Andrade, and V. B. P. Leite, “Modelo de Marcus, elementos de matriz de tunelamento, efeitos de solvente e controle nuclear em reações de transferência de elétrons,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 35, pp. 1–13, June 2013. (Citado nas páginas 9 e 11.)

- [52] R. J. M. Bruce M. Mahan, *Química: um Curso Universitário*. Blucher, 1 ed., 01 1995. Química e Teoria. (Citado na página 11.)
- [53] C. Vallance, *An Introduction to Chemical Kinetics*. Morgan & Claypool Publishers, Sept. 2017. (Citado na página 11.)
- [54] K. J. Laidler and M. C. King, “Development of transition-state theory,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, pp. 2657–2664, July 1983. (Citado na página 11.)
- [55] S. Arrhenius, “Über die reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von rohrzucker durch säuren,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4U, pp. 226–248, July 1889. (Citado na página 11.)
- [56] R. A. Marcus, “Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment (nobel lecture),” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 32, pp. 1111–1121, Aug. 1993. (Citado na página 11.)
- [57] R. A. Marcus and N. Sutin, “Electron transfers in chemistry and biology,” *Biochimica et Biophysica Acta*, vol. 811, pp. 265–322, 1985. (Citado na página 11.)
- [58] J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, and G. G. Malliaras, “Organic electrochemical transistors,” *Nature Reviews Materials*, vol. 3, Jan. 2018. (Citado nas páginas 13 e 15.)
- [59] C. Dimitrakopoulos and P. Malenfant, “Organic thin film transistors for large area electronics,” *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 99–117, Jan. 2002. (Citado na página 13.)
- [60] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, and X. Zhan, “An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 27, pp. 1170–1174, Jan. 2015. (Citado nas páginas 15, 16, 17 e 19.)
- [61] Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T. P. Russell, and Y. Cao, “Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage,” *Nature Photonics*, vol. 9, pp. 174–179, Feb. 2015. (Citado na página 16.)
- [62] H. Bin, Z.-G. Zhang, L. Gao, S. Chen, L. Zhong, L. Xue, C. Yang, and Y. Li, “Non-fullerene polymer solar cells based on alkylthio and fluorine substituted 2d-conjugated polymers reach 9.5% efficiency,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, pp. 4657–4664, Mar. 2016. (Citado na página 16.)
- [63] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, and J. Hou, “Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, pp. 7148–7151, May 2017. (Citado nas páginas 16 e 40.)

- [64] B. Fan, X. Du, F. Liu, W. Zhong, L. Ying, R. Xie, X. Tang, K. An, J. Xin, N. Li, W. Ma, C. J. Brabec, F. Huang, and Y. Cao, “Fine-tuning of the chemical structure of photoactive materials for highly efficient organic photovoltaics,” *Nature Energy*, vol. 3, pp. 1051–1058, Oct. 2018. (Citado nas páginas 16 e 40.)
- [65] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade, and J. Hou, “Energy-level modulation of small-molecule electron acceptors to achieve over 12% efficiency in polymer solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 9423–9429, Sept. 2016. (Citado nas páginas 16 e 40.)
- [66] M. Abdelsamie, K. Zhao, M. R. Niazi, K. W. Chou, and A. Amassian, “In situ UV-visible absorption during spin-coating of organic semiconductors: a new probe for organic electronics and photovoltaics,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, no. 17, p. 3373, 2014. (Citado na página 16.)
- [67] S.-S. Cheng, Y.-C. Chuang, K. Dhananjay, C.-W. Ou, M.-C. Wu, and C.-W. Chu, “Organic base modulation triodes and their inverters on flexible substrates,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 1860–1864, May 2009. (Citado na página 17.)
- [68] K. Gao, Y. Kan, X. Chen, F. Liu, B. Kan, L. Nian, X. Wan, Y. Chen, X. Peng, T. P. Russell, Y. Cao, and A. K.-Y. Jen, “Low-bandgap porphyrins for highly efficient organic solar cells: Materials, morphology, and applications,” *Advanced Materials*, vol. 32, p. 1906129, June 2020. (Citado na página 17.)
- [69] A. J. Heeger, “25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation,” *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 10–28, Dec. 2013. (Citado na página 17.)
- [70] Y. Lin, Y. Li, and X. Zhan, “Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 11, p. 4245, 2012. (Citado na página 17.)
- [71] R. Bonnett and M. Berenbaum, “Porphyrins as photosensitizers,” Sept. 2007. (Citado na página 17.)
- [72] T. Tanaka and A. Osuka, “Conjugated porphyrin arrays: synthesis, properties and applications for functional materials,” *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 4, pp. 943–969, 2015. (Citado na página 17.)
- [73] I. D. Clark and D. C. Frost, “A study of the energy levels in benzene and some fluorobenzenes by photoelectron spectroscopy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, pp. 244–247, Jan. 1967. (Citado nas páginas 17 e 18.)

- [74] L. Zhu, M. Zhang, J. Xu, C. Li, J. Yan, G. Zhou, W. Zhong, T. Hao, J. Song, X. Xue, Z. Zhou, R. Zeng, H. Zhu, C.-C. Chen, R. C. I. MacKenzie, Y. Zou, J. Nelson, Y. Zhang, Y. Sun, and F. Liu, “Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology,” *Nature Materials*, vol. 21, pp. 656–663, May 2022. (Citado nas páginas 18 e 37.)
- [75] D. C. Grodniski, L. Benatto, J. P. Gonçalves, C. C. de Oliveira, K. R. M. Pacheco, L. B. Adad, V. M. Coturi, L. S. Roman, and M. Koehler, “High photothermal conversion efficiency for semiconducting polymer/fullerene nanoparticles and its correlation with photoluminescence quenching,” *Materials Advances*, vol. 4, no. 2, pp. 486–503, 2023. (Citado na página 18.)
- [76] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, Nov. 1985. (Citado na página 18.)
- [77] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl, “Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene,” *Science*, vol. 258, pp. 1474–1476, Nov. 1992. (Citado na página 18.)
- [78] D. R. McKenzie, C. A. Davis, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller, and A. M. Vassallo, “The structure of the c70 molecule,” *Nature*, vol. 355, pp. 622–624, Feb. 1992. (Citado na página 19.)
- [79] C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A. K.-Y. Jen, S. R. Marder, and X. Zhan, “Non-fullerene acceptors for organic solar cells,” *Nature Reviews Materials*, vol. 3, Feb. 2018. (Citado na página 19.)
- [80] S. Li, W. Liu, C.-Z. Li, M. Shi, and H. Chen, “Efficient organic solar cells with non-fullerene acceptors,” *Small*, vol. 13, p. 1701120, July 2017. (Citado nas páginas 19, 20 e 21.)
- [81] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, and H. Yan, “Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force,” *Nature Energy*, vol. 1, June 2016. (Citado na página 19.)
- [82] J. Zhang, L. Zhu, and Z. Wei, “Toward over 15% power conversion efficiency for organic solar cells: Current status and perspectives,” *Small Methods*, vol. 1, p. 1700258, Nov. 2017. (Citado nas páginas 19 e 45.)
- [83] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, and Y. Yang, “Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors,” *Nature Photonics*, vol. 12, pp. 131–142, Feb. 2018. (Citado nas páginas 19 e 21.)

- [84] J. M. Marin-Beloqui, D. T. W. Toolan, N. A. Panjwani, S. Limbu, J.-S. Kim, and T. M. Clarke, “Triplet-charge annihilation in a small molecule donor: Acceptor blend as a major loss mechanism in organic photovoltaics,” *Advanced Energy Materials*, vol. 11, p. 2100539, May 2021. (Citado na página 19.)
- [85] T. M. Clarke and J. R. Durrant, “Charge photogeneration in organic solar cells,” *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6736–6767, Jan. 2010. (Citado na página 21.)
- [86] W. Cai, X. Gong, and Y. Cao, “Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 114–127, Feb. 2010. (Citado na página 21.)
- [87] P. Meredith, W. Li, and A. Armin, “Nonfullerene acceptors: A renaissance in organic photovoltaics?,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, p. 2001788, July 2020. (Citado na página 22.)
- [88] L. Benatto, C. A. M. Moraes, G. Candiotto, K. R. A. Sousa, J. P. A. Souza, L. S. Roman, and M. Koehler, “Conditions for efficient charge generation preceded by energy transfer process in non-fullerene organic solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 48, pp. 27568–27585, 2021. (Citado nas páginas 23, 38 e 42.)
- [89] K. Vandewal, S. Albrecht, E. T. Hoke, K. R. Graham, J. Widmer, J. D. Douglas, M. Schubert, W. R. Mateker, J. T. Bloking, G. F. Burkhard, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, A. Amassian, M. K. Riede, M. D. McGehee, D. Neher, and A. Salleo, “Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces,” *Nature Materials*, vol. 13, pp. 63–68, Nov. 2013. (Citado nas páginas e 24.)
- [90] V. C. E. FAZZIO;A., *TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS: SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL*, vol. único. Editora Livraria da Física, 2004. (Citado na página 26.)
- [91] T. Ziegler, “Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics,” *Chemical Reviews*, vol. 91, pp. 651–667, July 1991. (Citado na página 27.)
- [92] N. H. K. C. MORGON, *MÉTODOS DE QUÍMICA TEÓRICA E MODELAGEM MOLECULAR*, vol. único. Editora Livraria da Física, 2007. (Citado na página 27.)
- [93] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov. 1964. (Citado na página 28.)
- [94] E. Runge and E. K. U. Gross, “Density-functional theory for time-dependent systems,” *Physical Review Letters*, vol. 52, pp. 997–1000, Mar. 1984. (Citado nas páginas 32, 33, 34 e 35.)

- [95] N. H. Morgon, “Estudo teórico das transições eletrônicas usando métodos simples e sofisticados,” *Química Nova*, vol. 36, no. 4, pp. 593–599, 2013. (Citado na página 33.)
- [96] M. A. L. Marques and E. K. U. Gross, “Time-dependent density functional theory,” in *Lecture Notes in Physics*, pp. 144–184, Springer Berlin Heidelberg, 2003. (Citado nas páginas 33, 34 e 35.)
- [97] C. A. Ullrich, “Time-dependent density-functional theory: concepts and applications,” 2011. (Citado nas páginas 33, 34 e 35.)
- [98] K. Burke, J. Werschnik, and E. K. U. Gross, “Time-dependent density functional theory: Past, present, and future,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 062206, Aug. 2005. (Citado na página 33.)
- [99] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka, “Density functional theory of time-dependent phenomena,” in *Topics in Current Chemistry*, pp. 81–172, Springer-Verlag. (Citado na página 33.)
- [100] R. V. LEEUWEN, “KEY CONCEPTS IN TIME-DEPENDENT DENSITY-FUNCTIONAL THEORY,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 15, pp. 1969–2023, June 2001. (Citado na página 33.)
- [101] M. Thiele, E. K. U. Gross, and S. Kümmel, “Adiabatic approximation in nonperturbative time-dependent density-functional theory,” *Physical Review Letters*, vol. 100, Apr. 2008. (Citado na página 35.)
- [102] M. Zhang, L. Zhu, G. Zhou, T. Hao, C. Qiu, Z. Zhao, Q. Hu, B. W. Larson, H. Zhu, Z. Ma, Z. Tang, W. Feng, Y. Zhang, T. P. Russell, and F. Liu, “Single-layered organic photovoltaics with double cascading charge transport pathways: 18% efficiencies,” *Nature Communications*, vol. 12, Jan. 2021. (Citado nas páginas 37, 38, 39 e 49.)
- [103] P. Bi, S. Zhang, Z. Chen, Y. Xu, Y. Cui, T. Zhang, J. Ren, J. Qin, L. Hong, X. Hao, and J. Hou, “Reduced non-radiative charge recombination enables organic photovoltaic cell approaching 19% efficiency,” *Joule*, vol. 5, pp. 2408–2419, Sept. 2021. (Citado na página 37.)
- [104] Z. Liu, X. Zhang, P. Li, and X. Gao, “Recent development of efficient a-d-a type fused-ring electron acceptors for organic solar,” *Solar Energy*, vol. 174, pp. 171–188, Nov. 2018. (Citado na página 37.)
- [105] W. Chen and Q. Zhang, “Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs),” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, no. 6, pp. 1275–1302, 2017. (Citado nas páginas 37, 49 e 50.)

- [106] L. Benatto, C. F. N. Marchiori, C. M. Araujo, and M. Koehler, “Molecular origin of efficient hole transfer from non-fullerene acceptors: insights from first-principles calculations,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 7, no. 39, pp. 12180–12193, 2019. (Citado nas páginas 38, 42, 49 e 50.)
- [107] G. Han and Y. Yi, “Origin of photocurrent and voltage losses in organic solar cells,” *Advanced Theory and Simulations*, vol. 2, p. 1900067, June 2019. (Citado na página 38.)
- [108] S. Karuthedath, J. Gorenflot, Y. Firdaus, N. Chaturvedi, C. S. P. D. Castro, G. T. Harrison, J. I. Khan, A. Markina, A. H. Balawi, T. A. D. Peña, W. Liu, R.-Z. Liang, A. Sharma, S. H. K. Paleti, W. Zhang, Y. Lin, E. Alarousu, S. Lopatin, D. H. Anjum, P. M. Beaujuge, S. D. Wolf, I. McCulloch, T. D. Anthopoulos, D. Baran, D. Andrienko, and F. Laquai, “Intrinsic efficiency limits in low-bandgap non-fullerene acceptor organic solar cells,” *Nature Materials*, vol. 20, pp. 378–384, Oct. 2020. (Citado na página 38.)
- [109] Y. Zhong, M. Causa’, G. J. Moore, P. Krauspe, B. Xiao, F. Günther, J. Kublitski, R. Shivhare, J. Benduhn, E. BarOr, S. Mukherjee, K. M. Yallum, J. Réhault, S. C. B. Mannsfeld, D. Neher, L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, F. Ortmann, K. Vandewal, E. Zhou, and N. Banerji, “Sub-picosecond charge-transfer at near-zero driving force in polymer:non-fullerene acceptor blends and bilayers,” *Nature Communications*, vol. 11, Feb. 2020. (Citado na página 38.)
- [110] L. Bolzonello, F. Bernal-Texca, L. G. Gerling, J. Ockova, E. Collini, J. Martorell, and N. F. van Hulst, “Photocurrent-detected 2d electronic spectroscopy reveals ultrafast hole transfer in operating PM6/y6 organic solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, pp. 3983–3988, Apr. 2021. (Citado na página 38.)
- [111] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, and I. McCulloch, “High-efficiency and air-stable p3ht-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor,” *Nature Communications*, vol. 7, June 2016. (Citado na página 38.)
- [112] M. Kim, S. U. Ryu, S. A. Park, Y.-J. Pu, and T. Park, “Designs and understanding of small molecule-based non-fullerene acceptors for realizing commercially viable organic photovoltaics,” *Chemical Science*, vol. 12, no. 42, pp. 14004–14023, 2021. (Citado na página 38.)
- [113] C. J. Bardeen, “The structure and dynamics of molecular excitons,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 65, pp. 127–148, Apr. 2014. (Citado nas páginas 38 e 50.)
- [114] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, “Exciton diffusion in conjugated polymers: From fundamental understanding to improvement in photovoltaic conversion efficiency,”

- The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, pp. 3417–3428, Aug. 2015. (Citado nas páginas 38 e 50.)
- [115] K. Hummer and C. Ambrosch-Draxl, “Oligoacene exciton binding energies: their dependence on molecular size,” *Physical Review B*, vol. 71, Feb. 2005. (Citado na página 38.)
- [116] Z. Hu, B. Zhou, Z. Sun, and H. Sun, “Prediction of excited-state properties of oligoacene crystals using polarizable continuum model-tuned range-separated hybrid functional approach,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 38, pp. 569–575, Jan. 2017. (Citado nas páginas 38 e 42.)
- [117] X.-K. Chen, D. Kim, and J.-L. Brédas, “Thermally activated delayed fluorescence (TADF) path toward efficient electroluminescence in purely organic materials: Molecular level insight,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 51, pp. 2215–2224, Aug. 2018. (Citado nas páginas 39 e 42.)
- [118] H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, “Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative,” *Chemical Communications*, vol. 48, no. 93, p. 11392, 2012. (Citado na página 39.)
- [119] L. Qin, X. Liu, X. Zhang, J. Yu, L. Yang, F. Zhao, M. Huang, K. Wang, X. Wu, Y. Li, H. Chen, K. Wang, J. Xia, X. Lu, F. Gao, Y. Yi, and H. Huang, “Triplet acceptors with a d-a structure and twisted conformation for efficient organic solar cells,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, pp. 15043–15049, June 2020. (Citado nas páginas 39 e 46.)
- [120] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P. A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, and Y. Zou, “Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core,” *Joule*, vol. 3, pp. 1140–1151, Apr. 2019. (Citado na página 39.)
- [121] X. Zhu, G. Zhang, J. Zhang, H.-L. Yip, and B. Hu, “Self-stimulated dissociation in non-fullerene organic bulk-heterojunction solar cells,” *Joule*, vol. 4, pp. 2443–2457, Nov. 2020. (Citado na página 39.)
- [122] T. Wang and J.-L. Brédas, “Quantum-chemical evaluation of impact of chlorination versus fluorination on the electronic properties of donors and acceptors for organic solar cells,” *Advanced Theory and Simulations*, vol. 2, p. 1900136, Sept. 2019. (Citado na página 39.)
- [123] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, and J. Hou, “Fullerene-free polymer solar cells with over 11% efficiency and excellent thermal stability,” *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 4734–4739, Apr. 2016. (Citado na página 40.)

- [124] H. Yao, Y. Chen, Y. Qin, R. Yu, Y. Cui, B. Yang, S. Li, K. Zhang, and J. Hou, “Design and synthesis of a low bandgap small molecule acceptor for efficient polymer solar cells,” *Advanced Materials*, vol. 28, pp. 8283–8287, July 2016. (Citado na página 40.)
- [125] H. Yao, Y. Cui, R. Yu, B. Gao, H. Zhang, and J. Hou, “Design, synthesis, and photovoltaic characterization of a small molecular acceptor with an ultra-narrow band gap,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, pp. 3045–3049, Feb. 2017. (Citado na página 40.)
- [126] Y. Cui, C. Yang, H. Yao, J. Zhu, Y. Wang, G. Jia, F. Gao, and J. Hou, “Efficient semitransparent organic solar cells with tunable color enabled by an ultralow-bandgap nonfullerene acceptor,” *Advanced Materials*, vol. 29, p. 1703080, Oct. 2017. (Citado na página 40.)
- [127] M. e. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. Petersson, H. Nakatsuji, *et al.*, “Gaussian 16,” 2016. (Citado nas páginas 41, 54 e 82.)
- [128] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 5648–5652, Apr. 1993. (Citado na página 41.)
- [129] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623–11627, Nov. 1994. (Citado na página 41.)
- [130] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, “Self-consistent molecular-orbital methods. IX. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, pp. 724–728, Jan. 1971. (Citado nas páginas 41 e 42.)
- [131] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, “Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 44, p. 6615, 2008. (Citado na página 41.)
- [132] Z. Zheng, J.-L. Bredas, and V. Coropceanu, “Description of the charge transfer states at the pentacene/c60 interface: Combining range-separated hybrid functionals with the polarizable continuum model,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, no. 13, pp. 2616–2621, 2016. (Citado na página 42.)
- [133] T. Stein, L. Kronik, and R. Baer, “Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 2818–2820, Feb. 2009. (Citado na página 42.)

- [134] J. R. Tumbleston, B. A. Collins, L. Yang, A. C. Stuart, E. Gann, W. Ma, W. You, and H. Ade, “The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells,” *Nature Photonics*, vol. 8, pp. 385–391, Apr. 2014. (Citado na página 42.)
- [135] J.-L. Bredas, “Mind the gap!,” *Mater. Horiz.*, vol. 1, no. 1, pp. 17–19, 2014. (Citado nas páginas 42 e 54.)
- [136] V. Barone, M. Cossi, and J. Tomasi, “A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 3210–3221, Aug. 1997. (Citado na página 42.)
- [137] H. Sun, Z. Hu, C. Zhong, S. Zhang, and Z. Sun, “Quantitative estimation of exciton binding energy of polythiophene-derived polymers using polarizable continuum model tuned range-separated density functional,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 8048–8055, Apr. 2016. (Citado na página 42.)
- [138] J. P. A. Souza, L. Benatto, G. Candiotto, L. S. Roman, and M. Koehler, “Binding energy of triplet excitons in nonfullerene acceptors: The effects of fluorination and chlorination,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 126, pp. 1393–1402, Feb. 2022. (Citado nas páginas 42, 51, 56 e 66.)
- [139] D. Li, C. Sun, T. Yan, J. Yuan, and Y. Zou, “Asymmetric non-fullerene small-molecule acceptors toward high-performance organic solar cells,” *ACS Central Science*, vol. 7, pp. 1787–1797, Nov. 2021. (Citado nas páginas 42 e 52.)
- [140] S. R. Cox and D. E. Williams, “Representation of the molecular electrostatic potential by a net atomic charge model,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 2, no. 3, pp. 304–323, 1981. (Citado na página 42.)
- [141] U. C. Singh and P. A. Kollman, “An approach to computing electrostatic charges for molecules,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 5, pp. 129–145, Apr. 1984. (Citado na página 42.)
- [142] G. Londi, R. Dilmurat, G. D’Avino, V. Lemauryer, Y. Olivier, and D. Beljonne, “Comprehensive modelling study of singlet exciton diffusion in donor–acceptor dyads: when small changes in chemical structure matter,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 45, pp. 25023–25034, 2019. (Citado na página 42.)
- [143] T. Lu and F. Chen, “Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 33, pp. 580–592, Dec. 2011. (Citado na página 42.)
- [144] C. Yang, J. Zhang, N. Liang, H. Yao, Z. Wei, C. He, X. Yuan, and J. Hou, “Effects of energy-level offset between a donor and acceptor on the photovoltaic performance

- of non-fullerene organic solar cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 32, pp. 18889–18897, 2019. (Citado nas páginas , 43, 44, 45 e 49.)
- [145] R. E. Aderne, B. G. A. L. Borges, H. C. Ávila, F. von Kieseritzky, J. Hellberg, M. Koehler, M. Cremona, L. S. Roman, C. M. Araujo, M. L. M. Rocco, and C. F. N. Marchiori, “On the energy gap determination of organic optoelectronic materials: the case of porphyrin derivatives,” *Materials Advances*, vol. 3, no. 3, pp. 1791–1803, 2022. (Citado na página 45.)
- [146] M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, and Z. Bao, “Chlorination: A general route toward electron transport in organic semiconductors,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 3733–3740, Feb. 2009. (Citado nas páginas 46, 50 e 56.)
- [147] G. Han, T. Hu, and Y. Yi, “Reducing the singlet- triplet energy gap by end-group  $\pi$ - $\pi$  stacking toward high-efficiency organic photovoltaics,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 22, p. 2000975, 2020. (Citado nas páginas 47 e 50.)
- [148] W. Qiu and S. Zheng, “Designing and screening high-performance non-fullerene acceptors: A theoretical exploration of modified y6,” *Solar RRL*, p. 2100023, Mar. 2021. (Citado na página 48.)
- [149] X. Liu, Y. Li, K. Ding, and S. Forrest, “Energy loss in organic photovoltaics: Nonfullerene versus fullerene acceptors,” *Physical Review Applied*, vol. 11, Feb. 2019. (Citado nas páginas 49 e 52.)
- [150] L. Zhu, Y. Yi, and Z. Wei, “Exciton binding energies of nonfullerene small molecule acceptors: Implication for exciton dissociation driving forces in organic solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 22309–22316, Sept. 2018. (Citado na página 49.)
- [151] L. Yang, W. Gu, L. Lv, Y. Chen, Y. Yang, P. Ye, J. Wu, L. Hong, A. Peng, and H. Huang, “Triplet tellurophene-based acceptors for organic solar cells,” *Angewandte Chemie*, vol. 130, pp. 1108–1114, Jan. 2018. (Citado na página 49.)
- [152] Z. Chen, X. Chen, Z. Jia, G. Zhou, J. Xu, Y. Wu, X. Xia, X. Li, X. Zhang, C. Deng, Y. Zhang, X. Lu, W. Liu, C. Zhang, Y. M. Yang, and H. Zhu, “Triplet exciton formation for non-radiative voltage loss in high-efficiency nonfullerene organic solar cells,” *Joule*, vol. 5, pp. 1832–1844, July 2021. (Citado na página 49.)
- [153] R. Wang, J. Xu, L. Fu, C. Zhang, Q. Li, J. Yao, X. Li, C. Sun, Z.-G. Zhang, X. Wang, Y. Li, J. Ma, and M. Xiao, “Nonradiative triplet loss suppressed in organic photovoltaic blends with fluoridated nonfullerene acceptors,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 143, pp. 4359–4366, Mar. 2021. (Citado nas páginas 49 e 50.)

- [154] L. Benatto, K. R. de Almeida Sousa, and M. Koehler, “Driving force for exciton dissociation in organic solar cells: The influence of donor and acceptor relative orientation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, pp. 13580–13591, June 2020. (Citado na página 50.)
- [155] L. Zhu, Z. Tu, Y. Yi, and Z. Wei, “Achieving small exciton binding energies in small molecule acceptors for organic solar cells: Effect of molecular packing,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, pp. 4888–4894, Aug. 2019. (Citado na página 50.)
- [156] N. Aizawa, Y. Harabuchi, S. Maeda, and Y.-J. Pu, “Kinetic prediction of reverse intersystem crossing in organic donor–acceptor molecules,” *Nature Communications*, vol. 11, Aug. 2020. (Citado nas páginas 50, 52, 54 e 57.)
- [157] P. C. Y. Chow, C. C. S. Chan, C. Ma, X. Zou, H. Yan, and K. S. Wong, “Factors that prevent spin-triplet recombination in non-fullerene organic photovoltaics,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, pp. 5045–5051, May 2021. (Citado na página 50.)
- [158] R. M. Williams, H.-C. Chen, D. D. Nuzzo, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen, “Ultrafast charge and triplet state formation in diketopyrrolopyrrole low band gap polymer/fullerene blends: Influence of nanoscale morphology of organic photovoltaic materials on charge recombination to the triplet state,” *Journal of Spectroscopy*, vol. 2017, pp. 1–16, 2017. (Citado na página 50.)
- [159] S. ichiro Natsuda, Y. Sakamoto, T. Takeyama, R. Shirouchi, T. Saito, Y. Tamai, and H. Ohkita, “Singlet and triplet excited-state dynamics of a nonfullerene electron acceptor y6,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, pp. 20806–20813, Sept. 2021. (Citado na página 50.)
- [160] Q. Zhao, J. Qu, and F. He, “Chlorination: An effective strategy for high-performance organic solar cells,” *Advanced Science*, vol. 7, p. 2000509, June 2020. (Citado na página 51.)
- [161] Z. Zheng, H. Yao, L. Ye, Y. Xu, S. Zhang, and J. Hou, “PBDB-t and its derivatives: A family of polymer donors enables over 17% efficiency in organic photovoltaics,” *Materials Today*, vol. 35, pp. 115–130, May 2020. (Citado na página 52.)
- [162] G. Candiotto, A. Torres, K. T. Mazon, and L. G. C. Rego, “Charge generation in organic solar cells: Interplay of quantum dynamics, decoherence, and recombination,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 23276–23286, Oct. 2017. (Citado na página 52.)
- [163] Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang, and L. Ding, “18% efficiency organic solar cells,” *Science Bulletin*, vol. 65, pp. 272–275, Feb. 2020. (Citado na página 52.)

- [164] X. Du, Y. Yuan, L. Zhou, H. Lin, C. Zheng, J. Luo, Z. Chen, S. Tao, and L.-S. Liao, “Delayed fluorescence emitter enables near 17% efficiency ternary organic solar cells with enhanced storage stability and reduced recombination energy loss,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, p. 1909837, Feb. 2020. (Citado na página 52.)
- [165] K. Yu, W. Song, J. Ge, K. Zheng, L. Xie, Z. Chen, Y. Qiu, L. Hong, C. Liu, and Z. Ge, “18.01% efficiency organic solar cell and 2.53% light utilization efficiency semitransparent organic solar cell enabled by optimizing PM6:y6 active layer morphology,” *Science China Chemistry*, vol. 65, pp. 1615–1622, June 2022. (Citado na página 53.)
- [166] F. D. Eisner, M. Azzouzi, Z. Fei, X. Hou, T. D. Anthopoulos, T. J. S. Dennis, M. Heeney, and J. Nelson, “Hybridization of local exciton and charge-transfer states reduces nonradiative voltage losses in organic solar cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, pp. 6362–6374, Mar. 2019. (Citado na página 54.)
- [167] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marelich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, “Gaussian~16 Revision C.01,” 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT. (Citado na página 54.)
- [168] X. Gao, S. Bai, D. Fazzi, T. Niehaus, M. Barbatti, and W. Thiel, “Evaluation of spin-orbit couplings with linear-response time-dependent density functional methods,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, pp. 515–524, Jan. 2017. (Citado na página 54.)
- [169] Y. Si, W. Liang, and Y. Zhao, “Theoretical prediction of triplet–triplet energy transfer rates in a benzophenone–fluorene–naphthalene system,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 12499–12507, May 2012. (Citado na página 54.)
- [170] S. Feng, K. Wen, Y. Si, X. Guo, and J. Zhang, “Theoretical studies on thermally activated delayed fluorescence mechanism of a series of organic light-emitting diodes emitters comprising 2, 7-diphenylamino-9, 9-dimethylacridine as electron donor,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 39, pp. 2601–2606, Oct. 2018. (Citado na página 54.)

- [171] C. Leng, H. Qin, Y. Si, and Y. Zhao, “Theoretical prediction of the rate constants for exciton dissociation and charge recombination to a triplet state in PCPDTBT with different fullerene derivatives,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 1843–1855, Jan. 2014. (Citado na página 54.)
- [172] D. Beljonne, Z. Shuai, G. Pourtois, and J. L. Bredas, “Spin-orbit coupling and intersystem crossing in conjugated polymers: a configuration interaction description,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, pp. 3899–3907, Mar. 2001. (Citado na página 55.)
- [173] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, and C. M. Marian, “Spin-vibronic mechanism for intersystem crossing,” *Chemical Reviews*, vol. 118, pp. 6975–7025, Mar. 2018. (Citado na página 55.)
- [174] M. Etinski, J. Tatchen, and C. M. Marian, “Time-dependent approaches for the calculation of intersystem crossing rates,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, p. 154105, Apr. 2011. (Citado na página 57.)
- [175] I. E. Serdiuk, M. Mońka, K. Kozakiewicz, B. Liberek, P. Bojarski, and S. Y. Park, “Vibrationally assisted direct intersystem crossing between the same charge-transfer states for thermally activated delayed fluorescence: Analysis by marcus–hush theory including reorganization energy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 125, pp. 2696–2706, Mar. 2021. (Citado na página 66.)
- [176] H. Noda, X.-K. Chen, H. Nakanotani, T. Hosokai, M. Miyajima, N. Notsuka, Y. Kashima, J.-L. Brédas, and C. Adachi, “Critical role of intermediate electronic states for spin-flip processes in charge-transfer-type organic molecules with multiple donors and acceptors,” *Nature Materials*, vol. 18, pp. 1084–1090, Sept. 2019. (Citado na página 66.)
- [177] R. R. Valiev, V. N. Cherepanov, G. V. Baryshnikov, and D. Sundholm, “First-principles method for calculating the rate constants of internal-conversion and intersystem-crossing transitions,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 9, pp. 6121–6133, 2018. (Citado na página 66.)
- [178] S. S. Murali, J. K. Gallaher, C. Janiseck, E. J. Tay, I. Wagner, K. E. Thorn, A. Iliina, R. R. Tamming, J. Wang, C. Sester, J. J. Sutton, M. B. Price, K. C. Gordon, K. Chen, X. Zhan, J. M. Hodgkiss, and P. A. Hume, “Triplets with a twist: Ultrafast intersystem crossing in a series of electron acceptor materials driven by conformational disorder,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 145, pp. 732–744, Dec. 2022. (Citado na página 75.)
- [179] J. JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, *Biologia Celular e Molecular*, vol. 9a edição. Rio de Janeiro:Guanabara Koogan, 2012. (Citado na página 77.)

- [180] G. AMABIS, J. M.; MARTHO, *Fundamentos da Biologia Moderna - Volume único*, vol. 4a edição. MODERNA - DIDATICOS, 2006. (Citado na página 78.)
- [181] H. van Amerongen, R. van Grondelle, and L. Valkunas, *Photosynthetic Excitons*. WORLD SCIENTIFIC, June 2000. (Citado na página 78.)
- [182] M. Büttner, D. L. Xie, H. Nelson, W. Pinther, G. Hauska, and N. Nelson, “Photosynthetic reaction center genes in green sulfur bacteria and in photosystem 1 are related.,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 89, pp. 8135–8139, Sept. 1992. (Citado na página 79.)
- [183] M. Struk, C. A. Sepúlveda-Muñoz, I. Kushkevych, and R. Muñoz, “Photoautotrophic removal of hydrogen sulfide from biogas using purple and green sulfur bacteria,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 443, p. 130337, Feb. 2023. (Citado na página 79.)
- [184] R. Wiltschko, K. Stapput, P. Thalau, and W. Wiltschko, “Directional orientation of birds by the magnetic field under different light conditions,” *Journal of The Royal Society Interface*, vol. 7, Oct. 2009. (Citado na página 79.)
- [185] W. Wiltschko, R. Wiltschko, and U. Munro, “Light-dependent magnetoreception in birds: Does directional information change with light intensity?,” *Naturwissenschaften*, vol. 87, pp. 36–40, Jan. 2000. (Citado na página 79.)
- [186] W. Wiltschko, K. Stapput, P. Thalau, and R. Wiltschko, “Avian magnetic compass: fast adjustment to intensities outside the normal functional window,” *Naturwissenschaften*, vol. 93, pp. 300–304, Apr. 2006. (Citado na página 79.)
- [187] T. Ritz, “Quantum effects in biology: Bird navigation,” *Procedia Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 262–275, 2011. (Citado na página 79.)
- [188] W. Wiltschko, J. Traudt, O. Güntürkün, H. Prior, and R. Wiltschko, “Lateralization of magnetic compass orientation in a migratory bird,” *Nature*, vol. 419, pp. 467–470, Oct. 2002. (Citado na página 79.)
- [189] T. Ritz, P. Thalau, J. B. Phillips, R. Wiltschko, and W. Wiltschko, “Resonance effects indicate a radical-pair mechanism for avian magnetic compass,” *Nature*, vol. 429, pp. 177–180, May 2004. (Citado nas páginas 79 e 82.)
- [190] L. J. Rogers, U. Munro, R. Freire, R. Wiltschko, and W. Wiltschko, “Lateralized response of chicks to magnetic cues,” *Behavioural Brain Research*, vol. 186, pp. 66–71, Jan. 2008. (Citado na página 79.)
- [191] K. Schulten, H. Staerk, A. Weller, H.-J. Werner, and B. Nickel, “Magnetic field dependence of the geminate recombination of radical ion pairs in polar solvents,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 101, pp. 371–390, May 1976. (Citado nas páginas 79 e 87.)

- [192] T. Ritz, M. Ahmad, H. Mouritsen, R. Wiltschko, and W. Wiltschko, “Photoreceptor-based magnetoreception: optimal design of receptor molecules, cells, and neuronal processing,” *Journal of The Royal Society Interface*, vol. 7, Feb. 2010. (Citado na página 80.)
- [193] C. T. Rodgers and P. J. Hore, “Chemical magnetoreception in birds: The radical pair mechanism,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, pp. 353–360, Jan. 2009. (Citado na página 80.)
- [194] S. Paul, A. S. Kiryutin, J. Guo, K. L. Ivanov, J. Matysik, A. V. Yurkovskaya, and X. Wang, “Magnetic field effect in natural cryptochrome explored with model compound,” *Scientific Reports*, vol. 7, Sept. 2017. (Citado nas páginas , 80, 81, 82, 83 e 86.)
- [195] A. S. Kiryutin, O. B. Morozova, L. T. Kuhn, A. V. Yurkovskaya, and P. J. Hore, “H and <sup>13</sup>C hyperfine coupling constants of the tryptophanyl cation radical in aqueous solution from microsecond time-resolved cidnp,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 38, pp. 11221–11227, 2007. PMID: 17764168. (Citado na página 80.)
- [196] F. Lendzian, M. Sahlin, F. MacMillan, R. Bittl, R. Fiege, S. Pötsch, B.-M. Sjöberg, A. Gräslund, W. Lubitz, and G. Lassmann, “Electronic structure of neutral tryptophan radicals in ribonucleotide reductase studied by EPR and ENDOR spectroscopy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pp. 8111–8120, Jan. 1996. (Citado na página 80.)
- [197] “Vexels - passeriformes.” <https://br.vexels.com/merch/vectors/passeriformes/>. Acesso em: 10 de junho de 2023. (Citado nas páginas e 81.)
- [198] “Criptocromo.” <https://pt.wikipedia.org/wiki/Criptocromo>. Acesso em: 10 de junho de 2023. (Citado nas páginas e 81.)
- [199] S. Paul, L. Meng, S. Berger, G. Grampp, J. Matysik, and X. Wang, “The flavin-tryptophan dyad f10t as a cryptochrome model compound: Synthesis and photochemistry,” *ChemPhotoChem*, vol. 1, pp. 12–16, Nov. 2016. (Citado nas páginas 81, 83 e 87.)
- [200] K. Schulten, “Magnetic field effects in chemistry and biology,” in *Advances in Solid State Physics*, pp. 61–83, Springer Berlin Heidelberg. (Citado na página 82.)
- [201] T. Ritz, S. Adem, and K. Schulten, “A model for photoreceptor-based magnetoreception in birds,” *Biophysical Journal*, vol. 78, pp. 707–718, Feb. 2000. (Citado na página 82.)
- [202] T. Ritz, R. Wiltschko, P. Hore, C. T. Rodgers, K. Stapput, P. Thalau, C. R. Timmel, and W. Wiltschko, “Magnetic compass of birds is based on a molecule with optimal directional sensitivity,” *Biophysical Journal*, vol. 96, pp. 3451–3457, Apr. 2009. (Citado na página 82.)

- [203] R. Wiltschko, K. Stapput, H.-J. Bischof, and W. Wiltschko *Frontiers in Zoology*, vol. 4, no. 1, p. 5, 2007. (Citado nas páginas 82, 84 e 85.)
- [204] K. Lugsanangarm, A. Nueangaudom, S. Kokpol, S. Pianwanit, N. Nunthaboot, F. Tanaka, S. Taniguchi, and H. Chosrowjan, “Heterogeneous subunit structures in the pyranose 2-oxidase homotetramer revealed by theoretical analysis of the rates of photoinduced electron transfer from a tryptophan to the excited flavin,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 306, pp. 66–79, June 2015. (Citado na página 83.)
- [205] H. Kang, C. Jouvét, C. Dedonder-Lardeux, S. Martrenchard, G. Grégoire, C. Desfrancois, J.-P. Schermann, M. Barat, and J. A. Fayeton, “Ultrafast deactivation mechanisms of protonated aromatic amino acids following UV excitation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 2, pp. 394–398, 2005. (Citado na página 83.)
- [206] G. Bagdžiūnas and A. Ramanavičius, “Towards direct enzyme wiring: a theoretical investigation of charge carrier transfer mechanisms between glucose oxidase and organic semiconductors,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, no. 6, pp. 2968–2976, 2019. (Citado na página 83.)
- [207] E. Silva, T. González, A. M. Edwards, and F. Zuloaga, “Visible light induced lipoperoxidation of a parenteral nutrition fat emulsion sensitized by flavins 11this work was supported by grant no. 96/23pf from DIPUC.,” *The Journal of Nutritional Biochemistry*, vol. 9, pp. 149–154, Mar. 1998. (Citado na página 83.)
- [208] L. Shen and H.-F. Ji, “A theoretical study on the quenching mechanisms of triplet state riboflavin by tryptophan and tyrosine,” *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, vol. 92, pp. 10–12, July 2008. (Citado na página 83.)
- [209] W. Wiltschko, U. Munro, H. Ford, and R. Wiltschko, “Red light disrupts magnetic orientation of migratory birds,” *Nature*, vol. 364, pp. 525–527, Aug. 1993. (Citado na página 84.)
- [210] R. Rapp, R. Wiltschko, P. Weindler, P. Berthold, and W. Wiltschko, “Orientation behavior of garden warblers (*sylvia borin*) under monochromatic light of various wavelengths,” *The Auk*, vol. 117, pp. 256–260, Jan. 2000. (Citado na página 84.)
- [211] R. Wiltschko and W. Wiltschko, “Pigeon homing: Effect of various wavelengths of light during displacement,” *Naturwissenschaften*, vol. 85, pp. 164–167, Apr. 1998. (Citado na página 84.)
- [212] W. Wiltschko and R. Wiltschko, “The effect of yellow and blue light on magnetic compass orientation in european robins, *erithacus rubecula*,” *Journal of Comparative Physiology A: Sensory, Neural, and Behavioral Physiology*, vol. 184, pp. 295–299, Apr. 1999. (Citado na página 84.)

- [213] W. Wiltschko, M. Gesson, and R. Wiltschko, “Magnetic compass orientation of european robins under 565 nm green light,” *Naturwissenschaften*, vol. 88, pp. 387–390, Sept. 2001. (Citado na página 85.)
- [214] J. T. Buck and T. Mani, “Magnetic control of recombination fluorescence and tunability by modulation of radical pair energies in rigid donor–bridge–acceptor systems,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, pp. 20691–20700, Nov. 2020. (Citado na página 87.)
- [215] D. Kattnig, A. Rosspeintner, and G. Grampp, “Fully reversible interconversion between locally excited fluorophore, exciplex, and radical ion pair demonstrated by a new magnetic field effect,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, pp. 960–962, Jan. 2008. (Citado na página 87.)
- [216] H. M. Hoang, V. T. B. Pham, G. Grampp, and D. R. Kattnig, “Magnetic field-sensitive radical pair dynamics in polymethylene ether-bridged donor–acceptor systems,” *ACS Omega*, vol. 3, pp. 10296–10305, Aug. 2018. (Citado na página 87.)

# APÊNDICE - ARTIGOS

## **Artigos discutidos na tese**

J. P. A. Souza, L. Benatto, G. Candiotto, L. S. Roman, and M. Koehler. Binding Energy of Triplet Excitons in Nonfullerene Acceptors: The Effects of Fluorination and Chlorination. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2022 126 (8), 1393-1402. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c10607.

## **Artigos não discutidos na tese**

L. Benatto, C. A. M. Moraes, G. Candiotto, K. R. A. Sousa, J. P. A. Souza, L. S. Roman, M. Koehler. Conditions for efficient charge generation preceded by energy transfer process in non-fullerene organic solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2021 9, 27568-27585. DOI: 10.1039/D1TA06698F.

Yu Cui, Chao Zhao, João Paulo Araújo Souza, Leandro Benatto, Marlus Koehler, Wei Ma, Han Yan. Eliminating the imbalanced mobility bottlenecks via reshaping internal potential distribution in organic photovoltaics. *Journal Title: Advanced Science*. 2023-08-27. DOI: 10.1002/advs.202302880