

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
CÂMPUS DE BAURU

RODRIGO MARQUES FERREIRA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE C<sub>60</sub> PARA APLICAÇÕES  
EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

BAURU

2014

Rodrigo Marques Ferreira

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE C<sub>60</sub> PARA  
APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda

Bauru  
2014

Ficha catalográfica elaborada por:  
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO  
UNESP – Bauru

Ferreira, Rodrigo Marques.

Estrutura eletrônica de derivados de C60 para aplicações em células solares orgânicas / Rodrigo Marques Ferreira, 2014.

65 F.

Orientador: Francisco Carlos Lavarda

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

1. Derivados de C60. 2. células solares orgânicas. 3. modelagem de materiais. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

Rodrigo Marques Ferreira

# ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE C<sub>60</sub> PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

## **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda – Orientador  
Faculdade de Ciências - UNESP

Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho  
Faculdade de Ciências - UNESP

Prof. Dr. Welber Gianini Quirino  
Departamento de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora

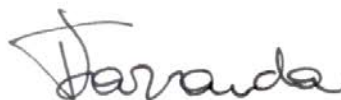
Bauru

**2014**

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RODRIGO MARQUES FERREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 14 dias do mês de fevereiro do ano de 2014, às 09:00 horas, no(a) Sala 04 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. WELBER GIANINI QUIRINO do(a) Departamento de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RODRIGO MARQUES FERREIRA, intitulado "ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE C60 PARA APLICAÇÕES EM CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA



Prof. Dr. WELBER GIANINI QUIRINO



Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO



## Dedicatória

Dedico este trabalho a todas as pessoas que, de alguma forma, me ajudaram. E àquelas que realmente se importam comigo.

## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer primeiramente ao Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda pela orientação deste trabalho, mas não só por isso, também pela amizade construída durante esses últimos anos; pois o considero um ótimo orientador, mas o considero muito mais como um verdadeiro amigo.

Aos meus colegas do Laboratório de Física Computacional e Teórica o Prof. Dr. Felipe, pelas conversas e pelo espírito de renovação que ele trouxe àquele laboratório; ao Karpát que me ajudou a melhorar o meu inglês durante nossas conversas ocasionais e, em especial o Eliézer, que me ajudou muito durante todo o período do mestrado.

Ao Augusto Batagin Neto, uma das pessoas mais inteligentes que eu já encontrei em minha vida, pelo treinamento e discussões sobre o meu trabalho.

À minha mãe e à minha namorada, juntamente com amigos e familiares que me deram apoio durante esse período da minha vida.

À Prof<sup>ª</sup>. Manoela pela ajuda na revisão linguística, algo indispensável na minha dissertação.

A todos os funcionários do POSMAT, que sempre me ajudaram e realizam um trabalho fantástico.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro disponibilizado durante o período que realizei o mestrado.

## Resumo

Atualmente existe uma grande demanda no desenvolvimento de novas fontes de energia. Uma das possíveis alternativas para produção de energia são as células solares e, dentre estas, as células solares orgânicas. Estas ainda apresentam baixa eficiência na conversão de energia, por isso um grande número de pesquisas vem sendo realizadas com o intuito de melhorar suas características. No presente trabalho estudamos os componentes aceitadores de elétrons, utilizados na camada ativa das células solares orgânicas, especificamente aqueles formados por  $C_{60}$  e seus derivados, que têm sido amplamente estudados, devido ao seu bom desempenho. Estes estudos visam principalmente ajustar os níveis eletrônicos, assim possibilitando o aumento da tensão de circuito aberto e, por sua vez, aumentando a eficiência de conversão de energia. Nesse trabalho propõe-se uma metodologia que apresenta bons resultados na representação das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas aqui estudados. Esta metodologia utiliza níveis de teoria semi-empírica e *ab initio*. Também foram investigados métodos para correlacionar as propriedades eletrônicas dos materiais estudados com a tensão de circuito aberto, já que esta tensão está diretamente relacionada à eficiência das células solares orgânicas. Através deste trabalho encontramos um método capaz de simular a tensão de circuito aberto com desvio médio de 13%. Por fim, investigamos possíveis substituições químicas em derivados de  $C_{60}$ . A partir desse estudo, notamos padrões de comportamento nos níveis eletrônicos ocasionados de acordo com o tipo de substituinte.

Palavras-chaves: Derivados de  $C_{60}$ , células solares orgânicas, modelagem de materiais.



## Abstract

Today, there is a great demand in the development of new energy resources. One of the possible alternatives for energy production are solar cells and, among them, organic solar cells. They still have low efficiency in energy conversion, therefore a lot of research has been conducted in order to improve their characteristics. In this work we studied the electron acceptor components, used in the active layer of organic solar cells, specifically those formed by C<sub>60</sub> and its derivatives, which have been widely studied because their good charge transport properties. These studies mainly aim at adjusting the electronic levels, thus enabling the increase of the open circuit voltage and increasing the efficiency of energy conversion. In this work we propose a methodology that provides good results in the representation of the structural and electronic properties of the systems hereby studied. This methodology is a mix of semiempirical and *ab initio* theory levels. We also investigated methods to correlate the electronic properties of materials studied with the open circuit voltage, as this is directly linked to the efficiency of organic solar cells. Through this work we found a method to simulate the open-circuit voltage with a medium deviation of 13%. And finally, we investigate possible chemical substitutions on the C<sub>60</sub> derivatives. From this study, we observed patterns in electronic levels behavior caused according to the type of the substituent.

**Keywords:** C<sub>60</sub> derivatives, organic solar cells, materials modeling.

## Lista de Figuras

- Figura 1.1:** *Gráfico que relaciona a evolução da eficiência de conversão da energia solar ao longo do tempo às diversas tecnologias de células solares. Ver versão ampliada no apêndice A (“<http://www.nrel.gov/ncpv/>” - acessado dia 21-01-2014).....pg. 02*
- Figura 1.2:** *Representação esquemática do processo de geração de energia em célula solar orgânica formada por “bulk-Heterojunctions”. .....pg. 05*
- Figura 1.3:** *Representação dos níveis eletrônicos de fronteira na interface Aceitador/Doador e o processo de formação e desassociação do éxciton: (A) excitação do elétron; (B) formação do par ligado elétron-buraco (éxciton); (C) formação de cargas livres .....pg.09*
- Figura 1.4:** *Representação de gráfico de Corrente vs Tensão de uma CSO experimental .....pg. 11*
- Figura 2.1:** *Fórmula estrutural do C<sub>60</sub>.....pg. 12*
- Figura 2.2:** *Fórmula estrutural dos 17 derivados de C<sub>60</sub> estudados no trabalho.....pg. 13*
- Figura 2.3.** *Fórmula estrutural do PCBM e seus derivados .....pg. 14*
- Figura 2.4:** *Representação da mudança na deslocalização eletrônica promovida por efeito de ressonância.....pg. 19*

**Figura 3.1:** Representação das ligações C5-C6 e C6-C6 utilizadas nas comparações dos comprimentos de ligação. Os símbolos de ligações duplas servem somente para indicar que os carbonos possuem 4 ligações e não são indicativas do comprimento da ligação .....pg. 31

**Figura 3.2:**  $V_{oc}$  experimental em função das propriedades: (A) LUMO, (B) potencial de ionização, (C) eletroafinidade e (D) eletrofilicidade. MDMO-PPV e P3HT indicam o polímero empregado na blenda.....pg. 41

**Figura 3.3:** Representação gráfica do  $V_{oc}$  teórico para os valores máximos e mínimos do HOMO do doador.....pg. 45

**Figura 3.4:** Gráfico de  $V_{oc}$  experimental versus  $V_{oc}$  teórico utilizando os valores médios do HOMO dos doadores.....pg. 47

**Figura 3.5:** Representação gráfica dos valores de  $\sigma_R$  versus HOMO e LUMO para os substituintes que adicionam elétrons por ressonância.....pg. 54

**Figura 3.6:** Representação gráfica dos valores  $\sigma_I$  por HOMO e LUMO para os substituintes que adicionam elétrons por efeito indutivo.....pg. 56

**Figura 3.7:** Representação espacial do último orbital ocupado (HOMO) dos compostos estudados.....pg. 57

## Lista de Tabelas

**Tabela 3.1:** Dados referentes às ligações do tipo C5-C6 otimizada pelos métodos semiempíricos AM1, RM1, PM3 e PM6 e pelo método DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

.....pg. 32

**Tabela 3.2:** Dados referentes às ligações do tipo C6-C6 otimizada pelos métodos semiempíricos AM1, RM1, PM3 e PM6 e pelo método DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

.....pg. 32

**Tabela 3.3:** Comparação entre os comprimentos médios das ligações C5-C6 e C6-C6 otimizadas pelos métodos AM1, RM1, PM3 e PM6 com valores experimentais.....pg. 33

**Tabela 3.4:** Dados teóricos das energias do HOMO, LUMO, Gap obtidos via DFT/B3LYP/6-311G(d,p) a partir das geometrias AM1, RM1, PM3, PM6 e B3LYP, e comparação com dados experimentais e desvio percentual dessas propriedade em relação aos dados experimentais .....pg. 35

**Tabela 3.5:** Dados teóricos das energias do HOMO, LUMO, Gap obtidos via DFT/PBE/6-311G(d,p) a partir das geometrias AM1, RM1, PM3, PM6 e B3LYP, e comparação com dados experimentais e desvio percentual dessas propriedade em relação aos dados

experimentais.....pg. 36

**Tabela 3.6:** Dados calculados para as propriedades de LUMO, IP,  $\omega$ , EA e os respectivos valores experimentais do  $V_{oc}$ .....pg. 39

**Tabela 3.7:** Dados referentes aos desvios percentuais dos valores máximos e mínimos do HOMO dos doadores para os 17 casos estudados.....pg. 46

**Tabela 3.8:** Dados referentes aos desvios obtidos a partir dos valores médios do HOMO dos doadores.....pg. 48

**Tabela 3.9:** Dados das propriedades eletrônicas: HOMO, LUMO, Gap e os valores  $\sigma_R$  e  $\sigma_I$  das substituições estudadas.....pg. 52

**Tabela 3.10:** Resultados obtidos para a simulação do  $V_{oc}$  para cada substituinte.....pg. 58

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

**AC:** Aceitador

**AM1:** Austin Model 1

**CS:** Célula Solar

**CSO:** Célula Solar Orgânica

**DFT:** Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*)

**DO:** Doador

**EA:** Eletroafinidade

**FF:** Fator de preenchimento

**GAMESS:** General Atomic and Molecular Electronic Structure System

**Gap:** Diferença de energia entre o LUMO e HOMO

**HF:** Hartree-Fock

**HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital

**IP:** Potencial de Ionização

**Isc:** Corrente de curto circuito

**ITO:** Óxido de Estanho-Índio

**LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**MDMO-PPV:** Poli [2-metóxi-5-(2-etil-hexiloxi) -1,4-fenilenovinileno]

**MEH-PPV:** Poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]

**MNDO:** Modified Neglect of Diatomic Overlap

**NDDO:** Neglect of Diatomic Differential Overlap

**NEFs:** Níveis eletrônicos de fronteira

**OMe:** Metóxi

**P3HT:** Poli(3-hexiltiofeno)

**PCBM:** 4-C<sub>61</sub>-4fenil-butanoato de metila

**P<sub>i</sub>:** Potência de entrada

**PM3:** Parametric Method 3

**PM6:** Parametric Method 6

**RM1:** Recife Model 1

**V<sub>oc</sub>:** Tensão de Circuito Aberto

**ZDO:** Zero Differential Overlap

**ω:** Eletrofilicidade

**σ:** Constante do substituinte na Equação de Hammett

**σ<sub>R</sub>:** Constante do substituinte por ressonância na Equação de Hammett

**σ<sub>I</sub> :** Constante do substituinte por efeito indutivo na Equação de Hammett

**Δ<sub>ex</sub>:** Energia de ligação do éxciton

**Δ<sub>LL</sub>:** Diferença de energia entre o LUMO do AC e o LUMO do DO

**Δ<sub>HL</sub>:** Diferença de energia entre o LUMO do AC e o HOMO do DO

**Δ<sub>HH</sub>:** Diferença de energia entre o HOMO do AC e o HOMO do DO

## Sumário

1. Introdução.....	pg. 01
1.1 motivação.....	pg. 01
1.2 Células Solares Orgânicas .....	pg. 04
1.3 Os níveis eletrônicos de fronteira dos dos componentes da CSO e sua relação com a tensão de circuito aberto .....	pg. 09
2. Materiais e Métodos.....	pg. 12
2.1 Materiais .....	pg. 12
2.1.1 Material utilizado na escolha da metodologia .....	pg. 12
2.1.2 Materiais utilizados para correlacionar as propriedades eletrônicas e a tensão de circuito aberto.....	pg. 12
2.1.3 Materiais utilizados nas substituições químicas dos derivados de C <sub>60</sub> e previsão do V <sub>oc</sub> .....	pg. 14
2.2 Métodos .....	pg. 15
2.2.1 Escolha da metodologia.....	pg. 15
2.2.2 Estimativa da tensão de circuito aberto .....	pg. 17
2.2.3 Substituições químicas dos derivados de C <sub>60</sub> .....	pg. 18
2.3 Métodos Semiempíricos.....	pg. 19
2.3.1 “Neglect of Diatomic Differential Overlap” (NDDO).....	pg. 21
2.3.2 O método MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) .....	pg. 21
2.3.3 O método AM1 (Austin Model 1).....	pg. 23
2.3.4 O método RM1 (Recife Model 1).....	pg. 23



2.3.5 O método PM3 (Parametric Method 3) .....	pg. 24
2.3.6 O método PM6 (Parametric Method 6).....	pg. 24
2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT, Density Functonal Theory).....	pg. 25
2.5 Potencial de Ionização e Eletroafinidade.....	pg. 28
2.6 Eletrofilicidade.....	pg. 28
3. Resultados e Discussão.....	pg. 30
3.1. Resultados da exploração metodológica baseada no C <sub>60</sub> .....	pg. 30
3.2 Estudo de correlação entre a tensão de circuito aberto dos derivados de C <sub>60</sub> e as propriedades eletrônicas simuladas.....	pg. 37
3.3 Substituições químicas nos derivados de C <sub>60</sub> e suas influências no V <sub>oc</sub> .....	pg. 50
4. Conclusões.....	pg. 59
Referências Bibliográficas .....	pg. 61
Apêndice A: Ampliação da Figura 1.1. ....	pg. 67

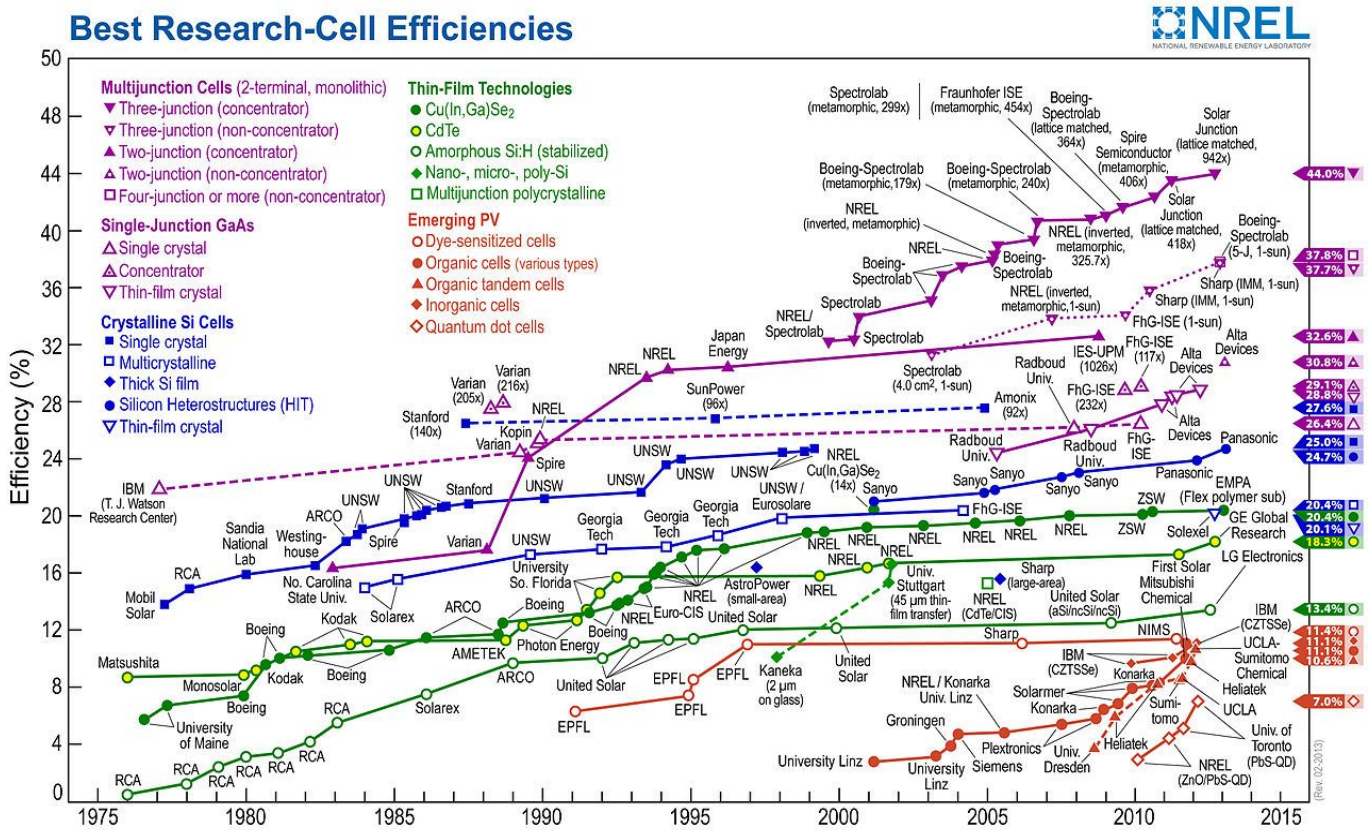
# 1. Introdução

## 1.1 Motivação

Atualmente, o mundo passa por um momento de transição nos tipos de obtenção de energia. Estima-se que daqui a algumas décadas não haverá reservas de combustíveis fósseis suficientes para atender toda a demanda mundial (“When Will We Run Out Of Fossil Fuels?”, 2011). Por esse motivo, há enorme investimento no desenvolvimento e aperfeiçoamento de novas fontes de energias. Isso se reflete no número crescente de pesquisas com a finalidade de encontrar novas formas de energia e/ou de aperfeiçoar as já existentes. O foco desses trabalhos consiste em buscar formas realmente eficazes de se extrair a energia de fontes que sejam abundantes e, se possível, inesgotáveis. Esses tipos de energia são classificadas como renováveis e dentre elas podemos destacar: a energia solar, a eólica, a hídrica e a geotérmica, além dos biocombustíveis. Todas estas formas de produção de energia dependem da localização geográfica de geração da mesma. Por exemplo, em países onde não há atividades vulcânicas não seria possível implementar uma usina geotérmica. Diante de tal empecilho, a energia solar é a que, de maneira geral, menos depende da localização, pois mesmo que a intensidade luminosa diminua à medida que o local se afasta da linha do Equador ainda existe a possibilidade de aproveitar essa luminosidade. De fato, regiões localizadas muito próximas aos polos poderiam não ser viáveis para esse tipo de conversão de energia, mas felizmente essas regiões são pouco habitadas. Sendo assim, a energia solar se torna a fonte de energia renovável mais abundante e abrangente que existe no planeta atualmente (“Solar Energy Perspectives”, disponível em

<http://www.nrel.gov/ncpv/>).

Devido ao enorme investimento nesse tipo de pesquisa, uma série de inovações tecnológicas e descobertas ocorre diariamente e grande parte delas estão relacionadas às células solares (CS). A Figura 1.1 apresenta a evolução da eficiência das CS ao longo dos anos e retrata também os diferentes tipos de tecnologia que são empregados nesses dispositivos (“Research Cell Efficiency Records”, disponível em <http://www.nrel.gov/ncpv/>). A partir dessa figura, podemos notar que todos os tipos de CS apresentaram um crescimento significativo em sua eficiência ao longo dos anos, principalmente durante os últimos 20 anos.



**Figura 1.1 :** Gráfico que relaciona a evolução da eficiência de conversão da energia solar ao longo do tempo às diversas tecnologias de células solares. Ver versão ampliada no apêndice A (“<http://www.nrel.gov/ncpv/> - acessado dia 21-01-2014).

As diferentes tecnologias empregadas na construção de células solares podem ser classificadas em quatro grupos distintos. O grupo com maior eficiência é das CS(s) de concentradores de multijunções “multijunction concentrators”. Estas são formadas a partir de diversas junções p-n e utilizam um mecanismo de concentração sobre a célula da luz solar, causando um efeito que deixa a área de absorção maior. No grupo seguinte, estão CS(s) que utilizam as tecnologias baseadas em silício cristalino, seguidas pelas CS(s) formadas por filmes finos e, em último lugar, está o grupo das tecnologias emergentes.

Essas tecnologias emergentes são aquelas que tentam se apresentar como uma alternativa entre as demais, procurando resolver os problemas e limitações apresentadas pelas outras tecnologias. Dentre os principais problemas das tecnologias mais eficazes na conversão de energia solar, podemos destacar: o alto custo na produção, a toxicidade de alguns dos materiais empregados em sua construção e a dificuldade de moldabilidade das CS(s) na sobreposição de superfícies diversas. Por este motivo, são realizados estudos, que buscam novos materiais e tecnologias que resolvam ou minimizem estes problemas.

Esse fato torna a escolha de uma das tecnologias apresentadas na figura 1.1 em aplicações práticas na geração de energia elétrica uma questão não trivial. Isso se dá pois deve se levar em conta uma série de fatores que as células solares deverão satisfazer e que não necessariamente recairá apenas sobre a CS com melhor eficiência de conversão de energia, mas sim sobre aquela que agregue as melhores características (citadas acima).

Em termos de perspectivas futuras, as Células Solares Orgânicas (CSO) apresentam-se hoje como uma tecnologia emergente, ou seja, como uma opção com

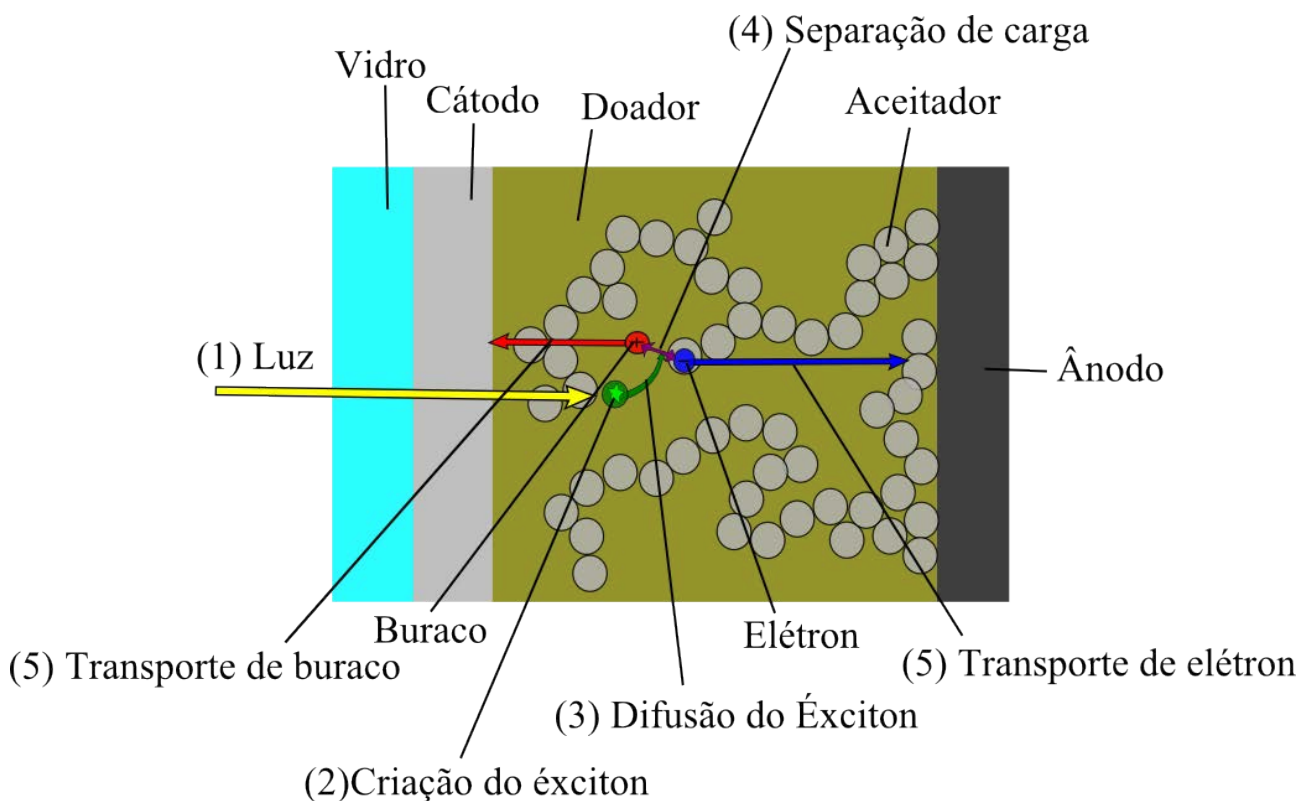
grandes chances de se estabelecer (CLARKE; DURRANT, 2010; GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; THOMPSON; FRÉCHET, 2008). Entre suas principais características, podemos destacar: o baixo custo de sua produção, a facilidade de produção em larga escala, a plasticidade dos materiais tornando possível a aplicação nas mais diversas superfícies e a baixa toxicidade dos materiais constituintes. Esse tipo de CS resolve diversos problemas apresentados pelos outros grupos, no entanto elas estão entre as tecnologias que apresentam baixa eficiência na conversão de energia. Esse fato torna indispensável a pesquisa em aprimoramento na conversão de energia desse tipo de CS.

## **1.2 Células Solares Orgânicas**

As células solares orgânicas são aqueles dispositivos constituídos por materiais orgânicos semicondutores, capazes de gerar portadores de cargas livres a partir da interação com a luz. Estes dispositivos são formados pelos seguintes componentes básicos (CLARKE; DURRANT, 2010):

- Um substrato (vidro ou plástico), cuja finalidade é isolar o sistema do ambiente e permitir a entrada de luz solar;
- O cátodo, que tem a função de recolher os portadores de carga positiva e ser o mais transparente possível, pois a luz solar deve atravessá-lo sem sofrer perdas significativas na intensidade luminosa, ou seja, evitar a perda de fótons. O material mais utilizado para desempenhar essa atividade é o óxido de estanho-índio (ITO);
- O ânodo, que tem a função de recolher os portadores de carga negativa. O material mais utilizado nessa função é o alumínio;
- A camada ativa, formada por dois de tipos de materiais. (1) Os doadores (DO)

são responsáveis pela geração dos portadores de cargas. Entre os polímeros mais utilizados para essa finalidade, podemos destacar o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). (2) Os aceitadores (AC), que têm a função de receber os portadores de carga livre. Entre os materiais mais utilizados nesta função destacam-se os derivados de buckminsterfulerenos (*buckyballs* ou apenas  $C_{60}$ ), em especial o 4- $C_{61}$ -4fenil-butanoato de metila (PCBM).



**Figura 1.2:** Representação esquemática do processo de geração de energia em célula solar orgânica formada por “bulk-heterojunctions”.

O processo de geração de energia nos dispositivos ocorre como ilustrado na Figura 1.2. Como podemos ver no esquema, primeiramente a luz atravessa as camadas transparentes da CSO (vidro e cátodo). Após a luz transpor as primeiras camadas, ela

chega na camada ativa, onde pode ocorrer uma interação entre os fótons e os elétrons presentes nos orbitais de fronteira do DO (geralmente um polímero conjugado), fazendo com que o DO se torne uma espécie excitada. Devido a características como baixa constante dielétrica dos materiais e alto grau de deslocalização desses orbitais moleculares, o elétron excitado sofre uma forte atração coulombiana pelo carga positiva (o buraco) deixado pelo elétron excitado (CLARKE; DURRANT, 2010). Esse par ligado formado por elétron e buraco é denominado “éxciton” (NENASHEV , 2011). Os éxcitons formados nesse processo se difundem pelo material com um comprimento de difusão de aproximadamente 10 nm (CLARKE; DURRANT, 2010). Uma vez que esses éxcitons chegam nas proximidades da interface DO/AC, pode ocorrer uma interação com a interface e através dessa interação e/ou presença de um campo elétrico externo, o éxciton pode se desassociar formando portadores de cargas livres positivas e negativas. O AC recebe as cargas negativas e as transporta até o ânodo e o DO transporta as cargas positivas até o cátodo. Caso o éxciton não encontre essa região de fronteira e/ou, durante sua difusão ao longo do material, sofra interação com um defeito, o par elétron buraco pode se recombinar. No processo de recombinação, o elétron perde energia, ao emitir um fóton ou através do relaxamento da estrutura da molécula (NENASHEV , 2011).

Visando o desenvolvimento de CSO com maior eficiência, houve um grande interesse em melhorar os materiais dessa tecnologia. Isso tornou este assunto foco de intensa pesquisa (BLAKESLEY; NEHER, 2011; CLARKE; DURRANT, 2010; GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2010; GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; LIU , 2012; MIKROYANNIDIS , 2011; NENASHEV , 2011; THOMPSON; FRÉCHET, 2008; TROSHIN , 2009; WANG , 2012). Entre os materiais mais estudados destacam-se os compostos da camada ativa (aceitadores e doadores).

Hoje os materiais doadores mais utilizados e estudados em CSO são o P3HT e poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno] (MEH-PPV) (CLARKE; DURRANT, 2010), sendo que o P3HT é o polímero orgânico conjugado mais utilizado nas CSO(s) na atualidade (OKLOBIA; SHAFAI, 2013). A utilização desses polímeros é justificada por apresentarem boas propriedades ópticas, já que apresentam absorção na região do visível, e propriedades semicondutoras que possibilitam o transporte de carga, além de serem solúveis em solventes orgânicos (GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007). A solubilidade desses materiais é de extrema importância, já que ela é responsável pela formação de blendas heterogêneas, que geram uma maior área de contato entre os materiais doadores e aceptadores, afetando diretamente a eficiência do dispositivo.

Os componentes aceptadores que mais se destacam são os derivados de  $C_{60}$  (LIU , 2012; MIKROYANNIDIS , 2011; THOMPSON; FRÉCHET, 2008; TROSHIN , 2009; WANG , 2012). Dentre estes o PCBM é, atualmente, o mais usado na formação de blendas junto com o P3HT (OKLOBIA; SHAFAI, 2013). O PCBM apresenta vantagens em relação ao  $C_{60}$  como: níveis eletrônicos mais favoráveis ao aumento de eficiência da CSO e maior solubilidade em solventes orgânicos como o tolueno e o diclorobenzeno. Essas características diminuem a formação de conglomerados, possibilitando a obtenção de uma maior área de contato com o polímero doador e aumenta a probabilidade de geração de cargas livres (OKLOBIA; SHAFAI, 2013; THOMPSON; FRÉCHET, 2008; TROSHIN , 2009). Mesmo o PCBM apresentando vantagens em relação ao  $C_{60}$ , ele ainda é objeto de vários estudos, os quais visam melhorar ainda mais as suas propriedades, sendo que grande parte desses estudos estão concentrados em modificações químicas. (LIU , 2012; MIKROYANNIDIS , 2011; WANG , 2012).

Assim, diante de tantas opções de estudo escolhemos como sistema de interesse



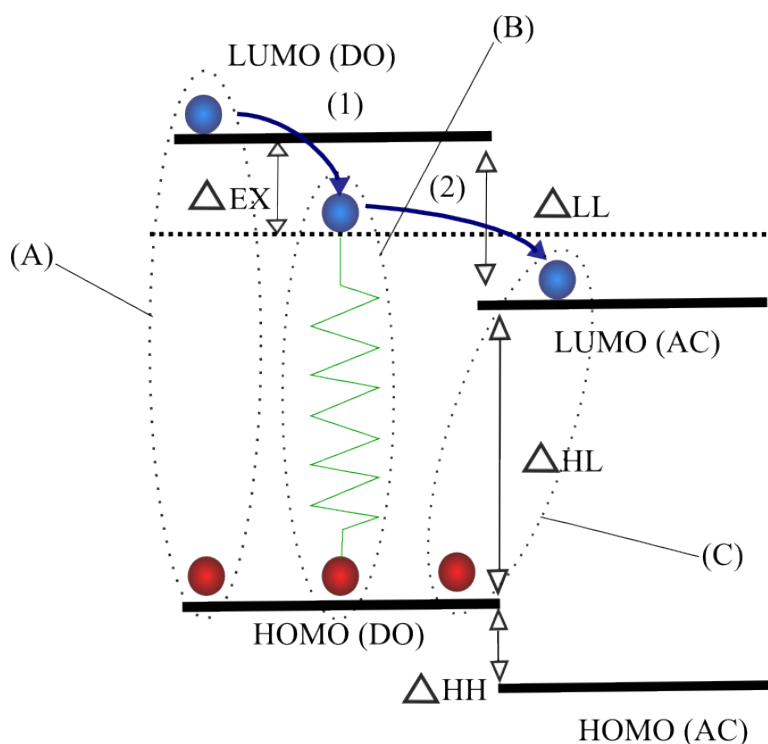
neste trabalho os materiais utilizados em camadas ativas de células solares orgânicas, em especial, aqueles materiais com capacidade de receberem portadores de carga livre negativa, os quais são comumente denominados aceitadores. Dentre os materiais aceitadores, foram escolhidos o  $C_{60}$  e os seus derivados como objeto de estudo. A escolha de tais compostos se deve ao fato de que a heterojunção formada por esses materiais, em especial o PCBM, têm apresentado os melhores índices de eficiência em CSO (OKLOBIA; SHAFAI, 2013). Mesmo o PCBM apresentando melhores resultados em eficiência em comparação ao  $C_{60}$ , as CSO com PCBM não apresentam grande eficiência na conversão de energia, se comparadas com as demais tecnologias.

Diante de tais problemas, esse trabalho vem com o objetivo de estudar as propriedades eletrônicas desses materiais e especificamente aquelas diretamente relacionadas à eficiência da CSO e aos níveis eletrônicos dos componentes da camada ativa (BRABEC , 2001; VANDEWAL , 2009).

Para tal tarefa, buscou-se, *a priori*, definir uma metodologia adequada para a otimização da estrutura conformacional desses sistemas, juntamente com a simulação da estrutura eletrônica dos materiais. A partir disso, visamos avaliar/propor possíveis modificações na estrutura base deste composto, almejando sempre a melhora de características na estrutura eletrônica dos sistemas.

### 1.3 Os níveis eletrônicos de fronteira dos componentes da CSO e sua relação com a tensão de circuito aberto

Os níveis eletrônicos de fronteira (NEFs) são compostos pelo nível do mais alto orbital molecular ocupado, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO). Os NEFs dos componentes da CSO estão diretamente relacionados ao desempenho do dispositivo. Para que se obtenha melhores CSOs os NEFs devem satisfazer determinadas condições. A Figura 1.3 representa a disposição dos níveis eletrônicos em uma CSO.



**Figura 1.3:** Representação dos níveis eletrônicos de fronteira na interface

Aceitador/Doador e o processo de formação e desassociação do éxciton: (A) excitação do elétron; (B) formação do par ligado elétron-buraco (éxciton); (C) formação de cargas livres.

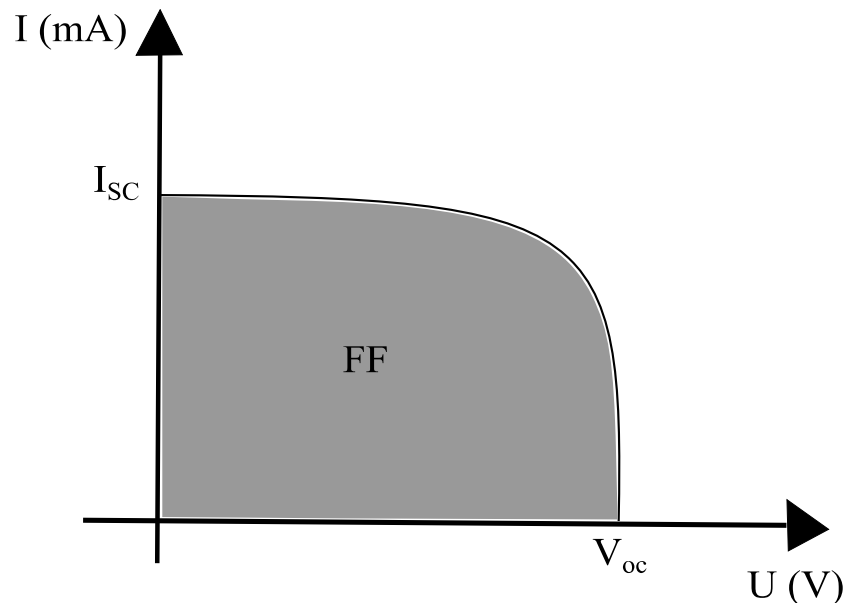
As diferenças de energias representadas na Figura 1.3 desempenham determinadas funções na CSO. Estas funções estão listadas abaixo:

- $\Delta EX$  : Uma vez que o elétron seja excitado através da absorção de um fóton, este sentirá uma forte atração coulombiana pelo buraco, assim formando o éxciton (representado na figura pelo número (1)). Essa variação de energia  $\Delta EX$  corresponde à intensidade da atração coulombiana que estabiliza o par elétron-buraco. Nas CSO o  $\Delta EX$  geralmente varia de 0,1 a 0,3 eV (CLARKE; DURRANT, 2010).
- $\Delta LL$ :  $\Delta LL$  é a diferença entre a energia do LUMO do doador e do LUMO do aceitador. Esta diferença de energia (representada na figura pelo número (2)) é responsável pela separação do éxciton formado no doador. Essa energia tem que ser maior do que  $\Delta EX$  para que ocorra a separação de carga (representada na figura pela linha pontilhada vermelha).
- $\Delta HH$ : a diferença entre a energia do HOMO do doador e do HOMO do aceitador está associada à barreira que impede a difusão do éxciton para o aceitador. Essa diferença de energia tem que ser suficientemente grande para que impeça que a carga positiva (buraco) passe para o aceitador (CLARKE; DURRANT, 2010).
- $\Delta HL$ : a diferença entre o HOMO do doador e LUMO do aceitador é geralmente interpretada como a tensão de circuito aberto a 0 K (do inglês “open-circuit voltage”,  $V_{oc}$ ). Esta interpretação serve de base para outras representações do  $V_{oc}$  em temperatura ambiente.

Assim, notamos que o para o estudo de materiais doadores, a principal propriedade relacionada ao  $V_{oc}$  é o nível eletrônico do LUMO, já que está diretamente associado ao

Voc do material a 0K.

O  $V_{oc}$  é obtido experimentalmente através de medidas de tensão vs corrente representado na Figura 1.4. O  $V_{oc}$  é diferença de potencial quando a corrente medida é nula.



**Figura 1.4:** Representação de um gráfico de Corrente vs Tensão de uma CSO experimental.

A partir da Figura 1.4 podemos definir as seguintes grandezas: a corrente de curto-circuito ( $I_{sc}$ ), é a corrente obtida quando a tensão medida é nula; o Fator de Preenchimento (do inglês “Fill Factor”, FF) é a área abaixo da curva de  $I$  vs  $U$ , e está ligado a taxa de potência máxima que pode ser obtida pela CS.

O  $V_{oc}$  e as demais grandezas são usados para o cálculo da eficiência ( $\eta$ ) da CSO, a partir da equação abaixo:

$$\eta = \frac{(V_{oc} \times I_{sc} \times FF)}{P_i} \quad (\text{Equação 1.1})$$

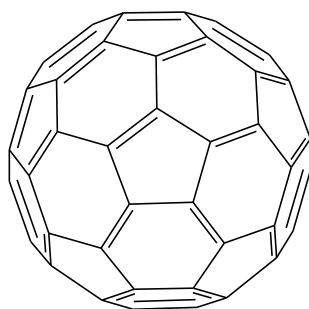
sendo que  $P_i$  é uma potência de entrada, fornecida por uma fonte externa (luz solar ou equivalente).

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

#### 2.1.1 Material utilizado na escolha da metodologia

O material utilizado para realizar a escolha dos métodos teóricos foi o  $C_{60}$ . Ele foi escolhido por ser base de todos os outros materiais estudados nesse trabalho. A estrutura geométrica do  $C_{60}$  é apresentada na Figura 2.1.

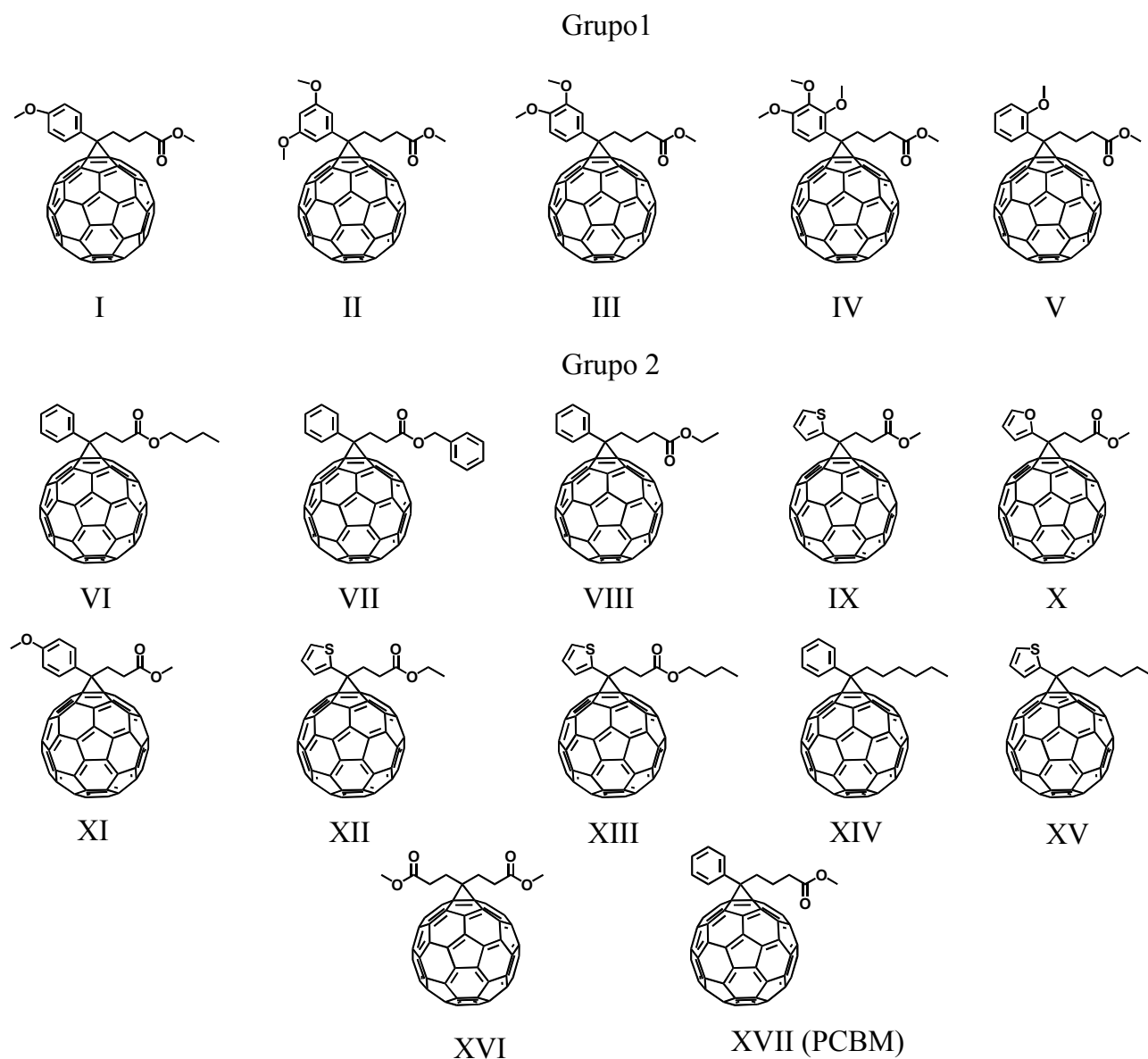


**Figura 2.1:** *Fórmula estrutural do  $C_{60}$ .*

#### 2.1.2 Materiais utilizados para correlacionar as propriedades eletrônicas e a tensão de circuito aberto

Foram utilizados dois grupos distintos, formando um total de 17 derivados de  $C_{60}$ , dentre estes está incluso o PCBM. Estes derivados foram escolhidos de modo que pudessem englobar diversos tipos de modificações (ou funcionalizações) utilizadas recentemente (KOOISTRA , 2007; TROSHIN , 2009). O primeiro grupo é formado por 5 tipos de derivados bem parecidos no tipo de substituições, tendo como base o PCBM, e que formam blenda com o polímero MDMO-PPV (KOOISTRA , 2007). O segundo grupo é

formado por 12 tipos de derivados de  $C_{60}$  bem variados, os quais formam blenda com o polímero P3HT (TROSHIN , 2009) . Estes compostos estão representados na Figura 2.2. Este conjunto de moléculas foi escolhido pois além de ser bem variado, existem medidas experimentais dos  $V_{oc}$ 's. Além disto, para o segundo grupo existem medidas do LUMO e solubilidade (TROSHIN , 2009).



**Figura 2.2:** Fórmula estrutural dos 17 derivados de  $C_{60}$  estudados no trabalho.

### 2.1.3 Materiais utilizados nas substituições químicas dos derivados de C<sub>60</sub> e previsão do V<sub>oc</sub>

Para o estudo de substituições químicas definimos o PCBM como base para as substituições e utilizamos os seguintes substituintes na posição 4 do grupo aromático da molécula: Br, Cl, F, SH, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e t-Bu. Estas substituições estão representadas na Figura 2.3. Estes substituintes foram escolhidos por apresentarem a capacidade de indução de cargas no grupo aromático. Este efeito será melhor discutido na seção 2.2.3.

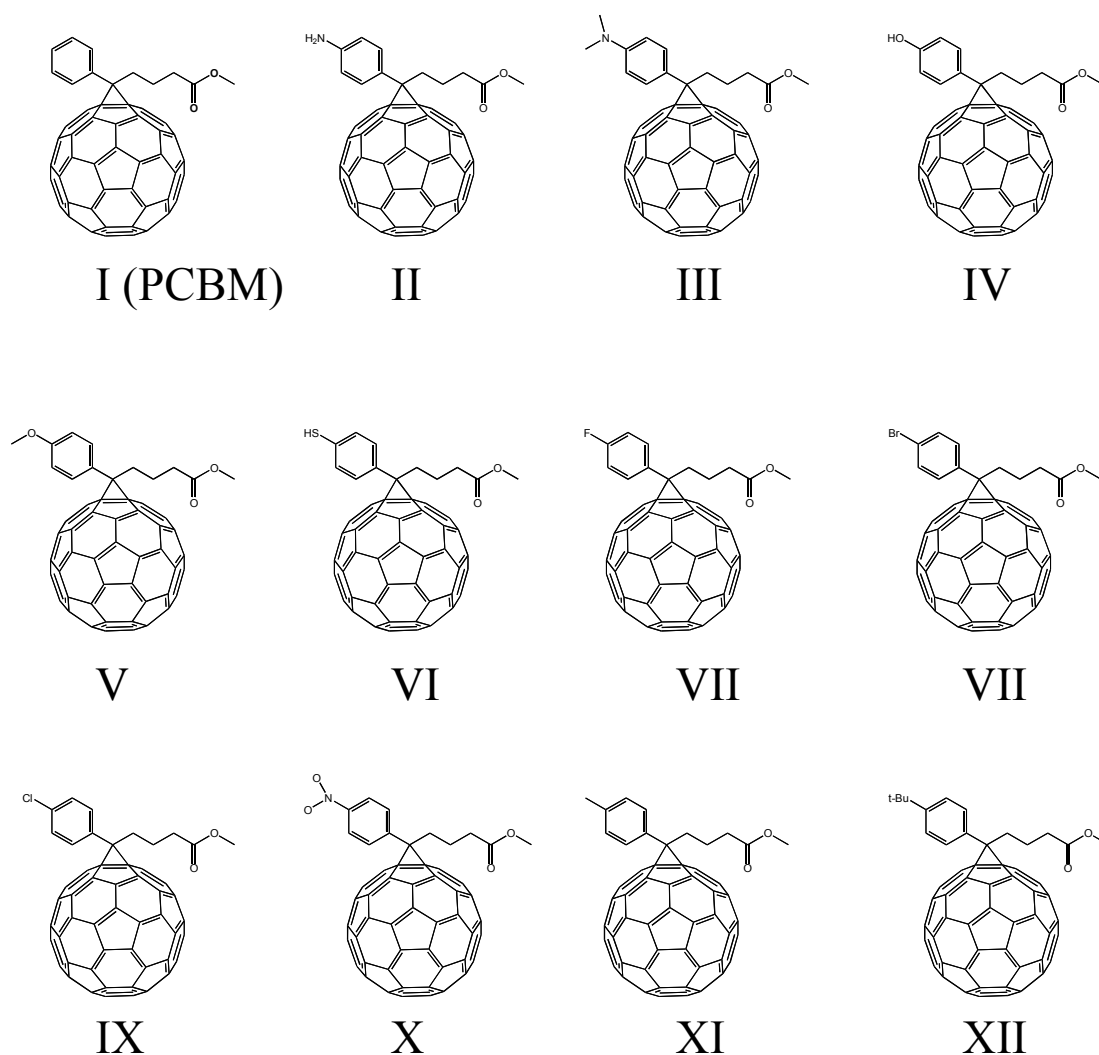


Figura 2.3. Fórmula estrutural do PCBM e seus derivados.

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Escolha da metodologia

Atualmente, sabe-se que os cálculos quânticos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm mostrado resultados satisfatórios para os mais diversos sistemas. Mas, para sistemas orgânicos com elevado número de átomos, os custos computacionais se tornam onerosos quando se trata da obtenção da estrutura conformacional do estado de menor energia (otimização de geometria).

Então, como o primeiro passo da etapa de modelagem dos materiais, optamos por realizar uma investigação da estrutura do  $C_{60}$ , composto base de todo esse estudo, utilizando métodos semiempíricos, por ser sabido que, para sistemas orgânicos relativamente grandes como polímeros, macromoléculas, proteínas e etc, os métodos supracitados apresentam resultados satisfatórios na otimização de geometria dos sistema de interesse deste trabalho (ALPARONE; LIBRANDO; MINNITI, 2008; KWIECIEŃ, 2004; YILMAZER; KORTH, 2013). Sabe-se que esta abordagem de usar a estrutura conformacional obtida por métodos semiempíricos para calcular as propriedades eletrônicas pelo método DFT tem sido amplamente usada para esse tipo de sistema (HUANG; WANG, 2008; MORVILLO; BOBEICO, 2008; SHEKA, 2010).

Assim, para a realização do cálculo de otimização de geometria do  $C_{60}$ , foram utilizados os seguintes métodos semiempíricos: Parametric Method 6 (PM6) (STEWART, 2007), Parametric Method 3 (PM3) (STEWART, 1989), Recife Model 1 (RM1) (ROCHA, 2006) e Austin Model 1 (AM1) (DEWAR, 1985), além de empregar uma abordagem



DFT/B3LYP/6-311G(d,p) somente para fins de comparação, pois é sabido que o funcional B3LYP dá resultados muito bons para a otimização da geometria (WANG, 2012). Todos os cálculos utilizando métodos semiempíricos foram feitos via o pacote MOPAC2009 (MOPAC2009, openmopac.net ).

Os métodos semiempíricos podem apresentar resultados irrealísticos quando se trata do cálculo de algumas propriedades eletrônicas. Por esse motivo, os cálculos das propriedades eletrônicas foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade. Como parte da investigação metodológica, usamos os dois funcionais mais empregados nesse tipo de sistema (BLAKESLEY; NEHER, 2011; GARG , 2011; WANG , 2012), que são os funcionais B3LYP (BECKE, 1993) e PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

O conjunto de funções de base utilizado neste trabalho para os cálculos DFT foi o conjunto 6-311G(d,p). Este é um conjunto de funções de base grande e amplamente utilizado, e quando associado aos funcionais aqui empregados, apresentaram bons resultados para sistemas similares (WANG , 2012). Todos os cálculos DFT realizados utilizaram o pacote GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) (SCHMIDT , 1993).

A escolha do  $C_{60}$  para realizar os testes de metodologia é justificada pois, além de ser o alvo das modificações, outros trabalhos mostram que as propriedades eletrônicas desses materiais estão diretamente ligadas ao  $C_{60}$ . Como exemplo, temos os orbitais de fronteira, HOMO e o LUMO, que ainda ficam localizados na região esférica da molécula (WANG , 2012). Assim entendemos que, com uma modelagem adequada da geometria e das propriedades eletrônicas do  $C_{60}$ , é esperado que os resultados de seus derivados apresentem qualidade similar.

## 2.2.2 Estimativa da tensão de circuito aberto

As propriedades eletrônicas desses materiais foram obtidas através da metodologia definida na primeira parte do trabalho. Utilizamos um conjunto de 17 derivados de C<sub>60</sub>, com diferentes grupos funcionais. As fórmulas estruturais dos derivados são apresentadas na Figura 2.2.

Para realizar a estimativa do  $V_{oc}$ , utilizamos a equação empírica proposta por Scharber *et al.* (SCHARBER, 2006). Esta equação associa diretamente o  $V_{oc}$  aos níveis eletrônicos do doador e do aceitador (Equação 2.1):

$$V_{oc} = 1/e |E_{HOMO,doador} - E_{LUMO,aceitador}| - 0,3V \quad (\text{equação 2.1}),$$

sendo “e” a carga elementar,  $E_{HOMO,doador}$  é a energia do HOMO do doador,  $E_{LUMO,aceitador}$  é a energia do LUMO do aceitador e -0,3 é a perda devido à diversos fatores (veja SCHARBER, 2006, pgs. 792-793).

Esta equação foi obtida a partir de um ajuste dos dados experimentais do  $V_{oc}$  das blendas formadas por 25 tipos diferentes de doadores em que foi mantido fixo o material aceitador (PCBM). Neste trabalho fizemos o oposto, já que mantivemos fixo o material doador e variamos os materiais aceptadores. E, ainda, verificamos se essa abordagem era satisfatória na estimativa do  $V_{oc}$ .

Também foram verificados outros modos de estimar o  $V_{oc}$  baseados em trabalhos recentes (ANAFCHEH; GHAFOURI; HADIPOUR, 2012; MORVILLO; BOBEICO, 2008). Essas estimativas consistem no confronto dos dados do  $V_{oc}$  com algumas propriedades eletrônicas como: energia do LUMO, eletroafinidade, potencial de ionização e eletrofilicidade, que calculamos com os dados que geramos.

### 2.2.3 Substituições químicas dos derivados de C<sub>60</sub>

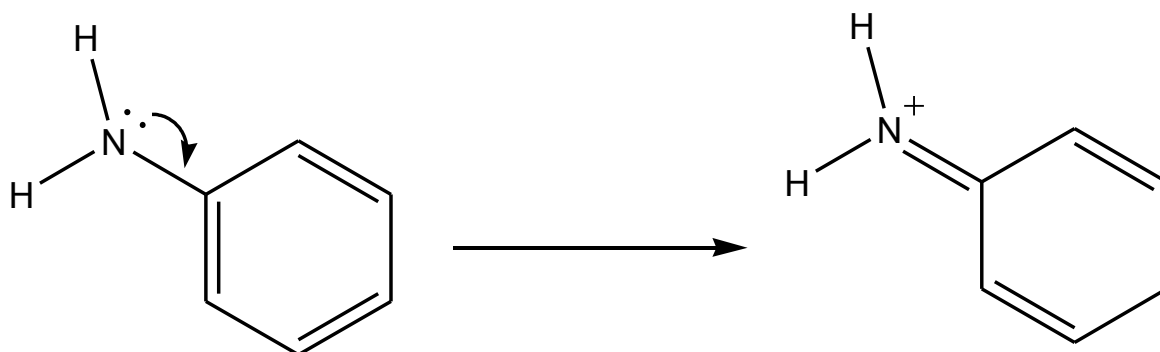
Após realizada a etapa anterior, pudemos identificar as influências que cada tipo de funcionalização produz nos níveis eletrônicos dos compostos estudados. Assim, escolhemos aquelas que trariam possíveis melhorias para o  $V_{oc}$ . Os substituintes estudados nesse trabalho estão apresentados na Figura 2.3. Foram escolhidos substituintes que apresentam capacidade de induzir cargas no grupo aromático do PCBM. Estes substituintes podem adicionar elétrons no anel por efeito de ressonância ou remover elétrons do anel por indução (CAREY, 2011). Este efeito só ocorre para determinados substituintes, os quais apresentam a capacidade de manter constante e/ou proporcional a variação de entalpia e entropia durante a reação química. Deste modo essas variações podem ser representadas por uma equação linear, que neste caso recebe o nome de relação de energia livre linear. Para representar essa linearidade utilizamos a equação de energia livre linear de Hammett. Equação que está representada abaixo:

$$\log\left(\frac{k}{K_0}\right) = \sigma \rho \quad (\text{Equação 2.2}).$$

sendo que  $k$  e  $K_0$  correspondem às constantes de dissociação,  $\rho$  é denominado constante de reação e  $\sigma$  é a constante do substituinte. Essa constante do substituinte, apesar de ser um número puro, nos fornece informações de como esse substituinte interfere na distribuição de carga. Neste trabalho, isto significa a distribuição de carga do anel em que ele é adicionado.

Foram escolhidos aqueles substituintes que produzissem efeitos de adição de elétrons por ressonância ou remoção de elétrons por indução. Um exemplo de como um

particular substituinte influencia na distribuição de carga do anel está representado na Figura 2.4.



**Figura 2.4:** *Representação da mudança na deslocalização eletrônica promovida por efeito de ressonância.*

### 2.3 Métodos Semiempíricos

Métodos semiempíricos, em geral, são métodos de resolução de modelos matemáticos, que de alguma forma utilizam-se de parâmetros experimentais ou teóricos, para facilitar a resolução de problemas. Os métodos utilizados neste trabalho, fazem parte de uma família de métodos quânticos, voltados para o estudo de estrutura eletrônica, os quais utilizam como base o método Hatree-Fock (JENSEN, 2007; LEVINE, 1999). Esses métodos usam uma abordagem simplificada do Hartree-Fock, reduzindo o número de integrais. Essas simplificações ocorrem por serem consideradas apenas as interações dos elétrons da camada de valência, sendo que os demais elétrons contribuem somente na carga efetiva do caroço. Eles ainda utilizam um conjunto de funções de base mínima para os elétrons de valência.

A maioria dos métodos semiempíricos utilizam apenas as funções para os orbitais

S e P, e os conjuntos de funções de base empregados são do tipo Orbitais de Slater. Temos como exemplo que, para o hidrogênio e os átomos da segunda e terceira linha, utilizam-se apenas funções para os orbitais S, P<sub>x</sub>, P<sub>y</sub> e P<sub>z</sub>.

Os métodos aqui utilizados fazem parte de uma mesma família de métodos semiempíricos, e essa família em questão se baseia na aproximação *Zero Differential Overlap (ZDO)*. O ZDO é uma aproximação que desconsidera todos os produtos entre funções que dependem da posição do mesmo elétron quando ele está localizado em diferentes átomos. Se denotarmos um orbital centrado em A como  $\mu_A$  e um orbital centrado em B como  $\nu_B$ , a aproximação ZDO correspondente será  $\mu_A \cdot \nu_B = 0$ . Isso implica apenas no produto das funções centradas em diferentes átomos e não na integral do produto dessas funções.

Essa aproximação gera algumas consequências, tais como:

- A matriz de sobreposição é reduzida a uma matriz unidade;
- As integrais que envolvem três centros têm seu valor igualado a zero;
- As integrais de dois elétrons com três e quatro centros são desprezadas.

Assim, as integrais que não são zeradas por essa aproximação são substituídas por parâmetros experimentais ou teóricos. Portanto, o que irá definir e distinguir os métodos semiempíricos será basicamente o número de integrais desprezadas e os valores dos parâmetros empregados nas substituições das integrais.

### **2.3.1 “Neglect of Diatomic Differential Overlap” (NDDO)**

Todos os métodos semiempíricos utilizados nesse trabalho são baseados no método precursor *Neglect of Diatomic Differential Overlap*. Nas próximas seções, apresentaremos uma sucinta descrição desse método e dos métodos que nele se baseiam e que foram utilizados no trabalho. O método semiempírico NDDO incorpora todas as aproximações descritas acima, exceto pelo fato de desprezar apenas as integrais de sobreposição centrada em dois átomos distintos.

### **2.3.2 O método MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap)**

O método MNDO é uma parametrização do método NDDO. O MNDO apresenta modificações em relação ao método NDDO, nos termos relacionados às variáveis atômicas. Estas variáveis atômicas são aquelas que se referem à natureza do átomo isolado (DEWAR; THIEL, 1977). Também diferencia-se no modo de tratar as interações de repulsão caroço-caroço e em relação aos valores dos parâmetros empregados nas substituições das integrais.

Neste método, as integrais de um elétron de um único centro assumem valores correspondentes à energia de interação entre um elétron e o núcleo como se fosse em um átomo individual, somado aos termos correspondentes aos demais núcleos presentes no sistema.

As integrais de um elétron com dois centros são escritas a partir do produto da integral de sobreposição correspondente à média dos parâmetros de ressonância dos dois átomos, sendo que os elementos dessa integral são calculados explicitamente.

Em relação às integrais de dois elétrons de um único centro, este método

considera apenas cinco tipos de integrais, que são mantidos nas aproximações do NDDO, de modo que estas integrais continuam levando em consideração apenas os orbitais S e P.

São consideradas somente os cinco tipos de integrais de dois elétrons de um centro, considerando uma base formada por orbitais apenas do tipo S e P.

- As integrais referentes às interações coulombianas entre elétrons em dois orbitais S;
- As integrais referentes às interações coulombianas entre elétrons em orbitais diferentes;
- As integrais referentes às interações coulombianas entre elétrons em orbitais P iguais;
- As integrais referentes às interações coulombianas entre elétrons em orbitais P diferentes (ex.  $P_x$  e  $P_y$ );
- E, por fim, as integrais referentes às interações coulombianas de troca de orbitais.

Os parâmetros utilizados na resolução dessas integrais são provenientes do espectro atômico dos átomos correspondentes, que difere dos demais métodos que retiram tais parâmetros do ajuste de moléculas.

Outro diferencial é que para interações envolvendo ligações do tipo O-H e N-H a repulsão caroço-caroço é representada de outra forma específica, com dados provindos desse tipo de ligação. E ainda para alguns elementos leves, o método MNDO faz a aproximação de que os orbitais P sejam iguais aos orbitais S.

### **2.3.3 O método AM1 (Austin Model 1)**

O método semiempírico Austin Model 1 é uma modificação do método MNDO (DEWAR , 1985). O AM1 foi desenvolvido pelo mesmo criador do método MNDO. Esta modificação foi necessária devido a uma série de erros sistemáticos na representação da repulsão caroço-caroço. Assim, pares de átomos com distâncias interatômicas na faixa de 2 a 3 Å apresentam uma repulsão muito grande e, como consequência, a energia de ativação (energia mínima necessária para que possa haver reação química) nestas condições fica elevada também.

Assim, como uma forma de corrigir esses erros, a função de repulsão caroço-caroço foi modificada através da incorporação de uma função gaussiana, ocorrendo a reparametrização de todo o método.

### **2.3.4 O método RM1 (Recife Model 1)**

O Recife Model 1 é um método desenvolvido por pesquisadores brasileiros em colaboração com um dos desenvolvedores do AM1. Esse modelo tem a mesma estrutura matemática do AM1, diferenciando-se apenas nos valores dos parâmetros utilizados (ROCHA , 2006).

Para a parametrização desse método, foi utilizado um conjunto de 1736 moléculas representativas somente da química orgânica e bioquímica (ROCHA, 2006). A parametrização inicial do RM1 foi voltada para os átomos de H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br e I para formação de um conjunto total de 191 parâmetros (ROCHA , 2006, p. 1).



### **2.3.5 O método PM3 (Parametric Method 3)**

O método semiempírico Parametric Method 3 é outra modificação do método AM1 (STEWART, 1989). As principais mudanças ocorreram na parametrização do método, que nos métodos MNDO e AM1 eram realizadas, essencialmente, à mão. Agora são feitas por um tratamento automatizado obtido pela derivação e implementação de fórmulas que melhor se adequem à derivada da função erro dos parâmetros. Essa automatização permite que ocorra a otimização simultânea dos parâmetros, inclusive nos relacionados aos termos de dois elétrons. Outra vantagem foi que esta automatização trouxe uma maior facilidade de parametrização, sendo que agora pode-se contar com centenas de conjuntos de parâmetros. A automatização da parametrização foi mantida nas versões posteriores do *Parametric Method*.

### **2.3.6 O método PM6 (Parametric Method 6)**

O Parametric Method 6 é uma modificação do método PM3, assim como os demais métodos apresentados acima (STEWART, 2007). O PM6 se distingue do PM3 e dos outros métodos, pois ele incorpora uma série de modificações, principalmente nos termos referentes às interações entre caroço-caroço, e na sua parametrização. Outra modificação é que esse método apresenta parametrizações para 70 elementos, oposto aos demais métodos que são parametrizados em sua maioria apenas para as duas primeiras linhas da tabela periódica. Em termos de qualidade, ele apresenta resultados superiores aos demais métodos em relação ao cálculo de calor de formação. O PM6 provou ser um melhor método para a obtenção da estrutura de menor energia, ou seja,

calcula melhor a otimização de geometria para vários compostos orgânicos (ALPARONE; LIBRANDO; MINNITI, 2008).

A mudança nos termos referentes às interações caroço-caroço ocorreu quando se percebeu que ao incorporar termos de interações diatômicas havia uma melhora significativa no calor de formação dos compostos testados, principalmente para aqueles cuja composição continha molibdênio.

A modificação supracitada foi de carácter geral, mas para determinados tipos de interação e tipos de átomos foi ainda introduzido um termo de perturbação de acordo com o sistema envolvido. Alguns exemplos de perturbação são citados abaixo:

- para interações entre oxigênio e hidrogênio, e nitrogênio e hidrogênio;
- para interações com gases nobres;
- para interações entre carbono e carbono.

Outra modificação importante ocorreu na forma dos orbitais de Slater, para representar os orbitais S e P, além da adição dos orbitais do tipo D e F.

## **2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT, “Density Functional Theory”)**

O DFT é um método quântico, geralmente dito como de qualidade *ab initio*, utilizado no cálculo de estrutura eletrônica de materiais. Sua ideia principal é baseada no 1º Teorema de Hohenberg-Kohn (PARR; YANG, 1994). Esse teorema diz que a energia de um sistema, em seu estado fundamental, pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica ( $\rho$ ) deste sistema:

$$E_0 = E(\rho_0) \quad (\text{Equação 2.3})$$

sendo  $E_0$  a energia do estado fundamental e  $\rho_0$  a densidade eletrônica associada a

este estado.

Outra ideia básica é que, de maneira análoga ao teorema variacional no método Hartree-Fock, qualquer densidade eletrônica tentativa,  $\rho$ , resultará num valor de energia maior ou igual ao da energia do estado fundamental, proveniente da distribuição eletrônica  $\rho_0$ . Deste modo, o cálculo baseia-se na obtenção de uma densidade eletrônica que promova a minimização da energia. Ao invés de se basear na função de onda, como o HF, o DFT se baseia na densidade eletrônica para calcular as propriedades de materiais. Geralmente a expressão para a energia no DFT é dividida nos seguintes termos (LEVINE, 1999, p.578):

$$E_0 = T_e^{ref}[\rho_0] + V_{n-e}[\rho_0] + V_{e-e}^{clas}[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \quad (\text{Equação 2.4})$$

sendo que  $T_e^{ref}[\rho_0]$  representa a energia cinética dos elétrons de um sistema de referência, considerando que não há interação entre os elétrons;  $V_{n-e}[\rho_0]$  representa a interação coloumbiana entre os elétrons e os núcleos;  $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$  representa a repulsão entre elétrons; por fim  $E_{xc}[\rho_0]$  representa o termo de energia devido à correlação eletrônica, não considerada em  $T_e^{ref}[\rho_0]$  e  $V_{e-e}^{clas}[\rho_0]$ .

No DFT a densidade eletrônica é calculada a partir dos orbitais de Kohn-Sham (KS) (LEVINE, 1999, p.578):

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (\text{Equação 2.5})$$

que são obtidos a partir das equações de KS (LEVINE, 1999, p.579):

$$\left[ \frac{-1}{2}(\nabla_1^2) - \sum_{\alpha} \left( \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \right) + \int \left( \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} \right) d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS}(\mathbf{r}_1) \quad (\text{Equação 2.6})$$

sendo que  $Z_{\alpha}$  é o número atômico do átomo  $\alpha$ ;  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  representa a distância entre as partículas 1 e 2;  $\varepsilon_i^{KS}$  são os níveis de energia de KS e  $v_{xc}(\mathbf{r})$  é o potencial de correlação e troca, que é dado pela derivada funcional da energia de correlação de troca (LEVINE, 2006, p.580):

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{Equação 2.7})$$

As equações de KS são resolvidas de forma auto consistente, de maneira semelhante ao método HF.

Para resolver essas equações precisamos escolher um funcional de correlação e troca  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . O método utilizado para resolver as equações de KS engloba também a substituição das  $\Psi_i^{KS}$  por uma combinação linear de funções conhecidas (as funções de base).

## 2.5 Potencial de Ionização e Eletroafinidade

O potencial de ionização (IP) é a energia necessária para remover um elétron do material (LEVINE, 1999). Em nossos cálculos o valor do potencial de ionização foi obtido pela diferença de energia da molécula neutra menos a energia da molécula com um elétron a menos, que é o método denominado “ $\Delta$ SCF”. O método utilizado apresenta bons resultados, com uma margem de erro na faixa de 3-16% (LEVINE, 1999).

A eletroafinidade (EA) é a propriedade dos materiais que determina a susceptibilidade de um determinado material receber uma carga negativa a mais na sua camada eletrônica (LEVINE, 1999). O mesmo método utilizado no cálculo do potencial de ionização foi usado no cálculo da eletroafinidade, só que o valor, neste caso, é obtido pela diferença entre a energia do sistema neutro e a energia do sistema carregado negativamente.

## 2.6 Eletrofilicidade

A eletrofilicidade ( $\omega$ ), de modo geral é uma propriedade que mede a habilidade total de um material atrair elétrons (ANAFCHEH; GHAFOURI; HADIPOUR, 2012; LEVINE, 1999). A eletrofilicidade pode ser descrita pela razão de duas outras propriedades. A primeira propriedade é o potencial químico eletrônico ( $\mu$ ), que é dado pela primeira derivada da energia em relação ao número de elétrons, que em um sistema de diferenças finitas pode ser aproximado pela média entre o potencial de ionização e a eletroafinidade. Também pode ser escrito como o oposto da eletronegatividade ( $\chi$ ):

$$-\mu = \chi = \frac{\partial E}{\partial N_{\text{electrons}}} \approx \frac{1}{2}(IP + EA) \quad (\text{Equação 2.8}).$$

A segunda propriedade é a dureza química ( $\eta$ ), que é obtida pela segunda derivada da energia em relação à variação do número de elétrons, e assim como o potencial químico eletrônico, para diferenças finitas pode ser aproximado em termos do potencial de ionização e da eletroafinidade, como mostra a equação abaixo:

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 N_{\text{electrons}}} \approx \frac{1}{2}(IP - EA) \quad (\text{Equação 2.9}).$$

A partir dessas duas propriedades, podemos escrever uma equação para a eletrofilicidade e ainda aproximar uma relação para o caso de diferenças finitas, em termos do potencial de ionização e da eletroafinidade, como mostra a equação abaixo:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \approx \frac{(IP + EA)^2}{4(IP - EA)} \quad (\text{Equação 2.10}).$$

### **3. Resultados e Discussões.**

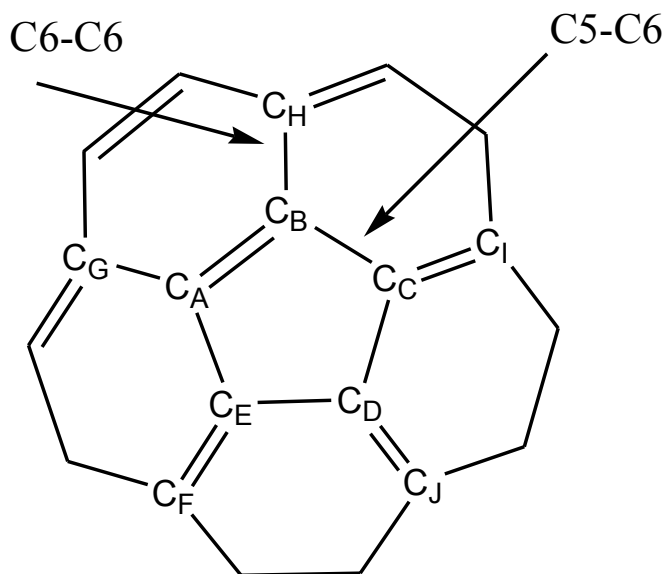
Os resultados obtidos por este trabalho serão apresentados em etapas. Seguindo a linha de raciocínio durante a execução do trabalho, primeiramente apresentamos os resultados referentes ao  $C_{60}$  (para a definição dos métodos teóricos a serem usados), depois os resultados referentes ao grupo de 17 derivados de  $C_{60}$  utilizados no estudo de simulação do  $V_{oc}$ . Por fim, os resultados referentes ao grupo dos derivados de  $C_{60}$  propostos por este trabalho.

#### **3.1. Resultados da exploração metodológica baseada no $C_{60}$**

Como o  $C_{60}$  é a matriz dos materiais aceitadores estudados nesse trabalho, ele foi usado para estabelecer uma metodologia que melhor descrevesse sua estrutura conformacional e eletrônica. Assim, a partir de uma revisão bibliográfica, observamos que a metodologia comumente utilizada para esse tipo de sistema era a utilização de métodos semiempíricos para a otimização de estrutura conformacional (HUANG; WANG, 2008; MORVILLO; BOBEICO, 2008; SHEKA, 2010). Infelizmente, tais trabalhos não apresentavam hegemonia no uso do método semiempírico. Portanto, foi necessário realizar um estudo com o propósito de determinar qual, dentre os métodos mais utilizados, apresenta o melhor resultado na otimização de geometria. Os métodos utilizados nesse trabalho foram: AM1, RM1, PM3 e PM6.

Para analisar a qualidade dos resultados obtidos, foram usados os comprimentos de ligação entre carbonos contidos em um anel formado por cinco carbonos; esses tipos de ligações são representadas por C5-C6 (CASES , 2001; IKUMA , 2012; TSURUOKA , 2009). Em conjunto, nos anéis adjacentes ao anel de cinco, foram analisadas as ligações entre anéis contendo seis carbonos. Neste tipo de anel, as ligações são denominadas por

C6-C6 (CASES , 2001; IKUMA , 2012; TSURUOKA , 2009), como podemos ver na representação mostrada na figura abaixo.



**Figura 3.1:** Representação das ligações C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> e C<sub>6</sub>-C<sub>6</sub> utilizadas nas comparações dos comprimentos de ligação. Os símbolos de ligações duplas servem somente para indicar que os carbonos possuem 4 ligações e não são indicativas do comprimento da ligação.

Estes resultados para a geometria foram comparados a cálculos de nível teórico DFT/B3LYP/6-311G(d,p) tidos como os mais sofisticados e com resultados experimentais provenientes da literatura (DAVID , 1991).

Para as ligações do tipo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, foi utilizado o anel formado pelos carbonos C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub>, C<sub>C</sub>, C<sub>D</sub> e C<sub>E</sub> como representado na Figura 3.1. Os resultados dos comprimentos de ligações em ângstrons desse anel são mostrados na Tabela 3.1.



**Tabela 3.1:** Dados referentes às ligações do tipo C5-C6, otimizadas pelos métodos semiempíricos AM1, RM1, PM3 e PM6 e pelo método DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

Ligação (Å)	AM1	RM1	PM3	PM6	B3LYP/6-311G(d,p)
C <sub>A</sub> -C <sub>B</sub>	1,464	1,451	1,458	1,469	1,452
C <sub>A</sub> -C <sub>E</sub>	1,464	1,451	1,458	1,469	1,452
C <sub>E</sub> -C <sub>D</sub>	1,464	1,451	1,458	1,469	1,452
C <sub>D</sub> -C <sub>C</sub>	1,464	1,451	1,458	1,469	1,451
C <sub>C</sub> -C <sub>B</sub>	1,464	1,451	1,458	1,469	1,452
Média	1,464	1,451	1,458	1,469	1,452

Para as ligações do tipo (C6-C6) foram utilizados os átomos do anel (C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub>, C<sub>C</sub>, C<sub>D</sub> e C<sub>E</sub>) e os carbonos vizinhos (C<sub>G</sub>, C<sub>H</sub>, C<sub>I</sub>, C<sub>J</sub> e C<sub>F</sub>). Os resultados dos comprimentos desse tipo ligação estão demonstrados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Dados referentes às ligações do tipo C6-C6 otimizadas pelos métodos semiempíricos AM1, RM1, PM3 e PM6 e pelo método DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

Ligação (Å)	AM1	RM1	PM3	PM6	B3LYP/6-311G(d,p)
C <sub>A</sub> -C <sub>G</sub>	1,385	1,375	1,384	1,386	1,393
C <sub>B</sub> -C <sub>H</sub>	1,385	1,375	1,384	1,386	1,393
C <sub>C</sub> -C <sub>I</sub>	1,385	1,375	1,384	1,385	1,393
C <sub>D</sub> -C <sub>J</sub>	1,385	1,375	1,384	1,385	1,393
C <sub>E</sub> -C <sub>F</sub>	1,385	1,375	1,384	1,385	1,393
Valor Médio	1,385	1,375	1,384	1,385	1,393

Como mostram as tabelas 3.1 e 3.2, todos os métodos semiempíricos mantiveram um mesmo valor para o mesmo tipo de ligação (C5-C6 e C6-C6), quando comparados aos mesmos tipos de ligação, apresentando apenas ligeiras diferenças entre si. Este resultado era previsível, já que todos partem de uma mesma teoria. Outro fator contribuinte é atribuído ao alto grau de simetria do C<sub>60</sub>. Nota-se também a similaridade com os resultados de qualidade *ab initio* DFT/B3LYP.

Um fator positivo, em relação à utilização dos métodos semiempíricos é que, quase todos os resultados obtidos a partir de tais métodos, estão dentro da faixa dos comprimentos de ligação obtidos experimentalmente exceto pelo PM6 que apresenta um pequeno desvio fora dessa faixa, como mostra a Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Comparação entre os comprimentos médios das ligações C5-C6 e C6-C6 otimizadas pelos métodos AM1, RM1, PM3 e PM6 com valores experimentais.

Ligação (Å)	AM1	RM1	PM3	PM6	Experimental <sup>a</sup> (Å)
C5-C6	1,464	1,451	1,458	1,469	1,450 ±0,015
C6-C6	1,385	1,375	1,384	1,385	1,400 ±0,015

<sup>a</sup> retirado de DAVID , 1991.

Praticamente todos os resultados obtidos estão dentro da faixa de valores experimentais do material. Este fato torna os métodos semiempíricos qualificados na otimização de geometria do sistema em estudo. Vale ressaltar que o único hamiltoniano que não está dentro da faixa de valores experimental é o PM6, referente aos comprimentos de ligações C5-C6, já que o PM6 ultrapassa em apenas 0,004 angstroms o valor máximo experimental. Apenas esses resultados não permitem classificar um melhor

método semiempírico para otimização de geometria.

Assim, tivemos que analisar qual dessas estruturas nos forneceria os melhores resultados para a estrutura eletrônica do C<sub>60</sub>. Vale a pena ressaltar que não utilizamos outros funcionais para o cálculo de estrutura geométrica do C<sub>60</sub> pois o nosso foco foi a utilização de métodos semiempíricos. A utilização do B3LYP tem apenas o papel de balizar os resultados obtidos via os métodos semiempíricos, pois ele é amplamente utilizado para otimização de geometria de compostos orgânicos, como já foi dito anteriormente.

Na literatura, o mais comum e utilizado método para o cálculo de estrutura eletrônica do C<sub>60</sub> e seus derivados é o método DFT. Dentre os funcionais mais utilizados nesses métodos estão os funcionais PBE e o B3LYP (BLAKESLEY; NEHER, 2011; GARG , 2011; WANG , 2012). Esses cálculos foram realizados visando verificar a existência de diferenças significativas nos níveis de energia dos sistemas estudados, assim, tentando identificar o funcional que melhor descreve o tipo de sistema em questão.

Primeiramente, as geometrias otimizadas pelos métodos semiempíricos foram usadas para o cálculo das propriedades eletrônicas das energias do HOMO e do LUMO, e da diferença de energia entre o LUMO e HOMO que chamaremos nesse trabalho de “Gap”, utilizando um nível de teoria DFT/B3LYP/6-311G(d,p), os quais estão apresentados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Dados teóricos das energias do HOMO, LUMO, Gap obtidos via DFT/B3LYP/6-311G(d,p) a partir das geometrias AM1, RM1, PM3 e PM6, e comparação com dados experimentais e desvio percentual dessas propriedades em relação aos dados experimentais.

Geometria:	AM1	RM1	PM3	PM6	Experimental <sup>a,b</sup>
HOMO (eV)	-6,427	-6,400	-6,408	-6,441	-6,100
LUMO (eV)	-3,573	-3,532	-3,578	-3,570	-4,300
Gap (eV)	2,854	2,868	2,830	2,871	1,800
Desvio <sub>HOMO</sub> (%)	5,360	4,918	5,049	5,590	-----
Desvio <sub>LUMO</sub> (%)	16,906	17,860	16,790	16,976	-----
Desvio <sub>Gap</sub> (%)	58,555	59,333	57,222	59,500	-----

<sup>a</sup> retirado de ALLEMAND , 1991; <sup>b</sup> retirado de KOEPPE; SARICIFTCI, 2006.

Como podemos ver na Tabela 3.4, todos os resultados provenientes das estruturas otimizadas por métodos semiempíricos, apresentam erros próximos em relação a todas as propriedades investigadas. Entre os métodos podemos observar que o que apresenta o melhor resultado para o valor do HOMO é a geometria obtida via RM1; o que apresenta o melhor resultado para o valor do LUMO é a geometria obtida via PM3 e o que apresenta o melhor resultado para o valor do Gap é também a geometria obtida via PM3. Dessa forma, os resultados apontam que, para a utilização do funcional B3LYP, o hamiltoniano PM3 é o mais adequado, por apresentar, no geral, os menores desvios. Vale a pena ressaltar que a qualidade da simulação do Gap do material está insatisfatória para todos os métodos, se compararmos com os desvios das demais propriedades. Isto ocorre pela representação das propriedades eletrônicas fornecida pelo funcional B3LYP utilizado, indicando que ele não representa as energias dos orbitais de fronteira de maneira satisfatória.

Dando continuidade à investigação dos funcionais, foi realizado o cálculo das mesmas propriedades eletrônicas, agora utilizando o funcional PBE, em um nível de teoria DFT/PBE/6-311G(d,p). Os resultados estão apresentados na tabela abaixo.

**Tabela 3.5:** Dados teóricos das energias do HOMO, LUMO, Gap obtidos via DFT/PBE/6-311G(d,p) a partir das geometrias AM1, RM1, PM3 e PM6, e comparação com dados experimentais e desvio percentual dessas propriedades em relação aos dados experimentais. .

Geometria:	AM1	RM1	PM3	PM6	Experimental <sup>a,b</sup>
HOMO (eV)	-5,878	-5,850	-5,859	5,889	-6,100
LUMO (eV)	-4,084	-4,043	-4,043	4,082	-4,300
Gap (eV)	1,794	1,807	1,811	1,802	1,800
Desvio <sub>HOMO</sub> (%)	3,639	4,098	3,950	3,459	-----
Desvio <sub>LUMO</sub> (%)	5,023	5,976	5,679	5,069	-----
Desvio <sub>Gap</sub> (%)	0,333	0,388	0,611	0,111	-----

<sup>a</sup> retirado de ALLEMAND , 1991 ; <sup>b</sup> retirado de KOEPPE; SARICIFTCI, 2006

Mais uma vez, todas as estruturas apresentam desvios bem próximos em relação às propriedades analisadas. Entre os métodos, o que apresenta o menor desvio para HOMO foi obtido a partir da estrutura otimizada usando o método PM6; o AM1 apresenta os menores desvios referente ao LUMO. Para o resultados referentes à energia do Gap, o hamiltoniano PM6 apresentou os menores desvios. Por meio dessas comparações, pode-se notar que, de modo geral, na utilização do funcional PBE, o hamiltoniano PM6 é o mais indicado para otimização de estrutura conformacional, visto que apresenta os menores desvios. Outro fato que deve ser destacado é que, de modo geral, os resultados para o Gap obtidos pelo funcional PBE foram melhores do que os obtidos pelo funcional B3LYP.

Isto é importante pois o Gap é um valor relativo, obtido pela diferença da energia dos orbitais de fronteira. Este é um indício de que o sistema está sendo bem representado pois, como já mencionado, esse tipo de cálculo costuma fornecer valores absolutos equivocados, principalmente para os orbitais desocupados.

Ao compararmos os resultados dos níveis teóricos DFT/B3LYP/6-311G(d,p) e DFT/PBE/6-311G(d,p), notamos que os resultados obtidos utilizando o funcional PBE, se mostram superiores em todos aspectos investigados neste trabalho. Resultados similares já foram obtidos em outro trabalho (WANG , 2012), no qual foram obtidos valores de HOMO, LUMO e Gap de -5,87, -4,22 e 1,65 eV, respectivamente. Estes valores são bem próximos dos obtidos nesse trabalho. Assim, optamos pela utilização do funcional PBE para o cálculo das propriedades eletrônicas do C<sub>60</sub> e seus derivados. E para otimização de geometria escolhemos o método semiempírico PM6, já que este método apresentou os melhores resultados em conjunto com o funcional PBE.

### **3.2 Estudo de correlação entre a tensão de circuito aberto dos derivados de C<sub>60</sub> e as propriedades eletrônicas simuladas**

Uma vez determinada a metodologia de obtenção das propriedades eletrônicas do material, foi realizado a correlação do  $V_{oc}$  com as seguintes propriedades eletrônicas: LUMO, IP, EA e Eletroafinidade. Como foi dito anteriormente, a escolha dessas propriedades foi baseada em trabalhos anteriores (ANAFCHEH; GHAFOURI; HADIPOUR, 2012; MORVILLO; BOBEICO, 2008). Em tais trabalhos, as diferentes correlações foram restritas a um número pequeno de moléculas (MORVILLO; BOBEICO, 2008) e, quando estudadas em grande número, foram divididas em pequenos grupos (ANAFCHEH;

GHAFOURI; HADIPOUR, 2012). Neste trabalho, analisamos o comportamento de um grupo variado de moléculas e não apenas de famílias semelhantes, pois o interesse é a obtenção de uma forma mais geral de correlacionar propriedades eletrônicas com o  $V_{oc}$  e se possível prever com acurácia o  $V_{oc}$ , utilizando tais propriedades eletrônicas.

Assim, utilizando a metodologia proposta na seção anterior, foi realizado o estudo de 17 derivados de  $C_{60}$ , inclusive o PCBM, mostrado na Figura 2.2.

**Tabela 3.6:** Dados calculados para as propriedades de LUMO, IP,  $\omega$ , EA e os respectivos valores experimentais do  $V_{oc}$ .

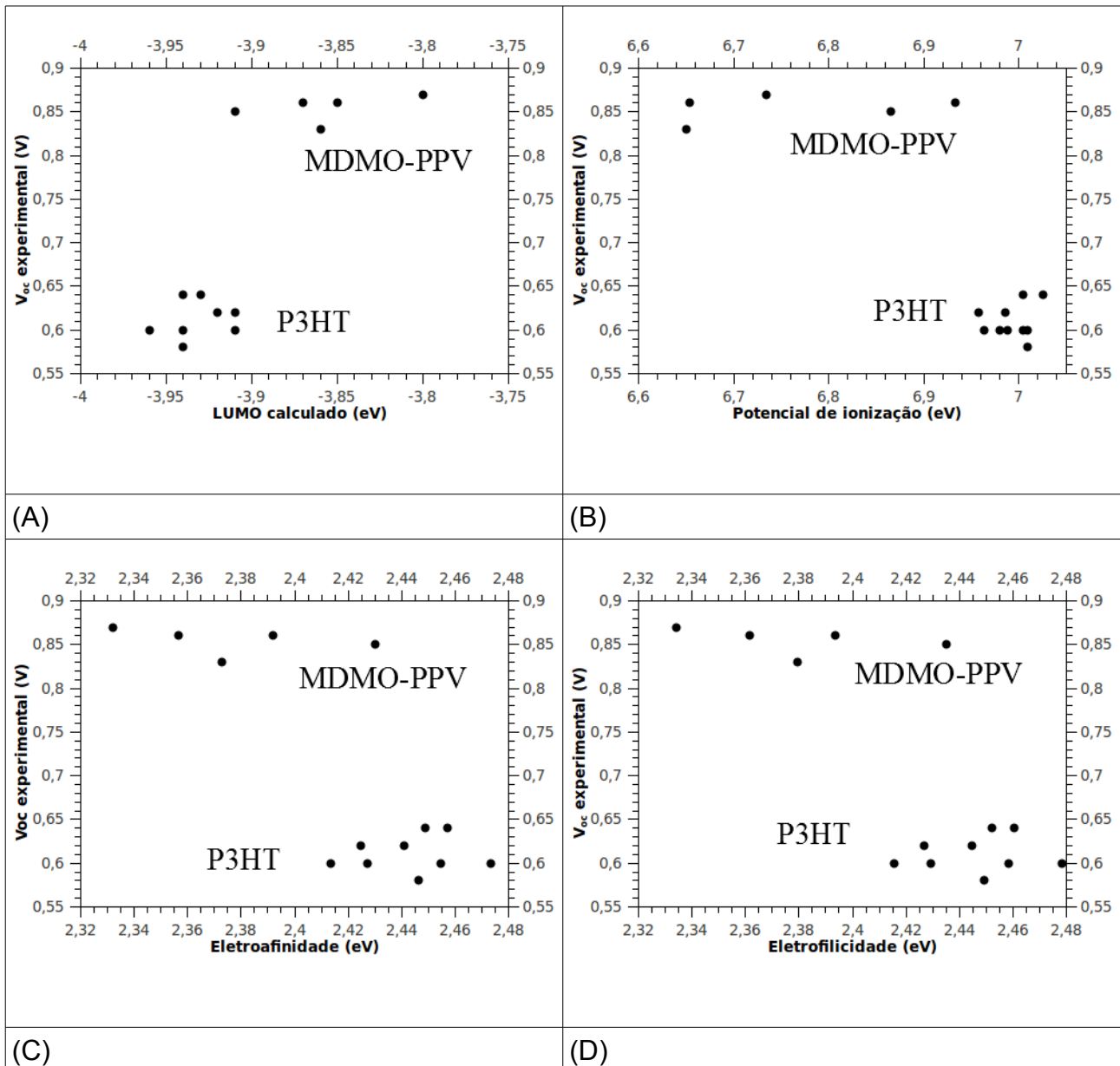
Molécula	LUMO (eV)	IP (eV)	$\omega$ (eV)	EA (eV)	$V_{oc}$ experimental(V)
<b>Grupo1 – blendas formadas com MDMO-PPV<sup>a</sup></b>					
I	-3,91	6,86	2,43	2,42	0,85
II	-3,85	6,65	2,36	2,35	0,86
III	-3,86	6,65	2,37	2,37	0,83
IV	-3,80	6,73	2,33	2,33	0,87
V	-3,87	6,93	2,39	2,39	0,86
<b>Grupo 2 – blendas formadas com P3HT<sup>b</sup></b>					
VI	-3,91	6,98	2,42	2,42	0,62
VII	-3,92	6,95	2,44	2,44	0,62
VIII	-3,93	7,01	2,45	2,44	0,64
IX	-3,96	7,01	2,47	2,47	0,60
X	-3,91	6,96	2,41	2,41	0,60
XI	-3,88	6,83	2,40	2,40	0,35
XII	-3,94	6,98	2,45	2,45	0,60
XIII	-3,94	6,97	2,45	2,45	0,60
XIV	-3,91	7,01	2,42	2,42	0,60
XV	-3,94	7,01	2,44	2,44	0,58
XVI	-4,00	7,11	2,50	2,50	0,32
XVII	-3,94	7,02	2,46	2,45	0,64

<sup>a</sup> blendas com MDMO-PPV (KOOISTRA , 2007), <sup>b</sup> blendas com P3HT (TROSHIN , 2009)

Para todos os compostos, foram coletadas as propriedades eletrônicas escolhidas, as quais estão apresentadas na Tabela 3.6. A partir desses dados teóricos e dos dados experimentais do  $V_{oc}$ , foram feitas as correlações apresentadas na Figura 3.2, exceto para os compostos XI e XVI por apresentarem solubilidade muito baixa, o que influencia muito o  $V_{oc}$  como argumenta TROSHIN *et. al.*, tornando inviável a comparação de tais valores. O cálculo das propriedades eletrônicas dos compostos XI e XVI foram realizadas no intuito de analisar o tipo de variações que estes apresentam nos níveis eletrônicos em relação



aos níveis eletrônicos do PCBM, que poderiam estar sendo mascarados pela baixa solubilidade desses materiais.



**Figura 3.2:**  $V_{oc}$  experimental em função das propriedades: (A) LUMO, (B) potencial de ionização, (C) eletroafinidade e (D) eletrofilicidade. MDMO-PPV e P3HT indicam o polímero empregado na blenda.

Ao analisar todos os gráficos apresentados na Figura 3.1, logo vemos que nenhuma das propriedades apresenta correlação suficiente para se construir uma relação

direta entre as propriedades simuladas e o  $V_{oc}$ . Isto ocorre devido à grande dispersão nos pontos. Outros trabalhos utilizam-se dessas propriedades na correlação com o  $V_{oc}$  e apresentam bons resultados (ANAFCHEH; GHAFOURI; HADIPOUR, 2012; MORVILLO; BOBEICO, 2008), mas estes resultados só se mostram satisfatórios para determinadas situações, tais como para um grupo específico de moléculas, oriundas de uma mesma classe de substituintes (uma mesma família de substituintes), ou, por exemplo, para um conjunto pequeno de moléculas (em torno de 3 a 4). Este número pequeno de pontos tende a favorecer o aumento da correlação entre as propriedades e o  $V_{oc}$ . Esse comportamento também é observado em nossos resultados se olharmos para as moléculas com o mesmo tipo de modificação, o que não é o interesse do nosso trabalho.

Tal comportamento é observado no grupo de blendas com MDMO-PPV, onde é possível notar uma correlação, mas tal correlação não se aplica aos demais resultados. O mesmo comportamento já foi observado em outros trabalhos (MORVILLO; BOBEICO, 2008). Esses resultados tornam a utilização do IP, EA e  $\omega$  inviáveis para estimar o  $V_{oc}$ , quando aplicadas a um grande conjunto de moléculas e/ou um conjunto diversificado de moléculas, tornando necessário a exploração de outros métodos para estimar o  $V_{oc}$  a partir de propriedades eletrônicas simuladas.

A característica mais marcante apresentada em todos os resultados, está diretamente relacionada ao polímero que compõe a blenda. Vemos que a diferença entre o módulo do valor médio do  $V_{oc}$  para os compostos com P3HT (0,61 V) menos o módulo do valor médio dos compostos com MDMO-PPV (0,85 V) é de 0,24 V. Este valor é da mesma ordem da diferença entre o valor médio do HOMO do MDMO-PPV (5,2 eV) e do valor médio do HOMO do P3HT (4,9 eV) que é de 0,3 eV. Esse resultado indica que para esse conjunto de moléculas a variação do  $V_{oc}$  experimental está mais relacionada com a

variação do HOMO do polímero do que com a variação do LUMO do derivado de C<sub>60</sub>, já que a variação do LUMO dos derivados está em torno de ~0,1 eV.

A partir desse conjunto de dados, podemos identificar que a propriedade eletrônica que tem mais correlação com o V<sub>oc</sub> é o LUMO, pois apresenta a menor dispersão dos pontos, implicando em uma maior correlação. Como podemos ver na Figura 3.2 (A), o conjunto de pontos está menos espalhado do que nos demais gráficos. Resultados similares foram reportados em outros trabalhos (BRABEC , 2001; MORVILLO; BOBEICO, 2008; SCHARBER , 2006), os quais confirmam essa correlação, sendo que essa propriedade é amplamente utilizada em modelos que tentam explicar a origem do V<sub>oc</sub> (BRABEC , 2001; SCHARBER , 2006).

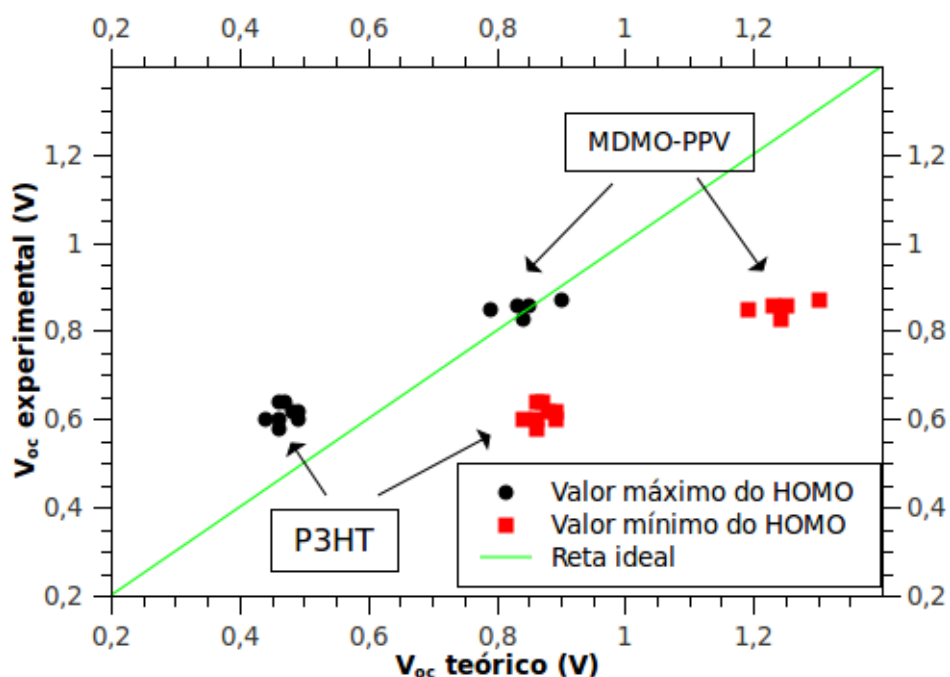
A partir desses resultados podemos concluir que para uma melhor descrição do V<sub>oc</sub> através de dados teóricos, deve-se utilizar uma relação que incorpore tanto contribuições referentes ao HOMO do material doador quanto contribuições referentes ao LUMO do material aceitador .

Uma abordagem recentemente utilizada para estimar o V<sub>oc</sub> a partir do cálculo de propriedades eletrônicas é a equação empírica proposta por Scharber *et al.* (SCHARBER , 2006), descrita na seção 2.2.2 e que relaciona diretamente os níveis eletrônicos dos componentes formadores da heterojunção (aceitador e doador) ao V<sub>oc</sub> experimental da blenda. A equação em questão é bem aceita pela comunidade científica e tem sido amplamente utilizada em trabalhos experimentais (BISQUERT; GARCIA-BELMONTE, 2011; BUNDGAARD; KREBS, 2007; CLARKE; DURRANT, 2010; DENG , 2012; MIKROYANNIDIS , 2011). Por outro lado, isso não se reflete em trabalhos teóricos, não havendo um trabalho que aplique este modelo para um grupo extenso e variado de moléculas aceitadoras. Assim, nosso trabalho supre tal necessidade e verifica se tal

abordagem de fato é aplicável e para esse fim a equação 2.1 foi utilizada.

É importante ressaltar que essa equação foi elaborada mantendo o valor do LUMO do aceitador fixo, utilizado o PCBM como aceitador e o doador foi variado. Neste trabalho, fizemos algo oposto e mais geral: variamos os aceitadores, os quais foram simulados e utilizamos os valores de HOMO dos dois diferentes doadores disponíveis na literatura (BUNDGAARD, KREBS, 2007; BAO FOONG, 2012; NIESAR, 2009; KAZUKAUSKAS, PRANAİTIS, 2011; CATES, 2010). Outro aspecto importante envolvendo essa equação é o fato de que ela é aplicável somente para compostos solúveis, pois não incorpora informações estruturais da blenda, que interferem significativamente no valor do  $V_{oc}$  (SCHARBER, 2006; TROSHIN, 2009).

Ao aplicarmos essa equação ao nosso conjunto de dados, encontramos um impasse referente à determinação do valor a ser utilizado para o HOMO dos doadores. É sabido que polímeros conjugados não apresentam um valor experimental único (BUNDGAARD, KREBS, 2007; BAO FOONG, 2012). Assim, encontramos uma faixa de valores de HOMO para o P3HT variando de -4,7 a -5,1 eV (BAO FOONG, 2012; NIESAR, 2009) e para o MDMO-PPV variando de -5,0 a -5,4 eV (BUNDGAARD; KREBS, 2007; CATES, 2010; KAZUKAUSKAS; PRANAİTIS, 2011). Para tentar superar esse impasse decidimos realizar a seguinte investigação: plotamos no mesmo gráfico os valores do  $V_{oc}$  calculados pela equação 2.1 usando os valores mínimos do HOMO dos doadores (-5,4 eV para o MDMO-PPV e -5,1 eV para o P3HT) os quais denominamos  $V_{oc}$  Mínimo. O mesmo foi feito para os valores máximos do HOMO (-5,0 eV para o MDMO-PPV e -4,7 eV para o P3HT) dos doadores, os quais denominamos  $V_{oc}$  Máximo. E também foi plotada a reta “ideal” de  $V_{oc}^{Experimental} = V_{oc}^{Teórico}$  e obtivemos o resultado apresentado na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representação gráfica do  $V_{oc}$  teórico para os valores máximos e mínimos do HOMO do doador.

Como podemos notar, há diferenças entre os resultados das blends de P3HT e MDMO-PPV. Notamos que em relação aos pontos formados pelas blends de P3HT, a reta ideal passa bem próxima do valor médio. Em relação aos resultados do MDMO-PPV notamos que a reta ideal passa aproximadamente sobre os pontos relativos aos maiores valores do HOMO do doador. Sendo que essa diferença de comportamento entre os polímeros é justificada pelo fato de que, cada polímero interage de maneira singular com o material aceitador. Por exemplo, sabe-se que a condução de portadores de carga positiva do MDMO-PPV aumenta quando ele está em uma blend com PCBM e ocorre a formação de PCBM cátion (TULADHAR , 2005; YAMAMOTO , 2012). Esse efeito diminui a separação de portadores de carga, aumentando a recombinação e por sua vez diminuindo o  $V_{oc}$ . Esse fenômeno foi observado em blends formadas por P3HT apenas quando a proporção em peso de PCBM atinge 90% ou mais (BAUMANN , 2008). Este

resultado fica mais evidente ao conferirmos os desvios referente aos valores de máximo e mínimo apresentados na Tabela 3.7.

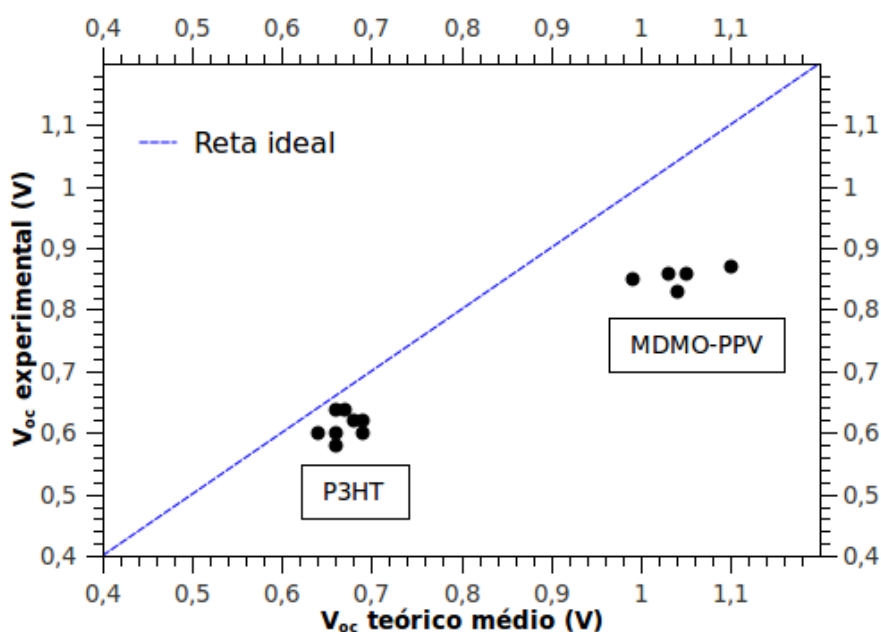
**Tabela 3.7:** Dados referentes aos desvios percentuais dos valores máximos e mínimos do HOMO dos doadores para os 17 casos estudados.

<b>Molécula</b>	<b>V<sub>oc</sub> experimental (V)</b>	<b>V<sub>oc</sub> máximo (V)</b>	<b>Desvio</b>	<b>V<sub>oc</sub> mínimo (V)</b>	<b>Desvio (%)</b>
<b>Grupo1 – blendas formadas com MDMO-PPV</b>					
<b>I</b>	0,85 <sup>a</sup>	0,79	7,06	1,19	40,00
<b>II</b>	0,86 <sup>a</sup>	0,85	1,16	1,25	45,35
<b>III</b>	0,83 <sup>a</sup>	0,84	1,21	1,24	49,40
<b>IV</b>	0,87 <sup>a</sup>	0,90	3,45	1,30	49,43
<b>V</b>	0,86 <sup>a</sup>	0,83	3,49	1,23	43,02
<b>Grupo 2 – blendas formadas com P3HT</b>					
<b>VI</b>	0,62 <sup>b</sup>	0,49	20,97	0,89	43,55
<b>VII</b>	0,62 <sup>b</sup>	0,48	22,58	0,88	41,94
<b>VIII</b>	0,64 <sup>b</sup>	0,47	26,56	0,87	35,93
<b>IX</b>	0,60 <sup>b</sup>	0,44	26,67	0,84	40,00
<b>X</b>	0,60 <sup>b</sup>	0,49	18,33	0,89	48,33
<b>XI</b>	0,35 <sup>b</sup>	0,52	48,57	0,92	162,86
<b>XII</b>	0,60 <sup>b</sup>	0,46	23,33	0,86	43,33
<b>XIII</b>	0,60 <sup>b</sup>	0,46	23,23	0,86	43,33
<b>XIV</b>	0,60 <sup>b</sup>	0,49	18,33	0,89	48,33
<b>XV</b>	0,58 <sup>b</sup>	0,46	20,69	0,86	48,28
<b>XVI</b>	0,32 <sup>b</sup>	0,40	25,00	0,80	150,00
<b>XVII</b>	0,64 <sup>b</sup>	0,46	28,13	0,86	34,38

<sup>a</sup> blendas com MDMO-PPV (KOOISTRA , 2007), <sup>b</sup> blendas com P3HT (TROSHIN , 2009)

Este resultado mostra que é plausível a utilização dessa abordagem para estimar o V<sub>oc</sub>, pois existe um valor dentro a faixa de valores do HOMO dos doadores que reproduz o resultado experimental. Assim, para ter uma regra geral, que minimize os erros gerados

pela flutuação do valor do HOMO do doador, decidimos utilizar o valor médio do HOMO do doador. Os valores utilizados para o HOMO dos doadores foram -4,9 eV para o P3HT e -5,2 eV para o MDMO-PPV. A Figura 3.4 mostra os resultados do método utilizando os valores médios do HOMO dos doadores.



**Figura 3.4:** Gráfico de  $V_{oc}$  experimental versus  $V_{oc}$  teórico utilizando os valores médios do HOMO dos doadores.

Como podemos ver na Figura 3.4, os valores escolhidos para o HOMO dos doadores apresentam bons resultados, sendo capaz de gerar uma boa estimativa do valor do  $V_{oc}$  experimental.

Todos os desvios apresentados são positivos, o que já era esperado, pois todos os tipos de efeitos causados por fatores externos, como a formação de aglomerados, impurezas e defeitos estruturais, que atuam de maneira destrutiva no valor do  $V_{oc}$



experimental [(TROSHIN , 2009)]. A acurácia do modelo fica mais evidente se olharmos para os valores dos desvios, que estão expostos na Tabela 3.8.

**Tabela 3.8:** Dados referentes aos desvios obtidos a partir dos valores médios do HOMO do doadores.

Molécula	V <sub>oc</sub> médio teórico (V)	V <sub>oc</sub> experimental (V)	Desvio(%)
<b>Grupo1 – blendas formadas com MDMO-PPV<sup>a</sup></b>			
<b>I</b>	0,99	0,85	16,47
<b>II</b>	1,05	0,86	22,09
<b>III</b>	1,04	0,83	25,30
<b>IV</b>	1,10	0,87	26,47
<b>V</b>	1,03	0,86	19,77
<b>Grupo 2 – blendas formadas com P3HT<sup>b</sup></b>			
<b>VI</b>	0,69	0,62	11,29
<b>VII</b>	0,68	0,62	9,68
<b>VIII</b>	0,67	0,64	4,69
<b>IX</b>	0,64	0,60	6,67
<b>X</b>	0,69	0,60	15,00
<b>XI</b>	0,72	0,35	105,71
<b>XII</b>	0,66	0,60	10,00
<b>XIII</b>	0,66	0,60	10,00
<b>XIV</b>	0,69	0,60	15,00
<b>XV</b>	0,66	0,58	13,79
<b>XVI</b>	0,60	0,32	87,50
<b>XVII</b>	0,66	0,64	3,13

<sup>a</sup> blendas com MDMO-PPV (KOOISTRA , 2007), <sup>b</sup> blendas com P3HT (TROSHIN , 2009)

Como mostra a Tabela 3.8, temos uma margem de erro variando de 3,13% a 26,47%, desconsiderando as molécula XI e XIII. Esta margem de erro é aceitável, já que o erro obtido é menor que a variação obtida experimentalmente para essa classe de materiais, que é entorno de 0,6 eV (HE; LI, 2011).

Outra observação a ser feita é que os materiais que apresentaram grandes desvios percentuais (XI e XVI) apresentam também uma baixa solubilidade, menor que 10 mg/ml (TROSHIN , 2009). Como Troshin et. al. argumentam, materiais com baixa solubilidade apresentam baixo  $V_{oc}$  devido à má formação estrutural da blenda, tornando estes compostos inaptos para as nossas comparações, pois nossos cálculos não incorporam esse tipo de efeito. Para os demais compostos com solubilidades maiores, o desvio médio é de 13%, uma margem de erro aceitável. Assim, todo e qualquer resultado estimado através dessa metodologia só é válido se considerarmos os materiais solúveis. A partir desses resultados, observamos que a equação proposta por Scharber *et al.* pode ser aplicada na estimativa do  $V_{oc}$  através da utilização dos dados do LUMO, obtidos via simulação computacional.

Através da análise das propriedades eletrônicas desse conjunto de moléculas, podemos notar que substituir o grupo benzênico por furano (molécula X) ou tiolfurano (moléculas IX,XII,XII e XV) não mostrou influências significativas nos níveis eletrônicos de HOMO e LUMO dos compostos. Resultados similares podem ser observados para aqueles que substituem o grupo carboxílico por longas cadeias alifáticas (moléculas XIV e XV). Assim como substituir o grupo benzênico por outro grupo carboxílico (molécula XVI). Desta maneira, ficou evidente que a modificação química que mais influencia no aumento do  $V_{oc}$  é a adição de metóxi (OMe) na região aromática dos grupos ligados ao  $C_{60}$  (moléculas I,II,III,IV,V,XI) , com estrutura do tipo do PCBM. Isto ocorre devido ao aumento do valor do LUMO em moléculas com esse tipo de modificação. Se notarmos na Tabela 3.8, os derivados de  $C_{60}$  que apresentam os maiores valores para o LUMO são aqueles que possuem o grupo OMe na posição 4 da parte aromática os grupos ligados ao  $C_{60}$ , denotando que esse tipo de substituinte nessa determinada posição apresenta alguma

peculiaridade interessante, para o aumento do LUMO e conseqüentemente do  $V_{oc}$ .

### 3.3 Substituições químicas nos derivados de $C_{60}$ e suas influências no $V_{oc}$ .

Com base nos resultados anteriores, vimos que os compostos que apresentam o LUMO mais alto, são aqueles com presença do grupo OMe. Pode-se observar na Tabela 3.6 através dos compostos I,II,III,IV, V e XI que, quanto maior a quantidade de OMe no material, maior o valor do seu LUMO. Sabe-se que OMe é injetor de elétrons por ressonância, quando este se encontra ligado a um grupo aromático (CAREY, 2011). Utilizando essa informação, realizamos uma investigação a partir de materiais com propriedades de adicionar e remover elétrons por ressonância/dipolo na posição 4 do grupo aromático do PCBM, como está representado na Figura 2.3. A seguir, observamos como essas substituições modificaram os níveis eletrônicos. Os seguintes substituintes foram utilizados no estudo: Br, Cl, F, SH, OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ ,  $CH_3$ ,  $OCH_3$ ,  $N(CH_3)_2$ , t-Bu e H (PCBM).

Ao analisarmos os resultados provenientes da estrutura eletrônica desses materiais, conseguimos identificar um padrão de mudanças nos níveis de energia referentes à cada substituição. Como já havia sido observado anteriormente nesse trabalho, os compostos com OMe ( $OCH_3$ ) apresentam um valor de LUMO maior que os demais. Esse comportamento se repetiu para os substituintes que apresentam o mesmo tipo de efeito (injeção de elétrons no anel por ressonância) e um resultado oposto foi observado em materiais com substituintes com efeito oposto (remoção de elétrons no anel por dipolo). Estas propriedades podem ser descritas pela equação de Hammett (CAREY, 2011). Essa equação estabelece constantes que determinam o quanto o substituinte

insere elétrons no anel por efeito de ressonância, o qual é representado por  $\sigma_R$  ou retira elétrons por efeito indutivo, representado por  $\sigma_I$ . Estas constantes recebem o nome de constante do substituinte  $\sigma$  (CAREY, 2011). Assim quanto menor  $\sigma_R$  maior a adição de carga negativa por efeito de ressonância, e quanto maior  $\sigma_I$  maior a retirada de carga negativa por efeito indutivo. Alguns dos substituintes podem atuar de ambas formas. Neste caso, optamos por determinar se o substituinte é doador ou removedor de elétrons simplesmente comparando os módulos de  $\sigma_R$  e  $\sigma_I$ : o maior módulo determina se o substituinte é considerado doador ou removedor. Os resultados ficam mais evidentes ao analisamos a Tabela 3.9.

**Tabela 3.9:** Dados das propriedades eletrônicas: HOMO, LUMO, Gap e os valores  $\sigma_R$  e  $\sigma_I$  das substituições estudadas.

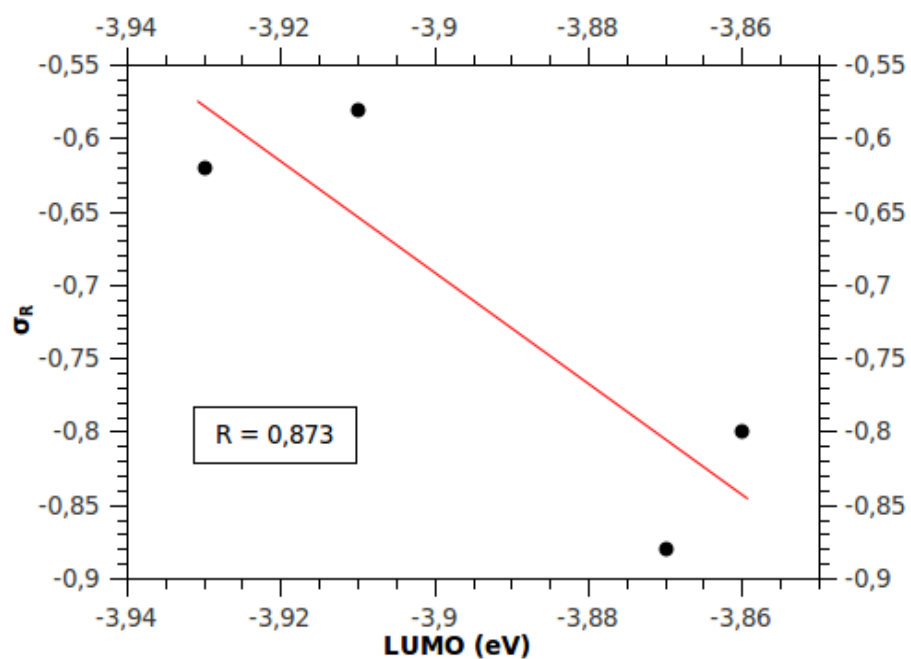
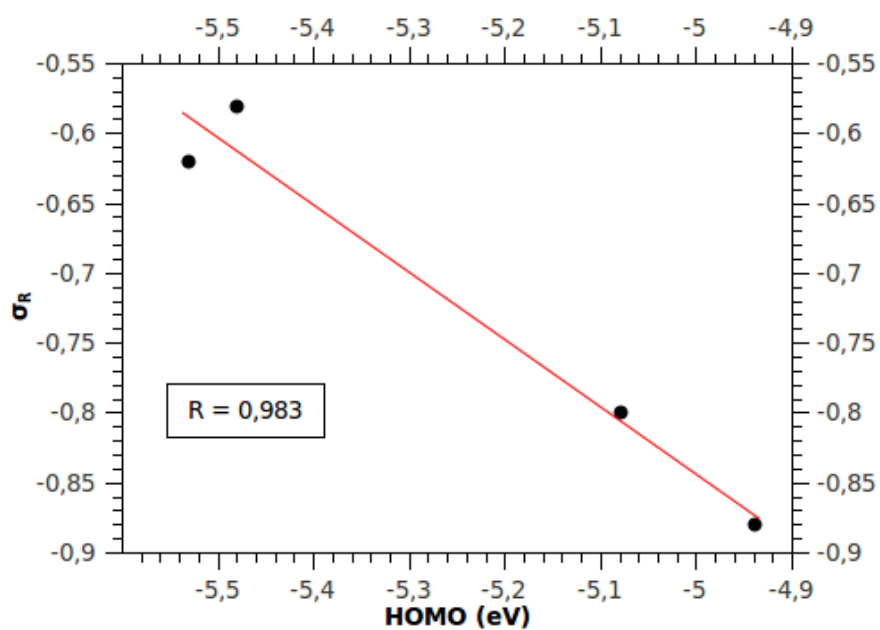
Substituinte	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)	$\sigma_R^*$	$\sigma_I^*$
<b>Efeito de indução por ressonância</b>					
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-4,93	-3,86	1,07	-0,88	0,13
NH <sub>2</sub>	-5,08	-3,86	1,22	-0,80	0,17
OH	-5,52	-3,92	1,40	-0,62	0,24
OCH <sub>3</sub>	-5,48	-3,91	1,57	-0,58	0,30
SH	-5,52	-3,96	1,56	-	-
<b>Efeito de remoção por indução</b>					
NO <sub>2</sub>	-5,73	-4,11	1,62	0,10	0,67
F**	-5,60	-3,99	1,61	-0,48	0,54
Cl	-5,62	-4,01	1,61	-0,25	0,47
Br	-5,63	-4,01	1,62	-0,25	0,47
<b>Carácter neutro</b>					
H (PCBM)	-5,55	-3,94	1,61	0	0
CH <sub>3</sub>	-5,53	-3,93	1,60	-0,16	-0,01
t-But	-5,53	-3,93	1,60	-0,18	-0,01

\* Valores retirados de (CAREY, 2011).

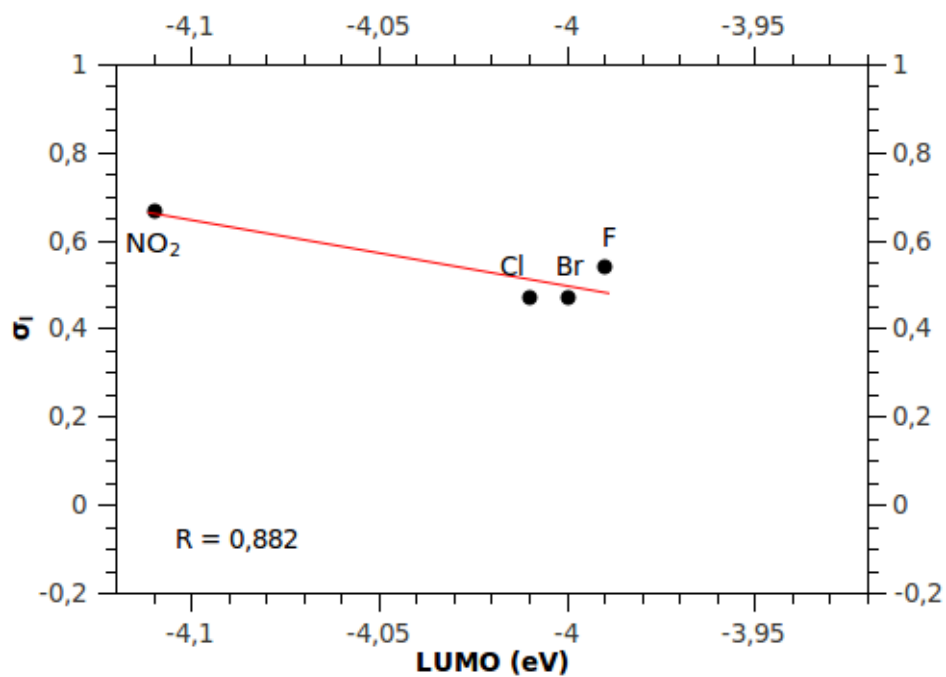
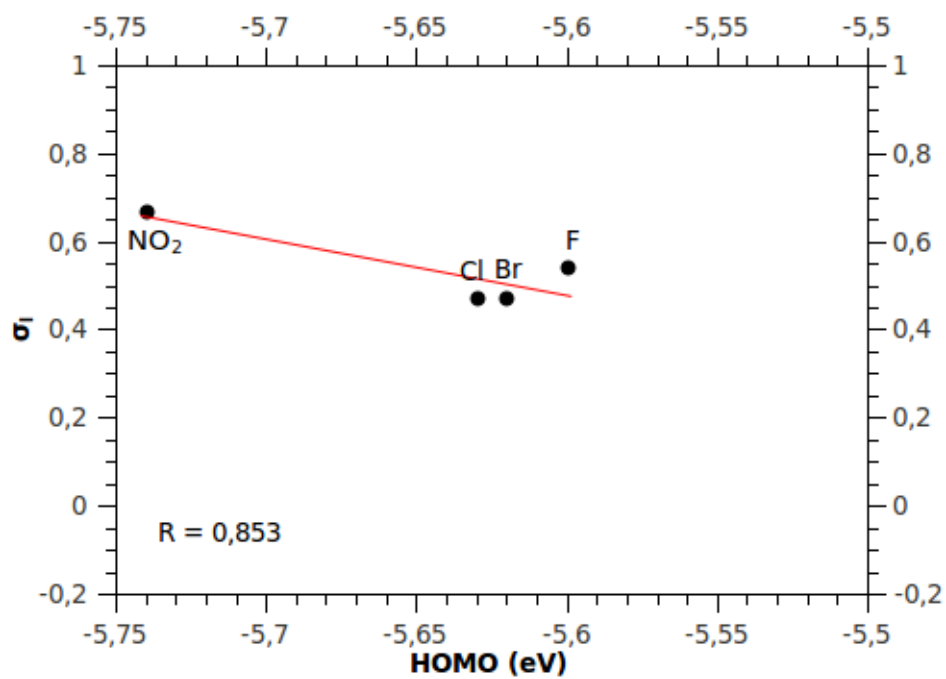
Como podemos ver na Tabela 3.9, todos os substituintes que apresentam a propriedade de injeção de elétrons no anel por ressonância, aumentam o valor do LUMO em relação ao PCBM e esse aumento segue de acordo com o valor da constante do substituinte por ressonância ( $\sigma_r$ ). Pode-se também notar que esse fenômeno afeta, ainda, o valor do HOMO dos materiais, em comparação com o PCBM, sendo este mais susceptível à variação que o valor do LUMO. Este efeito pode gerar novos comportamentos, já que essas mudanças nos valores do HOMO desses materiais podem provocar a difusão do éxciton, diminuindo a taxa de separação de carga, que por sua vez diminui a densidade de corrente gerada no dispositivo implicando na diminuição da

eficiência do mesmo.

A seguir apresentamos os gráficos referentes às comparações realizadas entre o  $V_{oc}$  em relação à constante do substituinte por efeito de ressonância, Figura 3.5 e por efeito de indutivo, Figura 3.6.



**Figura 3.5:** Representação gráfica dos valores de  $\sigma_R$  versus HOMO e LUMO para os substituintes que adicionam elétrons por ressonância.



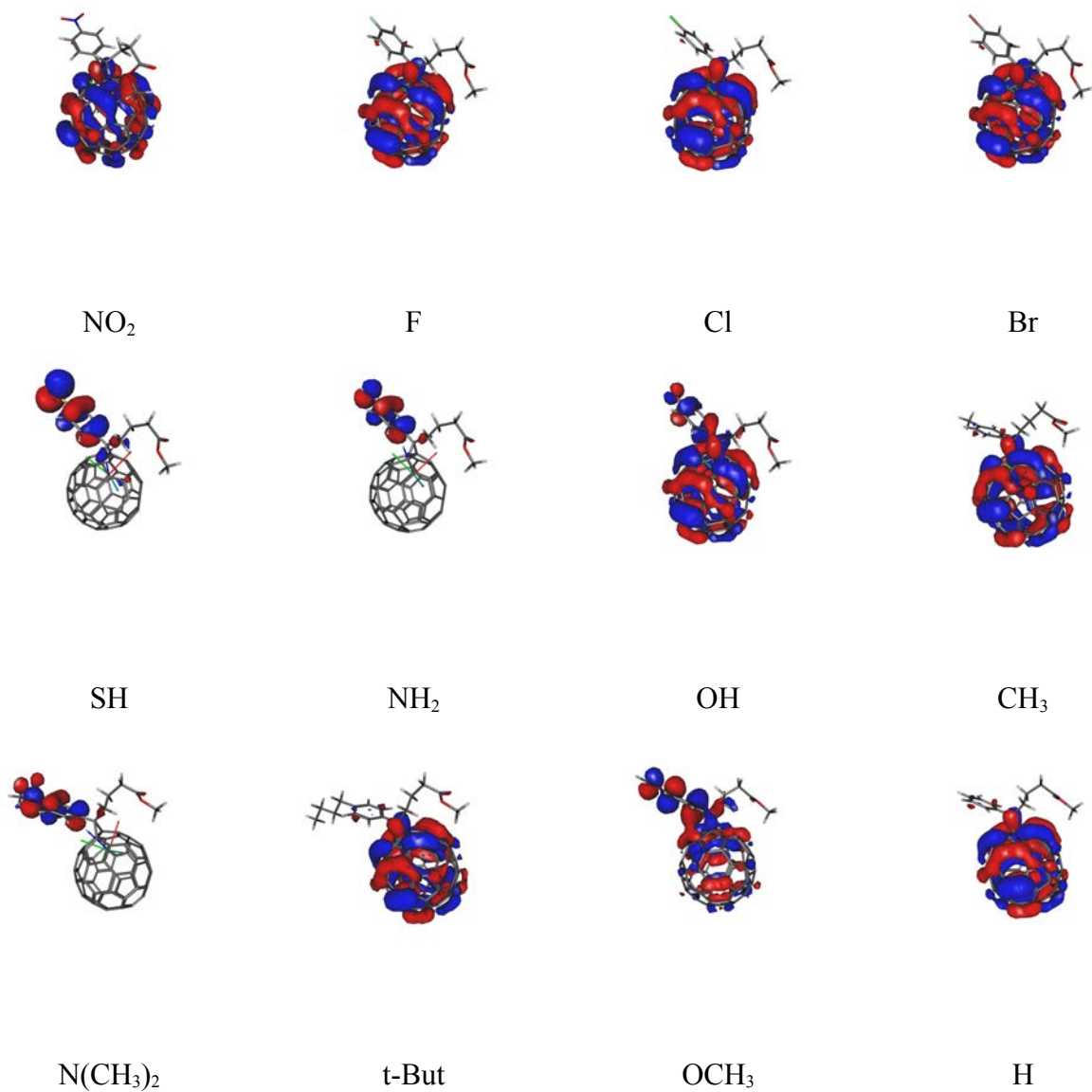
**Figura 3.6:** Representação gráfica dos valores  $\sigma_1$  versus HOMO e LUMO para os substituintes que retiram elétrons por efeito indutivo.



Apesar do flúor estar no grupo que apresenta efeito de remoção de elétrons por efeito indutivo, ele apresenta um forte carácter de indução por ressonância. Assim acreditamos que ambas propriedades possam concorrer entre si o que afetaria seu efeito de remoção, justificando a sua flutuação na comparação.

Os resultados mostram que os substituintes que apresentam a propriedade de remoção de elétrons no anel por efeito indutivo, diminuem o valor do LUMO em comparação com o PCBM e essa diminuição, assim como no caso anterior, segue de acordo com uma constante do substituinte por efeito indutivo ( $\sigma_I$ ). Quanto maior  $\sigma_I$  maior a remoção de elétrons no anel por efeito indutivo. Como no caso anterior, esse fenômeno também afeta o HOMO dos materiais. A partir dessa análise, podemos concluir que os melhores candidatos para aumentar o valor LUMO desse tipo de material, são os substituinte  $\text{NH}_2$  e  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , pois apresentam os mais altos índice de inserção de elétrons no anel por ressonância.

Ao analisarmos mais profundamente esse resultado, foi observado um comportamento curioso, do qual ainda, segundo pesquisa bibliográfica, não houve relatos. Notamos que para esse tipo de substituinte a localização do HOMO foi deslocada total ou parcialmente para a região do substituinte. A Figura 3.7, mostra a localização espacial do último orbital ocupado dos compostos estudados. Este resultado se torna muito interessante, pois se de fato existir essa mudança da nuvem eletrônica para cima dos braços, essa mudança pode modificar a dinâmica de transferência de carga, podendo tanto aumentar quanto diminuir a mobilidade e geração de carga formadas na blenda. Esse efeito dependeria de como esses materiais interagissem, que por sua vez implicaria efetivamente na eficiência da CSO.



**Figura 3.7:** Representação espacial do último orbital ocupado (HOMO) dos compostos estudados.

Por fim, utilizamos os resultados obtidos para o valor do LUMO para todos os casos explorados e utilizando a equação de Scharber *et al.* simulamos os valores do  $V_{oc}$  produzidos por tais compostos. Estes resultados são apresentados na Tabela 3.10. Para

essa simulação utilizamos como valor do HOMO do doador, o valor médio experimental do P3HT, que já foi utilizado na etapa passada deste trabalho.

**Tabela 3.10:** Resultados obtidos para a simulação do  $V_{oc}$  para cada substituinte.

Substituinte	LUMO (eV)	$V_{oc}$ (V)
NH <sub>2</sub>	-3,86	0,74
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-3,86	0,74
OCH <sub>3</sub>	-3,91	0,69
OH	-3,92	0,68
CH <sub>3</sub>	-3,93	0,67
t-But	-3,93	0,67
H (PCBM)	-3,94	0,66
SH	-3,96	0,64
Br	-4,01	0,59
F	-3,99	0,53
Cl	-4,01	0,51
NO <sub>2</sub>	-4,11	0,49

Como podemos ver, de fato aqueles substituintes que proporcionam os maiores  $V_{oc}$ 's em derivados de PCBM, são predominantemente aqueles que produzem um efeito de adição de elétrons por ressonância no anel benzênico, como já era de se esperar, segundo os resultados prévios. Este resultado indica que para melhorar o  $V_{oc}$  desse tipo específico de sistema, os melhores candidatos são aqueles substituintes que apresentam o maior módulo da constante do substituinte ( $\sigma_r$ ).

## Conclusões

Com base no estudo das propriedades eletrônicas do  $C_{60}$  e seus derivados, pode-se compreender características interessantes associadas às propriedades das células solares orgânicas formadas por esses materiais.

A partir do estudo metodológico empregado na otimização de estrutura do  $C_{60}$ , podemos concluir que todos os métodos semiempíricos utilizados nesse estudo são adequados para realizar tal tarefa. Outro fator importante sobre o estudo metodológico se refere ao funcional utilizado no cálculo das propriedades eletrônicas. Aqui, fica explícito que o funcional PBE é o que apresenta os menores desvios na obtenção das propriedades eletrônicas, sendo que os melhores resultados ocorrem quando utilizada a estrutura conformacional obtida *via* método semiempírico PM6.

Em relação às propriedades eletrônicas estudadas nesse trabalho, a que melhor se correlaciona com a tensão de circuito aberto é o nível de energia do LUMO do componente aceitador. Este resultado está de acordo com outros trabalhos, porém, ainda assim, para o conjunto de derivados de  $C_{60}$  aqui estudados, não apresentou uma boa correlação.

O estudo utilizando a equação empírica proposta por Scharber *et al.* (SCHARBER, 2006) apresentou bons resultados tanto na comparação dos valores absolutos da tensão de circuito aberto, para o qual foi obtido um desvio médio de 13%. Esse resultado indica que esta equação pode ser aplicada na estimativa da tensão de circuito aberto, a partir de resultados teóricos das propriedades eletrônicas dos componentes utilizados como aceitadores na camada ativa de células solares orgânicas.

Referente ao estudo das substituições químicas realizadas na posição 4 do grupo

aromático do PCBM, percebe-se que as substituições de grupos injetores de elétrons no anel por ressonância apresentam melhores resultados, no que se diz respeito ao  $V_{oc}$ , para aplicações em células solares orgânicas, pois apresentam os maiores valores da energia do LUMO. Porém esse tipo de substituição tem grande influência no nível de energia do HOMO, sendo capaz de deslocar espacialmente esse orbital molecular para cima de si. Assim deve-se analisar se esse nível terá um bom alinhamento com o HOMO do doador. Pois, como argumentado na seção 1.3, o  $\Delta H$  deve ser suficientemente grande para impedir a difusão dos éxcitons para o aceitador. Em caso da molécula não satisfazer tal condição, a mesma não será um bom aceitador.

Já os grupos que retiram elétrons do anel por efeito indutivo geram compostos quimicamente mais estáveis, por apresentarem os níveis de energia do HOMO mais baixos, mas não apresentam grande influência nos níveis de energia do LUMO e, na maioria dos casos estudados age diminuindo esse nível de energia.

A partir desse estudo, concluímos que os substituintes que afetam a energia do nível eletrônico do LUMO dos derivados de  $C_{60}$  de maneira mais favorável para o aumento do  $V_{oc}$  tendo como agente doador o P3HT e o MDMO-PPV, são aqueles substituintes que possuem oxigênio em sua composição. Isso, se deve ao fato desses compostos apresentarem um ganho significativo no aumento da energia do LUMO sem aumentar muito a energia do HOMO.

## Referências Bibliográficas

ALLEMAND, P. M. et al. Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 3, p. 1050–1051, jan. 1991.

ALPARONE, A.; LIBRANDO, V.; MINNITI, Z. Validation of semiempirical PM6 method for the prediction of molecular properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes. **Chemical Physics Letters**, v. 460, n. 1-3, p. 151–154, 20 jul. 2008.

ANAFCHEH, M.; GHAFOURI, R.; HADIPOUR, N. L. A computational proof toward correlation between the theoretical chemical concept of electrophilicity index for the acceptors of C60 and C70 fullerene derivatives with the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 105, p. 125–131, out. 2012.

BAO FOONG, T. R. et al. ZnO layers for opto-electronic applications from solution-based and low-temperature processing of an organometallic precursor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 39, p. 20896, 2012.

BAUMANN, A. et al. Bipolar charge transport in poly(3-hexyl thiophene)/methanofullerene blends: A ratio dependent study. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 25, p. 252104, 2008.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648, 1993.

BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G. On Voltage, Photovoltage, and Photocurrent in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 15, p. 1950–1964, 4 ago. 2011.

BLAKESLEY, J. C.; NEHER, D. Relationship between energetic disorder and open-circuit voltage in bulk heterojunction organic solar cells. **Physical Review B**, v. 84, n. 7, p. 075210, 12 ago. 2011.

BRABEC, C. J. et al. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 5, p. 374–380, out. 2001.

BUNDGAARD, E.; KREBS, F. Low band gap polymers for organic photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 11, p. 954–985, 6 jul. 2007.

CAREY, F. A. **Organic chemistry**. 8th ed ed. New York: McGraw-Hill, 2011.

CASES, M. et al. Mechanism of the Addition Reaction of Alkyl Azides to [60]Fullerene and the Subsequent N<sub>2</sub> Extrusion to Form Monoimino-[60]fullerenes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 2, p. 433–442, jan. 2001.

CATES, N. C. et al. Effects of Intercalation on the Hole Mobility of Amorphous Semiconducting Polymer Blends. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3543–3548, 8 jun. 2010.

CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 10 nov. 2010.

DAVID, W. I. F. et al. Crystal structure and bonding of ordered C<sub>60</sub>. **Nature**, v. 353, n. 6340, p. 147–149, 12 set. 1991.

DENG, L.-L. et al. Functionalized dihydronaphthyl-C<sub>60</sub> derivatives as acceptors for efficient polymer solar cells with tunable photovoltaic properties. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 104, p. 113–120, set. 2012.

DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, jun. 1985.

DEWAR, M. J. S.; THIEL, W. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 15, p. 4899–4907, jun. 1977.

GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. Open-circuit voltage limit caused by recombination through tail states in bulk heterojunction polymer-fullerene solar cells. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 11, p. 113301, 2010.

GARG, V. et al. Conformationally Constrained Macrocyclic Diporphyrin–Fullerene Artificial Photosynthetic Reaction Center. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 9, p. 2944–

2954, 9 mar. 2011.

GÜNES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 4, p. 1324–1338, abr. 2007.

HE, Y.; LI, Y. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 6, p. 1970, 2011.

HUANG, Y.-S.; WANG, G.-W. Ozonization of C70 and subsequent thermolysis of ozonide 1,2-C70O3: A theoretical study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 860, n. 1-3, p. 24–31, jul. 2008.

IKUMA, N. et al. Facile and Exclusive Formation of Aziridinofullerenes by Acid-catalyzed Denitrogenation of Triazolinofullerenes. **Organic Letters**, v. 14, n. 23, p. 6040–6043, 7 dez. 2012.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. 2nd ed ed. Chichester, England ; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.

KAŽUKAUSKAS, V.; PRANAİTIS, M. TRAP DISTRIBUTION NEAR THE ENERGY BAND GAP EDGE IN MDMO-PPV. **Functional Materials Letters**, v. 04, n. 01, p. 53–56, mar. 2011.

KOEPPE, R.; SARICIFTCI, N. S. Photoinduced charge and energy transfer involving fullerene derivatives. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 5, n. 12, p. 1122, 2006.

KOOISTRA, F. B. et al. Increasing the Open Circuit Voltage of Bulk-Heterojunction Solar Cells by Raising the LUMO Level of the Acceptor. **Organic Letters**, v. 9, n. 4, p. 551–554, fev. 2007.

KWIECIEŃ, R. A. et al. Validation of semiempirical methods for modeling of corrinoid systems. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 98, n. 6, p. 1078–1086, jun. 2004.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 5. ed. [s.l.] Prentice Hall, 1999.

LIU, J. et al. Dumb-belled PCBM derivative with better photovoltaic performance. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 1758, 2012.

MIKROYANNIDIS, J. A. et al. A Simple and Effective Modification of PCBM for Use as an Electron Acceptor in Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells. **Advanced Functional Materials**,



v. 21, n. 4, p. 746–755, 22 fev. 2011.

**MOPAC2012** Disponível em : [openmopac.net](http://openmopac.net). acessado em 18/01/2014

MORVILLO, P.; BOBEICO, E. Tuning the LUMO level of the acceptor to increase the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells: A quantum chemical study. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 10, p. 1192–1198, out. 2008.

NENASHEV, A. V. et al. Theory of exciton dissociation at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor. **Physical Review B**, v. 84, n. 3, jul. 2011.

NIESAR, S. et al. Silicon/organic semiconductor heterojunctions for solar cells. **physica status solidi (a)**, p. NA–NA, 24 nov. 2009.

OKLOBIA, O.; SHAFAI, T. S. A study of donor/acceptor interfaces in a blend of P3HT/PCBM solar cell: Effects of annealing and PCBM loading on optical and electrical properties. **Solid-State Electronics**, v. 87, p. 64–68, set. 2013.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. [s.l.] Oxford University Press, 1994.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996.

**Research Cell Efficiency Records**. , [s.d.]. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/ncpv/>> acessado em 18/01/2014

ROCHA, G. B. et al. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I. **Journal of Computational Chemistry**, v. 27, n. 10, p. 1101–1111, 30 jul. 2006.

SCHARBER, M. C. et al. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 789–794, 17 mar. 2006.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, nov. 1993.

SHEKA, E. F. Stepwise computational synthesis of fullerene C60 derivatives. Fluorinated

fullerenes C<sub>60</sub>F<sub>2k</sub>. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, v. 111, n. 3, p. 397–414, 11 nov. 2010.

SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction**. [s.l.] John Wiley and Sons, 2009.

Solar Energy Perspectives. [s.d.].

[www.iea.org/publications/freepublications/publication/Solar\\_Energy\\_Perspectives2011](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Solar_Energy_Perspectives2011) acessado dia 18/01/2014

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. **Journal of Computational Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 209–220, mar. 1989.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173–1213, 9 set. 2007.

THOMPSON, B. C.; FRÉCHET, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 1, p. 58–77, jan. 2008.

TROSHIN, P. A. et al. Material Solubility-Photovoltaic Performance Relationship in the Design of Novel Fullerene Derivatives for Bulk Heterojunction Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 5, p. 779–788, 10 mar. 2009.

TSURUOKA, R. et al. Aziridination of C<sub>60</sub> with Simple Amides and Catalytic Rearrangement of the Aziridinofullerenes to Azafulleroids. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 1691–1697, 20 fev. 2009.

TULADHAR, S. M. et al. Ambipolar Charge Transport in Films of Methanofullerene and Poly(phenylenevinylene)/Methanofullerene Blends. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 7, p. 1171–1182, jul. 2005.

VANDEWAL, K. et al. On the origin of the open-circuit voltage of polymer–fullerene solar cells. **Nature Materials**, v. 8, n. 11, p. 904–909, 11 out. 2009.

WANG, H. et al. Photophysical and Electronic Properties of Five PCBM-like C<sub>60</sub> Derivatives:

Spectral and Quantum Chemical View. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 1, p. 255–262, 12 jan. 2012.

**When Will We Run Out Of Fossil Fuels?** , 20 ago. 2011. Disponível em: <<http://www.eco-info.net/fossil-fuel-depletion.html>>

YAMAMOTO, S. et al. Formation Mechanism of Fullerene Cation in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 14, p. 3075–3082, 24 jul. 2012.

YILMAZER, N. D.; KORTH, M. Comparison of Molecular Mechanics, Semi-Empirical Quantum Mechanical, and Density Functional Theory Methods for Scoring Protein–Ligand Interactions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 27, p. 8075–8084, 11 jul. 2013.

Apêndice A: Ampliação da Figura 1.1.

