

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

ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS ORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES EM
CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES

BAURU

2016

ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS ORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES EM
CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração em Modelagem e Simulação de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda.

BAURU

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Oliveira, Eliézer Fernando de.

Estrutura eletrônica de materiais orgânicos para aplicações em camadas ativas de células solares / Eliézer Fernando de Oliveira, 2016.

166 f. : il

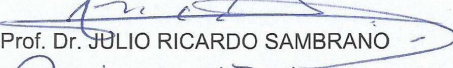
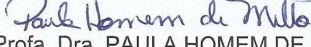
Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Células solares orgânicas. 2. Modificações químicas. 3. Modelagem de materiais. 4. Propriedades de transporte. 5. Polímeros condutores. 6. Copolímeros. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 28 dias do mês de novembro do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro Pós-Graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. PAULA HOMEM DE MELLO do(a) Centro de Ciência Naturais e Humanas / UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, Prof. Dr. MAURÍCIO DOMINGUES COUTINHO NETO do(a) Universidade Federal do ABC, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ELIÉZER FERNANDO DE OLIVEIRA, intitulada **ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MATERIAIS ORGÂNICOS PARA APLICAÇÕES EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES**. 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. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO
Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO
Profa. Dra. PAULA HOMEM DE MELLO
Prof. Dr. MAURÍCIO DOMINGUES COUTINHO NETO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, um ser onisciente, onipotente e onipresente; aos meus pais Luiz e Ester, meus irmãos Luiz Guilherme e Thamires e toda minha família.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer primeiramente a Deus, por ter me concedido inteligência e capacidade para o desenvolvimento de minhas pesquisas no período do Doutorado.

Aos meus pais, Luiz e Ester, que sempre me incentivaram e me deram condições para estudar; agradeço do fundo do meu coração.

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda, pela orientação paciente de meus trabalhos desde a época do Mestrado; pelo incentivo e tempo dedicado em toda minha formação científica.

À minha namorada Letícia, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos com muito amor e carinho.

Aos amigos do Laboratório de Física Computacional e Teórica, Juan, Prof. Dr. Felipe Fanchini, Levy, Lucas e Gabriel, pela amizade e convivência durante vários anos.

Ao Dr. Augusto Batagin-Neto, pela amizade, conversas e discussões sobre assuntos relacionados à minha pesquisa.

Ao Dr. Johannes Gierschner (Instituto Madrileño de Estudios Avanzados em Nanociencia – IMDEA/Espanha) e a Dr^a. Begoña Milián-Medina (Universidade de Valência – Espanha) por toda a atenção e orientação dada no período de meu estágio de pesquisa na Espanha.

A todos os professores que fizeram parte de toda minha formação, desde o início da Pré-escola à Pós-graduação; sem o apoio, ensinamentos e orientações de vocês, nenhuma de minhas conquistas seriam possíveis.

Às secretarias do POSMAT que sempre estiveram à disposição para conversar e orientar sobre todas as questões relacionadas à Pós-graduação.

À UNESP, na qual toda minha formação acadêmica ocorreu.

Ao Núcleo de Computação Científica da Universidade Estadual Paulista (NCC/GridUNESP) pelos recursos computacionais fornecidos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (Processos 2012/21983-0 e 2016/01288-6) pelo auxílio financeiro disponibilizado em todo o período do meu Doutorado, inclusive no estágio no exterior.

Aos meus familiares e todos aqueles que de alguma forma me ajudaram e incentivaram na continuidade desta jornada.

*“THE REAL VOYAGE OF DISCOVERY CONSISTS
NOT IN SEEKING NEW LANDSCAPES BUT IN
HAVING NEW EYES”.*

MARCEL PROUST

OLIVEIRA, E. F. de. **Estrutura Eletrônica de Materiais Orgânicos para Aplicações em Camadas Ativas de Células Solares**. 2016. 166f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

RESUMO

Materiais orgânicos vêm sendo utilizados em diversos tipos de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, sendo um dos destaques seu uso em células solares. Atualmente, células solares que utilizam materiais orgânicos na camada ativa já atingem eficiências em torno de 12% na conversão da energia solar em elétrica. Apesar destes materiais apresentarem vantagens em relação ao custo do produto final e processamento comparado aos inorgânicos, a comunidade científica ainda se depara com problemas relacionados às propriedades intrínsecas, como por exemplo, baixa estabilidade à oxidação e energias de *bandgap* elevadas; deste modo, ainda é viável encontrar novos materiais orgânicos que superem tais problemas. Este trabalho teve como finalidade a busca de novos materiais orgânicos, mais especificamente polímeros conjugados, para aplicações em camada ativa de células solares utilizando métodos teóricos de modelagem de materiais em níveis de teoria semi-empírico e DFT. A primeira parte deste trabalho focou no estudo de novos copolímeros de comonômeros similares e novos homopolímeros derivados de P3HT. Aqui foi possível verificar que, através de substituições químicas realizadas no P3HT, pode-se encontrar novos polímeros com valores mais apropriados para as energias dos orbitais moleculares de fronteira e maiores mobilidades de carga, propriedades que estão intimamente relacionadas à eficiência e à estabilidade que a célula solar pode atingir. Um dos novos polímeros que apresentou potencial para aplicação em camadas ativas de células solares foi o P3HT fluorado, que posteriormente

foi confirmado através de trabalhos experimentais. Para os copolímeros de comonômeros similares, verificou-se que as propriedades eletrônicas e ópticas destes materiais apresentam uma dependência linear com as mesmas propriedades e a proporção de monômeros dos homopolímeros que foram utilizados como comonômeros na construção do copolímero; o destaque maior é que através desta relação linear pode-se projetar novos copolímeros de comonômeros similares antes de uma possível síntese. A segunda parte deste trabalho avaliou as metodologias de modelagem de materiais orgânicos baseadas na (TD)DFT que seriam viáveis para a correta descrição teórica das propriedades ópticas. Verificou-se que uma confiável previsão da energia de transição vertical pode ser obtida por meio do funcional M06HF, adicionando um fator de correção de -0,75 eV nas energias obtidas com ele. Em relação à absorção óptica do estado excitado, o funcional B3LYP não prevê corretamente as energias de transição entre os estados excitados, ao passo que resultados mais confiáveis podem ser obtidos com os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP comparado aos dados experimentais disponíveis.

Palavras-Chave: células solares orgânicas, modificações químicas, modelagem de materiais, propriedades de transporte, polímeros condutores, copolímeros.

OLIVEIRA, E. F. de. **Electronic structure of organic materials for applications in active layers of solar cells**. 2016. 166f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

ABSTRACT

Organic materials have been used in various types of electronic and optoelectronic devices, with prominent application in solar cells. Solar cells in which the active layers are composed of organic materials already reach efficiencies of around 12% in the conversion of solar energy into electricity. Although these materials have advantages in relation to the final cost and processing compared to the inorganics, the scientific community still faces problems related to intrinsic properties, such as low oxidation stability and high bandgap energy; thus, it is desirable to find new organic materials that overcome these problems. This work aimed at the search for new organic materials – specifically conjugated polymers – for applications in active layers of solar cells employing theoretical methods of material modeling of semi-empirical and DFT theory levels. The first part of this work focuses on the study of new copolymers of similar comonomers and new P3HT derivatives. Here it was observed that, through chemical substitutions made in P3HT, one may find new polymers with appropriate values for the energies of the frontier molecular orbitals and increased charge mobility, properties that are closely related to the efficiency and stability that the solar cell can achieve. One of the novel polymers found which have potential for use in active layers was the fluorinated P3HT, later confirmed by experimental works. For copolymers of similar comonomers, it was found that the electronic and optical properties of these materials exhibit a linear dependence with the same properties and the monomers proportion of the

homopolymers that were used as comonomers in the construction of the copolymer; most important is that through this linear relationship one may design new copolymers of similar comonomers before a possible synthesis. The second part of this study evaluated the methodologies for modeling of organic materials based on (TD)DFT that would be viable for a proper theoretical description of the optical properties. It was found that a reliable prediction of the vertical transition energy from the ground state of conjugated polymers can be obtained with the M06HF functional adding a correction factor of -0.75 eV in its obtained energies. Regarding the excited state optical absorption, the B3LYP functional do not correctly predicts the transition energy between the excited states, while more reliable results can be obtained with BHLYP and CAM-B3LYP functionals compared to the available experimental data.

Keywords: *organic solar cells, chemical modifications, materials modeling, transport properties, conducting polymers, copolymers.*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Relação entre os níveis de energia dos materiais aceitadores e doadores e os parâmetros que especificam uma boa eficiência do dispositivo..... pg. 03
- Figura 2.** Fórmula Estrutural do P3HT..... pg. 08
- Figura 3.** Estrutura “sanduíche” para o P3HT: Estrutura inicial submetida a otimização de geometria; (a) visão ao longo do eixo da cadeia e (b) visão lateral..... pg. 11
- Figura 4.** Resultados obtidos para (a) $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$ e (b) ΔE_{HL} do P3HT e seus derivados..... pg. 20
- Figura 5.** Relação entre (a) $E_{\text{HOMO,D}}$, (b) $E_{\text{LUMO,D}}$ e (c) ΔE_{HL} do P3HT e seus derivados em relação ao σ_{I} pg. 24
- Figura 6.** Relação entre (a) $E_{\text{HOMO,D}}$, (b) $E_{\text{LUMO,D}}$ e (c) ΔE_{HL} do P3HT e seus derivados em relação ao σ_{R} pg. 25
- Figura 7.** Energia de ligação do éxciton em relação ao PI pg. 31
- Figura 8.** Comparação entre E_{b} e (a) ΔE_1 e (b) ΔE_3 para o P3HT e seus derivados. ΔE_1 e ΔE_3 deve ser maior do que E_{b} pg. 33
- Figura 9.** Conjunto de superfícies de energia potencial para as estruturas neutra e carregada positivamente. Veja o texto para as definições das grandezas mostradas..... pg. 42
- Figura 10.** λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$ obtidos para o P3HT e seus derivados..... pg. 45
- Figura 11.** (a) λ_{hole} , (b) $\lambda_{\text{electron}}$ e (c) $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ em relação ao volume do substituinte..... pg. 48
- Figura 12.** $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ em relação à constante de Hammett σ (para polímeros doadores devemos ter $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ menor que a unidade)..... pg. 52
- Figura 13.** $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ em relação a razão entre $|\sigma|$ e o volume do substituinte (para polímeros doadores devemos ter $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ menor que a unidade)..... pg. 52
- Figura 14.** (a) P3HT e seus derivados ($\text{R}=\text{H}$, OH , CN , F , CF_3) e (b) P3HOT..... pg. 58
- Figura 15.** Forma geral das unidades monoméricas dos copolímeros estudados.. pg. 59
- Figura 16.** Copolímeros de P3HT e seus derivados: (a) P3HT-OH+P3HT-CN,

	(b) P3HT-F+P3HT-CN, (c) P3HT-CF ₃ +P3HT-CN e (d) P3HT+P3HT-CN.....	pg. 63
Figura 17.	Energias E _{HOMO} e E _{LUMO} dos copolímeros de P3HT-OH+P3HT-CN (a e b), P3HT-F+P3HT-CN (c e d), P3HT-CF ₃ +P3HT-CN (e e f) e P3HT+P3HT-CN (g e h).....	pg. 65
Figura 18.	Energias E _{vert} e ΔE _{HL} obtidas para os copolímeros de (a) P3HT-OH+P3HT-CN,(b) P3HT-F+P3HT-CN, (c) P3HT-CF ₃ +P3HT-CN e (d) P3HT+P3HT-CN.....	pg. 66
Figura 19.	Orbitais moleculares HOMO (esquerda) e LUMO (direita) dos casos (a)P3HT-F, (b) P3HT-CN, (c) COP4, (d) COP5 e (e) COP6. Estruturas com 8 unidades monoméricas.....	pg. 67
Figura 20.	Energias E _{HOMO} e E _{LUMO} dos monômeros do P3HT e seus derivados..	pg. 68
Figura 21.	Alternância do comprimento de ligação (BLA) dos copolímeros de comonômeros similares (a) P3HT-CN+P3HT-OH, (b) P3HT-CN+P3HT-F, (c) P3HT-CN+P3HT-CF ₃ e (d) P3HT-CN+P3HT. O BLA foi determinado a partir dos 8 anéis centrais das estruturas com 12 anéis.....	pg. 69
Figura 22.	Copolímeros derivados de P3HT e P3HOT.....	pg. 71
Figura 23.	Orbitais moleculares HOMO (esquerda) e LUMO (direita) dos casos (a) P3HT, (b) P3HOT, (c) COP13, (d) COP14 e (e) COP15. Estruturas com 8 unidades monoméricas.....	pg. 72
Figura 24.	Fórmula estrutural dos polímeros estudados no capítulo 4.....	pg. 81
Figura 25.	Evolução experimental da E _{vert} em relação a quantidade de unidades monoméricas dos oligômeros de TMSnTP (diamantes verdes) e TnTP (quadrados vermelhos) (KARSTEN; JANSSEN, 2008; WEN et al., 2008, 2014); o valor da E _{vert} do polímero PTP (estrela preta) é mostrado para comparações. As linhas são os ajustes realizados de acordo com a Equação 2.....	pg. 84
Figura 26.	E _{vert} dos oligômeros de TMSnTP calculados por diferentes funcionais (GO e TD-DFT feitos com o mesmo funcional); os resultados experimentais são apresentados para comparações.....	pg. 86
Figura 27.	E _{vert} para TMSnTP e TnTP: comparação entre os dados experimentais e os obtidos pelo OC-M06HF (OC = -0,75 eV).....	pg. 87

Figura 28.	Resultados para o TMSnTP da análise combinatorial com os funcionais B3LYP e M06HF.....	pg. 89
Figura 29.	Distâncias de ligação para (a) duas e (b) oito unidades monoméricas de TMSnTP ao longo do caminho conjugado.	pg. 90
Figura 30.	(a) Esquema do experimento de EPP e (b) as principais transições ocorridas.....	pg. 93
Figura 31.	(a) DSB e (b) P3HT.....	pg. 95
Figura 32.	(a) AEF e (b) AEE teóricas do DSB obtidos pelos funcionais B3LYP (curvas verdes), BHLYP (curvas vermelhas) e CAM-B3LYP (curvas pretas). Uma meia largura de 0,1 eV foi empregada na convolução de cada curva.....	pg. 98
Figura 33.	Orbitais moleculares envolvidos nas transições mais intensas na AEE do DSB com o funcional BHLYP.....	pg. 99
Figura 34.	Dados experimentais reproduzidos para a AEF e AEE do DSB (GINOCCHIETTI et al., 2008).....	pg. 101
Figura 35.	DSB otimizado com o funcional BHLYP nos estados (a) S_0 , (b) S_1 e (c) S_3	pg. 102
Figura 36.	AEE dos oligômeros de P3HT com 2, 5 e 10 unidades monoméricas calculados com os funcionais B3LYP, (b) BHLYP e (c) CAM-B3LYP.....	pg. 104
Figura 37.	Resultados extrapolados para a AEE do P3HT para os funcionais (a) BHLYP, (b) CAM-B3LYP e (c) B3LYP empregando o ajuste modificado de Kuhn (Equação 2).....	pg. 106
Figura A1.1.	Scan torsional realizado para o T2TP.....	pg. 123
Figura A1.2.	Scan torsional realizado para o TMS2TP.....	pg. 124
Figura A1.3.	E_{vert} dos oligômeros de TnTP calculados por diferentes funcionais (GO e TD-DFT feitos com o mesmo funcional); os resultados experimentais são apresentados para comparações.....	pg. 125
Figura A1.4.	E_{vert} dos oligômeros de TMSnTP calculados por diferentes funcionais (GO e TD-DFT feitos com o mesmo funcional); os resultados experimentais são apresentados para comparações.....	pg. 126
Figura A1.5.	Resultados para o TnTP da análise combinatorial com os funcionais B3LYP e M06HF.....	pg. 127

Figura A1.6. Distâncias de ligação para (a) duas e (b) oito unidades monoméricas de TnTP ao longo do caminho conjugado..... pg. 127

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1.</i>	Constantes de Hammet para os substituintes utilizados no Capítulo 1.....	pg. 10
<i>Tabela 2.</i>	Resultados obtidos para distâncias de ligação e ângulos de ligação para dímeros de politiofenos através dos métodos semi-empíricos PM6 e PM7.....	pg. 13
<i>Tabela 3.</i>	Resultados obtidos para as extrapolações das propriedades eletrônicas do P3HT com o DFT/B3LYP/6-31G(d).....	pg. 17
<i>Tabela 4.</i>	Resultados obtidos para a estrutura eletrônica do P3HT e seus derivados com o DFT/B3LYP/6-31G(d).....	pg. 19
<i>Tabela 5.</i>	Estimativa da V_{oc} para o P3HT e seus derivados em relação ao PCBM.....	pg. 28
<i>Tabela 6.</i>	Energia de ligação do éxciton teórica para o P3HT e seus derivados.....	pg. 30
<i>Tabela 7.</i>	$E_{LUMO,D}$ com correções e estimativa para ΔE_1 e ΔE_3	pg. 32
<i>Tabela 8.</i>	Propriedades dos derivados comparados com o P3HT. Veja no texto as definições para M, MP, OK e DER.	pg. 34
<i>Tabela 9.</i>	Comparação entre as propriedades eletrônicas experimentais disponíveis na literatura (FEI et al., 2015; WANG et al., 2014) em relação ao obtido teoricamente neste capítulo.....	pg. 37
<i>Tabela 10.</i>	Constantes de Hammet para a maioria dos substituintes empregados no Capítulo 2.....	pg. 50
<i>Tabela 11.</i>	Propriedades eletrônicas extrapoladas dos homopolímeros de P3HT e alguns derivados utilizados para o estudo dos copolímeros de comônômeros semelhantes; a Equação 2 foi utilizada.....	pg. 62
<i>Tabela 12.</i>	Resultados teóricos obtidos para o P3HT e P3HOT e seus copolímeros.....	pg. 72
<i>Tabela 13.</i>	Resultados experimentais para os homopolímeros P3HT e P3HOT e seus copolímeros (YANG et al., 2014).....	pg. 73
<i>Tabela A2.1.</i>	Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEF teórica do DSB. Foi considerado contribuições de orbitais maiores	

	do que 5% em cada transição.....	pg. 128
<i>Tabela A2.2.</i>	Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEE teórica do DSB. Foi considerado contribuições de orbitais maiores do que 5% em cada transição.....	pg. 130
<i>Tabela A2.3.</i>	Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEE teórica do P3HT com o funcional BHLYP. Foi considerado contribuições de orbitais maiores do que 5% em cada transição.....	pg. 131
<i>Tabela A2.4.</i>	Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEE teórica do P3HT com o funcional CAM-B3LYP. Foi considerado contribuições de orbitais maiores do que 5% em cada transição.....	pg. 137

LISTA DE SÍMBOLOS

AEE: Absorção Óptica do Estado Excitado

AEF: Absorção Óptica do Estado Fundamental

AMI: Austin Model 1

BLA: *Bond Length Alternation*

CIS: *Configuration Interaction Singles*

COSMO: *Conductor-like Screening Model*

DER: Dissociação do Éxciton e não Recombinação

DFT: *Density Functional Theory*

DSB: *Distyrylbenzene*

E_b : Energia de Ligação o Éxciton

E_{LUMO} : Energia do Primeiro Orbital Molecular Desocupado

E_{HOMO} : Energia do Último Orbital Molecular Ocupado

EPP: espectroscopia *Pump-Probe*

E_{vert} : Energia de Transição Vertical

FF: *Fill Factor*

n : Quantidade de Unidades Monoméricas

N : Quantidade de Ligações Duplas ao longo do Caminho mais Curto ao Longo da Cadeia Principal

P3HT: Poli(3-hexiltiofeno)

P3HOT: Poli(3-hexiloxitiofeno)

PCBM: *Phenyl-C₆₁-Butyric-Acid-Methyl-Ester*

PBC: *Periodic Boundary Contour*

PCO: Polímeros Condutores Orgânicos

PI: Potencial de Ionização

PM3: Parametric Method 3

PM6: Parametric Method 6

PM7: Parametric Method 7

RHF: *Restrict Hartree-Fock*

TD-DFT: *Time Dependent Density Functional Theory*

THF: Quantidade do Termo de Troca Hartree-Fock no Funcional

V_{oc} : Tensão de circuito aberto

ZINDO/S: *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap Spectroscopy*

ΔE_{HL} : Diferença de Energia entre o Primeiro Orbital Molecular Desocupado e o Último Orbital Molecular Ocupado, também chamado de *bandgap*

ΔE_1 : Diferença entre E_{LUMO} do material doador e E_{LUMO} do material aceitador

ΔE_2 : Diferença entre E_{HOMO} do material doador e E_{LUMO} do material aceitador

ΔE_3 : Diferença entre E_{HOMO} do material doador e E_{HOMO} do material aceitador

SUMÁRIO

PARTE I.	Estrutura Eletrônica de Novos Polímeros Conjugados para Aplicações em Camadas Ativas de Células Solares.....	pg. 01
	Introdução e Motivação.....	pg. 01
Capítulo 1.	Design molecular de novos derivados de P3HT: Ajustando níveis eletrônicos para blendas com PCBM.....	pg. 07
	1.1 Introdução.....	pg. 07
	1.2 Metodologia.....	pg. 08
	1.3 Resultados e Discussão.....	pg. 16
	1.3.1 Escolha do método de extrapolação das propriedades eletrônicas do P3HT e seus derivados.....	pg. 16
	1.3.2 Propriedades eletrônicas dos derivados de P3HT.....	pg. 18
	1.3.3 Estimativa da V_{oc} em relação ao PCBM.....	pg. 27
	1.3.4 Análise de energia de ligação do éxciton e dos parâmetros ΔE_1 e ΔE_3 em relação ao PCBM.....	pg. 28
	1.3.5 Análise combinada dos resultados.....	pg. 33
	1.4 Conclusões.....	pg. 35
	1.5 Comentários Adicionais.....	pg. 37
Capítulo 2.	Estudo teórico sobre a energia de reorganização para transferência de buracos e elétrons em derivados de P3HT.....	pg. 38
	2.1 Introdução.....	pg. 38
	2.2 Metodologia.....	pg. 39
	2.3 Resultados e Discussão.....	pg. 45
	2.4 Conclusões.....	pg. 53
	2.5 Comentários Adicionais.....	pg. 54
Capítulo 3.	Copolímeros de comonômeros similares: uma estratégia para ajuste de energia de orbitais moleculares para aplicações em células solares orgânicas.....	pg. 56
	3.1 Introdução.....	pg. 56

3.2 Metodologia.....	pg. 58
3.3 Resultados e Discussão.....	pg. 61
3.3.1 Copolímeros de P3HT e seus derivados.....	pg. 61
3.3.2 Copolímeros baseados em P3HT e P3HOT.....	pg. 70
3.4 Conclusões.....	pg. 74
3.5 Comentários Adicionais.....	pg. 75
PARTE II. Avaliação de Metodologias Adequadas para Modelagem de Materiais Orgânicos.....	pg. 77
Capítulo 4. Determinação de metodologias adequadas para simulação de propriedades ópticas de polímeros condutores orgânicos: teste metodológico com oligômeros de tienopirazinas.....	pg. 78
4.1 Introdução.....	pg. 78
4.2 Metodologia.....	pg. 82
4.3 Resultados e Discussão.....	pg. 83
4.4 Conclusões.....	pg. 91
Capítulo 5. Avaliação metodológica para o cálculo da absorção óptica do estado excitado de materiais orgânicos.....	pg. 92
5.1 Introdução.....	pg. 92
5.2 Metodologia.....	pg. 95
5.3 Resultados e Discussão.....	pg. 96
5.3.1 DSB.....	pg. 97
5.3.2 P3HT.....	pg. 102
5.4 Conclusões.....	pg. 106
Referências Bibliográficas.....	pg. 108
Apêndice A1. Material suplementar referente ao estudo apresentado no Capítulo 4.....	pg. 123
Apêndice A2. Material suplementar referente ao estudo apresentado no Capítulo 5.....	pg. 128

Apêndice A3. Trabalhos publicados ou submetidos para publicação no período do Doutorado relacionados direta ou indiretamente ao projeto de pesquisa..... pg. 143

Parte I: Estrutura Eletrônica de Novos Polímeros Conjugados para Aplicações em Camadas Ativas de Células Solares

Introdução e Motivação

A busca por fontes de energia renováveis mais baratas e eficientes tem levado a comunidade científica ao aperfeiçoamento das células solares orgânicas; atualmente já se atingiu uma eficiência na conversão da energia solar em elétrica da ordem de 12% (HE et al., 2015). Esta eficiência já seria suficiente para a comercialização desta tecnologia (LI et al., 2013), contudo as células solares orgânicas ainda apresentam deficiências a serem superadas, tais como degradação no meio ambiente, solubilidade e controle da morfologia, energia do *bandgap*, produção em larga escala, entre outros (BLOM et al., 2007; BUNDGAARD; KREBS, 2007; COAKLEY; MCGEHEE, 2004; GAUDIANA, 2012; GÜNES et al., 2007; LI et al., 2012). As principais deficiências são basicamente relacionadas às propriedades intrínsecas dos materiais usados na camada ativa (BRÉDAS et al., 2009; LI et al., 2012).

A camada ativa mais comum utilizada em células solares orgânicas são as do tipo *bulk-heterojunction* ou blenda (HE et al., 2015; BLOM et al., 2007; BUNDGAARD; KREBS, 2007; COAKLEY; MCGEHEE, 2004; GAUDIANA, 2012; GÜNES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; LI; ZHU; YANG, 2012). Nesta, a camada ativa é feita por uma mistura de um material doador de elétrons com outro material aceitador de elétrons em um mesmo solvente e, a partir desta solução, o filme fino é processado. A blenda de polímeros conjugados (material doador de elétrons) com derivados de C₆₀ (material aceitador de elétrons) é a mais utilizadas na camada ativa pelo fato de apresentar os maiores níveis de

eficiência (AMERI et al., 2012; BENANTI; VENKATARAMAN, 2006; BUNDGAARD; KREBS, 2007; GÜNES et al., 2007; LEE et al., 2012).

A eficiência de células solares orgânicas está intimamente relacionada com os níveis de energia dos orbitais eletrônicos de fronteira dos materiais doadores (D) e aceptadores (A) de elétrons empregados na sua camada ativa (veja a Figura 1). A quantidade de fótons absorvidos está diretamente relacionada com ΔE_{HL} , a diferença de energia entre os orbitais moleculares mais baixo desocupado e mais alto ocupado (do inglês *lowest unoccupied* e *highest occupied molecular orbitals*, LUMO e HOMO respectivamente) do material doador. Geralmente o ΔE_{HL} é aproximadamente igual ao *bandgap* fundamental (BREDAS, 2014). ΔE_{HL} deve ser a menor possível para uma maior absorção de fótons, que é condição básica para se ter uma alta corrente no dispositivo (BUNDGAARD; KREBS, 2007; LI, 2012a). Os fótons absorvidos geram pares elétron-buraco (éxcitons) que ao se dissociarem geram portadores de cargas livres (LI et al., 2012, 2013). Para que isto ocorra, a diferença ΔE_1 entre a energia do LUMO do doador ($E_{LUMO,D}$) e a energia do LUMO do aceptador ($E_{LUMO,A}$) deve ser maior do que a energia de ligação do éxciton E_b (LI, 2012a; O'BOYLE et al., 2011). Por outro lado, para evitar a recombinação entre o buraco que permanece no doador com um elétron do aceptador, a diferença ΔE_3 entre a energia do HOMO do doador ($E_{HOMO,D}$) e a energia do HOMO do aceptador ($E_{HOMO,A}$) também deve ser maior que E_b (LI, 2012a). Já ΔE_2 está relacionada com a tensão de circuito aberto (V_{oc}) do dispositivo, que é proporcional à diferença entre a energia do HOMO do material doador ($E_{HOMO,D}$) e a energia do LUMO do material aceptador ($E_{LUMO,A}$). De acordo com M. C. Scharber et. al., a V_{oc} de células solares orgânicas do tipo *bulk-heterojunction* que utilizam o *Phenyl-C61-butyric acid methyl ester* (PCBM) como material aceptador de elétrons pode ser estimada pela seguinte relação (LI, 2012a; SCHARBER et al., 2006):

$$V_{oc} = \left[\frac{1}{e} (|E_{HOMO,D} - E_{LUMO,A}|) \right] - 0,3V \quad (\text{Equação 1})$$

sendo e a carga elementar. Como se deseja a maior V_{oc} possível, vemos que a ΔE_2 deve ser preferencialmente a máxima possível (BUNDGAARD; KREBS, 2007; LI, 2012a; SCHARBER et al., 2006).

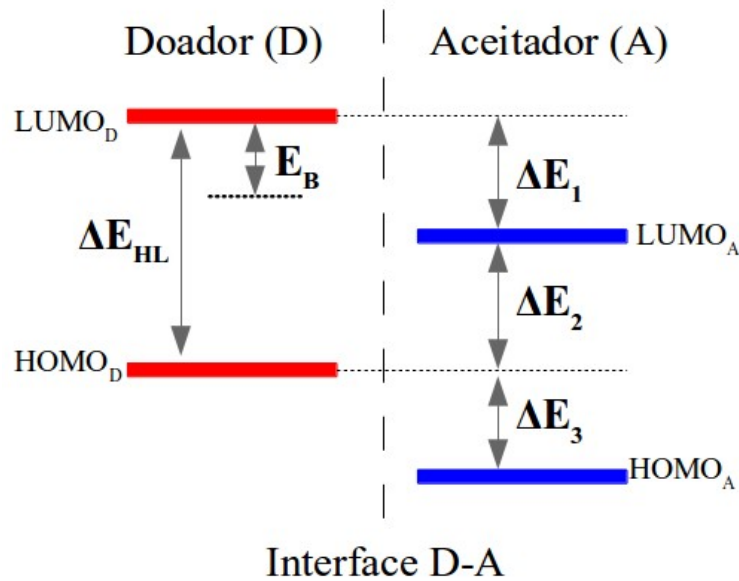


Figura 1. Relação entre os níveis de energia dos materiais aceptadores e doadores e os parâmetros que especificam uma boa eficiência do dispositivo.

Como pode-se perceber, o ajuste dos níveis eletrônicos de fronteira na realidade impõe compromissos entre grandezas que influenciam diretamente a eficiência de células solares orgânicas. Assim, a desejada diminuição de ΔE_{HL} pode causar diminuição na V_{oc} , o que não é bom. Temos também que o ideal seria ter ΔE_1 e ΔE_3 grande o suficiente para a dissociação e não recombinação do éxciton e também pequeno o suficiente para não se ter um ΔE_2 pequeno, diminuindo a V_{oc} . E além dos parâmetros descritos na Figura 1, há outras propriedades que devem ser analisadas para materiais orgânicos e que influenciam na eficiência final do

dispositivo, como a estabilidade à oxidação, as propriedades de transporte, solubilidade, morfologia, processamento e síntese (BLOM et al., 2007; BRÉDAS et al., 2009; COAKLEY; MCGEHEE, 2004; GAUDIANA, 2012; GÜNES et al., 2007; LI et al., 2012; LI, 2012a).

No caso dos polímeros conjugados para uso como material doador de elétrons, várias metodologias tem sido propostas na literatura para o ajustes de níveis eletrônicos e dos parâmetros ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 e ΔE_{HL} (LI et al., 2012). Uma das mais comuns é a construção de copolímeros, que garante novos polímeros doadores de baixa ΔE_{HL} . O conceito doador-aceitador (DA), que é um dos mais empregados para essa finalidade, é a síntese de copolímeros em que se mistura um monômero aceitador de elétrons com outro que é doador de elétrons (RONCALI, 2007; ZHOU et al., 2010); geralmente estes monômeros tem uma estrutura bem diferente. Os resultados destas tentativas seguidamente tem mostrado melhorias significativas em relação ao ΔE_{HL} , mas piora também significativa em outras propriedades (ZHOU et al., 2012a). Contudo, esta metodologia muitas vezes não traz um bom ajuste dos níveis eletrônicos HOMO e LUMO em relação aos materiais aceptadores (CHAO et al., 2012; CHEN et al., 2010; CHUA et al., 2005; FACCHETTI, 2013), sendo que o ganho maior seria na quantidade de fótons absorvidos, mas podendo diminuir a V_{oc} e facilitar a recombinação do éxciton.

Outra abordagem comum na busca de novos polímeros conjugados para aplicações em camadas ativas é o uso de substituições químicas em polímeros que já são empregues como doadores de elétrons (LI; ZHU; YANG, 2012; OLIVEIRA et al., 2013). Há relatos na literatura que mostram que pequenas modificações em polímeros conjugados podem mudar tanto a conformação do polímero quanto as propriedades eletrônicas, deslocando as posições de energia dos orbitais HOMO e LUMO (HUTCHISON; RATNER; MARKS, 2005a, 2005b; O'BOYLE; CAMPBELL; HUTCHISON, 2011). O fato de substituições químicas serem

capazes de deslocar as energias dos níveis eletrônicos HOMO e LUMO dos materiais poliméricos é basicamente relacionado às propriedades retiradoras ou doadoras de elétrons dos substituintes, que modificam a carga líquida na cadeia principal (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; RONCALI, 2007). Contudo ainda não se tem um mecanismo para relacionar a natureza do substituinte com as mudanças das energias do HOMO e LUMO. Por exemplo, há relatos na literatura que a introdução de átomos de flúor em alguns polímeros conjugados reduziram juntamente as energias dos níveis HOMO e LUMO, mantendo a ΔE_{HL} praticamente inalterada (LI; ZHU; YANG, 2012). Outros estudos mostraram que o uso de substituintes éster, cetona e sulfonilo são capazes de provocar uma diminuição do nível HOMO (LI, 2012).

As duas abordagens apresentadas acima não apresentam a possibilidade de predição dos novos valores das energias dos orbitais de fronteira. Para substituições químicas, embora seja possível observar tendências, não é possível prever as novas energias dos orbitais de fronteira dos compostos derivados. E para a abordagem de copolímeros DA sabe-se somente que E_{HOMO} fica acima e E_{LUMO} fica abaixo das respectivas energias dos homopolímeros no qual os monômeros foram utilizados na construção do copolímero (KIM et al., 2013). De fato, explorações extensas devem ser realizadas para que se possa ter um parâmetro do que ou quanto queremos modificar das propriedades intrínsecas dos materiais de forma que se otimize os parâmetros discutidos da Figura 1. Este fato faz interessante o uso da modelagem computacional de materiais, de modo que podemos fornecer algumas propostas de novos materiais com a finalidade de obter algum interessante o suficiente para ser sintetizado.

Nesta primeira parte desta tese realizamos alguns estudos com a finalidade de procurar novos materiais que possam ser aplicados em camadas ativas de materiais orgânicos como doadores de elétrons. Para isso, utilizamos tanto a abordagem de substituições químicas

(Capítulo 1 e 2), como a construção de copolímeros DA, porém esta última de uma forma diferente da convencional (Capítulo 3). Vários novos polímeros com propriedades intrínsecas interessantes foram obtidos, de forma que quando utilizados nas camadas ativas de células solares, uma maior eficiência na conversão de energia solar em elétrica poderá ser obtida. Outros estudos dentro desse tópico também estão sendo realizados dentro de nosso grupo de pesquisa, em que estudamos pequenas moléculas orgânicas como materiais doadores de elétrons e derivados de fulerenos como materiais aceitadores de elétrons.

Capítulo 1. Design molecular de novos derivados de P3HT: Ajustando níveis eletrônicos para blendas com PCBM¹

1.1 Introdução

Como discutido anteriormente, o uso de substituições químicas em materiais orgânicos já existentes, principalmente no caso de polímeros conjugados, é uma boa ferramenta de ajuste de níveis eletrônicos (LI et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2013). Neste capítulo, apresentamos um estudo teórico sobre modificações químicas no polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) (veja a Figura 2) (AMERI et al., 2012; BATAGIN-NETO et al., 2013; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013; LEE et al., 2012; OH et al., 2013; VOHRA et al., 2012). O P3HT é um polímero derivado do politiofeno; além de ser o polímero mais utilizado em camadas ativas de células solares, ele também apresenta características favoráveis para sua produção e processamento em forma de filme fino (AMERI et al., 2012; BENANTI; VENKATARAMAN, 2006; BUNDGAARD; KREBS, 2007; COAKLEY; MCGEHEE, 2004; GÜNES et al., 2007; LEE et al., 2012; OH et al., 2013; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013; VOHRA et al., 2012). Escolhemos estudar os efeitos das substituições químicas nesse polímero por haver relatos experimentais mostrando que elas são capazes de alterar as propriedades eletrônicas do P3HT, enfatizando assim a possibilidade de se obter novos materiais que possam aumentar a eficiência da célula solar (HAYASHI et al., 2009; LI; VAMVOUNIS; HOLDCROFT, 2001). O intuito desse estudo foi de tentar obter novos derivados de P3HT com propriedades intrínsecas mais interessantes para o uso em camadas

¹ OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, p. 923–932, 2014.

ativas e entender o mecanismo de ajuste de níveis eletrônicos de materiais poliméricos de modo que possamos obter um novo material com alguma propriedade melhorada de modo planejado.

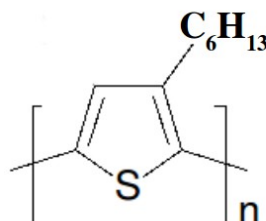


Figura 2. Fórmula Estrutural do P3HT

1.2 Metodologia

Como descrito anteriormente, substituições químicas podem modificar a posição dos níveis eletrônicos HOMO e LUMO devido às características retiradoras ou doadoras de elétrons. As substituições químicas foram realizadas trocando o hidrogênio da posição 4 dos anéis tiofênicos do P3HT pelo fato de permitir que o substituinte interaja diretamente com o sistema π do polímero. Suportando essa ideia, os estudos experimentais mostram que as substituições de fato podem ocorrer nesta posição (HAYASHI et al., 2009; LI et al., 2001).

Para termos uma noção da natureza aceitadora ou retiradora do substituinte e de sua intensidade, utilizamos as constantes de Hammet para efeito indutivo e de ressonância (CAREY; SUNDBERG, 2007, p. 335-344). As constantes de Hammet são números puros e nos dão indícios de como um substituinte interferirá na densidade eletrônica do material que recebeu a substituição; uma constante negativa indica que o substituinte liberará carga e um valor positivo, que ele será um retirador de carga. As trocas de carga por efeito indutivo são

aquelas que ocorrem através de ligações σ ; já as trocas de carga por efeito de ressonância são aquelas que ocorrem através de ligações π (MCMURRY, 2012, p. 34-42). Deste modo, realizamos as substituições na posição 4 das unidades monoméricas do P3HT com os seguintes substituintes: cloro (Cl), bromo (Br), flúor (F), hidroxila (OH), ciano (CN), amino (NH_2), metiltio (SCH_3), trifluorometil (CF_3), metil (CH_3), dimetilamino ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), metoxilo (OCH_3), carboxilo (COOH) e etenil ($\text{CH}=\text{CH}_2$). Na Tabela 1, apresentamos os substituintes com suas respectivas constantes de Hammet para efeitos indutivo (σ_I) e de ressonância (σ_R) (CAREY; SUNDBERG, 2007, p. 335-344). Percebemos que os substituintes escolhidos para este estudo apresentam constantes de Hammet variadas, fato este importante para que se possa fazer uma análise ampla das suas influências nas propriedades eletrônicas do P3HT. Na Tabela 1 não apresentamos a constante de Hammet para efeito de ressonância para o grupo SCH_3 por não haver medidas experimentais para tal constante (CAREY; SUNDBERG, 2007, p. 335-344; MCMURRY, 2012, p. 34-42).

Para realizar este estudo, adotamos a aproximação de oligômeros (GIERSCHNER et al., 2007a; ZADE et al., 2011). Construimos oligômeros do P3HT puro e substituído que variavam de 2 a 10 unidades monoméricas. Para a obtenção dos oligômeros estudados, optamos por utilizar uma estrutura geométrica otimizada via um método semi-empírico e obter dados da estrutura eletrônica via cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (PARR; YANG, 1994, p. 47-66). Tal abordagem vem sendo aplicada com resultados satisfatórios em estudos de polímeros conjugados (BATAGIN-NETO et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013; YANG et al., 2004; ZHUANG et al., 2014). Esta metodologia se mostra viável, devido ao tamanho dos sistemas aqui estudados, bem como a quantidade de conformeros analisados, de modo que o uso exclusivo de métodos *ab-initio* resultariam em um custo computacional elevado.

Tabela 1. Constantes de Hammet para os substituintes utilizados no Capítulo 1

Substituinte	σ_I	σ_R
H (P3HT sem substituintes)	0	0
Cl	0,47	-0,25
Br	0,47	-0,25
F	0,54	-0,48
OH	0,24	-0,62
CN	0,47	0,08
NH ₂	0,17	-0,8
SCH ₃	0,3	---
CF ₃	0,4	0,11
CH ₃	-0,01	-0,16
N(CH ₃) ₂	0,13	-0,88
OCH ₃	0,3	-0,58
COOH	0,3	0,11
CH=CH ₂	0,11	-0,15

Para termos a conformação inicial das estruturas geométricas para este estudo, percebemos que há na literatura vários estudos teóricos que utilizam cadeias poliméricas com a estrutura principal totalmente coplanar, como esperado no estado sólido (GIERSCHNER et al., 2007a; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013; YANG et al., 2004). Para verificar esta ideia, realizamos alguns cálculos preliminares. Construimos um “sanduíche” com três cadeias poliméricas paralelas, sendo a cadeia do meio com 6 unidades monoméricas e as outras duas com 8 unidades monoméricas. Deixamos as cadeias principais e as ramificações laterais

inicialmente coplanares e distanciadas entre si de aproximadamente 4Å, como verificado para o P3HT no estado sólido (BHATTA et al., 2013; COLLE et al., 2011; LAN; HUANG, 2008). Deixamos as cadeias poliméricas externas com um número maior de unidades monoméricas para tentarmos eliminar os efeitos das bordas das mesmas na cadeia central. Todos os parâmetros geométricos da cadeia central foram otimizados. Já para cadeias laterais, permitimos somente a otimização das ramificações alquílicas, mantendo a cadeia principal restrita ao plano. Deste modo, realizamos as otimizações de geometria para os casos P3HT e para os derivados com as substituições Cl, Br, F, CN, OH, NH₂ e COOH utilizando os métodos Hartree-Fock semi-empíricos AM1 (DEWAR et al., 1985), PM6 (STEWART, 2007) e PM7 (STEWART, 2013), implementado no pacote computacional MOPAC2012 (STEWART, 2012). Na Figura 3 apresentamos um *input* inicial do “sanduíche” de P3HT utilizado para a otimização.

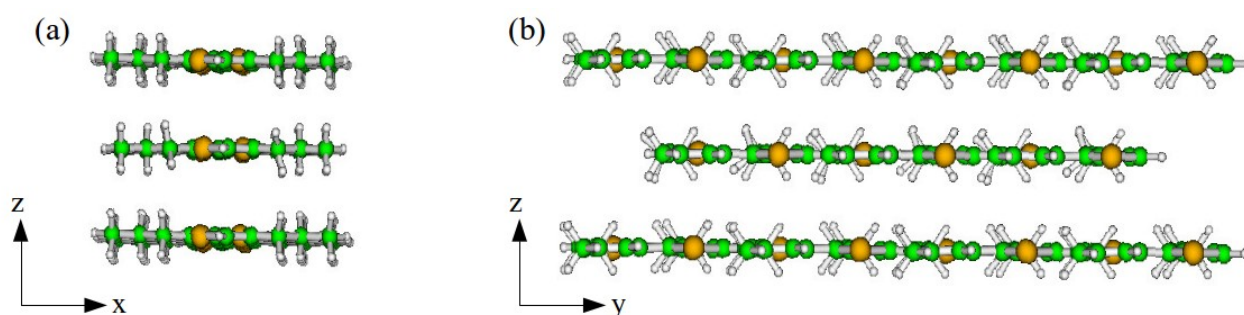


Figura 3. Estrutura “sanduíche” para o P3HT: Estrutura inicial submetida a otimização de geometria; (a) visão ao longo do eixo da cadeia e (b) visão lateral.

Após todas as otimizações realizadas com as estruturas discutidas acima, verificamos que as ramificações hexil da cadeia central tenderam a ficar coplanares ao plano da estrutura principal. Também verificamos em todos os cálculos de otimização com os diferentes métodos semi-empíricos que a cadeia principal apresentava ângulos diedrais de no máximo

14° fora da planaridade total. Verifica-se na literatura resultados similares para o P3HT com cálculos mais sofisticados, utilizando a DFT com *Periodic Boundary Contour* (PBC) (COLLE et al., 2011; ZADE et al., 2011). Segundo estudos realizados por S. S. Zade e M. Bendikov (ZADE; BENDIKOV, 2007) para politiofenos e derivados, verificou-se que no estado sólido um ângulo diedral de até 36° fora da planaridade pode ser possível para as cadeias poliméricas. Contudo para ângulos diedrais de até 16° fora da planaridade não se observa variações relevantes na energia do HOMO, LUMO ou ΔE_{HL} (ZADE; BENDIKOV, 2007). Este último fato foi notado por nós anteriormente (DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013), uma vez que mostramos que até um ângulo diedral de 15° fora da planaridade não se observa mais variações no comprimento de conjugação do P3HT. Como neste trabalho estamos interessados em analisar a energia de orbitais moleculares de fronteira, baseados nos resultados obtidos para os “sanduíches” decidimos então realizar nossos estudos com todos os oligômeros isolados com cadeias principais coplanares.

Decidindo realizar o estudo com os oligômeros com estruturas completamente planares, tínhamos que decidir qual método semi-empírico iríamos utilizar para as otimizações de geometria antes de se obter os dados da estrutura eletrônica via DFT, como discutido anteriormente. Para isso, realizamos alguns cálculos preliminares para dímeros coplanares de politiofenos utilizando os métodos semi-empíricos PM6 e PM7, os mais recentes. Realizamos otimizações geométricas com tais métodos semi-empíricos com a finalidade de observar qual dos métodos apresentariam o menor desvio em relação as distâncias de ligação e ângulos de ligação do politiofeno comparados aos dados experimentais. Na Tabela 2 apresentamos os resultados teóricos obtidos comparando-os em relação aos dados experimentais (NAKANISHI et al., 1998; SAMDAL et al., 1993). Como podemos notar, os resultados obtidos pelo método PM7 apresentaram os menores desvios em

relação aos dados experimentais. Resultados similares já foram observados na literatura para outros tipos de materiais (STEWART, 2013; STEWART, 2012). Deste modo, este resultado sugere que o uso de estruturas geométricas otimizadas via o método PM7 podem ser plausíveis com o que se observa experimentalmente, fato este que pode também influenciar na qualidade dos dados da estrutura eletrônica obtidos pelo método DFT. Assim, decidimos então utilizar o método PM7 para as otimizações de geometria realizadas neste estudo.

Tabela 2. Resultados obtidos para os comprimentos de ligação e ângulos de ligação para dímeros de politiofenos através dos métodos semi-empíricos PM6 e PM7

Comprimentos de Ligação (Å)					
Ligação	Experimental	PM6	Desvio PM6 (%)	PM7	Desvio PM7 (%)
C=C	1,379	1,361	-1,377	1,364	-1,087
C-C	1,405	1,442	2,491	1,433	1,992
C-S	1,735	1,717	-1,037	1,732	-0,173
C-C (entre dímeros)	1,451	1,425	-1,724	1,424	-1,793
Ângulos de Ligação (°)					
Átomos que Definem os Ângulos	Experimental	PM6	Desvio PM6 (%)	PM7	Desvio PM7 (%)
C-C-C	113,3	113,8	0,397	113,5	0,150
C-C-S	110,7	110,2	-0,438	110,7	0,000
C-S-C	92,4	93,01	0,725	92,7	0,367

Após os cálculos preliminares discutidos acima, mantivemos então todos os oligômeros com as cadeias principais restritas ao plano e otimizamos as estruturas através do método semi-empírico PM7 numa abordagem *Restricted* Hartree-Fock (RHF) (JENSEN, 2007, p. 99-100), implementado no pacote computacional MOPAC2012. Após as otimizações de todas as geometrias, obtivemos os dados da estrutura eletrônica dos oligômeros estudados

através da DFT empregando o funcional híbrido B3LYP (STEPHENS et al., 1994a) com o *software* GAMESS (SCHMIDT et al., 1993). O conjunto de funções de base escolhidos foi o 6-31G(d) (HEHRE, 2003, p. 40-46). A metodologia DFT/B3LYP/6-31G(d) vem sendo amplamente utilizada em estudos de polímeros conjugados, se mostrando adequada para a obtenção de bons resultados (DKHISSI et al., 2012; HIORNS et al., 2009; JUNG et al., 2014). Para reduzir custos computacionais, substituímos as ramificações hexil por grupos metil, uma aproximação que não traz prejuízos aos resultados obtidos (MILIÁN MEDINA et al., 2007; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014a; ZHUANG et al., 2014).

Em todos os cálculos realizados neste capítulo utilizamos um valor para a constante dielétrica de 3.0, que é um valor médio para polímeros orgânicos conjugados (CHO; FRANKLIN, 2012; MAIER, 2001), de modo a simular a presença das cadeias vizinhas no estado sólido via o *Conductor-like Screening Model* (COSMO) (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993).

Como utilizamos a aproximação de oligômeros, as propriedades dos polímeros são estimadas teoricamente através de métodos de extrapolações dos resultados obtidos para os oligômeros (TORRAS et al., 2012). Para a extrapolação das propriedades eletrônicas há relatos de vários métodos na literatura, sendo os mais populares o ajuste de Kunh modificado para polímeros ramificados (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; MILIÁN MEDINA et al., 2007) (Equação 2), ajuste de Meier (BATAGIN-NETO et al., 2013; MEIER et al., 1997; OLIVEIRA et al., 2013) (Equação 3), ajuste linear (DKHISSI et al., 2012) (Equação 4) e polinomial do 3º grau (ZADE et al., 2011; ZADE; BENDIKOV, 2006) (Equação 5). Nas equações abaixo temos que E representa a energia do orbital, N é o número de ligações duplas na cadeia principal, n é o número de unidades monoméricas e as demais constantes são parâmetros ajustáveis. Contudo, observa-se que em estudos realizados com

oligômeros não há um melhor tipo de ajuste, sendo que muitas vezes alguns apresentam resultados mais coerentes ou para as energias do orbital HOMO ou para o LUMO (TORRAS et al., 2012). Quando da apresentação dos primeiros resultados, faremos uma discussão para justificar o método escolhido.

$$E(N) = E_0 \sqrt{1 - A \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)} - B e^{-CN} \quad (\text{Equação 2})$$

$$E(n) = E_\infty + \Delta E e^{-a(n-1)} \quad (\text{Equação 3})$$

$$E(x) = ax + b, \text{ sendo } x = \frac{1}{n} \quad (\text{Equação 4})$$

$$E(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d, \text{ sendo } x = \frac{1}{n} \quad (\text{Equação 5})$$

Com o valor extrapolado das energias do HOMO em mãos, é possível estimar a estabilidade à oxidação do material utilizado na camada ativa dos dispositivos orgânicos, que é proporcional ao potencial de ionização (PI). Quanto maior o valor de PI, mais difícil será de oxidar o material. O potencial de ionização pode ser calculado de acordo com o teorema de Koopmans (HEINE; JOSWIG; GELESSUS, 2009, p. 61-62; JENSEN, 2007, p. 92) e é igual ao negativo da energia do orbital HOMO.

Além de analisar os dados da estrutura eletrônica dos oligômeros, também podemos avaliar a energia de ligação do éxciton (E_b), um dos parâmetros que governam a geração de cargas em materiais utilizados em eletrônica orgânica (ZHU et al., 2008). O valor de E_b pode ser estimado como sendo a diferença entre ΔE_{HL} e a energia de transição vertical (E_{vert}) do estado fundamental S_0 para o estado excitado S_1 ; deste modo, temos então que $E_b = \Delta E_{HL} - E_{vert}$ (HIORNS et al., 2009; ZHU et al., 2008). Nós realizamos os cálculos de E_{vert} através do método semi-empírico ZINDO/S (LEACH, 2001, p. 111-113) acoplado com o método

Configuration Interaction with Single excitations (CIS) (LEACH, 2001, p. 111-113) com o pacote computacional ORCA (NEESE, 2010). Realizamos cálculos para 10 transições permitidas para cada oligômero em estudo, sendo consideradas apenas transições entre estados singletos. Utilizamos a conjunção de métodos ZINDO/S-CIS por se observar resultados semelhantes de energias de transição vertical em comparação aos resultados obtidos pela *Time Dependent Density Functional Theory* (TD-DFT) (MARQUES et al., 2006) para materiais orgânicos cíclicos (HUTCHISON et al., 2002). Para a extrapolação do resultado de E_{vert} , utilizamos o ajuste de Meier (Equação 2), por apresentar em trabalhos anteriores bons resultados em relação aos dados experimentais (BATAGIN-NETO et al., 2013; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013).

Para as análises realizadas nas previsões de V_{oc} utilizando a Equação 1, escolhemos fazê-las em relação ao PCBM, um dos materiais aceitadores de elétrons mais investigados e utilizados em células solares orgânicas (XIN et al., 2012; YUAN et al., 2014). Realizamos uma otimização de geometria do PCBM pelo método PM7 e obtivemos os dados da estrutura eletrônica via DFT/PBE/6-31G(d). Escolhemos utilizar o funcional PBE para o PCBM por ele apresentar na literatura resultados satisfatórios para compostos similares (MATSUMOTO et al., 2012; WANG et al., 2012).

1.3 Resultados e Discussão

1.3.1 Escolha do método de extrapolação das propriedades eletrônicas do P3HT e seus derivados

Primeiramente tínhamos que escolher qual dos métodos de extrapolações de

propriedades eletrônicas iríamos utilizar para as análises realizadas nesse trabalho. Para isso, fizemos uma análise inicial somente para o P3HT, utilizando os seguintes dados experimentais de suas propriedades eletrônicas: $E_{\text{HOMO,D}} = -4,76$ eV, $E_{\text{LUMO,D}} = -2,46$ eV e $\Delta E_{\text{HL}} = 2,34$ eV (RICHTER et al., 2012). Deste modo, através dos resultados obtidos dos cálculos DFT/B3LYP/6-31G(d), realizamos as extrapolações de $E_{\text{HOMO,D}}$, $E_{\text{LUMO,D}}$ e ΔE_{HL} através das Equações 2 a 5. Na Tabela 3 apresentamos os resultados e os desvios obtidos pelos cálculos em relação aos dados experimentais .

Tabela 3. Resultados obtidos para as extrapolações das propriedades eletrônicas do P3HT com o DFT/B3LYP/6-31G(d)

	Eq. 2 - Kuhn	Eq. 3 - Meier	Eq. 4 - Linear	Eq. 5 - Polinomial
$E_{\text{HOMO,D}}$ (eV)	-4,42	-4,51	-4,24	-4,35
Desvio do $E_{\text{HOMO,D}}$ (%)	7,14	5,25	10,92	8,61
$E_{\text{LUMO,D}}$ (eV)	-1,91	-1,92	-2,24	-2,22
Desvio do $E_{\text{LUMO,D}}$ (%)	22,35	22,76	8,94	9,75
ΔE_{HL} (eV)	2,22	2,33	1,87	1,94
Desvio do ΔE_{HL} (%)	-5,13	-0,42	-20,09	-14,52

Já é conhecido da literatura para estudos de modelagem de polímeros que o uso da DFT com o funcional B3LYP apresentam bons resultados para propriedades da estrutura eletrônica. Com essa metodologia, os valores para $E_{\text{HOMO,D}}$ e ΔE_{HL} geralmente apresentam desvios na faixa de 10% em relação ao experimental (MCCORMICK et al., 2013; ZADE et al., 2011). Contudo, para o $E_{\text{LUMO,D}}$, desvios de até 1 eV podem ser observados (MCCORMICK et al., 2013). Pode-se tentar incluir fatores de correções para as energias dos orbitais, mas os mesmos devem ser determinados experimentalmente e frequentemente não

funcionam para todas as classes de materiais (MCCORMICK et al., 2013). Portanto, em relação aos desvios encontrados na Tabela 3, nota-se que todos estão de acordo com o estimado para as ferramentas de cálculos aqui adotadas.

Podemos observar nos resultados apresentados na Tabela 3 que obtivemos os menores desvios para $E_{\text{HOMO,D}}$ e ΔE_{HL} utilizando o ajuste de Meier (Equação 3) e para o $E_{\text{LUMO,D}}$ utilizando um ajuste linear (Equação 4). Esse resultado sugere que orbitais diferentes podem ter comportamentos de convergência diferentes, como já notado em trabalhos anteriores na literatura (TORRAS et al., 2012; ZHANG et al., 2014). Deste modo, para todos os casos estudados aqui, optamos por utilizar o ajuste de Meier (Equação 3) para a obtenção de todos os valores para o $E_{\text{HOMO,D}}$ e ΔE_{HL} e ajustes lineares (Equação 4) para todos os valores de $E_{\text{LUMO,D}}$.

1.3.2 Propriedades eletrônicas dos derivados de P3HT

Apresentamos na Tabela 4 os resultados obtidos para $E_{\text{HOMO,D}}$, $E_{\text{LUMO,D}}$ e ΔE_{HL} das estruturas estudadas neste capítulo de acordo com o discutido anteriormente e utilizando os métodos de extrapolação determinado na seção 1.3.1. Em relação aos dados experimentais para as propriedades eletrônicas do P3HT, encontramos desvios de 7,21%, 6,66% e -0,42% para $E_{\text{HOMO,D}}$, $E_{\text{LUMO,D}}$ e ΔE_{HL} respectivamente. Apresentamos também na Tabela 4 a porcentagem de variação em relação ao P3HT sem modificações químicas. Como podemos observar nos resultados obtidos, através de substituições químicas podemos obter uma gama de materiais com propriedades eletrônicas bem diferentes. Na Figura 4, reproduzimos os dados apresentados na Tabela 4 para uma melhor comparação.

Tabela 4. Resultados obtidos para a estrutura eletrônica do P3HT e seus derivados com o DFT/B3LYP/6-31G(d)

Estrutura	$E_{\text{HOMO,D}}$ (eV)	Variação	$E_{\text{LUMO,D}}$ (eV)	Variação	ΔE_{HL} (eV)	Variação
		Percentual no $E_{\text{HOMO,D}}$ (%)		Percentual no $E_{\text{LUMO,D}}$ (%)		Percentual no ΔE_{HL} (%)
P3HT	-4,42	0	-2,30	0	2,33	0
P3HT-Cl	-4,73	-7,15	-2,57	-11,76	2,39	2,75
P3HT-Br	-4,81	-8,97	-2,46	-7,23	2,43	4,08
P3HT-F	-4,54	-2,85	-2,45	-6,79	2,32	-0,22
P3HT-OH	-3,61	18,36	-1,94	15,46	1,86	-20,34
P3HT-CN	-5,58	-26,35	-3,49	-52,05	2,32	-0,39
P3HT-NH₂	-3,52	20,35	-1,57	31,44	2,14	-8,33
P3HT-SCH₃	-4,41	0,25	-2,27	1,22	2,34	0,30
P3HT-CF₃	-5,30	-19,90	-3,14	-36,59	2,40	3,05
P3HT-CH₃	-4,21	4,73	-1,96	14,85	2,48	6,22
P3HT-N(CH₃)₂	-3,63	17,77	-1,67	27,13	2,14	-8,37
P3HT-OCH₃	-4,15	6,11	-2,04	11,19	2,40	3,18
P3HT-COOH	-4,88	-10,46	-2,71	-18,07	2,36	1,33
P3HT-CH=CH₂	-4,19	5,25	-1,94	15,64	2,44	4,84

O primeiro fato que nos chama a atenção é que os resultados para os derivados P3HT-Cl e P3HT-Br são muito próximos, algo que deveria ser esperado uma vez que os substituintes Cl e Br possuem valores de σ_{I} e σ_{R} iguais, o que mostra que nossos resultados são coerentes.

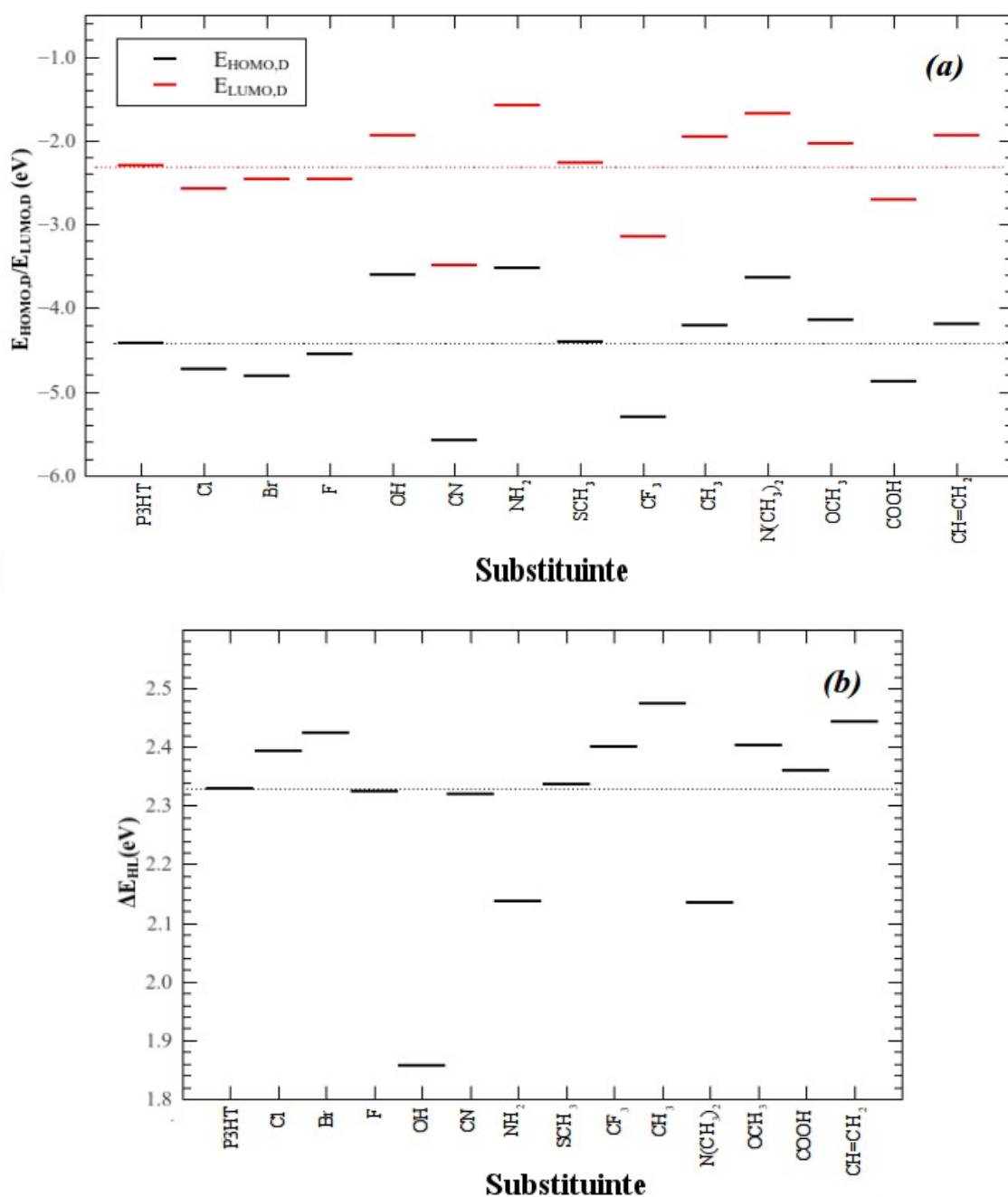


Figura 4. Resultados obtidos para (a) $E_{HOMO,D}$ e $E_{LUMO,D}$ e (b) ΔE_{HL} do P3HT e seus derivados.

Em relação aos orbitais de fronteira, nota-se a presença de novos materiais com $E_{HOMO,D}$ e $E_{LUMO,D}$ bem diversificados, fato este interessante para testar o ajuste de propriedades dos dispositivos. Temos que aproximadamente metade dos novos derivados de P3HT

apresentaram uma energia do HOMO menor, sendo a diferença mais pronunciada a do P3HT-CN, aproximadamente 26% menor. O maior valor para o $E_{\text{HOMO,D}}$ encontrado foi para o P3HT-NH₂, 20% maior do que o do P3HT. Estes resultados indicam que o uso de substituições químicas de fato influenciam significativamente nesse nível energético, como observado na literatura (LI et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013). Como um $E_{\text{HOMO,D}}$ menor melhora a V_{oc} , o resultado obtido para o P3HT-CN é significativo. Uma análise mais detalhada a respeito da V_{oc} será feita mais adiante.

Pela Tabela 4, também podemos avaliar a estabilidade à oxidação dos derivados de P3HT, que é proporcional ao PI, que por sua vez é o negativo do $E_{\text{HOMO,D}}$. Os derivados P3HT-Cl, P3HT-Br, P3HT-F, P3HT-CN, P3HT-CF₃ e P3HT-COOH apresentaram um maior valor para PI em relação ao P3HT e sugerem ser materiais com um tempo de vida maior quando expostos ao meio ambiente. Segundo K. Takimiya *et al.* (TAKIMIYA et al., 2014), para que o material orgânico utilizado na camada ativa de dispositivos tenha uma estabilidade à oxidação garantida, é necessário que eles tenham um valor de energia para o HOMO igual ou menor que -5,0 eV, ou seja, um PI maior que 5,0 eV. De acordo com esse critério, o P3HT não é um material tão estável quanto se desejaria pois os valores teórico e experimental para o PI são respectivamente de 4,42 eV e 4,76 eV. Os cálculos teóricos mostraram que apenas os derivados P3HT-CN e P3HT-CF₃ seriam estáveis a oxidação, pois possuem PI de 5,58 e 5,30 eV, respectivamente. Por outro lado, se multiplicarmos os valores teóricos do $E_{\text{HOMO,D}}$ por um fator de escala SF_{HOMO} calculado com os valores que temos para os valores teórico e experimental para o P3HT ($SF_{\text{HOMO}} = 4,76/4,42$), teremos agora cinco derivados que podem ser considerados estáveis: P3HT-Cl (-5,10 eV), P3HT-Br (-5,19 eV), P3HT-CN (-6,01 eV), P3HT-CF₃ (-5,71 eV) e P3HT-COOH (-5,26 eV).

Em relação a $E_{\text{LUMO,D}}$, as variações em relação ao P3HT são maiores em comparação

com os resultados obtidos para o $E_{\text{HOMO,D}}$. Sete derivados de P3HT apresentaram um acréscimo no $E_{\text{LUMO,D}}$, sendo mais pronunciado para o caso do P3HT-NH₂, aproximadamente 27% maior do que o do P3HT. Para os demais derivados, o menor valor observado de $E_{\text{LUMO,D}}$ foi para o P3HT-CN (uma variação de -52%). Além de determinar o valor de ΔE_{HL} , $E_{\text{LUMO,D}}$ também está relacionado com a facilidade de se dissociar o éxciton. Considerando o PCBM como material aceitador, de acordo com Bundgaard e Krebs (BUNDGAARD; KREBS, 2007), para novos polímeros doadores de baixo *bandgap* seria desejável um $E_{\text{LUMO,D}}$ menor que o do P3HT. Porém, para uma melhor avaliação dos resultados para $E_{\text{LUMO,D}}$ dos derivados estudados, é interessante primeiramente conhecer os valores que estimamos para E_b , que será feito em uma subseção a seguir.

Quanto à energia do *bandgap*, tivemos variações em relação ao P3HT de -20% até 6%, sendo que o menor valor para ΔE_{HL} foi obtido para o P3HT-OH, acompanhando a mesma tendência já observada por nós quando do estudo de substituições química do P3HT em solução (OLIVEIRA et al., 2013). A combinação destes resultados para cálculos em solução e no estado sólido sugere que para a finalidade de se diminuir a ΔE_{HL} do P3HT, o uso de substituintes pequenos pode ser uma estratégia eficiente.

Sabe-se da literatura que a intensidade da variação dos valores de $E_{\text{HOMO,D}}$, $E_{\text{LUMO,D}}$ e consequentemente a ΔE_{HL} , está relacionada aos efeitos doadores e retiradores de carga do substituinte. Deste modo, convém analisar como as propriedades eletrônicas irão variar em relação a um substituinte que doa ou retira carga. Como discutido anteriormente, podemos realizar esta análise através dos valores das constantes de Hammett dos substituintes, que nos indica como o substituinte irá afetar a densidade eletrônica da estrutura principal do material.

Na Figura 5 apresentamos os resultados obtidos para o $E_{\text{HOMO,D}}$, $E_{\text{LUMO,D}}$ e ΔE_{HL} em relação a constante de Hammett para efeito indutivo σ_I . Notamos na Tabela 1 vemos que

praticamente todos os substituintes retiram carga da estrutura principal por efeito indutivo, pelo fato de apresentarem valores positivos, exceto para o caso do CH_3 , que tem um valor de aproximadamente zero. Através da Figura 5 notamos que embora exista uma grande dispersão dos resultados, há uma tendência de que quanto maior é σ_I , menores são os valores de $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$. Ou seja, quanto mais elétrons os substituintes retiram da cadeia do P3HT por efeito indutivo, mais estáveis se tornam os níveis eletrônicos HOMO e o LUMO. Contudo, para a ΔE_{HL} notamos um valor aproximadamente decrescente até um valor de σ_I de aproximadamente 0,25 e a partir daí um observa-se um valor aproximadamente constante em torno de 2.4 eV. Este último fato sugere que para termos derivados de P3HT com um menor ΔE_{HL} , podemos utilizar substituintes com efeito indutivo de retirada de carga de intensidade intermediária, com constantes σ_I próximas e abaixo de 0,25. Ou seja, parece haver um equilíbrio que deve ser alcançado e o substituinte não pode retirar nem muita nem pouca carga da cadeia principal.

Por outro lado, o mesmo estudo realizado em relação a constante de Hammet para efeito de ressonância σ_R mostra uma correlação mais evidente, como pode ser visto na Figura 6. Notamos na Tabela 1 que quase todos os substituintes doam carga para a estrutura principal e apenas os substituintes CN, CF_3 e COOH retiram carga por efeito de ressonância. Um comportamento aproximadamente linear foi encontrado para $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$ em função de σ_R de substituintes doadores de carga ($\sigma_R < 0$), sugerindo que quanto maior a carga doada por efeito de ressonância, maiores serão os níveis de energia do HOMO e LUMO. Contudo, para os substituintes retiradores de carga por efeito de ressonância ($\sigma_R > 0$) não observamos um padrão, embora estes tenham apresentado os menores valores para $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$. A mesma falta de correlação para $\sigma_R > 0$ se observa para ΔE_{HL} , sendo que para $\sigma_R < 0$ temos que quanto mais o substituinte doa elétrons para a cadeia, menor será o ΔE_{HL} .

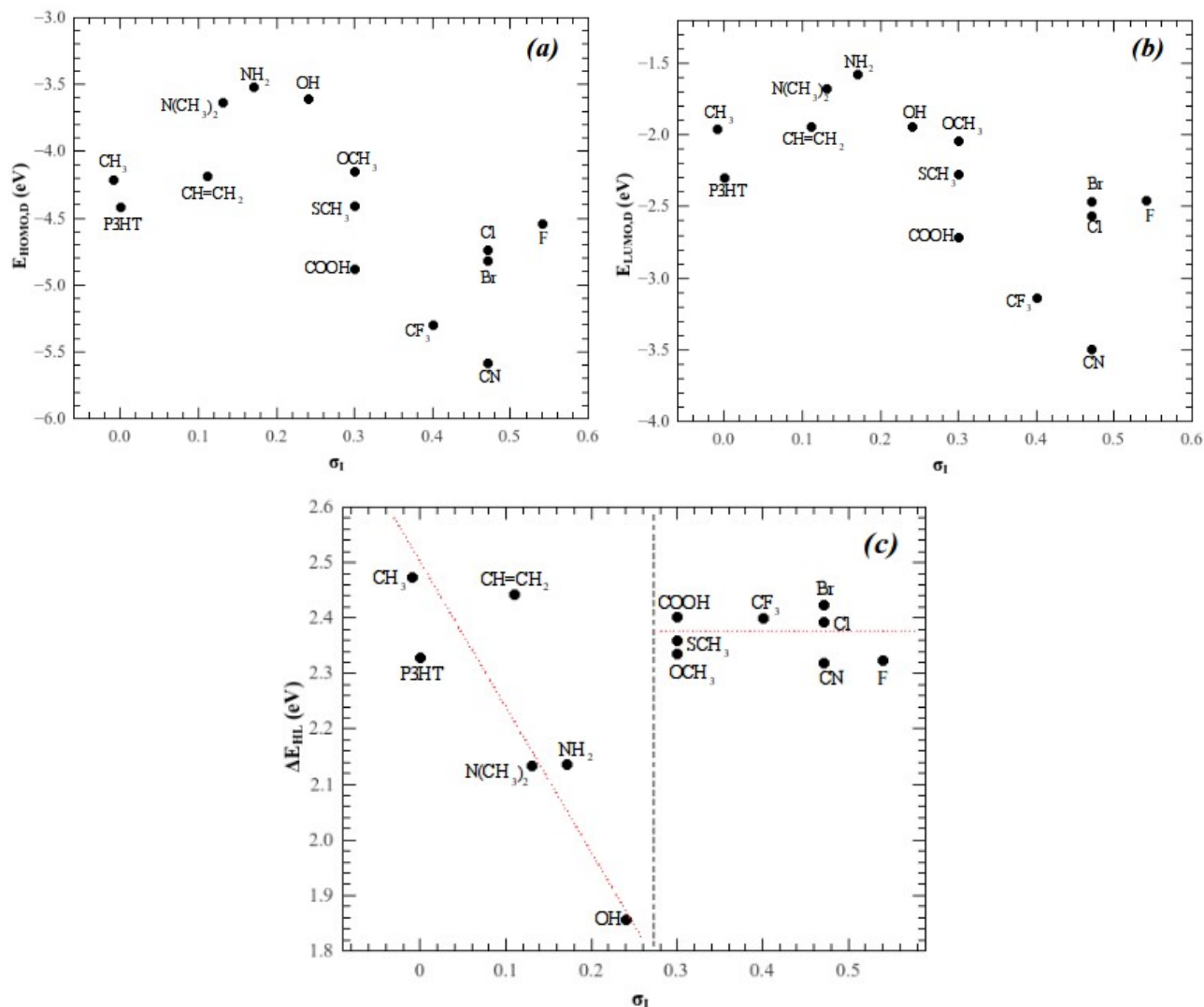


Figura 5. (a) $E_{HOMO,D}$, (b) $E_{LUMO,D}$ e (c) ΔE_{HL} do P3HT e seus derivados em relação ao σ_I .

A partir dos resultados para $E_{HOMO,D}$ e $E_{LUMO,D}$ em função de σ_I e σ_R é possível observar, a grosso modo, que quanto maior for o número de elétrons na cadeia principal estabelecido pelo substituinte, mais elevados serão os valores destas energias. Esta observação se torna mais evidente para os substituintes OH, NH_2 e $N(CH_3)_2$ que possuem os maiores valores para $E_{HOMO,D}$ e $E_{LUMO,D}$. Eles possuem os mais baixos valores de σ_R , o que significa que são os grupos que mais doam elétrons por ressonância, e estão entre aqueles com os menores valores

de σ_I , o que significa que eles retiram uma quantidade baixa de elétrons pelo efeito indutivo. Por outro lado, os grupos CF_3 , COOH e CN que possuem os menores valores para $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$ possuem os maiores valores de σ_R e estão entre aqueles com os maiores valores de σ_I ; são grupos que não doam elétrons, nem pelo efeito de ressonância nem pelo efeito indutivo. Ou seja, eles somente retiram elétrons da cadeia.

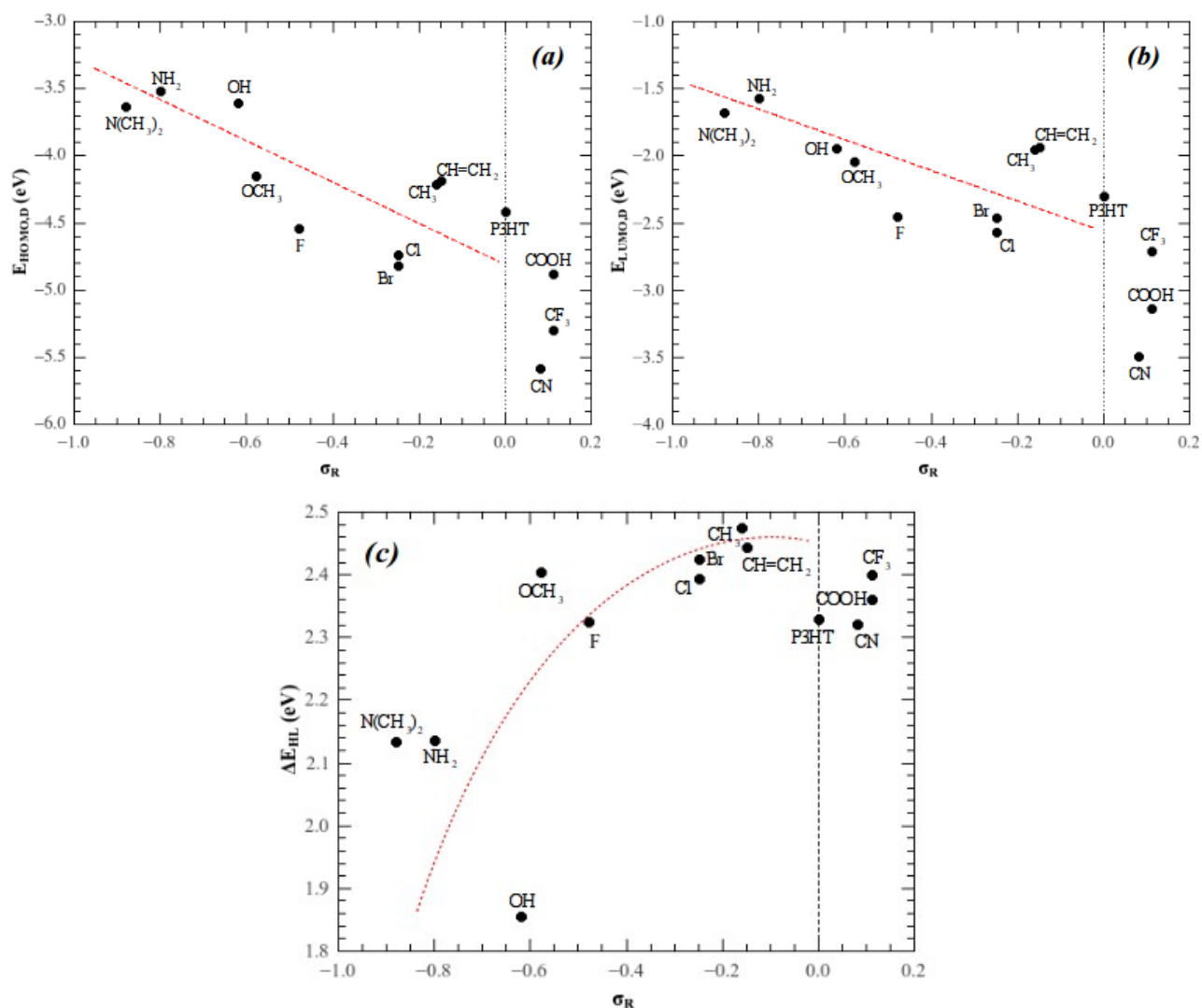


Figura 6. (a) $E_{\text{HOMO,D}}$, (b) $E_{\text{LUMO,D}}$ e (c) ΔE_{HL} do P3HT e seus derivados em relação ao σ_R .

Em se considerando a questão da estabilidade dos componentes da camada ativa,

normalmente não é desejável a elevação dos valores de $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$ em relação aos valores para o P3HT, uma vez que o $E_{\text{HOMO,D}}$ experimental do P3HT vale -4,76 eV e já está bem próximo do limite superior de -5,0 eV. Conclui-se então que os substituintes que retiram carga da cadeia principal é que são aqueles preferíveis. Por outro lado, estes substituintes estão entre os que apresentam os maiores valores para o ΔE_{HL} . Vemos novamente que a análise conjunta dos resultados, que será feita abaixo, é essencial para a escolha de substituintes.

Um caso que nos chama a atenção é o P3HT-OH que apresenta o menor ΔE_{HL} entre todos os derivados estudados, porém com valores muito altos de $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$. Além disto, em um trabalho anterior, em que estudamos a geometria de derivados de P3HT em solução, observamos que este derivado tende a ter a cadeia principal planar (OLIVEIRA et al., 2013), sendo que o mesmo foi observado em nosso estudo preliminar com o “sanduíche” de P3HT-OH. Ou seja, é um derivado com baixo *bandgap* e uma configuração geométrica que tende a permitir uma boa morfologia no estado sólido, que pode ser útil dependendo do elemento aceitador e caso a estabilidade à oxidação deixe de ser um problema.

Outro fato interessante é o resultado obtido para o caso do P3HT-F. Como podemos observar, esse tipo de substituição química desloca os níveis eletrônicos HOMO e LUMO do P3HT para valores energéticos menores mantendo aproximadamente a mesma ΔE_{HL} . Este resultado indica que podemos modificar os parâmetros ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 sem interferir na quantidade de fótons absorvidos pelo material utilizado na camada ativa. Resultados semelhantes para outros polímeros já foram relatados na literatura (LI et al., 2012). Como os valores de σ_{I} e σ_{R} do flúor são respectivamente 0,54 e -0,48, aparentemente o flúor apresenta efeitos de retirada e doação de cargas balanceados que propiciam o deslocamento observado para $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$.

1.3.3 Estimativa da V_{oc} em relação ao PCBM

Para estimarmos a V_{oc} dos derivados de P3HT estudados, precisamos analisar o parâmetro ΔE_2 apresentado na Figura 1 em relação a uma material aceitador de elétrons. Para isso, escolhemos fazer estas análises em relação ao PCBM, o material aceitador mais utilizado em células solares orgânicas. Os resultados obtidos para a estrutura eletrônica do PCBM de acordo com a metodologia descrita anteriormente para $E_{HOMO,A}$ e $E_{LUMO,A}$ são -5,24 eV e -3,61 eV que apresentam desvios de +11,6% e +7,8% quando comparados aos valores experimentais de -5,93 eV e -3,91 eV (LI, 2012a).

Através da Equação 1 e dos resultados obtidos para os derivados do P3HT e do PCBM, apresentamos na Tabela 5 as estimativas teóricas de V_{oc} e as variações percentuais obtidas em relação ao conjunto P3HT/PCBM. Experimentalmente encontra-se uma V_{oc} de 0,60 V para o conjunto P3HT/PCBM (LI, 2012) e teoricamente encontramos um valor de aproximadamente 0,51 V, 15% menor do que o experimental.

Na Tabela 5 notamos que alguns derivados apresentaram um valor negativo para a V_{oc} . Isto ocorreu porque o nível HOMO destes derivados de P3HT são maiores do que o LUMO do PCBM ou o parâmetro ΔE_2 é menor do que o fator de correção de -0.3 eV na Equação 1; este tipo de blenda não é interessante.

Percebemos que a estimativa do V_{oc} da maioria dos derivados de P3HT estudados aqui são maiores do que a do conjunto P3HT/PCBM. Isto indica que a tensão gerada pelo dispositivo sem corrente elétrica pode ser melhorada através de substituições químicas. Como podemos observar comparando as Tabelas 4 e 5, todos os casos em que as substituições causaram uma diminuição do nível HOMO propiciam um aumento na V_{oc} . É de se destacar os casos P3HT-CN/PCBM e P3HT-CF₃/PCBM que apresentam uma V_{oc} de 1,68 e 1,39 V

respectivamente. Segundo a literatura, atualmente ainda não se tem muitas combinações que apresentem V_{oc} muito maiores do que 1 V (LI et al., 2012). Futuramente seria interessante também realizar estimativas de V_{oc} com os derivados estudados aqui com outros materiais aceitadores de elétrons de modo que se encontre também outras combinações com V_{oc} otimizada.

Tabela 5. Estimativa da V_{oc} para o P3HT e seus derivados em relação ao PCBM

Combinação Doador/Aceitador	V_{oc} Teórica (V)	Varição Percentual em relação ao P3HT/PCBM (%)
P3HT/PCBM	0,51	0
P3HT-Cl/PCBM	0,83	61,78
P3HT-Br/PCBM	0,91	77,42
P3HT-F/PCBM	0,63	24,63
P3HT-OH/PCBM	-0,29	-158,65
P3HT-CN/PCBM	1,68	227,57
P3HT-NH₂/PCBM	-0,39	-175,78
P3HT-SCH₃/PCBM	0,50	-2,15
P3HT-CF₃/PCBM	1,39	171,85
P3HT-CH₃/PCBM	0,30	-40,86
P3HT-N(CH₃)₂/PCBM	-0,27	-153,47
P3HT-OCH₃/PCBM	0,24	-52,79
P3HT-COOH/PCBM	0,97	90,32
P3HT-CH=CH₂/PCBM	0,28	-45,36

1.3.4 Análise de energia de ligação do éxciton e dos parâmetros ΔE_1 e ΔE_3 em relação ao PCBM

Para uma boa eficiência na conversão de energia solar em elétrica em células solares orgânicas é necessário que os materiais doadores apresentem uma baixa energia de ligação do éxciton e uma fácil dissociação e difícil recombinação (LI, 2012a), relacionados aos parâmetros ΔE_1 e ΔE_3 da Figura 1. Apresentamos na Tabela 6 as nossas estimativas para a E_b , como descrito anteriormente. Na literatura, encontram-se dados experimentais para a energia de ligação do éxciton do P3HT no estado sólido que variam de 0,2 a 0,7 eV (DEIBEL et al., 2010; DISSANAYAKE; ZHONG, 2011; FRISCH et al., 2012; HEIBER; DHINOJWALA, 2012; VAN DER HORST et al., 2001; MILLER et al., 2008; YANG et al., 2008). Observa-se que não há um valor bem definido, pois os resultados variam de acordo com o método pelo qual se faz a medida ou a morfologia do filme. Neste trabalho, obtivemos para a energia de ligação do éxciton o valor de aproximadamente 0,39 eV, dentro da faixa observada experimentalmente.

Devido às torções inter-anéis ocorridas nas cadeias poliméricas, a energia de ligação do éxciton pode variar. Segundo R. S. Bhatta e M. Tsige (BHATTA; TSIGE, 2014), para o P3HT uma torção de até aproximadamente 30° não afeta a energia de ligação do éxciton, que se mantém aproximadamente constante. Como as estruturas obtidas no “sanduíche” apresentaram torções inter-anéis de até 14° fora da planaridade total, é aceitável calcular E_b utilizando cadeias planares.

Os resultados obtidos mostram que apenas os casos P3HT-OH, P3HT-NH₂ e P3HT-N(CH₃)₂ tiveram uma E_b menor do que o P3HT; ao mesmo tempo estes derivados foram aqueles que apresentaram uma V_{oc} negativa em relação ao PCBM, o que indica um arranjo de níveis totalmente desfavorável. Por outro lado, estes materiais poderiam ter aplicações em blendas com outro material aceitador, uma vez que E_b depende somente das propriedades do material doador. Estes resultados sugerem que o uso de substituições químicas no P3HT pode

não ser uma abordagem eficaz para diminuir a energia de ligação do éxciton. O fato de que os derivados estudados apresentam energias de ligação do éxciton superiores ao do P3HT não inviabiliza sua utilização em células solares, pois dependendo do material aceitador utilizado e das diferenças entre níveis eletrônicos de fronteira dos materiais aceitadores e doadores, o uso de tais derivados ainda pode ser interessante. O que de fato importa é que E_b deve ser menor do que a diferença $E_{LUMO,D} - E_{LUMO,A}$ (ΔE_1) e $E_{HOMO,D} - E_{HOMO,A}$ (ΔE_3) de modo que o éxciton seja dissociado e não se recombinde facilmente (LI, 2012a). Por outro lado, se a energia de ligação do éxciton deve ser a menor possível para que o éxciton seja facilmente dissociado no caso de células solares, já em OLED's se requer o uso de materiais com altos valores para E_b , que implica em difícil ou quase nenhuma dissociação do éxciton (LI et al., 2012).

Tabela 6. Energia de ligação do éxciton teórica para o P3HT e seus derivados

Estrutura	P3HT	P3HT-Cl	P3HT-Br	P3HT-F	P3HT-OH	P3HT-CN	P3HT-NH₂
E_b (eV)	0,39	0,52	0,56	0,44	0,01	0,61	0,31
Estrutura	P3HT-SCH₃	P3HT-CF₃	P3HT-CH₃	P3HT-N(CH₃)₂	P3HT-OCH₃	P3HT-COOH	P3HT-CH=CH₂
E_b (eV)	0,52	0,61	0,53	0,32	0,49	0,55	0,51

A questão de se ter pequenos valores de E_b para uma maior facilidade de se dissociar o éxciton pode influenciar também na estabilidade à oxidação do material polimérico. Este fato pode ser verificado através da Figura 7. Como podemos notar, quanto menor a E_b , menor será o PI do material. Deste modo, a maior facilidade do éxciton ser dissociado pode

favorecer reações de oxidação no meio ambiente. Assim, valores de E_b muito pequenas implicam em um menor tempo de vida do material utilizado na camada ativa de células solares orgânicas.

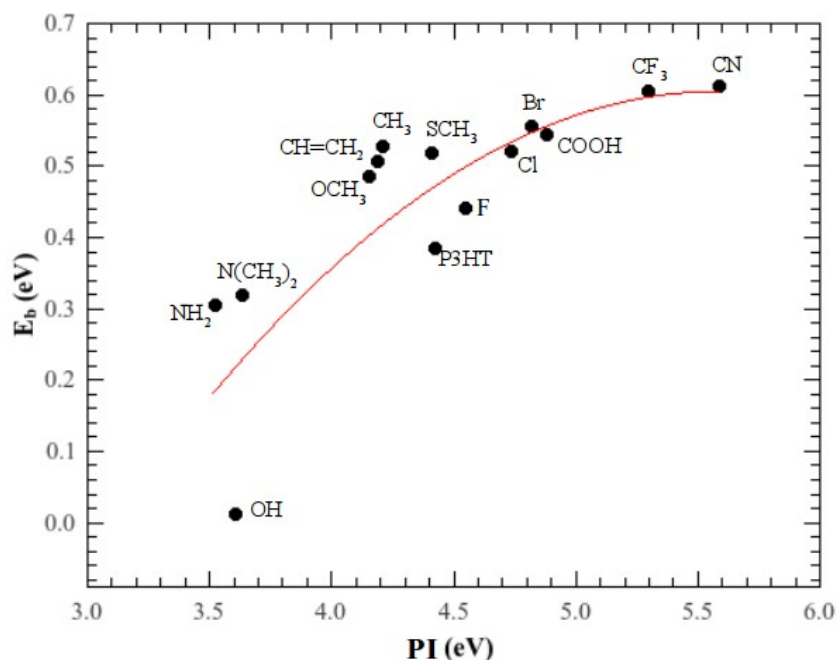


Figura 7. Energia de ligação do éxciton em relação ao PI.

Para se obter uma análise mais completa em relação a E_b , devemos fazê-la em conjunto com os parâmetros ΔE_1 e ΔE_3 , que dependem da energia dos níveis eletrônicos de fronteira do PCBM. Como os $E_{LUMO,D}$ apresentam um maior desvio em relação ao experimental, de acordo com a metodologia adotada, realizamos uma correção nos valores obtidos para os derivados de P3HT multiplicando-os por um fator de escala SF_{LUMO} calculado a partir dos valores teóricos e experimentais para o P3HT ($SF_{LUMO} = 2,46/2,30$). Assim, na Tabela 7 apresentamos os valores corrigidos para o $E_{LUMO,D}$ dos derivados de P3HT e os valores para ΔE_1 e ΔE_3 em relação ao PCBM como material aceitador de elétrons, exceto para os derivados que apresentaram uma V_{oc} negativa. Os valores negativos para ΔE_1 e ΔE_3 na

Tabela 7 indicam aqueles casos em que o $E_{\text{HOMO,D}}$ do polímero é menor do que o $E_{\text{HOMO,A}}$ do PCBM ou caso semelhante para o E_{LUMO} . Estes casos não se mostraram ser uma boa combinação entre o PCBM e o polímero.

Tabela 7. $E_{\text{LUMO,D}}$ com correções e estimativa para ΔE_1 e ΔE_3

Combinação Doador/Aceitador	$E_{\text{LUMO,D}}$ corrigido (eV)	ΔE_1 (eV)	ΔE_3 (eV)
P3HT/PCBM	-2,46	1,15	0,83
P3HT-Cl/PCBM	-2,75	0,86	0,51
P3HT-Br/PCBM	-2,64	0,96	0,43
P3HT-F/PCBM	-2,63	0,98	0,70
P3HT-CN/PCBM	-3,74	-0,13	-0,34
P3HT-SCH₃/PCBM	-2,43	1,18	0,84
P3HT-CF₃/PCBM	-3,36	0,25	-0,05
P3HT-CH₃/PCBM	-2,09	1,51	1,04
P3HT-OCH₃/PCBM	-2,18	1,42	1,10
P3HT-COOH/PCBM	-2,90	0,70	0,36
P3HT-CH=CH₂/PCBM	-2,08	1,53	1,06

Na Figura 8 apresentamos os gráficos que indicam a relação entre E_b , ΔE_1 e ΔE_3 . Como podemos notar, poucos casos apresentaram um valor de ΔE_1 e ΔE_3 menores ou aproximadamente iguais a E_b . Este resultado sugere que de forma geral o uso de substituintes favorecem uma boa relação entre E_b e ΔE_1 ou ΔE_3 , de modo que a dissociação do éxciton seja facilitada e a recombinação dificultada. Mesmo as substituições que não se mostraram tão eficientes na diminuição da E_b , ainda assim favorecem a dissociação do éxciton.

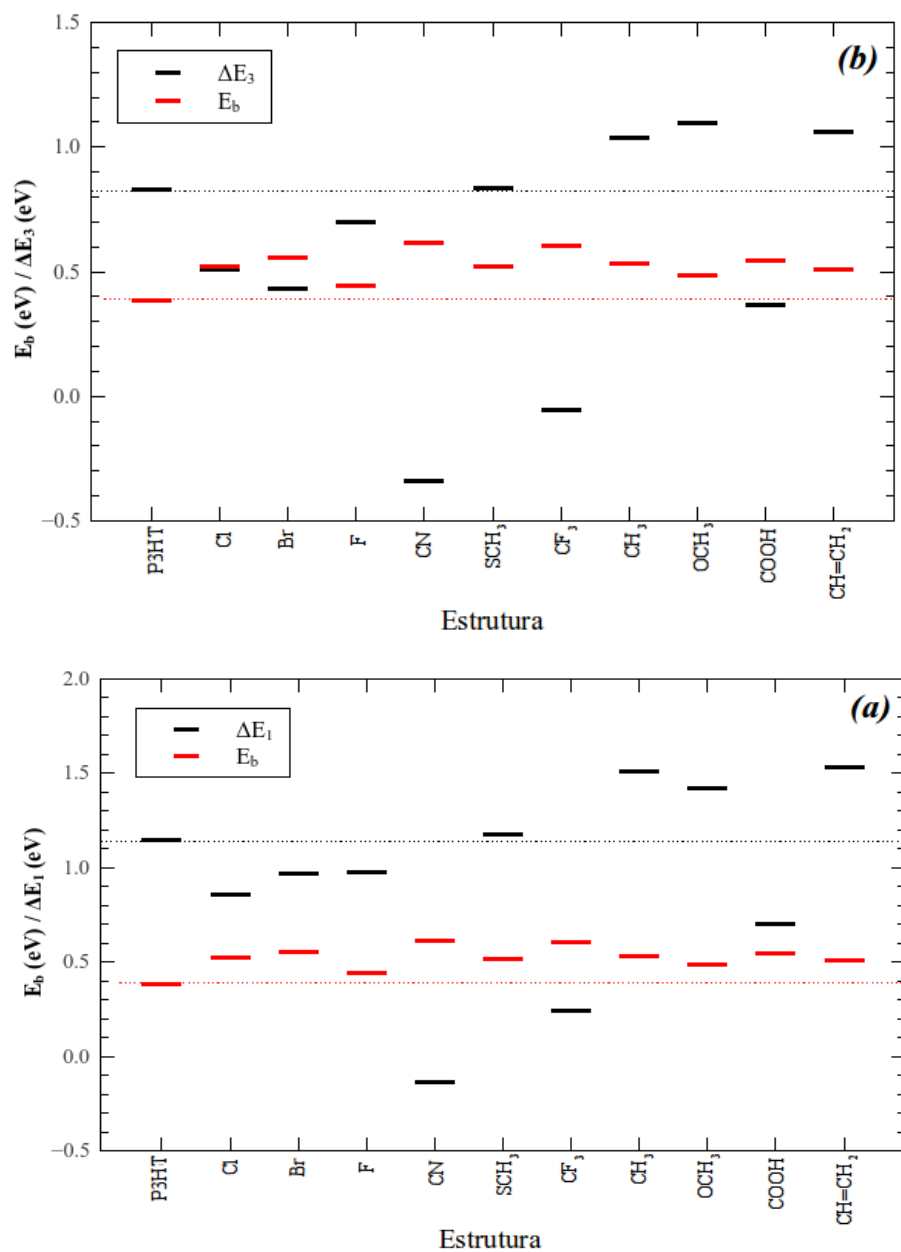


Figura 8. Comparação entre E_b e (a) ΔE_1 e (b) ΔE_3 para o P3HT e seus derivados. ΔE_1 e ΔE_3 deve ser maior do que E_b .

1.3.5 Análise combinada dos resultados

Agora faremos uma análise comparativa de modo a determinar qual seria o derivado que pudesse ser a melhor alternativa ao uso do P3HT em blends com o PCBM.

Primeiramente, são eliminados os derivados que apresentaram um V_{oc} negativo: P3HT-OH, P3HT-NH₂ e P3HT-N(CH₃)₂. Eles podem até ser interessantes em blendas com outro material aceitador, mas estamos nos restringindo ao PCBM neste estudo.

Na Tabela 8 apresentamos os derivados restantes e as colunas ΔE_{HL} , PI, V_{oc} e DER (Dissociação do Éxciton e não Recombinação). Nas colunas referentes a ΔE_{HL} , PI, V_{oc} temos as siglas M quando estas propriedades são melhores ou MP quando muito próximas aos valores do P3HT na blenda com PCBM. Na coluna DER temos um OK quando a dissociação do éxciton é favorecida e a sua recombinação é desfavorecida, ou seja, quando ΔE_1 and ΔE_3 são maiores que E_b .

Tabela 8. Propriedades dos derivados comparados com o P3HT. Veja no texto as definições para M, MP, OK e DER

Combinação Doador/Aceitador	ΔE_{HL}	PI	V_{oc}	DER
P3HT-Cl/PCBM		<i>M</i>	<i>M</i>	
P3HT-Br/PCBM		<i>M</i>	<i>M</i>	
P3HT-F/PCBM	<i>MP</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>OK</i>
P3HT-CN/PCBM	<i>MP</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	
P3HT-SCH₃/PCBM				<i>OK</i>
P3HT-CF₃/PCBM		<i>M</i>	<i>M</i>	
P3HT-CH₃/PCBM				<i>OK</i>
P3HT-OCH₃/PCBM				<i>OK</i>
P3HT-COOH/PCBM		<i>M</i>	<i>M</i>	
P3HT-CH=CH₂/PCBM				<i>OK</i>

Pela Tabela 8, notamos que apenas o P3HT-F apresentou um conjunto total de melhorias em relação ao P3HT. O P3HT-F melhorou o ΔE_{HL} em 0,22 %, o PI em 2,85%, a V_{oc} em 24,63 % e apresentou uma E_b de 0,44 eV com um $\Delta E_1=0,98$ eV e $\Delta E_3= 0,70$ eV em relação ao PCBM. Ou seja, houve de fato uma melhoria significativa somente do V_{oc} , enquanto as demais propriedades permaneceram aproximadamente iguais às da blenda P3HT/PCBM. Temos então um quadro bastante promissor para a blenda P3HT-F/PCBM, pois (i) a densidade de corrente deve permanecer similar àquela gerada pelo P3HT em função do ΔE_{HL} ser praticamente o mesmo, (ii) o *fill factor* (FF) deve ser melhor que na blenda P3HT/PCBM pois sabe-se que a fluoração de polímeros melhora a morfologia do filme fino e aumenta a mobilidade de carga (STUART et al., 2013; UMEYAMA et al., 2013) e (iii) e a eficiência no poder de conversão é diretamente proporcional à V_{oc} . Então um aumento de 24% no V_{oc} é algo que pode ser muito significativo.

1.4 Conclusões

Neste trabalho, estudamos teoricamente 13 derivados de P3HT com a finalidade de se analisar qual é o efeito das substituições químicas nas propriedades eletrônicas destes materiais, bem como suas influências para os parâmetros que definem a eficiência de células solares orgânicas. Selecionamos derivados com substituintes pequenos inseridos na posição 4 do anel tiofênico, que são preferíveis pois facilitam os procedimentos de síntese. Em função da disponibilidade das constantes de Hammet para efeito de indutivo e de ressonância, foi possível analisar como as propriedades eletrônicas são modificadas devido à mudança na densidade eletrônica da cadeia principal do material.

A partir dos resultados para $E_{HOMO,D}$ e $E_{LUMO,D}$ em função das constantes de Hammet é

possível observar, a grosso modo, que quanto mais elétrons o substituinte retirar da cadeia, mais baixos serão os valores destas energias. Esta observação se torna mais evidente para os substituintes CF_3 , COOH e CN que possuem os menores valores para $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$: eles são os grupos que mais retiram elétrons por efeito de ressonância e estão entre aqueles que mais retiram elétrons por efeito de indução.

As estimativas do V_{oc} para a maioria dos derivados de P3HT estudados aqui são maiores do que a do conjunto P3HT/PCBM. É de se destacar os casos P3HT-CN/PCBM e P3HT- CF_3 /PCBM que apresentam uma V_{oc} de 1,68 e 1,39 V respectivamente. Os resultados sugerem que o uso de substituições químicas no P3HT pode não ser uma abordagem eficaz para diminuir a energia de ligação do éxciton, uma vez que apenas os casos P3HT-OH, P3HT- NH_2 e P3HT- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ tiveram uma E_b menor do que o P3HT. Quando se faz uma análise conjunta de todos os resultados das blendas destes derivados com o PCBM, o P3HT-F apresenta um conjunto mais favorável que a blenda P3HT/PCBM.

No caso do P3HT-F, a substituição química desloca os níveis do HOMO e do LUMO do P3HT para valores energéticos menores mantendo aproximadamente a mesma ΔE_{HL} . Este resultado é interessante pois podemos modificar os parâmetros ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 sem interferir na quantidade de fótons absorvidos pelo material utilizado na camada ativa. Resultados semelhantes já foram relatados na literatura (LI et al., 2012). Em função dos valores das constantes de Hammett, aparentemente o flúor apresenta efeitos de retirada e doação de cargas balanceados que propiciam o deslocamento observado para $E_{\text{HOMO,D}}$ e $E_{\text{LUMO,D}}$. A principal consequência disto é que a V_{oc} predita é 24% maior para o P3HT-F em relação ao P3HT em uma blenda com PCBM. Considerando que, em relação à blenda P3HT/PCBM, a densidade de corrente deve se manter a mesma ou um pouco melhor, que o FF deve melhorar em função das propriedades de polímeros fluorados (STUART et al., 2013; UMEYAMA et al., 2013) e

que a eficiência no poder de conversão é diretamente proporcional à V_{oc} , um significativo aumento de 24% na V_{oc} indica que o derivado P3HT-F pode ser uma opção promissora.

1.5 Comentários adicionais

Após a publicação deste trabalho (OLIVEIRA; LAVARDA, 2014b), verificou-se na literatura que alguns dos derivados que sugerimos aqui foram depois sintetizados, como por exemplo o P3HT-F e P3HT-CN (FEI et al., 2015; WANG et al., 2014); veja na Tabela 9 alguns dos resultados experimentais em comparação com os teóricos obtidos neste capítulo. O fato que nos interessa é que as propriedades eletrônicas previstas aqui são confirmadas quando comparamos com os dados obtidos experimentalmente; isso mostra que a metodologia utilizada neste estudo é capaz de fazer previsões coerentes com a realidade e indicada para se estudar novos materiais poliméricos antes de uma possível síntese.

Tabela 9. Comparação entre as propriedades eletrônicas experimentais disponíveis na literatura (FEI et al., 2015; WANG et al., 2014) em relação ao obtido teoricamente neste capítulo.

Propriedade	P3HT	P3HT-CN	P3HT-F
E_{HOMO} Experimental (eV)	-4,76	-6,10	-5,10
E_{HOMO} Teórico (eV) (desvio*)	-4,42 (5.3 %)	-5,58 (8,5 %)	-4,54 (10 %)
E_{LUMO} Experimental (eV)	-2,46	-3,60	Não há dados
E_{LUMO} Teórico (eV) (desvio*)	-2,30 (8,9 %)	-3,49 (3.1 %)	-2,45 (---)
ΔE_{HL} Experimental (eV)	2,34	2,50	Não há dados
ΔE_{HL} Teórico (eV) (desvio*)	2,33 (-0.4 %)	2,32 (7,2 %)	2,32 (---)

* Desvio obtido no resultado teórico em relação ao experimental.

Capítulo 2. Estudo teórico sobre a energia de reorganização para transferência de buracos e elétrons em derivados de P3HT²

2.1 Introdução

Neste capítulo estamos interessados na influência das substituições químicas na energia de reorganização (λ) do P3HT (Figura 2), uma das propriedades relacionadas com o transporte de cargas. A energia de reorganização é a energia requerida para a relaxação geométrica ocorrida na transferência de carga e é inversamente proporcional à mobilidade de portadores de carga (FUJITSUKA et al., 2011; GENG et al., 2011; HUTCHISON et al., 2005; LAN; HUANG, 2008). Estudos na literatura mostram que, no geral, polímeros condutores apresentam uma maior mobilidade de buracos do que de elétrons (GARCIA-BELMONTE et al., 2008; MIHAILETCHI et al., 2006), o que de fato é importante para o caso dos materiais doadores de elétrons em camadas ativas das células solares orgânicas. O P3HT com alta regioregularidade pode alcançar uma mobilidade de buracos da ordem de 10^{-4} - 10^{-3} cm^2/V (KANG et al., 2013; WETZELAER et al., 2012a), o que é considerado razoavelmente alto (WETZELAER et al., 2012b). Porém, quanto maior for esta mobilidade, melhor será para o desempenho do dispositivo (KANG et al., 2013; LAN; HUANG, 2008; WETZELAER et al., 2012a).

Como deseja-se que a mobilidade de buracos seja melhorada, neste capítulo estudamos as energias de reorganização relacionadas ao transporte de buracos (do inglês

2 OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. *Polymer*, v. 99, p. 105-111, 2016.

holes, λ_{hole}) e de elétrons (do inglês *electrons*, $\lambda_{\text{electron}}$), de modo a verificar se algum tipo de substituinte poderia propiciar uma maior mobilidade de elétrons ao invés de buracos.

Empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), calculamos as energias de reorganização λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$ para o P3HT e 19 derivados. Os resultados mostram que a mobilidade de carga sempre melhora com a inserção de substituintes no P3HT, porém há casos em que a mobilidade de elétrons sugere ser maior do que a de buracos.

2.2 Metodologia

Para realizar o estudo que será apresentado, utilizamos o P3HT e 19 derivados, dos quais alguns já estudados anteriormente (Capítulo 1); adicionamos alguns substituintes maiores de modo a verificar se o volume do substituinte teria algum efeito em λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$. Trocamos o hidrogênio da posição 4 de cada unidade monomérica do P3HT por: Cl (P3HT-Cl), Br (P3HT-Br), F (P3HT-F), SCH₃ (P3HT-SCH₃), OH (P3HT-OH), NH₂ (P3HT-NH₂), CH₃ (P3HT-CH₃), C₂H₅ (P3HT-C₂H₅), C₃H₇ (P3HT-C₃H₇), C₄H₉ (P3HT-C₄H₉), ciano (P3HT-CN), três monômeros de trans-poliacetileno (P3HT-TPA), fenil (P3HT-Ph), fenilenovinileno (P3HT-PV), CF₃ (P3HT-CF₃), N(CH₃)₂ (P3HT-N(CH₃)₂), OCH₃ (P3HT-OCH₃), COOH (P3HT-COOH) e CH=CH₂ (P3HT-CH=CH₂). Optamos em utilizar oligômeros com 10 unidades de repetição (decâmeros) para cada estrutura com a finalidade de observar tendências ocorridas na energia de reorganização devido às substituições químicas. Utilizar decâmeros para este estudo é razoável, uma vez que trabalhos anteriores na literatura sugerem que a partir de 6 unidades monoméricas os efeitos de pólarons são melhores descritos (ZADE et al., 2011). Muitas destas substituições foram escolhidas em função de nossos trabalhos anteriores (OLIVEIRA et al., 2013; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014b); é interessante notar que

sabe-se da literatura que o flúor geralmente melhora a mobilidade de buracos em outros polímeros ou pequenas moléculas (LU et al., 2013; STUART et al., 2013; UMEYAMA et al., 2013; WANG et al., 2014).

O transporte de carga em polímeros orgânicos condutores ocorre basicamente via o mecanismo de *hopping* (GENG et al., 2011; HUTCHISON et al., 2005; LAN; HUANG, 2008). Estudos sugerem que a mobilidade (μ) dos portadores de cargas (elétrons ou buracos) via *hopping* é diretamente proporcional à taxa de transferência (k_{CT}) dos portadores de carga (probabilidade de *hopping* por unidade de tempo) descrita pela relação de Einstein (Equação 6) (GENG et al., 2011; HUTCHISON; RATNER; MARKS, 2005a; LAN; HUANG, 2008):

$$\mu = \frac{e A^2}{k_B T} K_{CT} \quad (\text{Equação 6})$$

sendo k_B , T , e e A a constante de Boltzman, a temperatura, a carga fundamental e a distância de transporte, respectivamente. Segundo o modelo semiclássico de Marcus/Hush (BREDAS et al., 2002; GENG et al., 2011; HUTCHISON; RATNER; MARKS, 2005a; KIM et al., 2007; KJELSTRUP-HANSEN et al., 2009; LAN; HUANG, 2008; LI; BRÉDAS; LENNARTZ, 2007; O'BOYLE; CAMPBELL; HUTCHISON, 2011; SAHU; PANDA, 2014), os parâmetros chave que governam o comportamento da taxa de transferência de cargas são a energia de reorganização devido à relaxação geométrica ocorrida na transferência de carga (λ) e a sobreposição dos orbitais das cadeias interagentes (acoplamento eletrônico); é verificado na literatura que λ tem um peso maior na mobilidade de cargas (LAN; HUANG, 2008; O'BOYLE et al., 2011). Dessa forma, a taxa de transferência de cargas pode ser expressa da seguinte forma (Equação 7) (HUTCHISON et al., 2005; LI et al., 2007):

$$K_{CT} = \left(\frac{\pi}{\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi \langle H_{ab} \rangle^2}{h} \right) e^{\frac{-\lambda}{4k_B T}} \quad (\text{Equação 7})$$

sendo h e $\langle H_{ab} \rangle$ a constante de Plank e o acoplamento eletrônico entre cadeias interagentes, respectivamente. A energia de reorganização λ é a soma de duas contribuições (GARCÍA et al., 2012; POELKING et al., 2014): as energias de reorganização interna (λ_{int}) e a externa (λ_{ext}). No processo de transferência de carga, λ_{int} surge das mudanças geométricas que a molécula sofre e λ_{ext} é relacionada as variações ambientais ocorridas pela polarização do meio ao redor da molécula (GARCÍA et al., 2012; POELKING et al., 2014). Como é estimado que $\lambda_{ext} \ll \lambda_{int}$ ($\lambda_{ext} \sim 0,01$ eV), a contribuição externa pode ser desconsiderada (HUTCHISON et al., 2005; POELKING et al., 2014). Assim, iremos considerar neste trabalho que $\lambda = \lambda_{int}$.

Como a taxa de transferência de buracos é inversamente proporcional à energia de reorganização no processo, então quanto maior for esta energia, pior será a mobilidade de buracos do material (GENG et al., 2011; HUTCHISON; RATNER; MARKS, 2005a; LAN; HUANG, 2008). Assim, a busca de novos materiais com baixa energia de reorganização é um bom ponto de partida para estudos de modelagem de propriedades de transporte em polímeros doadores de elétrons para camadas ativas de células solares orgânicas.

Quando uma maior mobilidade de buracos é requerida, é mais importante o estudo da taxa de transferência de buracos (k_{hole}). Neste caso, a energia de reorganização interna é avaliada com base no conjunto de superfícies de energia potencial para a transição do composto neutro para aquele carregado positivamente, como representado na Figura 9 (GENG et al., 2011; HUTCHISON; RATNER; MARKS, 2005a).

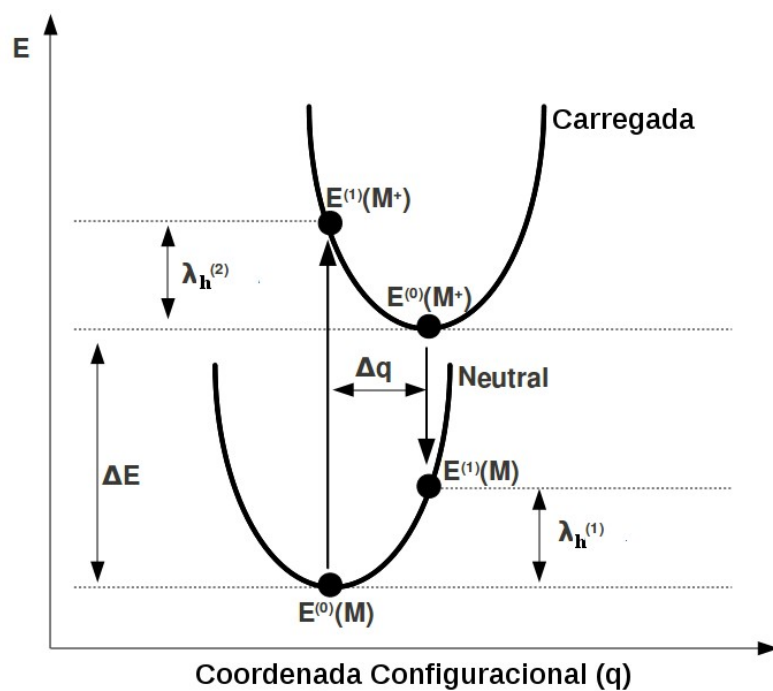


Figura 9. Conjunto de superfícies de energia potencial para as estruturas neutra e carregada positivamente. Veja o texto para as definições das g

randezas mostradas.

As grandezas envolvidas na Figura 9 são:

- M e M^+ representam a espécie neutra e a espécie que contém o buraco;
- Δq representa a variação de geometria ocorrida;
- $E^{(0)}(M)$ e $E^{(0)}(M^+)$ representam a energia dos estados neutro e catiônico na geometria de mais baixa energia;
- $E^{(1)}(M^+)$ e $E^{(1)}(M)$ representam a energia do estado catiônico na geometria da molécula neutra e a energia da molécula neutra na geometria da molécula catiônica, respectivamente;
- ΔE é a energia de ionização adiabática;
- $\lambda_h^{(1)}$ e $\lambda_h^{(2)}$ são as energias de relaxação de geometria do estado neutro e catiônico, respectivamente.

Deste modo, a energia de reorganização na transferência de buracos (λ_{hole}) é definida como (GENG et al., 2011; HUTCHISON; RATNER; MARKS, 2005a):

$$\lambda_{\text{hole}} = \lambda_{\text{h}}^{(1)} + \lambda_{\text{h}}^{(2)} \quad (\text{Equação 8})$$

sendo $\lambda_{\text{h}}^{(1)} = E_{(1)}(\text{M}) - E^{(0)}(\text{M})$ e $\lambda_{\text{h}}^{(2)} = E_{(1)}(\text{M}^+) - E_{(0)}(\text{M}^+)$. De forma análoga ao λ_{hole} , podemos avaliar a energia de reorganização na transferência de elétrons ($\lambda_{\text{electron}}$) através da Equação 9:

$$\lambda_{\text{electron}} = \lambda_{\text{e}}^{(1)} + \lambda_{\text{e}}^{(2)} \quad (\text{Equação 9})$$

sendo $\lambda_{\text{e}}^{(1)} = E^{(1)}(\text{M}) - E^{(0)}(\text{M})$ e $\lambda_{\text{e}}^{(2)} = E^{(1)}(\text{M}^-) - E^{(0)}(\text{M}^-)$.

Tendo em mente o tamanho dos sistemas que iríamos estudar, bem como a quantidade de conformeros analisados, o uso exclusivo de métodos *ab-initio* resultariam em um custo computacional elevado. Deste modo, como no Capítulo 1, optamos por utilizar uma estrutura geométrica otimizada via um método semiempírico e obter dados da estrutura eletrônica via cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (PARR; YANG, 1994, p. 47-66).

Como queremos apenas observar tendências nas energias de reorganização, resolvemos obter as estruturas estudadas sem nenhuma restrição de geometria, utilizando uma metodologia que publicamos recentemente (BATAGIN-NETO et al., 2013). Adotamos estruturas com regiorregularidade Head-to-Tail-Head-to-Tail, considerada a melhor configuração para materiais poliméricos para uso em células solares orgânicas (AMERI et al., 2012; BENANTI; VENKATARAMAN, 2006; BUNDGAARD; KREBS, 2007; COAKLEY; MCGEHEE, 2004; GÜNES et al., 2007; HE et al., 2015; LAN; HUANG, 2008; LEE et al.,

2012; OH et al., 2013; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013; VOHRA et al., 2012). Utilizamos simulação de Dinâmica Molecular com o campo de força AMBER (CORNELL et al., 1995) implementado no software Gamedit 2.4.0 (ALLOUCHE, 2011) para obter um grande número de estruturas descorrelacionadas para os monômeros, dímeros e tetrâmeros (ao redor de 100 estruturas de cada conjunto de oligômeros); esta etapa teve a finalidade de ajudar a procurar a geometria inicial mais provável para a construção do decâmero do P3HT, levando em conta a conformação das ramificações alquílicas, ângulos diedrais entre os anéis tiofênicos e interação entre as ramificações vizinhas. Após a obtenção do decâmero do P3HT, realizamos as substituições químicas propostas neste trabalho e re-otimizamos todas as novas estruturas. Todas as estruturas, neutras e carregadas, foram completamente otimizadas através do método semiempírico PM6 (STEWART, 2007) implementado no pacote computacional MOPAC2012 (STEWART, 2012). Escolhemos o método semiempírico PM6 devido ao seu desempenho satisfatório em estudos com polímeros conjugados e derivados de P3HT (BATAGIN-NETO et al., 2013; HIORNS et al., 2009; KANAL et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014a).

Após as otimizações de todas as geometrias (P3HT mais os 19 derivados - 20 otimizações no estado fundamental, 20 com uma carga positiva a mais e 20 com uma carga negativa a mais), obtivemos os dados necessários da estrutura eletrônica dos decâmeros estudados através da DFT, empregando o funcional híbrido B3LYP (STEPHENS et al., 1994a) e o software GAMESS (SCHMIDT et al., 1993). Para as estruturas carregadas, utilizamos uma abordagem *Restricted Open-Shell Kohn-Sham* (ROKS), de modo a prevenir contaminações por spin (JENSEN, 2007, p.99-100). O conjunto de funções de base escolhidos foram as 6-31G(d) (HEHRE, 2003, p.40-46). O motivo do uso da metodologia DFT/B3LYP/6-31G(d) já foi justificada no Capítulo 1.

2.3 Resultados e Discussão

Na Figura 10 apresentamos os resultados obtidos para a energia de reorganização na transferência de buracos e elétrons dos compostos estudados, empregando as Equações 8 e 9. Trabalhos experimentais estimam um λ_{hole} de aproximadamente 0,1 eV para uma cadeia de 20 unidades monoméricas de P3HT (POELKING et al., 2014); em nosso trabalho obtivemos um valor de 0,93 eV. Contudo, temos que ressaltar que este estudo foi realizado utilizando decâmeros. Como há estimativas de que derivados de politiofeno tenham um comprimento de conjugação que varia entre 21 e 27 unidades monoméricas (NAKANISHI et al., 1998) e que a energia de reorganização tende a diminuir com o aumento da cadeia polimérica (HUTCHISON et al., 2005; POELKING et al., 2014; SHUAI et al., 2012), o valor obtido neste trabalho para λ_{hole} do P3HT é razoável. Não encontramos estimativas experimentais para $\lambda_{\text{electron}}$.

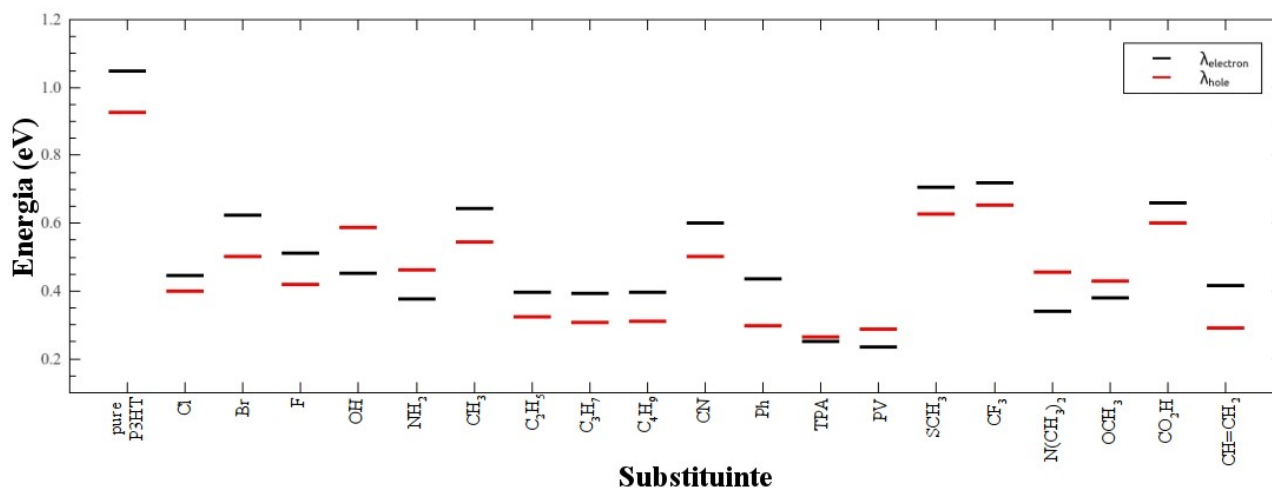


Figura 10. λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$ obtidos para o P3HT e seus derivados.

Como discutido anteriormente, a taxa de transferência de carga é inversamente

proporcional à energia de reorganização. Deste modo, (i) estamos procurando por derivados de P3HT com menores valores para λ_{hole} quando comparados com o P3HT puro, e (ii) para os polímeros doadores de elétrons, é interessante encontrar novos materiais que tenham uma energia λ_{hole} menor do que $\lambda_{\text{electron}}$, favorecendo assim a mobilidade de buracos. Podemos notar na Figura 10 que os resultados teóricos para λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$ indicam que modificações químicas podem ser uma ferramenta interessante para a variação da mobilidade de elétrons e buracos, pois todos os derivados de P3HT apresentaram valores menores do que o P3HT puro. Contudo, devemos tomar cuidado com a escolha do substituinte, uma vez que alguns dos resultados obtidos para $\lambda_{\text{electron}}$ apresentaram um valor menor do que o λ_{hole} , favorecendo assim uma maior taxa de transferência de elétrons do que buracos – isso pode ser observado para as estruturas substituídas com OH, NH₂, TPA, PV, N(CH₃)₂ e OCH₃. Os resultados obtidos para o P3HT mostraram que $\lambda_{\text{hole}} < \lambda_{\text{electron}}$, sugerindo que a mobilidade de buracos será maior do que a de elétrons; esse resultado é consistente com o que é encontrado experimentalmente (KANG et al., 2013; WETZELAER et al., 2012a). Como também notado em outros materiais fluorados (LU et al., 2013; STUART et al., 2013; UMEYAMA et al., 2013), P3HT-F apresenta uma energia λ_{hole} menor do que a do P3HT, confirmando que a fluoreção melhora a condutividade de buracos. Finalmente, notamos que os derivados de P3HT com substituintes maiores apresentaram os menores valores para λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$; o menor resultado obtido para λ_{hole} foi para o P3HT-TPA, com um valor de 0,264 eV ao passo que o menor valor para $\lambda_{\text{electron}}$ é de 0,236 eV para o P3HT-PV (aproximadamente 71 e 77% menor do que para o P3HT, respectivamente). Assim, decidimos analisar a dependência de $\lambda_{\text{electron}}$ e λ_{hole} com o tamanho do substituinte, representado pelo seu volume. É interessante analisar esta propriedade porque alguns substituintes podem causar impedimentos estéricos na cadeia polimérica nas relaxações de geometria ocorridas quando a cadeia recebe (ou perde) carga, resultando em um

polímero mais rígido (PEREPICHKA; PEREPICHKA, 2009, p.1-155); deste modo, a habilidade do substituinte rigidificar a cadeia polimérica poderá causar uma menor diferença conformacional entre os estados neutro e carregado, resultando assim uma baixa energia de reorganização.

As Figuras 11 (a) e (b) apresentam a relação entre λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$ e o volume do substituinte. Podemos notar, embora com uma distribuição de pontos um pouco espalhada, que o resultado esperado é observado: quanto maior o volume do substituinte, menor serão as energias λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$. Contudo, como podemos ver na Figura 11(c), não há nenhuma correlação entre o volume do substituinte e a razão $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$, que é uma variável importante para os polímeros doadores ($\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ deve ser menor que a unidade). De fato observamos as mesmas características para ambas as energias $\lambda_{\text{electron}}$ e λ_{hole} em relação ao tamanho do substituinte, o que é um resultado inconclusivo. Mais adiante mostraremos que o volume do substituinte ainda terá um papel importante para se obter pequenos valores para a razão $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ quando considerar também as trocas de carga entre o substituinte e a cadeia principal do polímero.

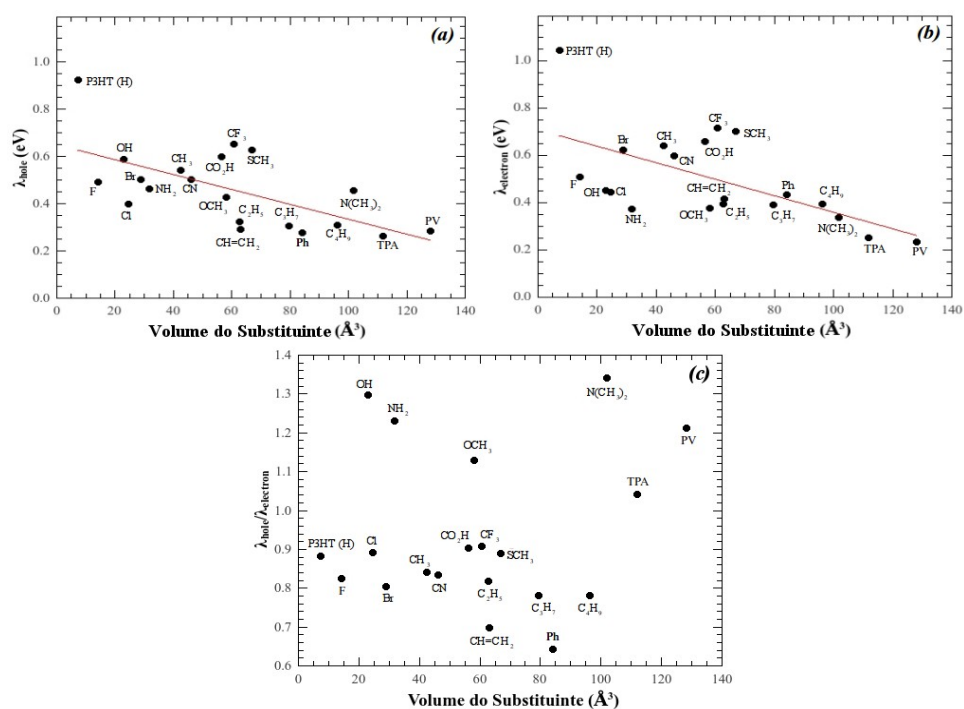


Figura 11. (a) λ_{hole} , (b) $\lambda_{\text{electron}}$ e (c) $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ em relação ao volume do substituíte.

Y. H. Park et. al (PARK et al., 2010) realizaram um estudo em que substituições químicas no antraceno foram feitas, utilizando os substituítes OH, OCH₃, CH₃, F, Cl, Br e CN. Os autores verificaram que o uso de substituítes causavam modificações na energia de reorganização e as conclusões foram semelhantes às nossas: no geral as substituições tenderam a melhorar a mobilidade de buracos, exceto para os substituítes OH e OCH₃, que apresentam uma $\lambda_{\text{electron}}$ menor do que a λ_{hole} , favorecendo assim a mobilidade de elétrons. Quando os autores compararam esses resultados com as constantes de Hammet conhecidas para os substituítes (CAREY; SUNDBERG, 2007, p. 335-344), aparentemente quanto menos elétrons o substituíte adicionar à cadeia principal, menor a energia de reorganização relacionada à transferência de buracos. Nenhuma correlação foi observada para a taxa de transferência de elétrons. Assim, decidimos estudar como as energias λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$ variam devido às propriedades aceitadoras ou doadoras de elétrons dos substituítes empregados

nesse estudo.

Como já comentado no Capítulo 1, as constantes de Hammet são números puros e nos mostram como um substituinte interferirá na densidade eletrônica do material que recebeu a substituição (constante negativa = substituinte liberará elétrons e constante positiva = substituinte será um retirador de elétrons) (CAREY; SUNDBERG, 2007, p. 335-344). Para checar a correlação com a energia de reorganização, nosso estudo conterà somente os substituintes em que as constantes de Hammet estão disponíveis na literatura ou aquelas em que pode ser feita uma estimativa segura. Na Tabela 10 apresentamos as constantes de Hammet para os efeitos indutivo (σ_I) e de ressonância (σ_R) (CAREY; SUNDBERG, 2007, p. 335-344). Os substituintes apresentam constantes de Hammet variadas, o que é importante para que se possa fazer uma análise ampla das suas influências nas energias $\lambda_{\text{electron}}$ e λ_{hole} . O efeito global da troca de carga pode ser expressado por σ , que é definido como $\sigma_I + \sigma_R$ (CAREY; SUNDBERG, 2007, p. 335-344). Fizemos estimativas de σ para os grupos alquila C_3H_7 e C_4H_9 , uma vez que tínhamos os valores para o CH_3 e C_2H_5 (-0,17 e -0,15, respectivamente). É conhecido que o efeito do comprimento das cadeias alquílicas nas propriedades eletrônicas de polímeros baseados em tiofenos é notado para grupos com até 3 carbonos. Então, nós estimamos a constante σ para o C_3H_7 e C_4H_9 como sendo -0,13.

Tabela 10. Constantes de Hammet para a maioria dos substituintes empregados no Capítulo 2

Substituinte	σ_I	σ_R	$\sigma = \sigma_I + \sigma_R$
H (P3HT sem substituinte)	0	0	0
Cl	0,47	-0,25	0,22
Br	0,47	-0,25	0,22
F	0,54	-0,48	0,06
OH	0,24	-0,62	-0,38
CN	0,47	0,08	0,55
NH ₂	0,17	-0,80	-0,63
SCH ₃	0,30	----	0,30
CF ₃	0,40	0,11	0,51
CH ₃	-0,01	-0,16	-0,17
C ₂ H ₅	-0,01	-0,14	-0,15
C ₃ H ₇	----	----	-0,13*
C ₄ H ₉	----	----	-0,13*
N(CH ₃) ₂	0,13	-0,88	-0,75
OCH ₃	0,30	-0,58	-0,28
CO ₂ H	0,30	0,11	0,41
CH=CH ₂	0,11	-0,15	-0,04
Ph	0,12	-0,11	0,01

*Valores estimados (veja o texto).

Ao montar gráficos para λ_{hole} e $\lambda_{\text{electron}}$ contra σ_I e σ_R observamos várias tendências, que são melhores visualizadas ao se considerar a razão $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ versus σ (Figura 12). Como todos os substituintes apresentaram um menor valor para λ_{hole} (menor) do que o P3HT, o que é

interessante para nós são polímeros com $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}} < 1$, o que implica em uma melhor mobilidade de buracos do que de elétrons. A região em que $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}} > 1$ mostra que o substituinte favorecerá a mobilidade de elétrons. Podemos notar que alguns dos substituintes com caráter doador de elétrons se inserem nessa região ($\sigma < 0$). Por outro lado, a região em que $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}} < 1$ é dominado por substituintes que tendem a retirar elétrons da cadeia principal ($\sigma > 0$), embora observamos alguns substituintes com uma leve tendência a doar elétrons. De modo geral, os menores valores para $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ se localizam próximos à $\sigma=0$. Desse modo, para melhorar a mobilidade de buracos, os melhores resultados seriam obtidos para substituintes que não interferem significativamente na densidade eletrônica da cadeia principal do polímero.

Nossos resultados indicam que $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ é diretamente proporcional ao valor absoluto de σ e inversamente proporcional ao volume do substituinte. A Figura 13 mostra que de fato há alguma correlação entre $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ e $|\sigma|/\text{volume}$. Isso nos leva a propor um processo de filtragem para a escolha do tipo de substituinte que poderá ser utilizado com a finalidade de melhorar a mobilidade buracos em polímeros conjugados. Nós podemos (i) utilizar substituintes maiores de modo a diminuir a energia de reorganização do polímero, rigidificando a cadeia principal; contudo, como a questão do tamanho não é totalmente uma garantia de que obteremos um polímero que apresente uma maior mobilidade de buracos ao invés de elétrons, podemos então (ii) analisar como o substituinte escolhido modifica a densidade eletrônica do polímero, optando por aqueles que não interfiram significativamente na quantidade de elétrons na cadeia principal do polímero.

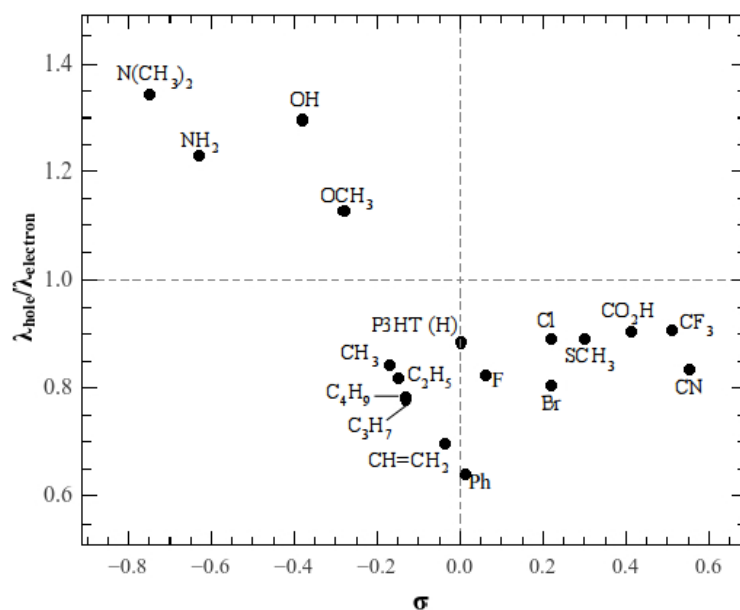


Figura 12. $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ em relação à constante de Hammet σ (para polímeros doadores devemos ter $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ menor que a unidade).

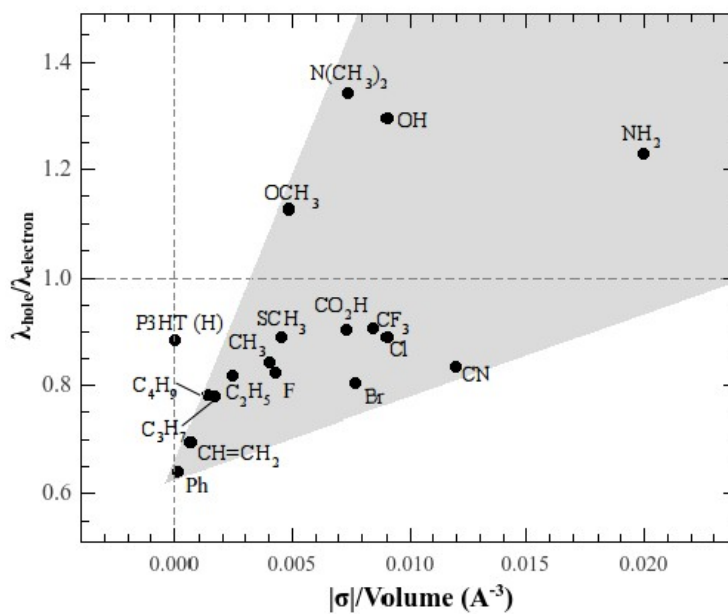


Figura 13. $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ em relação a razão entre $|\sigma|$ e o volume do substituinte (para polímeros doadores devemos ter $\lambda_{\text{hole}}/\lambda_{\text{electron}}$ menor que a unidade).

Encontra-se também na literatura algumas tentativas de se correlacionar a energia de reorganização com outras propriedades do polímero, como alternância das distâncias de ligação, ângulos diedrais entre as unidades monoméricas, entre outras (HUTCHISON et al., 2005; PARK et al., 2010). A principal conclusão é que aproximadamente metade das variações ocorridas na energia de reorganização podem ser atribuídas a fatores geométricos (HUTCHISON; RATNER; MARKS, 2005a). Este resultado está de acordo com nossas análises, uma vez que encontramos alguma evidência de correlação quando combinamos propriedades eletrônicas e geométricas das estruturas.

Quando consideramos a influência das substituições químicas em ambas propriedades eletrônicas e de transporte, podemos esboçar algumas conclusões baseadas neste capítulo e no anterior (Capítulo 1). Do ponto de vista da estrutura eletrônica, os derivados de P3HT que apresentariam melhorias em relação P3HT puro foram aqueles substituídos com CN, Cl, F, Br, COOH e CF₃ (veja a Tabela 8). Desse modo, estes derivados poderiam ser o conjunto de materiais recomendados para o uso em camadas ativas de células solares, pois: (i) eles não são os que apresentam as melhores propriedades de transporte, mas pelo menos eles sugerem fornecer um maior transporte de buracos em relação ao P3HT (Figura 10), com uma maior mobilidade de buracos do que de elétrons, e simultaneamente (ii) estabilizam a energia do HOMO que geralmente melhora a V_{OC} no dispositivo (Capítulo 1). Assim, acreditamos que a principal conclusão que estes trabalhos nos proporciona é que se as propriedades eletrônicas são melhoradas, então as propriedades de transporte também serão.

2.4 Conclusões

A metodologia empregada para estimar a energia de reorganização, fator que

influencia diretamente nas propriedades de transporte de polímeros conjugados, é suportada pelos resultados obtidos para o P3HT, uma vez que o resultado obtido $\lambda_{\text{hole}} < \lambda_{\text{electron}}$ concorda com os dados experimentais (KANG et al., 2013; WETZELAER et al., 2012); adicionalmente, a previsão de que a fluoração tende a melhorar a mobilidade de buracos é observada experimentalmente para outros compostos fluorados (LU et al., 2013; STUART et al., 2013; UMEYAMA et al., 2013). Nossos resultados também apresentaram tendências similares com o estudo de Y. H. Park et. al para o antraceno, quando as mesmas substituições químicas foram consideradas (PARK et al., 2010).

De um modo geral, as modificações químicas tendem a melhorar a mobilidade de carga, porém alguns tipos de substituintes podem favorecer o transporte de elétrons ao invés de buracos, o que não é desejado para polímeros doadores. De acordo com nossos resultados, aplicando uma análise conjunta entre as constantes de Hammet e o volume dos substituintes, é possível alcançar uma maior mobilidade de buracos ao se considerar substituintes maiores que não promovam trocas de carga com a cadeia principal do polímero.

Acreditamos que estes resultados possam ser aplicáveis também para outros sistemas poliméricos, uma vez que alguns resultados obtidos neste trabalho concordaram com o observado na literatura para outros materiais (LU et al., 2013; PARK et al., 2010; STUART et al., 2013; UMEYAMA et al., 2013). Deste modo, alguns dos substituintes estudados aqui podem ser um bom ponto de partida para se estudar propriedades de transporte de polímeros conjugados.

2.5 Comentários adicionais

Para blendas com PCBM, considerando os resultados obtidos até agora, o derivado de

P3HT fluorado (P3HT-F) é aquele com o melhor conjunto de melhoramentos em relação ao P3HT puro, uma vez que os níveis eletrônicos de fronteira (HOMO e LUMO) são próximos ao considerado ideal e o transporte de buracos tende a ser melhor. Quando o trabalho apresentado neste capítulo estava em submissão para publicação, um trabalho experimental que estudou as propriedades de transporte do P3HT-F foi publicado (FEI et al., 2015); este trabalho mostrou que o P3HT-F apresenta uma mobilidade de buracos até 5 vezes maior do que a do P3HT ($4,35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ para o P3HT e $2,46 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ para o P3HT-F). Ou seja, os dados obtidos em nossos trabalhos são consistentes com o observado experimentalmente. Isto indica que nossa metodologia é válida para testar tanto as propriedades eletrônicas como as de transporte para novos derivados de P3HT; provavelmente essa metodologia pode ser aplicável para outros polímeros conjugados. Adicionalmente, nossos resultados predizem que há outros substituintes que podem ser mais interessantes do que o flúor se considerarmos outros materiais aceitadores de elétrons para os quais os níveis eletrônicos de fronteira apresentem um melhor ajuste do que o PCBM.

*Capítulo 3. Copolímeros de comonômeros similares: uma estratégia para ajuste de energia de orbitais moleculares para aplicações em células solares orgânicas*³

3.1 Introdução

Após nosso trabalho apresentado no Capítulo 1 com derivados de P3HT, em que investigamos os efeitos das substituições químicas nas propriedades eletrônicas e ópticas de homopolímeros, começamos a investigar as propriedades de copolímeros constituídos de monômeros destes homopolímeros. O resultado é um copolímero constituído de comonômeros muito parecidos, tendo como única diferença o substituinte na posição 4 do anel tiofênico; esse tipo de construção de copolímeros é diferente da convencional, em que se utilizam comonômeros diferentes (veja a discussão na seção Introdução e Motivação da Parte I). A partir de alguns trabalhos encontrados na literatura (KANAL et al., 2013; MEYERS et al., 1992; ZHANG; TOUR, 1998), percebemos que a proporção e a forma de distribuição dos comonômeros tinham influência nas propriedades eletrônicas. A partir de uma quantidade considerável de estudos que realizamos, não foi difícil perceber que era possível prever através de uma simples relação linear os valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} a partir dos valores destas energias dos homopolímeros.

O recente trabalho experimental de Y.-L. Yang et. al. (YANG et al., 2014) em que foram sintetizados copolímeros compostos por unidades monoméricas de P3HT (aceitador) e poli(3-hexiloxitiofeno) (P3HOT) (doador) indica que esta possibilidade de predição não está

3 OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. **Polymer Engineering and Science**, v. 56, p. 479-487, 2016.

restrita a derivados de um mesmo polímero base (no caso, derivados de P3HT, por exemplo) e pode ser estendida a copolímeros que pelo menos tenham comonômeros similares. Os copolímeros obtidos por Yang et. al. têm composições variadas de cada comonômero, sendo uns com mais unidades monoméricas de P3HT e outros com mais de P3HOT. Percebemos pelos resultados apresentados neste trabalho, do mesmo modo como em nossos estudos com copolímeros de comonômeros de polímeros derivados de P3HT, que as propriedades eletrônicas obtidas dos copolímeros aparentemente estão correlacionados com a quantidade de cada tipo de comonômero que compõe o copolímero; por exemplo, quanto mais monômeros de P3HT o copolímero apresenta, as suas propriedades eletrônicas ficam mais próximas às do P3HT.

O fato marcante comum aos nossos estudos e os experimentos de Yang et. al. (YANG et al., 2014) é que as propriedades eletrônicas resultantes dos copolímeros sempre permanecem em valores intermediários em relação aos dos homopolímeros, uma característica diferente do encontrado com os copolímeros convencionais com comonômeros diferentes, sugerindo que esses tipos de copolímeros de comonômeros semelhantes se comportam de maneira diferente.

Assim, neste capítulo nós verificamos uma metodologia de previsão e ajuste de propriedades eletrônicas para copolímeros de comonômeros semelhantes. Conhecendo as propriedades eletrônicas de dois tipos de homopolímeros com base estrutural semelhante (no nosso caso, derivados de politiofenos) mostraremos que é possível prever quais seriam os valores da estrutura eletrônica do copolímero com composições variadas de cada comonômero. Embora esta metodologia não proporcione materiais com *bandgaps* muito menores que os dos homopolímeros, o ajuste dos níveis pode ser feito de maneira mais precisa, o que é importante para a otimização da performance de células solares orgânicas.

3.2 Metodologia

É interessante escolher dois homopolímeros que tenham unidades monoméricas semelhantes e que tenham energias dos níveis eletrônicos de fronteira razoavelmente diferentes, de modo que no copolímero um deles contribui com os comonômeros doadores de elétrons e o outro os comonômeros aceitadores de elétrons.

Escolhemos estudar copolímeros construídos por meio dos polímeros P3HT e P3HOT, o mesmo caso estudado experimentalmente por Y.-L. Yang et. al. (YANG et al., 2014). Para se ter mais casos para os testes, escolhemos alguns polímeros propostos e estudados por nós anteriormente (OLIVEIRA et al., 2013; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014b), ambos derivados de P3HT em que realizamos as seguintes substituições químicas na posição 4 de suas unidades monoméricas: hidroxila (P3HT-OH), ciano (P3HT-CN), flúor (P3HT-F) e trifluormetil (P3HT-CF₃). Na Figura 14 apresentamos os sistemas estudados.

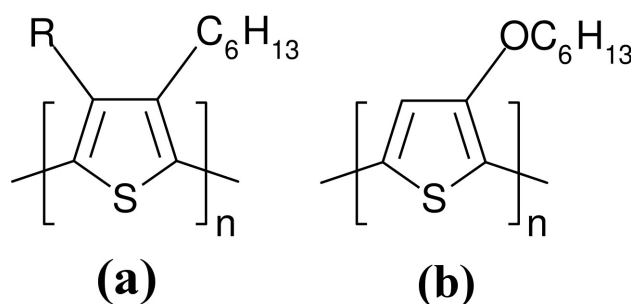


Figura 14. (a) P3HT e seus derivados (R=H, OH, CN, F, CF₃) e (b) P3HOT.

Em relação às proporções de unidades monoméricas do homopolímero no copolímero, resolvemos estudar 3 tipos de proporções diferentes, construindo copolímeros de forma ordenada (Figura 15). Então, supondo que tenhamos dois homopolímeros A e B de base

estrutural semelhante, construímos copolímeros com as seguintes proporções: 75% A + 25% B (3:1), 50% A + 50% B (1:1) e 25% A + 75% B (1:3).

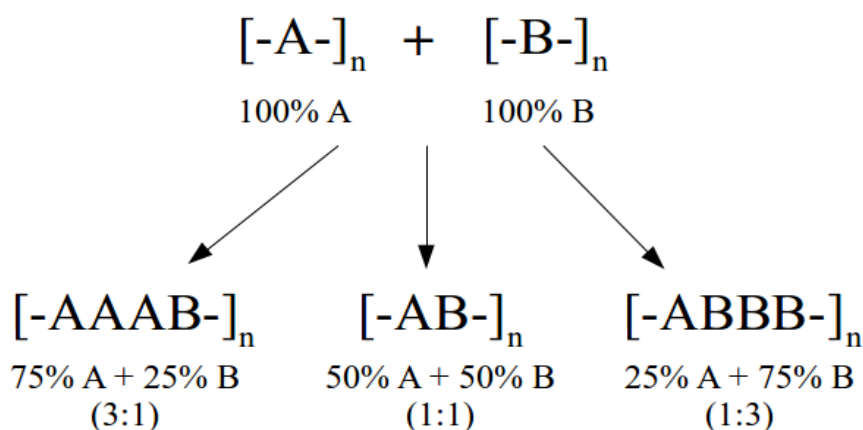


Figura 15. Forma geral das unidades monoméricas dos copolímeros estudados.

Para obter os modelos para os homopolímeros e copolímeros, adotamos novamente a aproximação de oligômeros (BATAGIN-NETO et al., 2013; MÜLLEN; WEGNER, 1998, p. 105-189; ZADE; ZAMOSHCHIK; BENDIKOV, 2011). Construímos oligômeros dos homopolímeros que variavam de 2 a 10 unidades monoméricas. Para os copolímeros, como a unidade monomérica pode conter até 4 comonômeros, utilizamos oligômeros que variavam de 1 a 5 unidades monoméricas. Para termos a conformação inicial das estruturas geométricas para este estudo, para os casos P3HT e seus derivados (P3HT-OH, P3HT-CN, P3HT-F, P3HT-CF₃) adotamos cadeias poliméricas com a estrutura principal totalmente coplanar, pelo fato de ter sido a conformação mais provável no Capítulo 1 e por este tipo de conformação ser a esperada no estado sólido (GIERSCHNER et al., 2007a; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014b; YANG et al., 2004). Também adotamos uma configuração totalmente planar para o P3HOT devido a estudos teóricos e experimentais apontarem esta

conformação (HUO et al., 2009; YANG et al., 2014). No caso do copolímeros, segundo trabalhos teóricos e experimentais, geralmente estes apresentam estruturas mais planares do que homopolímeros, devido aos efeitos *push-pull* dos comonômeros que tendem a restringir a cadeia polimérica a uma configuração mais planar (KIM et al., 2013). Como os homopolímeros estudados aqui já tendem a ser planares, supomos que os copolímeros também o são e adotamos tal conformação.

Seguindo a metodologia dos Capítulos 1 e 2, as otimizações de geometria foram realizadas através do método semiempírico PM6 (STEWART, 2007), implementado no pacote computacional MOPAC2012 (STEWART, 2012) e as propriedades eletrônicas foram obtidas pela DFT/B3LYP/6-31G(d) com o pacote computacional GAUSSIAN09 (FRISCH et al., 2009). Nós trocamos as ramificações hexil por grupos metil de todas as estruturas estudadas; esta aproximação tem se mostrado razoável pelo fato das propriedades eletrônicas e ópticas permanecerem praticamente inalteradas na diminuição da ramificação alquila (MILIÁN MEDINA et al., 2007; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014a; ZHUANG et al., 2014). Todos os cálculos foram realizados com as estruturas no vácuo.

Além de analisar os dados da estrutura eletrônica dos oligômeros, avaliamos se nossa proposta também era válida para as propriedades ópticas. Para isso, calculamos as transições verticais (E_{vert}) ocorridas nos homopolímeros e copolímeros do estado fundamental para o primeiro estado excitado (transição $S_0 \rightarrow S_1$). Realizamos os cálculos de E_{vert} através da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (*Time Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT) (MARQUES et al., 2006) empregando o mesmo funcional, conjunto de funções de base e software descritos anteriormente. Realizamos cálculos de 10 transições permitidas para cada oligômero estudado, sendo considerado somente transições entre estados singletos.

Como utilizamos a aproximação de oligômeros, as propriedades eletrônicas e ópticas dos polímeros são estimadas teoricamente através de métodos de extrapolações dos resultados obtidos para os oligômeros (TORRAS et al., 2012). Para a extrapolação das propriedades eletrônicas, o ajuste de Kuhn é um dos mais populares e mais bem aceitos (GIERSCHNER et al., 2007a; TORRAS et al., 2012; WYKES et al., 2013). Contudo, segundo o trabalho de J. Gierschner *et al.* (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007), no caso de polímeros ramificados o ajuste de Kuhn apresenta algumas deficiências. Para isso os autores propõem a inserção de um termo exponencial no ajuste original de Kuhn de forma que a curva apresentasse um melhor ajuste aos pontos no gráfico, fornecendo assim resultados melhores. Como nossas estruturas estudadas aqui continham ramificações, utilizamos o ajuste de Kuhn modificado (Equação 2) para todas as extrapolações de propriedades eletrônicas e ópticas.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Copolímeros de P3HT e seus derivados

Na Tabela 11, apresentamos os valores obtidos para E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{HL} e E_{vert} dos homopolímeros de P3HT e seus derivados utilizados para o estudo de copolímeros de comonômeros semelhantes. Como podemos notar, temos homopolímeros com E_{HOMO} e E_{LUMO} razoavelmente diferentes, o que é importante a fim de se utilizar os monômeros destes homopolímeros como comonômeros doadores e aceitadores para construir os copolímeros; os valores para E_{vert} são bastante próximos e em torno de 1,8-1,9 eV, com exceção do P3HT-OH. Dentre o P3HT e seus derivados, conhecemos os dados experimentais para a estrutura eletrônica do P3HT ($E_{\text{HOMO}} = -4,76$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -2,46$ eV, $\Delta E_{\text{HL}} = 2,34$ eV e $E_{\text{vert}} = 1,95$ eV

(RICHTER et al., 2012)) e do P3HT-CN ($E_{\text{HOMO}} = -6,1 \text{ eV}$ e $E_{\text{LUMO}} = -3,6 \text{ eV}$ (WANG et al., 2014)); comparando com nossos resultados teóricos, encontramos os seguintes desvios para o P3HT: 5%, 15%, -4% e -8% para E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{HL} e E_{vert} , respectivamente, e de aproximadamente 8% para E_{HOMO} e E_{LUMO} do P3HT-CN. Já é conhecido da literatura para estudos de modelagem de polímeros que o uso da DFT com o funcional B3LYP apresentam desvios na faixa de 10% em relação ao experimental (MCCORMICK et al., 2013; YANG et al., 2004). Contudo, para E_{LUMO} , desvios de até 1 eV podem ser observados (MCCORMICK et al., 2013). Portanto, em relação aos desvios encontrados para o P3HT, nota-se que os dados obtidos estão de acordo com o estimado para as ferramentas de cálculos aqui adotadas.

Tabela 11. Propriedades eletrônicas extrapoladas dos homopolímeros de P3HT e alguns derivados utilizados para o estudo dos copolímeros de comonômeros semelhantes; para as extrapolações, a Equação 2 foi utilizada

Homopolímero	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)	E_{vert} (eV)
P3HT	-4,446	-2,109	2,235	1,878
P3HT-CN	-5,592	-3,316	2,191	1,812
P3HT-OH	-3,604	-1,802	1,594	1,475
P3HT-F	-4,546	-2,283	2,156	1,846
P3HT-CF ₃	-5,213	-2,924	2,201	1,870

Os valores para E_{HOMO} e E_{LUMO} apresentaram variações totais de 2,0 e 1,5 eV, enquanto que ΔE_{HL} e E_{vert} tiveram variações bem menores, de 0,6 e 0,4 eV. Exceto para o caso P3HT-OH, os valores para ΔE_{HL} e E_{vert} podem ser considerados praticamente constantes.

Baseado nos resultados da Tabela 11, para se ter comonômeros com caráter aceitador ou doador bem definidos, escolhemos estudar copolímeros baseados nas combinações P3HT-

OH+P3HT-CN, P3HT-F+P3HT-CN, P3HT-CF₃+P3HT-CN e P3HT+P3HT-CN. O monômero de P3HT-CN sempre será o comonômero aceitador do copolímero, uma vez que seus valores para o E_{HOMO} e E_{LUMO} são os menores dentre todos os homopolímeros estudados. Na Figura 16, apresentamos as estruturas dos copolímeros estudados bem como as nomenclaturas que utilizaremos para identificar cada um.

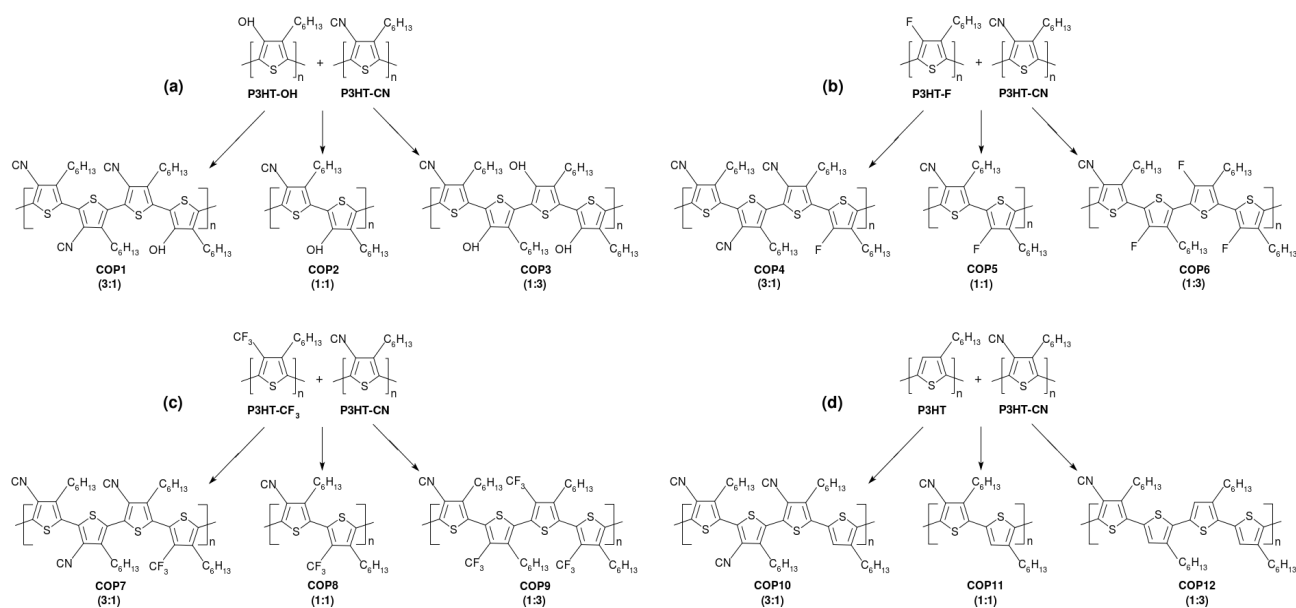


Figura 16. Copolímeros de P3HT e seus derivados: (a) P3HT-OH+P3HT-CN, (b) P3HT-F+P3HT-CN, (c) P3HT-CF₃+P3HT-CN e (d) P3HT+P3HT-CN.

Os resultados obtidos para E_{HOMO} e E_{LUMO} dos copolímeros da Figura 16 são apresentados na Figura 17. Podemos notar que esses valores, que sempre estão entre os respectivos valores dos homopolímeros empregados, seguem um comportamento linear em relação à proporção de comonômeros presentes na cadeia polimérica.

A Figura 17 sugere que os valores para E_{HOMO} e E_{LUMO} dos copolímeros podem ser obtidos através de uma relação linear:

$$E_{HOMO(LUMO)}^{Copolímero} = x \cdot E_{HOMO(LUMO)}^{Homopolímero A} + (1-x) \cdot E_{HOMO(LUMO)}^{Homopolímero B} \quad (\text{Equação 10})$$

em que x representa a fração de monômeros de um homopolímero A presente no copolímero e varia de 0 a 1. Tal comportamento linear, como discutido antes, não ocorre nos copolímeros convencionais DA.

O mesmo efeito já tem sido observado na literatura, porém para as energias de *bandgap* e propriedades ópticas de copolímeros de comonômeros similares (GIL-BERNAL et al., 2010; HUNG et al., 2013; MEYERS et al., 1992). Como atualmente o ajuste de energias de orbitais eletrônicos de fronteira é de extrema importância para aperfeiçoar CSOs, e não somente o valor do *bandgap*, é interessante notar que estas energias também podem ser previstas por uma simples relação linear. De acordo com trabalhos anteriores (GIL-BERNAL; ZAMBRANO; ARCE, 2010; HUNG et al., 2013; MEYERS; HEEGER; BRÉDAS, 1992), o comportamento linear também é verificado para ΔE_{HL} e E_{vert} dos copolímeros estudados nesse trabalho, como pode ser observado na Figura 18.

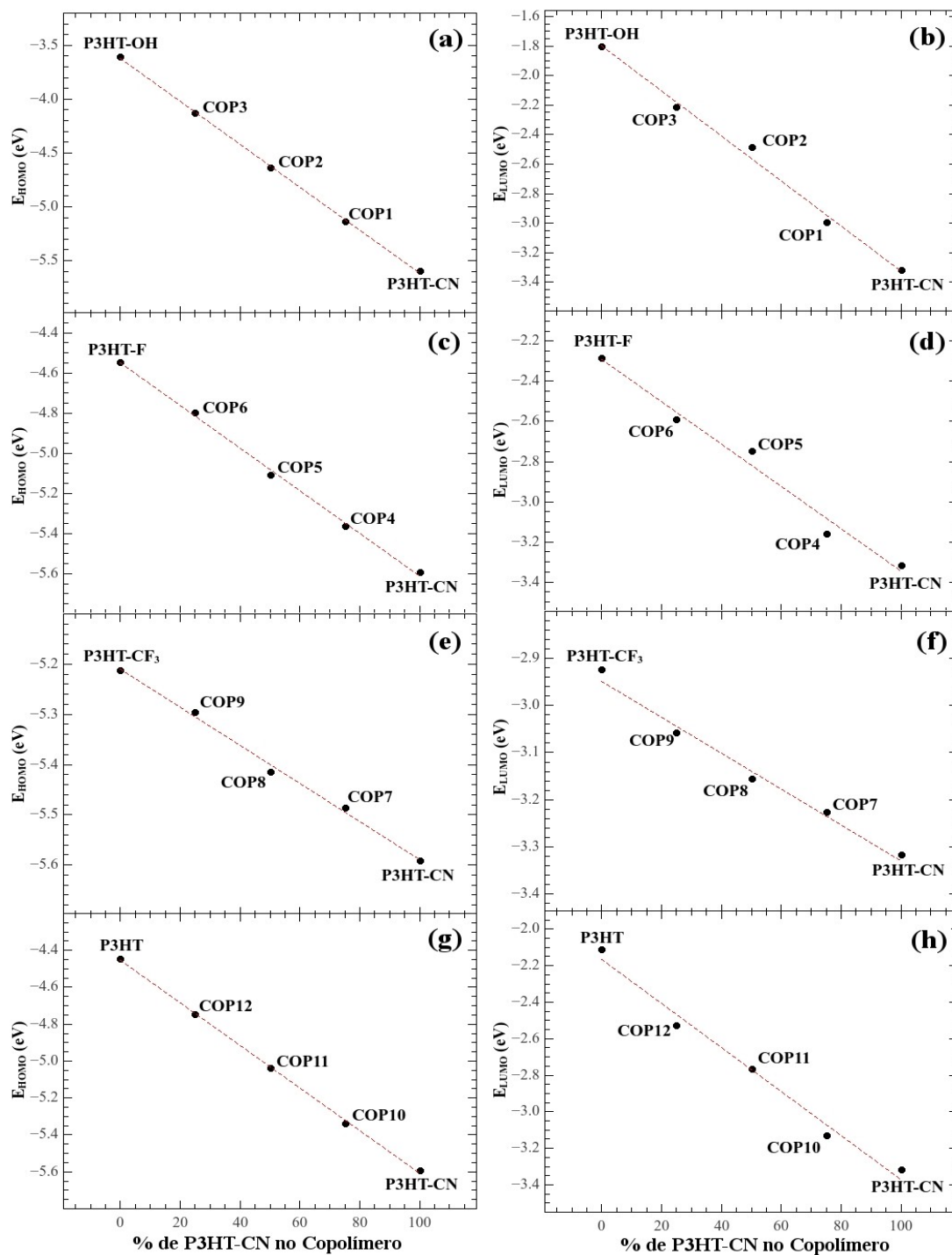


Figura 17. Energias E_{HOMO} e E_{LUMO} dos copolímeros de P3HT-OH+P3HT-CN (a e b), P3HT-F+P3HT-CN (c e d), P3HT-CF₃+P3HT-CN (e e f) e P3HT+P3HT-CN (g e h).

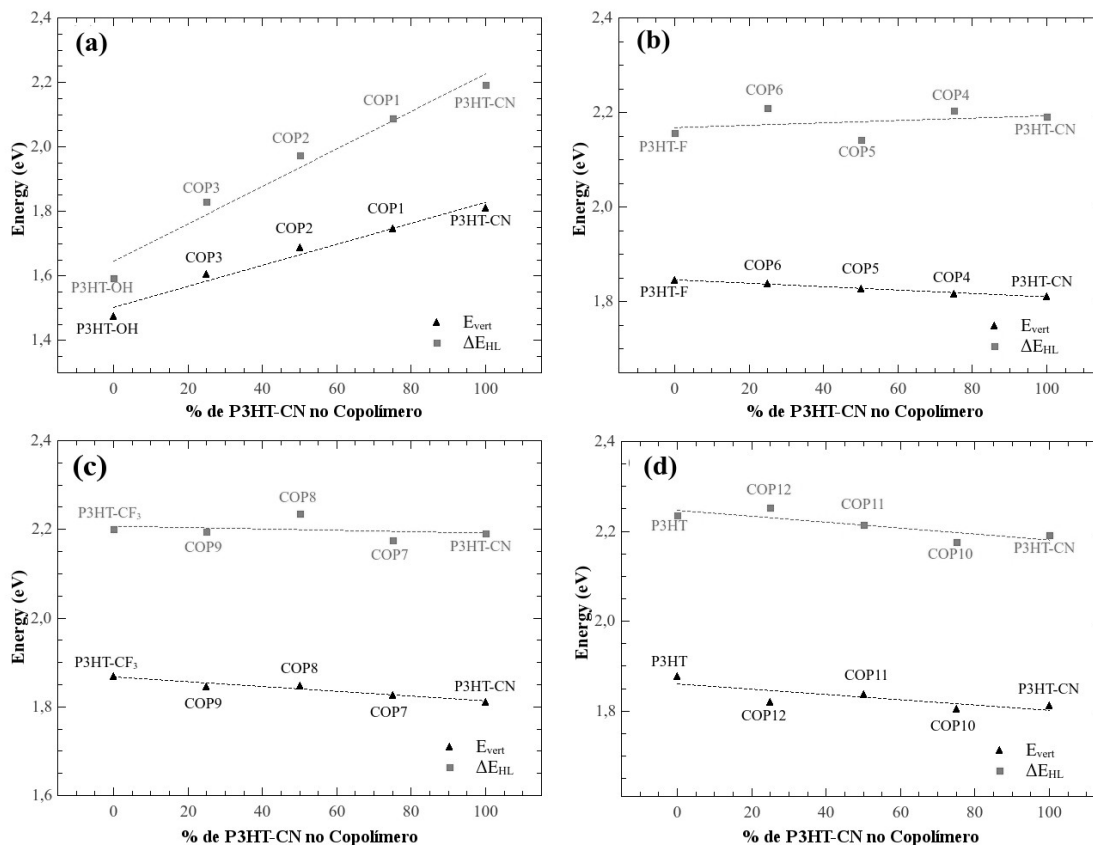


Figura 18. Energias E_{vert} e ΔE_{HL} obtidas para os copolímeros de (a) P3HT-OH+P3HT-CN, (b) P3HT-F+P3HT-CN, (c) P3HT-CF₃+P3HT-CN e (d) P3HT+P3HT-CN.

Através das Figuras 17 e 18 verificamos que é possível ter uma variação significante das energias dos níveis eletrônicos de fronteira, mesmo nos casos em que não há variação significativa do *bandgap*.

Outra diferença importante encontrada para os copolímeros de comonômeros semelhantes em relação aos copolímeros convencionais DA são os valores obtidos para E_{LUMO} , que geralmente apresentam quase o mesmo valor do homopolímero aceitador empregado para construir o copolímero (KIM et al., 2013). Isto ocorre devido à localização ocorrida do orbital LUMO em torno dos comonômeros aceitadores do copolímero, enquanto que o orbital HOMO permanece estendido por toda a cadeia principal do copolímero (HUNG et al., 2013; KIM et al., 2013; WYKES et al., 2013). Para o caso dos copolímeros de comonômeros

semelhantes estudados neste trabalho, ambos os orbitais HOMO e LUMO são deslocalizados (veja a Figura 19).

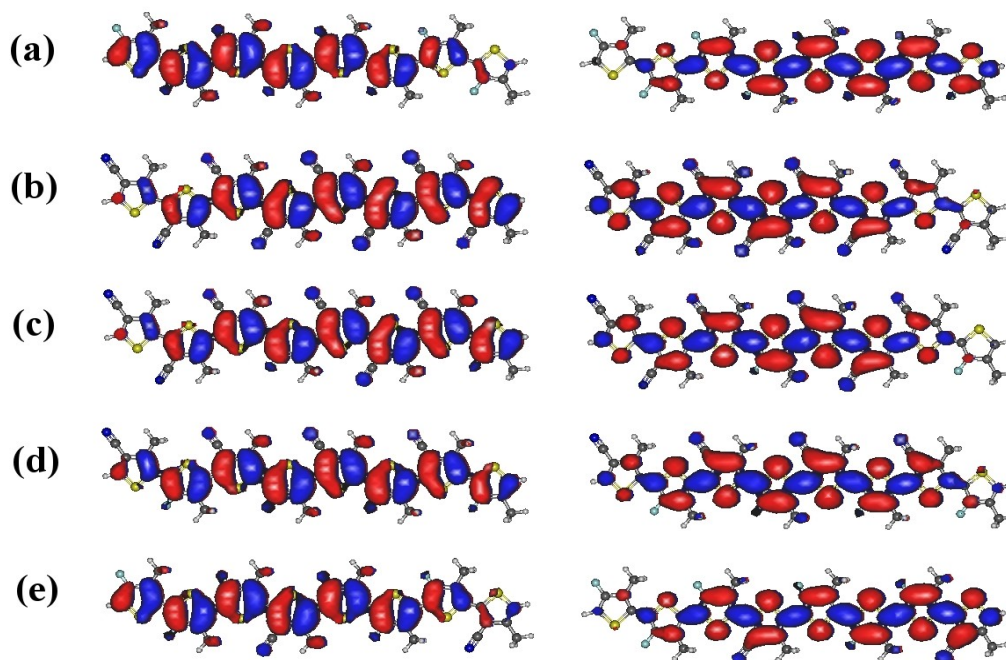


Figura 19. Orbitais moleculares HOMO (esquerda) e LUMO (direita) dos casos (a) P3HT-F, (b) P3HT-CN, (c) COP4, (d) COP5 e (e) COP6. Estruturas com 8 unidades monoméricas.

A deslocalização dos orbitais de fronteira observados para os copolímeros estudados aqui pode ser entendido pela análise das interações entre os orbitais dos comonômeros de cada copolímero. De acordo com os trabalhos de Y.-C. Hung et. al. (HUNG et al., 2009, 2013; YEN et al., 2009), se as energias dos orbitais de fronteira dos monômeros dos homopolímeros empregados para construir o monômero do copolímero tiverem uma diferença de energia maior que 1 eV, uma fraca interação entre os orbitais ocorrerá; nesse caso, localizações de orbitais serão observadas ao longo da cadeia principal do copolímero. Caso contrário, o orbital será deslocalizado ao longo de todo o copolímero. Para os monômeros do P3HT e seus derivados, observamos diferenças energéticas entre os orbitais de fronteira menores do que 1

eV, o que propiciou uma melhor interação entre os orbitais ao construir o copolímero e concomitantemente as deslocalizações (veja a Figura 20).

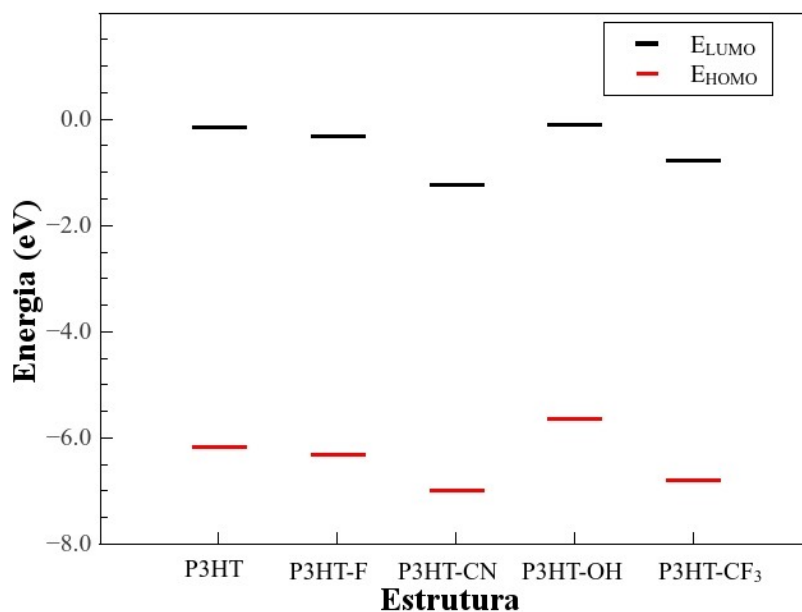


Figura 20. Energias E_{HOMO} e E_{LUMO} dos monômeros do P3HT e seus derivados.

O comportamento linear previsto pela Equação 10 deixa de existir se a aromaticidade dos comonômeros similares tiverem caráter distintos no estado fundamental. B. P. Karsten et. al. (KARSTEN et al., 2009) estudaram copolímeros de derivados de tiofeno em que uma parte dos comonômeros apresentavam caráter aromático e a outra caráter quinoidal. Os autores verificaram que os orbitais de fronteira eram deslocalizados por toda a cadeia do copolímero, porém a alternância do comprimento de ligação (*bond length alternation*, BLA) se comportava diferentemente em relação aos homopolímeros; isso causava uma relação não linear para as propriedades ópticas dos copolímeros em relação a proporção dos constituintes. Nenhum dos casos estudados nesse trabalho apresentavam caráter quinoidal no estado

fundamental; o BLA dos copolímeros são similares aos dos homopolímeros, apresentando valores intermediários e sem mudanças abruptas entre os comonômeros (veja as BLA's dos copolímeros estudados na Figura 21).

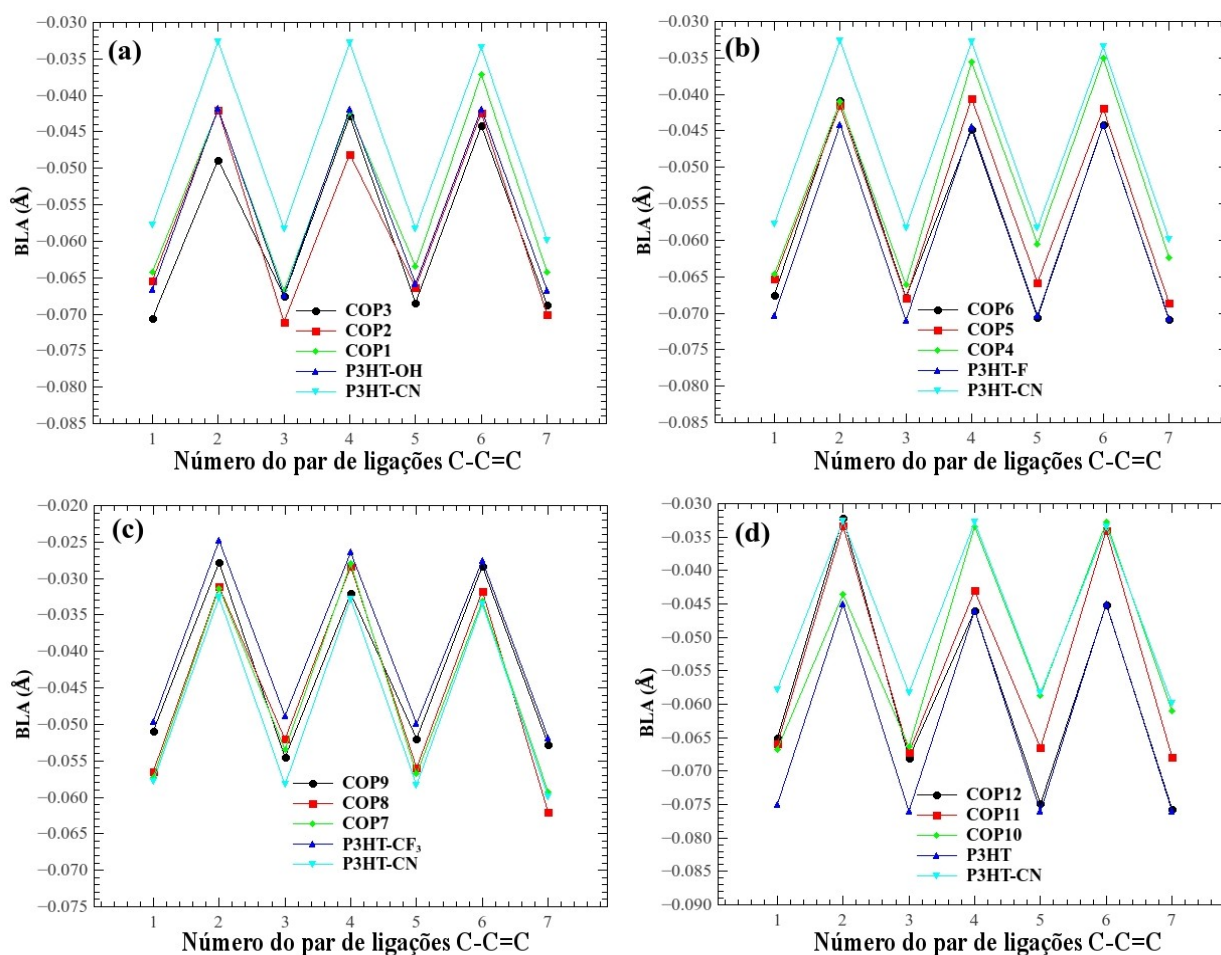


Figura 21. Alternância do comprimento de ligação (BLA) dos copolímeros de comonômeros similares (a) P3HT-CN+P3HT-OH, (b) P3HT-CN+P3HT-F, (c) P3HT-CN+P3HT-CF₃ e (d) P3HT-CN+P3HT. O BLA foi determinado a partir dos 8 anéis centrais das estruturas com 12 anéis.

Esse conjunto de resultados confirmam que o uso de comonômeros similares na construção de um copolímero permite a modificação dos valores das energias E_{HOMO} e E_{LUMO} de uma forma planejada. Esta é uma ferramenta útil para o design de novos polímeros

doadores que apresentem uma boa interação com um material aceitador específico para aplicações em células solares orgânicas. Por exemplo, de acordo com os estudos de Zhou et al. (ZHOU et al., 2010, 2012a), um polímero doador ideal para se aplicar em uma camada ativa do tipo *heterojunction* em relação ao aceitador PCBM, deve ter uma energia E_{HOMO} em torno de $-5,4$ eV e uma energia E_{LUMO} de aproximadamente $-3,9$ eV (ΔE_{HL} de $1,5$ eV); isso asseguraria uma V_{OC} razoável, bem como permitiria uma boa dissociação e difícil recombinação dos éxcitons. Dentre os nossos copolímeros, notamos que o COP4, COP7, COP8 e COP10 apresentaram energias E_{HOMO} similares ao que é considerado ideal para uma boa combinação com o PCBM. Esses mesmos copolímeros são aqueles em que o E_{LUMO} está mais próximo do que é considerado ideal para uma boa combinação com o PCBM, embora com resultados menos satisfatórios do que E_{HOMO} . De qualquer forma, estes copolímeros permitem, em princípio, um ajuste melhor com o PCBM, sendo que as demais propriedades dependem efetivamente de medidas experimentais (COWAN et al., 2010; HÖRMANN et al., 2013; LIMPINSEL et al., 2010; SANDBERG et al., 2014; STREET et al., 2010).

3.3.2 Copolímeros baseados em P3HT e P3HOT

Nesta seção vamos analisar nossos resultados teóricos e os obtidos experimentalmente por Y.-L. Yang et al. (YANG et al., 2014) para copolímeros derivados de P3HT e P3HOT. Empregando os homopolímeros P3HT e P3HOT, construímos os copolímeros que são apresentados na Figura 22 juntamente com a nomenclatura que iremos utilizar para cada um deles. Na Tabela 12 apresentamos os resultados teóricos de E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{HL} e E_{vert} dos homopolímeros P3HT e P3HOT, bem como os resultados obtidos pela Equação 10 (obt) para os copolímeros juntamente com os valores previstos (prev) e o desvio percentual do valor

previsto em relação ao obtido (% dif).

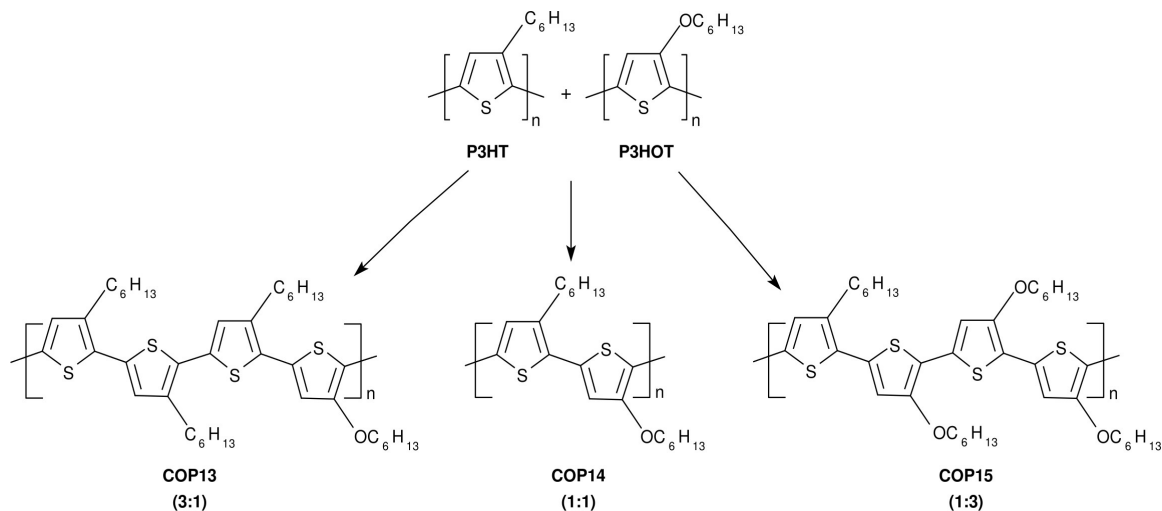


Figura 22. Copolímeros derivados de P3HT e P3HOT.

Como podemos notar, obtivemos desvios que variaram de -0,1% a 4,5%, mostrando uma boa concordância entre os valores obtidos pelos cálculos teóricos e os previstos pela Equação 10. Seguindo a mesma tendência observada para os copolímeros de P3HT e seus derivados, os valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{HL} e E_{vert} dos copolímeros de P3HT e P3HOT sempre foram intermediários aos dos homopolímeros. Os homopolímeros P3HT e P3HOT não apresentam caráter quinoidal no estado fundamental e os orbitais moleculares de fronteira dos seus copolímeros são deslocalizados por toda a cadeia principal (veja na Figura 23).

Tabela 12. Resultados teóricos obtidos para o P3HT e P3HOT e seus copolímeros

Polímero	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)	E_{vert} (eV)
P3HT	-4,445	-2,109	2,235	1,878
P3HOT	-4,011	-2,156	1,717	1,505
COP13	Prev.: -4,337	Prev.: -2,121	Prev.: 2,106	Prev.: 1,785
	Obt.: -4,324	Obt.: -2,193	Obt.: 2,112	Obt.: 1,796
	% dif.: -0,2	% dif.: 3,4	% dif.: 0,3	% dif.: 0,6
COP14	Prev.: -4,228	Prev.: -2,133	Prev.: 1,976	Prev.: 1,692
	Obt.: -4,286	Obt.: -2,132	Obt.: 2,064	Obt.: 1,755
	% dif.: 1,4	% dif.: -0,02	% dif.: 4,5	% dif.: 3,8
COP15	Prev.: -4,119	Prev.: -2,144	Prev.: 1,847	Prev.: 1,598
	Obt.: -4,098	Obt.: -2,228	Obt.: 1,833	Obt.: 1,622
	% dif.: -0,5	% dif.: 3,9	% dif.: -0,7	% dif.: 1,5

Prev.: Valores previstos pela Equação 10; Obt.: Valores obtidos pelos cálculos teóricos; % dif.: Diferença percentual entre os valores previstos e obtidos.

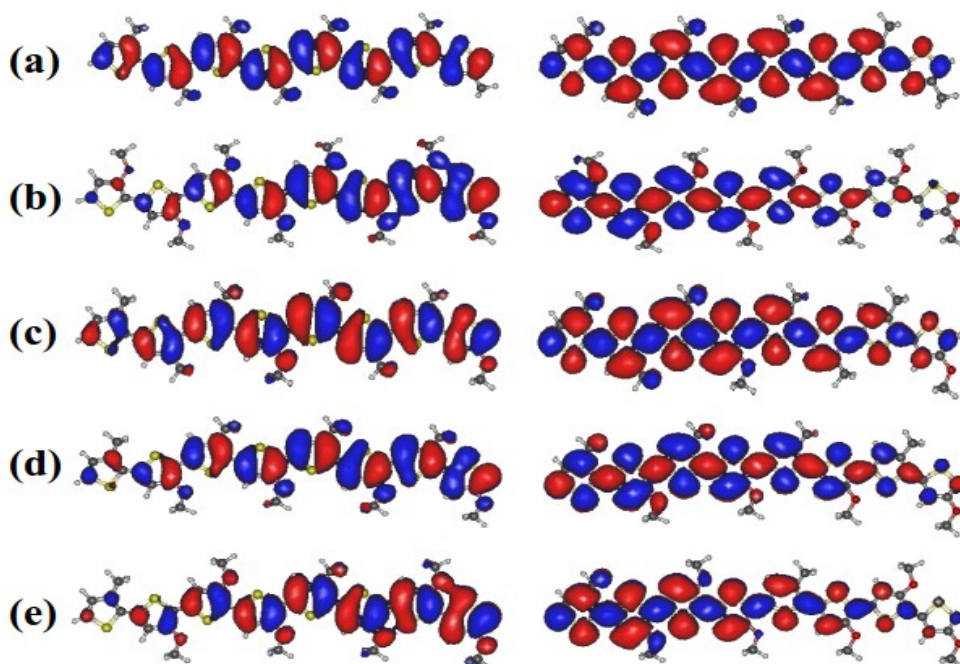


Figura 23. Orbitais moleculares HOMO (esquerda) e LUMO (direita) dos casos (a) P3HT, (b) P3HOT, (c) COP13, (d) COP14 e (e) COP15. Estruturas com 8 unidades monoméricas.

A Tabela 13 reproduz os dados experimentais publicados para o P3HT, P3HOT e três copolímeros por Y.-L. Yang et al. (YANG et al., 2014). Os copolímeros eram constituídos de 70%, 50% e 30% de comonômeros de monômeros de P3HT. Com os dados experimentais da estrutura eletrônica do P3HT e P3HOT, apresentamos a previsão das energias E_{HOMO} , E_{LUMO} e E_{vert} para os copolímeros de acordo com a Equação 10 (Prev.), que podem ser comparados com os obtidos experimentalmente (Obt.). Os desvios percentuais (% dif.) também são apresentados.

Tabela 13. Resultados experimentais para os homopolímeros P3HT e P3HOT e seus copolímeros (YANG et al., 2014).

Polímero	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{vert} (eV)
P3HT	-5,27	-3,33	1,94
P3HOT	-4,56	-2,98	1,58
(P3HT) _{70%} + (P3HOT) _{30%}	Prev.: -5,06	Prev.: -3,23	Prev.: 1,83
	Obt.: -5,08	Obt.: -3,28	Obt.: 1,80
	% dif.: 0,4	% dif.: 1,5	% dif.: -1,6
(P3HT) _{50%} + (P3HOT) _{50%}	Prev.: -4,92	Prev.:3,15	Prev.: 1,76
	Obt.: -4,82	Obt.: -3,12	Obt.: 1,70
	% dif.: -2,1	% dif.: -0,9	% dif.: -3,4
(P3HT) _{30%} + (P3HOT) _{70%}	Prev.: -4,77	Prev.: -3,09	Prev.: 1,69
	Obt.: -4,56	Obt.: -3,09	Obt.: 1,62
	% dif.: -4,4	% dif.: 0,0	% dif.: -4,1

Prev.: Valores previstos pela Equação 2; Obt.: Valores obtidos experimentalmente; % dif.: Diferença percentual entre os valores previstos e obtidos.

Nota-se na Tabela 13 que as diferenças entre os valores previstos e os medidos

experimentalmente são pequenas. Os resultados indicam, tanto do ponto de vista teórico como experimental, que a regra de previsão das energias dos níveis eletrônicos de fronteira para copolímeros com comonômeros similares (Equação 10) é válida.

Um fato relevante que há de ser destacado é que os copolímeros estudados por Y.-L. Yang et al. foram obtidos de forma randômica (YANG et al., 2014). Nesse capítulo estudamos copolímeros construídos de forma simétrica e ordenada. Então, realizamos alguns cálculos comparando o dodecâmero do COP15, que é um copolímero ordenado, com um conjunto de 10 copolímeros da mesma composição do COP15, porém arranjados de forma aleatória. Analisando os resultados para esses copolímeros aleatórios, percebemos que suas propriedades eletrônicas individuais eram ligeiramente diferentes, com variações máximas de até 10%; porém quando comparamos a média dos resultados obtidos pelos 10 copolímeros randômicos com o dodecâmero do COP15 ordenado, percebemos que estes valores eram aproximadamente iguais. Deste modo, o fato de se ter um copolímero randômico ou ordenado não invalida nossas conclusões.

3.4 Conclusões

Neste capítulo é apresentado uma forma de se prever valores de propriedades eletrônicas de copolímeros, desde que estes sejam compostos de comonômeros semelhantes. Ao todo, estudamos um conjunto de 15 copolímeros de comonômeros semelhantes baseados 6 homopolímeros derivados de tiofeno: P3HT, P3HOT, P3HT-OH, P3HT-CN, P3HT-F, P3HT-CF₃. Foi verificado que as energias dos níveis eletrônicos de fronteira dos copolímeros apresentam uma dependência linear e podem ser previstas, uma vez que se conheça de antemão as propriedades eletrônicas dos homopolímeros e a proporção de cada comonômero

que se pretende utilizar, como expressado pela Equação 10. Esse resultado é extremamente relevante, uma vez que pode-se fazer uma análise inicial antes de se pensar em rotas de síntese, ou seja, pode-se sintetizar somente aqueles que realmente se mostraram interessantes.

Tanto os nossos resultados teóricos quanto os dados experimentais disponíveis na literatura confirmaram a validade da regra proposta, uma vez que os valores previstos teoricamente estão em boa concordância com os valores obtidos experimentalmente.

Na nossa opinião, esta é mais uma ferramenta à disposição para o design de novos polímeros doadores para camadas ativas de células solares orgânicas, uma vez que abre a possibilidade de planejar os níveis eletrônicos do material doador em função do material aceitador que se pretende utilizar. Este planejamento é possível pois depende unicamente das propriedades supostamente conhecidas de homopolímeros.

Convém ressaltar que nosso estudo foi baseado somente em polímeros baseados em tiofeno. Acreditamos que a regra de previsão (Equação 10) continue sendo válida para outros tipos de polímeros conjugados, uma vez que cálculos preliminares realizados por nós para derivados poli(p-fenileno-vinileno) indicaram resultados concordantes com a regra proposta.

3.5 Comentários adicionais

Recentemente foi publicado um trabalho experimental em que os autores sintetizaram um conjunto de copolímeros com monômeros de P3HT e P3HT-F (HOMYAK et al., 2016); os resultados obtidos pelos autores corroboram o que obtivemos em nossos resultados teóricos, pois é fácil de verificar nos dados experimentais um comportamento linear das propriedades eletrônicas e ópticas em relação a porcentagem de monômeros de P3HT-F no copolímero. De fato, isso nos mostra que podemos prever de antemão as propriedades de

copolímeros de comonômeros similares. Também notamos outro trabalho experimental recente relacionado à terpolímeros de comonômeros similares derivados de politiofeno (RUDENKO et al., 2016). O fato interessante é que, mesmo que os autores não tenham discutido claramente, um comportamento linear pode ser notado ao se analisar os resultados dos terpolímeros em relação aos homopolímeros. Isto mostra que uma relação linear é válida para além de polímeros que utilizam dois comonômeros similares.

Parte II: Avaliação de Metodologias Adequadas para
Modelagem de Materiais Orgânicos

Capítulo 4. Determinação de metodologias adequadas para simulação de propriedades ópticas de polímeros condutores orgânicos: teste metodológico com oligômeros de tienopirazinas⁴

4.1 Introdução

Polímeros conjugados de baixo *bandgap* têm sido alvo de intensos estudos devido à sua performance promissora na eletrônica orgânica (BEAUJUGE et al., 2010; BOUDREAULT et al., 2011; DOU et al., 2015; LI, 2012b; SON et al., 2011; TAKIMIYA et al., 2014; ZHOU et al., 2013, 2012b). De fato, dispositivos eletrônicos baseados em materiais orgânicos tem várias vantagens em relação aos que utilizam materiais inorgânicos, como o baixo custo, flexibilidade, transparência, fácil processamento, mas especialmente o ajuste de suas propriedades eletrônicas e ópticas via síntese orgânica versátil. Contudo, a versatilidade tem o seu preço, o que requer grandes esforços em síntese e caracterização para explorar as propriedades de novos polímeros. Assim, através da modelagem de materiais por meio dos métodos químico-quânticos disponíveis atualmente, a predição teórica das propriedades dos polímeros antes da síntese tem sido de muito interesse na comunidade (GIERSCHNER et al., 2007b; RISKÓ et al., 2011; ZADE et al., 2011).

Previsões confiáveis de *bandgaps* ópticos de polímeros ainda é um desafio devido ao grande número de átomos que esses tipos de materiais possuem, o qual ainda não pode ser

⁴ OLIVEIRA, E. F.; ROLDAO, J. C.; MILIÁN-MEDINA, B.; LAVARDA, F. C.; GIERSCHNER J. **Chem. Phys. Lett.**, v. 654, p. 169-173, 2016.

acessados com os métodos de modelagem de materiais mais sofisticados. Assim, a maioria dos cálculos de propriedades ópticas de polímeros são baseados na TD-DFT, mas a escolha adequada do funcional para calcular de forma confiável os *bandgaps* ópticos ainda está em disputa. O funcional B3LYP, que é o mais empregado em cálculos de propriedades ópticas de polímeros, apresenta algumas deficiências (DREUW; HEAD-GORDON, 2004; HELLGREN; GROSS, 2012) que resultam em uma incorreta evolução da BLA (JACQUEMIN et al., 2006; KÖRZDÖRFER et al., 2012; SANCHO-GARCÍA; PÉREZ-JIMÉNEZ, 2007), PI (KÖRZDÖRFER et al., 2012), e nas transições eletrônicas (TAKIMIYA et al., 2014; WYKES et al., 2013) em função do tamanho do sistema. Já foi destacado na literatura que a consistência entre as propriedades geométricas, ópticas e eletrônicas com o tamanho do sistema conjugado é primordial para evitar a obtenção de valores corretos pelas razões erradas via compensação de erros (GIERSCHNER et al., 2007b; MILIÁN-MEDINA; GIERSCHNER, 2012). Assim, a única forma de se verificar a confiabilidade dos funcionais da DFT é realizar uma comparação cuidadosa com os dados experimentais disponíveis para os dados das propriedades ópticas e eletrônicas de oligômeros (GIERSCHNER et al., 2007b; MILIÁN-MEDINA; GIERSCHNER, 2012).

O número de dados experimentais para as propriedades ópticas para séries de oligômeros, o que possibilita tais comparações com cálculos teóricos, são ainda limitados. De fato, são encontrados na literatura somente alguns dados para oligômeros de homopolímeros de alto ou médio *bandgap*, principalmente baseados em fenileno, tiofeno, fluoreno (GIERSCHNER et al., 2007b; MEIER, 2005; MÜLLEN; WEGNER, 1998). No caso de materiais de baixo *bandgap*, somente alguns oligômeros de copolímeros DA já foram relatados (KARSTEN et al., 2008; KARSTEN; JANSSEN, 2008, 2011; LIU et al., 2015; WEN et al., 2014). No geral os dados experimentais para os oligômeros são obtidos em

solução, e geralmente os cálculos teóricos de DFT (e TD-DFT) são realizados no vácuo.

Para um número razoável de homopolímeros de alto e médio *bandgap* e alguns copolímeros de baixo *bandgap*, M. Wykes et al. (WYKES et al., 2013) realizaram um estudo comparativo com funcionais da DFT utilizando oligômeros de tamanhos variados para testar a consistência do método com a evolução da energias de transição vertical (E_{vert}) em relação ao tamanho do oligômero até o limite polimérico. Esse estudo demonstrou que a E_{vert} é superestimada com a evolução da cadeia polimérica pelo funcional B3LYP, mas também mostrou que correções de longo alcance pelo funcional LC-BLYP não levou a melhorias (WYKES et al., 2013). Melhoramentos em relação ao B3LYP foram obtidos pelo funcional CAM-B3LYP, que apresenta correções para interações de longo alcance (WYKES et al., 2013). De acordo com os autores, o principal parâmetro para um melhoramento nos resultados obtidos teoricamente foi o aumento da quantidade do termo de troca Hartree-Fock (THF) no funcional; nesse caso, o funcional M06HF (100% THF) apresentou uma consistente evolução da cadeia polimérica em relação ao observado experimentalmente (WYKES et al., 2013). Contudo, é conhecido que o funcional M06HF apresenta uma superestimação nos valores obtidos para E_{vert} ; dessa forma, um fator de correção de -0,75 eV nas E_{vert} obtidas pelo funcional M06HF foi sugerido para comparar com os dados experimentais – a esse método, os autores deram o nome de OC-M06HF (OC vem do inglês *Offset Corrected*) (WYKES et al., 2013). Assim, o OC-M06HF foi sugerido como um método confiável para se realizar estimativas de E_{vert} para homopolímeros de alto e médio *bandgap* e copolímeros de baixo *bandgap*. De fato, os dados experimentais que os autores utilizaram para comparar com os dados teóricos (no vácuo à 0K) foram obtidos em solução. Sabemos que efeitos do solvente e da temperatura afetam a E_{vert} dos oligômeros, porém já é sabido da literatura que, no caso de materiais oligoméricos, deslocamentos de até 0.15 eV em relação ao vácuo à 0K

(GIERSCHNER et al., 2002, 2003, 2007b) podem ser observados; como a ideia do trabalho era a de se ter um método barato e confiável para se realizar estimativas de E_{vert} de polímeros – principalmente de novos polímeros antes da síntese –, os valores obtidos para esses materiais em cálculos no vácuo são razoáveis (WYKES et al., 2013).

Percebemos que um estudo similar ao de M. Wykes *et al.* para homopolímeros de baixo *bandgap* ainda não tinha sido feito. Esses tipos de polímeros apresentam um alto caráter quinoidal, o que muitas vezes não é previsto corretamente por cálculos teóricos (KARSTEN et al., 2009; KARSTEN; JANSSEN, 2011). Nesse capítulo realizamos um estudo comparativo de funcionais da DFT (juntamente com o TD-DFT) para a previsão das E_{vert} de homopolímeros de baixo *bandgap*. Para isso, utilizamos alguns dados experimentais publicados recentemente para uma série de oligômeros de baixo *bandgap* derivados de tieno[3,4-b]pirazinas (nTP, sendo n o número de unidades monoméricas), que possuíam dois tipos de terminações finais: trimetilsilil (TMS) e tiofeno (T) (WEN et al., 2014); a fórmula estrutural destes polímeros são apresentados na Figura 24. Também realizamos uma análise combinando a mistura de cálculos com os funcionais B3LYP e M06HF de forma a entender as contribuições da estrutura geométrica e da TD-DFT na evolução da E_{vert} com o comprimento do oligômero.

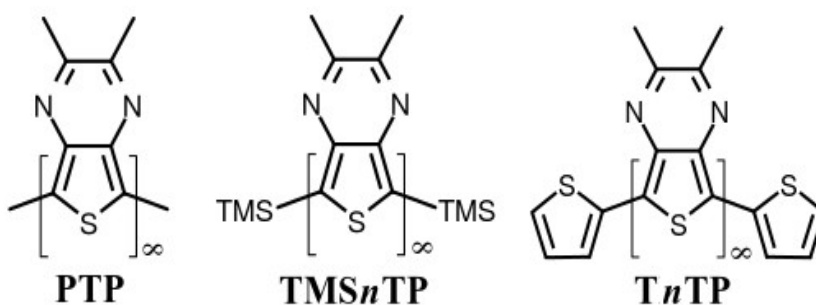


Figura 24. Fórmula estrutural dos polímeros estudados no capítulo 4.

4.2 Metodologia

Utilizamos os dados experimentais da E_{vert} do polímero de tienopirazina (PTP) e dos oligômeros disponíveis de TP ($n\text{TP}$, com $n=1, 2$ e 3), com terminações finais TMS e T (KARSTEN; JANSSEN, 2008; WEN et al., 2008, 2014) (veja a Figura 24); os dados experimentais foram medidos em clorofórmio. Estudamos teoricamente oligômeros de $n\text{TP}$, TMSnTP e TnTP com n variando de 2 até 12. As otimizações de geometria foram realizadas utilizando a DFT com os funcionais B3LYP (20% THF) (BECKE, 1993a, 1993b; STEPHENS et al., 1994b), B3LYP (50% THF) (BECKE, 1993b), M06HF (100% THF) (ZHAO; TRUHLAR, 2006) e CAM-B3LYP (YANAI et al., 2004); alguns testes também foram realizados com o funcional B3LYP-D3(BJ) (GRIMME et al., 2011), que contém correções para dispersão de energia, e o wB97XD (CHAI; HEAD-GORDON, 2008), que também apresenta correções para interações de longo alcance. Realizamos inicialmente com todos os funcionais um estudo de *scan* torsional com os dímeros TMS_2TP e T_2TP e verificamos que a conformação *anti* totalmente planar era preferencial (veja as Figuras A1.1 e A1.2 no Apêndice A1); assim, para todos os oligômeros estudados, utilizamos uma estrutura inicial *anti* totalmente planar, que se manteve após as otimizações de geometria; nenhuma frequência imaginária foi obtida. As E_{vert} foram calculadas pela TD-DFT, utilizando todos os funcionais mencionados acima. Todos os cálculos realizados neste trabalho foram feitos no vácuo à 0K, utilizando o conjunto de funções de base 6-31G** e o pacote computacional GAUSSIAN09 (FRISCH et al., 2009).

Para se testar a previsibilidade da E_{vert} no limite polimérico, que depende basicamente da evolução das E_{vert} dos oligômeros, precisamos utilizar um método de extrapolação de propriedades. Desse modo, utilizando a Equação 2, realizamos as extrapolações da E_{vert} para

os dados experimentais e os teóricos para realizarmos as comparações.

4.3 Resultados e Discussão

A evolução da E_{vert} experimental para os oligômeros de TMSnTP e TnTP é apresentado na Figura 25 (KARSTEN; JANSSEN, 2008; WEN et al., 2008, 2014). A E_{vert} do monômero T1TP é bem menor em comparação ao do TMS1TP, devido ao maior comprimento de conjugação observado pela presença dos tiofenos finais nos oligômeros de TnTP. Contudo, o valor extrapolado para E_{vert} no limite polimérico de ambos TMSnTP e TnTP são similares, em torno de 1,2 eV; isso era esperado, pois com o aumento da quantidade de unidades monoméricas, os efeitos dos grupos terminais nas propriedades ópticas e eletrônicas começam a desaparecer (GIERSCHNER et al., 2007a). O valor experimental para o polímero PTP é de 1,25 eV (WEN et al., 2008), que concorda muito bem com os valores extrapolados – adicionamos também esse dado na Figura 25; note que o peso molecular do PTP experimental é de 4300 g/mol, o que corresponderia a 14 unidades monoméricas. Aqui, as diferenças observadas nos valores extrapolados das terminações TMS e T pode ser atribuído à extrapolação realizada com os dados experimentais, pois temos dados disponíveis na literatura para apenas 3 oligômeros (n=1, 2 e 3); seria necessário mais oligômeros para que se pudesse modelar melhor o final da extrapolação realizada.

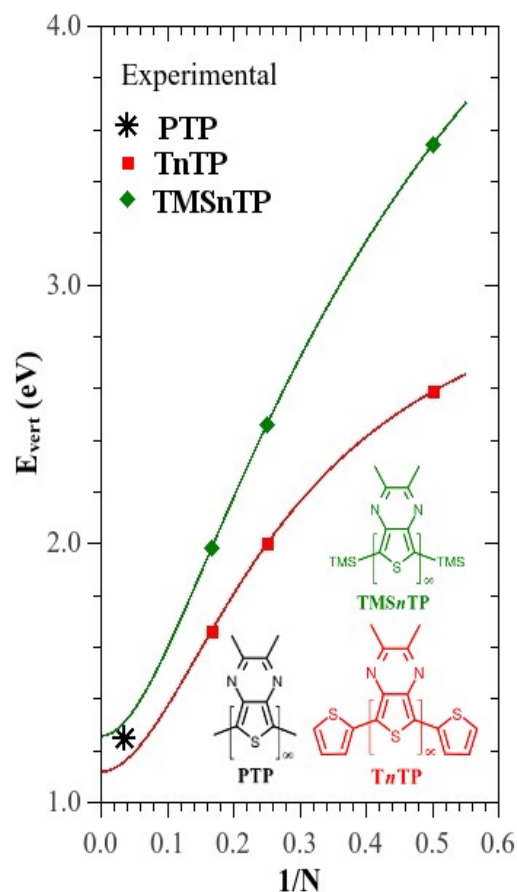


Figura 25. Evolução experimental da E_{vert} em relação a quantidade de unidades monoméricas dos oligômeros de TMSnTP (diamantes verdes) e TnTP (quadrados vermelhos) (KARSTEN; JANSSEN, 2008; WEN et al., 2008, 2014); o valor da E_{vert} do polímero PTP (estrela preta) é mostrado para comparações. As linhas são os ajustes realizados de acordo com a Equação 2.

Na primeira etapa de nossos cálculos com a DFT, realizamos as otimizações de geometria (GO) e o TD-DFT (isto é, a obtenção das E_{vert}) dos oligômeros com o mesmo funcional, comparando com os resultados experimentais disponíveis. Na Figura 26 apresentamos os resultados teóricos obtidos para o TMSnTP, enquanto que os resultados obtidos para o TnTP são apresentados na Figura A1.3 no Apêndice A1; optamos por apresentar aqui somente os dados para o TMSnTP devido ao fato de as conclusões gerais serem as mesmas para todos os casos estudados. Podemos notar na Figura 26 que o funcional B3LYP apresenta resultados razoáveis somente para oligômeros de pequeno a médios tamanhos, mas para oligômeros maiores a inclinação da curva é bastante superestimada,

levando a extrapolação de E_{vert} para o limite polimérico perto de 0 eV; este valor está bem longe do experimental, que é aproximadamente 1,2 eV. Notamos que essa subestimação para o valor polimérico é muito maior do que o observado para os homopolímeros de médio *bandgap* e copolímeros de baixo *bandgap* estudados por M. Wykes *et al.* (WYKES *et al.*, 2013); as razões para isso serão discutidas adiante. Correções de dispersão pelo funcional B3LYP-D3(BJ) também não melhoraram os resultados em comparação com os obtidos pelo B3LYP (veja a Figura A1.4 do Apêndice A1). Igual ao que se observou no trabalho de M. Wykes *et al.* (WYKES *et al.*, 2013), os resultados obtidos com o BHLYP e o CAM-B3LYP são similares, fornecendo uma notável melhora em relação aos do B3LYP; contudo, ainda assim temos um resultado final para a E_{vert} um pouco subestimado em relação ao experimental (valores abaixo de 1 eV foram obtidos), e é observada uma superestimação da inclinação da curva em relação a experimental. O funcional wB97XD melhorou levemente os resultados em relação ao CAM-B3LYP (veja a Figura A1.4 no Apêndice A1). Já para o funcional M06HF, vemos que um forte deslocamento hipsocrômico em relação ao experimental é obtido, porém a evolução da E_{vert} em relação ao comprimento da cadeia polimérica é muito similar a da experimental (pode ser notado pela inclinação de ambas as curvas na Figura 26). É claro em nossos resultados que com o aumento da THF no funcional (quando vamos do B3LYP (20% THF) até o M06HF (100% THF), a evolução da E_{vert} em relação ao comprimento da cadeia polimérica se torna mais similar ao do observado experimentalmente; isso é consistente com o que se encontra na literatura (WYKES *et al.*, 2013). As mesmas tendências discutidas em torno da Figura 26 também são observadas para os oligômeros de TnTP, como pode ser visto na Figura A1.3 do Apêndice A1.

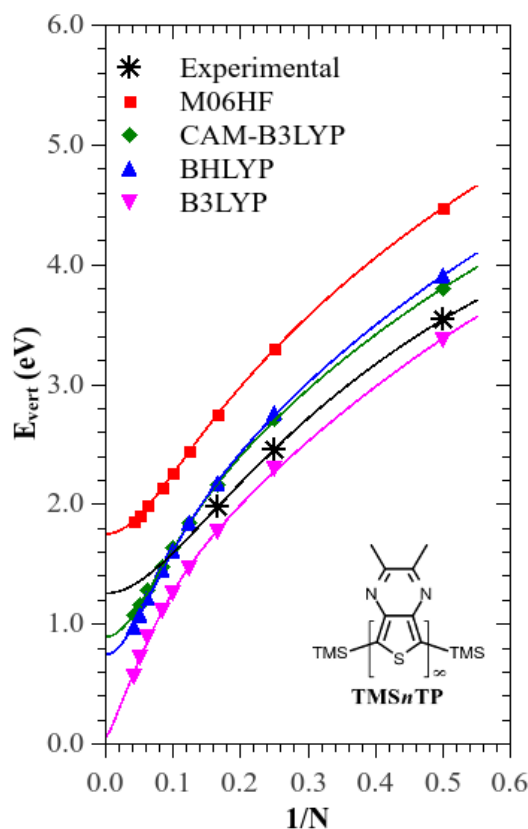


Figura 26. E_{vert} dos oligômeros de TMS n TP calculados por diferentes funcionais (GO e TD-DFT feitos com o mesmo funcional); os resultados experimentais são apresentados para comparações.

Devido à boa concordância do funcional M06HF na consistência da evolução do comprimento da cadeia para homopolímeros de alto e médio *bandgap* e copolímeros de baixo *bandgap*, foi proposto anteriormente inserir um fator de correção de -0,75 eV para comparar os resultados do M06HF com os experimentais (WYKES et al., 2013); esse procedimento foi chamado de OC-M06HF (OC=*offset corrected*). Dessa forma, aplicamos esse fator de correção nos resultados obtidos com o M06HF; na Figura 27 apresentamos os resultados para o TMS n TP e T n TP. Como podemos ver, o uso do OC-M06HF apresenta bons resultados para a evolução do comprimento da cadeia polimérica, bem como para o resultado extrapolado, em relação ao experimental. Assim, esses resultados juntamente com os estudos de M. Wykes *et al.* (WYKES et al., 2013) sugere que o uso do OC-M06HF pode ser recomendado como um

método viável para a previsão da E_{vert} de qualquer tipo de polímero.

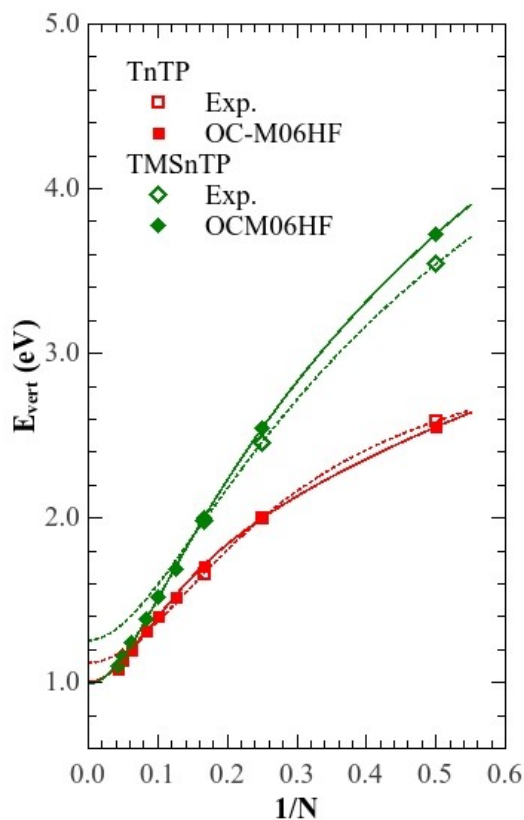


Figura 27. E_{vert} para TMSnTP e TnTP: comparação entre os dados experimentais e os obtidos pelo OC-M06HF (OC = $-0,75$ eV).

Devemos lembrar que a modelagem de homopolímeros de baixo *bandgap* é particularmente desafiadora, devido à alta contribuição quinoide nesses materiais que reflete no aumento do acoplamento entre as duplas ligações; uma correta descrição da geometria do polímero é crucial para se obter bons resultados. Deste modo, o alto desvio observado nos resultados obtidos pelo funcional B3LYP em relação aos dados experimentais pode estar relacionado a uma falha na descrição da estrutura quinoide da cadeia principal dos homopolímeros. Para tentar verificar isso, realizamos um estudo em que combinamos a GO e

as E_{vert} (o TD-DFT) de diferentes funcionais; nessa etapa utilizamos os funcionais B3LYP e M06HF. Na Figura 28 apresentamos os resultados obtidos para as extrapolações de E_{vert} para os oligômeros de TMSnTP utilizando as seguintes combinações: B3LYP//M06HF, B3LYP//B3LYP, M06HF//B3LYP e M06HF//M06HF; nessas combinações, o primeiro funcional é o utilizado para se obter as E_{vert} por meio da TD-DFT e o segundo é o funcional em que foi obtida a GO. Podemos notar que os resultados obtidos com as combinações B3LYP//M06HF e M06HF//B3LYP se encontram entre os resultados do M06HF (M06HF//M06HF) e B3LYP (B3LYP//B3LYP) puro. Os resultados para a combinação B3LYP//M06HF, em que a GO foi obtida pelo M06HF, apresentou melhoras em relação aos dados do B3LYP puro (B3LYP//B3LYP); já quando olhamos para os resultados da combinação M06HF//B3LYP, notamos uma tendência similar aos do B3LYP//B3LYP, pelo fato de utilizar a mesma GO: forte subestimação do resultado extrapolado levando-o para valores abaixo de 0 eV. Estes fatos sugerem que a falha no funcional B3LYP pode ser mais relacionada à GO do que no TD-DFT. Realizamos as mesmas análises para os oligômeros de TnTP e os resultados são apresentados na Figura A1.5 do Apêndice A1; as conclusões baseadas nesses resultados são as mesmas discutidas aqui para os oligômeros de TMSnTP .

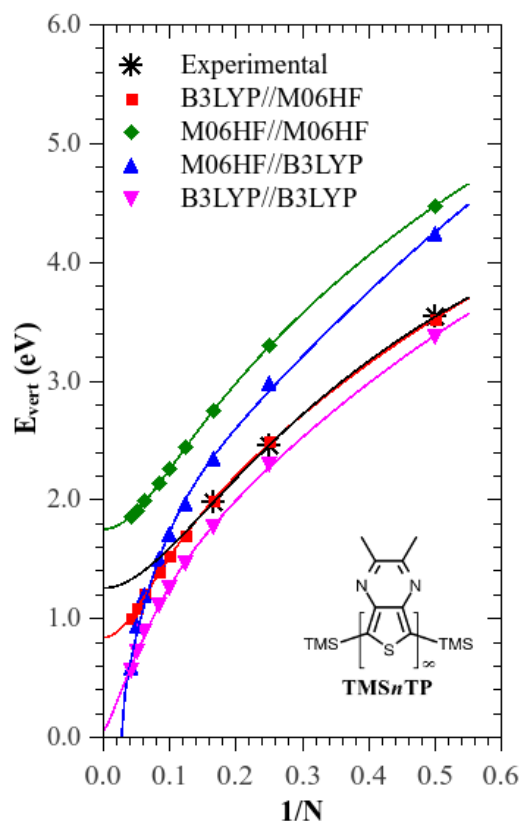


Figura 28. Resultados para o TMS_nTP da análise combinatorial com os funcionais B3LYP e M06HF.

Para tentar elucidar ainda mais o efeito da GO nos resultados obtidos, os comprimentos de ligação ao longo do caminho conjugado para os oligômeros TMS_2TP ($n=2$) e TMS_8TP ($n=8$) são apresentados na Figura 29; apresentamos também na Figura A1.6 do Apêndice A1 os comprimentos de ligação para os oligômeros T_2TP e T_8TP . Como podemos ver, os comprimentos de ligação aumentam com o aumento do THF no funcional, como notado anteriormente (WYKES et al., 2013); porém para os oligômeros menores (Figura 29(a) e A1.6(a) no apêndice A1), a evolução dos comprimentos de ligação é similar entre os funcionais - este último fato nos mostra o porque a E_{vert} para os oligômeros menores na Figura 28 são similares se a parte TD-DFT é feita com o mesmo funcional (B3LYP//M06HF em comparação com B3LYP//B3LYP, por exemplo). Por outro lado, para os oligômeros

maiores (Figura 29(b) e A1.6(b) no apêndice A1), a evolução do comprimento de ligação é bem diferente para o B3LYP em relação aos dos outros funcionais, o que resultaria em uma pequena BLA no centro do oligômero (e conseqüentemente um baixo *bandgap*); algo semelhante já foi relatado na literatura para benzotiofenos (KÜRTI; SURJÁN, 1990). Esta é a razão para a grande diferença entre os resultados do M06HF//B3LYP e M06HF//M06HF na Figura 28, onde a forte subestimação no limite polimérico (extrapolação) é um resultado direto da baixa BLA obtida pelo funcional B3LYP. Este comportamento indica claramente que as geometrias obtidas pelo B3LYP não são confiáveis para estudar homopolímeros de baixo *bandgap*.

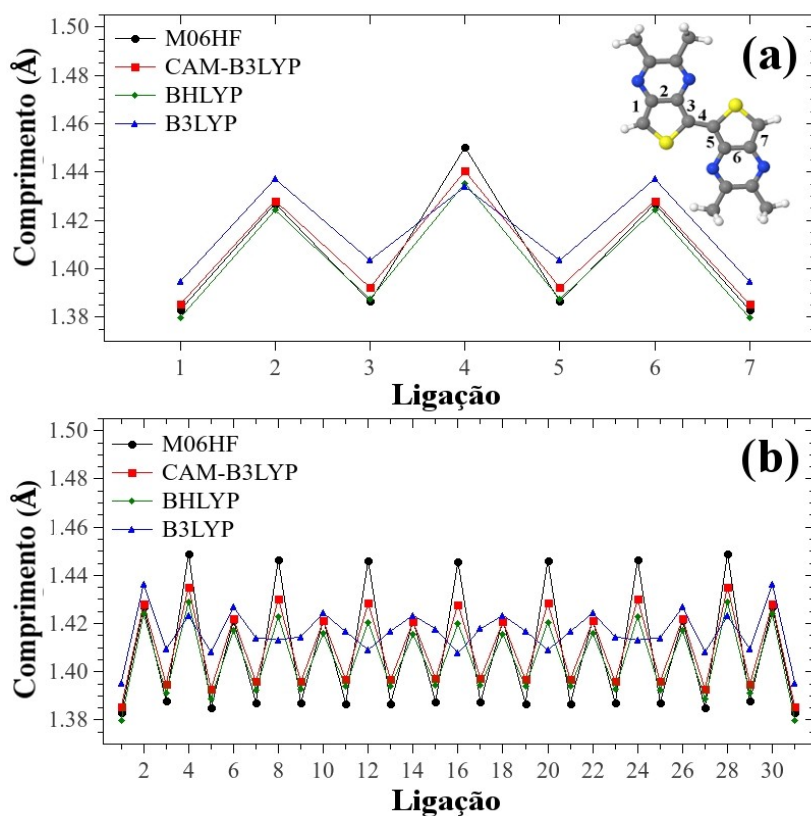


Figura 29. Distâncias de ligação para (a) duas e (b) oito unidades monoméricas de TMSnTP ao longo do caminho conjugado.

4.4 Conclusões

Neste capítulo nós realizamos um estudo computacional sobre a performance de funcionais da DFT na obtenção das E_{vert} de uma serie de oligômeros de baixo *bandgap* derivados de tienopirazinas; testamos os funcionais mais empregados em estudos de polímeros conjugados, que são o B3LYP, BHLYP, CAM-B3LYP e M06HF.

Em relação à consistência na evolução do comprimento da cadeia polimérica em relação a observada experimentalmente, verificamos que com o aumento da THF no funcional, mais próximo do experimental a evolução se parecia. Em uma análise combinando a GO e a parte TD-DFT com funcionais diferentes foi possível notar que um funcional com baixo THF, como o B3LYP (20% THF), tende a apresentar falhas na previsão da BLA e conseqüentemente na E_{vert} no limite polimérico; isto se torna prejudicial no caso dos homopolímeros de baixo *bandgap*, uma vez que a contribuição quinoidal é maior do que os polímeros de medio e alto *bandgap*. O OC-M06HF (OC = -0,75 eV) se mostrou ser um método viável para reproduzir a evolução da E_{vert} com o tamanho da cadeia polimérica, bem como na previsão da E_{vert} no limite polimérico. Deste modo, juntamente com o estudo anterior para homopolímeros de alto e médio *bandgap* e copolímeros de baixo *bandgap* (WYKES et al., 2013), o OC-M06HF parece ser no momento um método confiável para se avaliar a E_{vert} de qualquer tipo de polímero.

Capítulo 5. Avaliação metodológica para o cálculo da absorção óptica do estado excitado de materiais orgânicos

5.1 Introdução

A investigação da interação luz-matéria em materiais orgânicos conjugados é a base das pesquisas relacionadas aos dispositivos opto-eletrônicos orgânicos; tais estudos incluem absorção óptica, criação e desativação de éxcitons, emissão óptica, etc (ISHII et al., 2015). Uma das técnicas mais poderosas utilizadas para analisar a fotofísica de materiais é a espectroscopia *pump-probe* (EPP) (ANDREWS; DEMIDOV, 2012; BRÜTTING et al., 2012; CERULLO et al., 2007; REINERTSEN, 2012), que cobre um intervalo espectral UV/VIS/NIR em tempos que variam de fs até ms. Na Figura 30(a) apresentamos um esquema do experimento de EPP. Um pulso de comprimento de onda fixo – chamado pump – atinge uma amostra em um tempo t_0 , ocasionando a absorção óptica do estado fundamental (AEF) e populando o estado excitado da amostra. Quando o segundo pulso – chamado probe e que pode ser de um comprimento de onda diferente do pump – chega na amostra em um tempo $t_0+\tau$ após o pump, a absorção óptica do estado excitado (AEE) ocorre, em que excitações a partir do estado excitado gerado pelo pump são iniciadas; veja na Figura 30(b) um exemplo. Um completo entendimento do espectro da AEE ainda é um desafio, entretanto é essencial para uma correta interpretação da fotofísica dos dispositivos opto-eletrônicos.

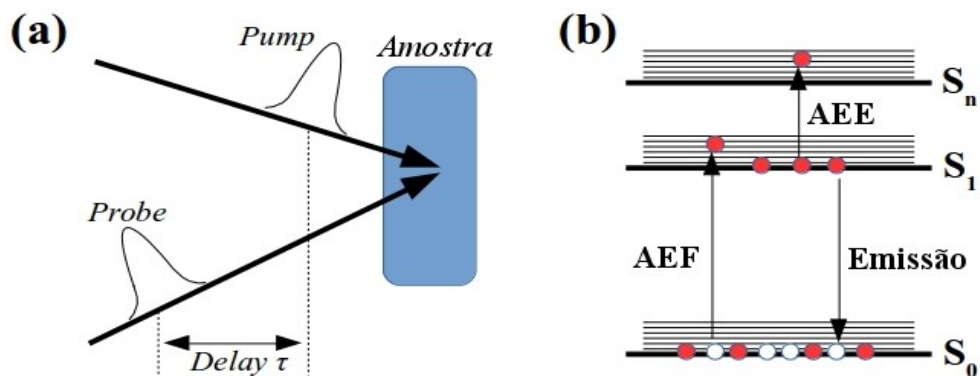


Figura 30. (a) Esquema do experimento de EPP e (b) as principais transições ocorridas.

A compreensão dos fenômenos ocorridos nas respostas ópticas de materiais orgânicos demandam um apropriado tratamento teórico por estudos de química quântica. Atualmente, os cálculos de geometria molecular e propriedades ópticas e eletrônicas já são realizados de boa até razoável acurácia (JAIN et al., 2016; MILIÁN-MEDINA; GIERSCHNER, 2012; OLIVEIRA et al., 2016; WYKES et al., 2013), porém os cálculos de AEE são bem menos desenvolvidos do que aqueles para cálculos de AEF (GONZÁLEZ et al., 2012). Isto ocorre basicamente devido ao fato de que os cálculos de AEE ainda não são bem compreendidos teoricamente e por haver poucos pacotes de química computacional que já implementaram este tipo de cálculo (por exemplo, no DALTON2016 (AIDAS et al., 2014) e TURBOMOLE (FURCHE et al., 2014)); este fato tem limitado o entendimento teórico da AEE. Além disso, a EPP somente recentemente se tornou uma técnica amplamente utilizada e comum nos estudos da fotofísica de materiais orgânicos. Assim, podemos aferir que os cálculos teóricos de AEE são de fato necessários.

Nesse contexto, o presente capítulo tem como objetivo encontrar metodologias adequadas que possam prever a AEE de materiais orgânicos para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. Hoje já existem metodologias para modelar estados excitados de materiais orgânicos e inorgânicos, sendo a maioria baseadas na DFT e TD-DFT (MARQUES et al.,

2006; ULLRICH; YANG, 2014), que no geral oferece um razoável compromisso entre a precisão e custo computacional para moléculas de até médio tamanho. Contudo, como discutido no Capítulo 4, o sucesso dos cálculos da DFT está intimamente relacionado à escolha de um funcional de correlação e troca adequado. No caso das propriedades ópticas relacionadas ao estado fundamental, obtivemos no Capítulo 4 uma metodologia para modelagem de materiais orgânicos que se mostrou eficiente (OC-M06HF), contudo não podemos dizer que a mesma também seria válida para o estudo da AEE. Deste modo, resolvemos fazer um estudo similar ao Capítulo 4, mas agora relacionado à AEE.

Para realizar tal estudo, é necessário utilizar dados experimentais disponíveis na literatura para que possamos comparar com nossos dados teóricos. Até o momento, foi possível estudar dois materiais: distirilbenzeno (DSB) e P3HT; esses materiais são apresentados na Figura 31. Escolhemos estudar aqui o DSB e P3HT pelo fato de haver uma boa quantidade de dados experimentais para esses materiais relacionados à AEE (GINOCCHIETTI et al., 2008; MARRI et al., 2006; TAPPING; KEE, 2014), o que nos permite, por meio de comparações, avaliar a performance dos métodos teóricos no estudo da AEE. Através deste estudo, foi possível avaliar as transições ocorridas na AEE bem como a contribuição de cada orbital molecular na construção de cada estado excitado; na seção 5.3 será discutido em mais detalhes. Vale a pena ressaltar aqui que é importante estudar pequenas (DSB) e grandes (oligômeros de P3HT) moléculas, para se verificar se a mesma metodologia pode ser aplicada para moléculas de qualquer tamanho. De fato é necessário estudar mais sistemas orgânicos, diferentes destes que iremos apresentar aqui, para reforçar nossas conclusões; estamos buscando na literatura novos materiais com dados experimentais disponíveis para a AEE de modo a repetir o estudo que aqui será apresentado.

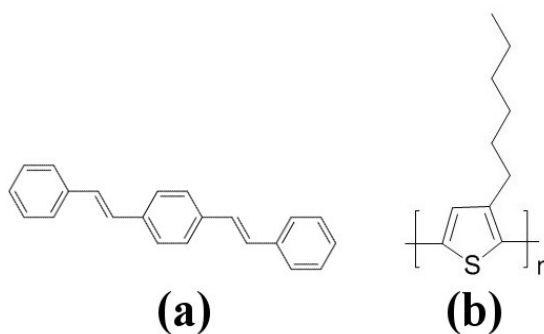


Figura 31. (a) DSB e (b) P3HT.

5.2 Metodologia

Todos os cálculos foram realizados utilizando a DFT e TD-DFT. A escolha dos funcionais que iríamos testar neste estudo para simular a AEE foi baseada no nosso estudo anterior (Capítulo 4). A ideia inicial era testar os funcionais B3LYP, BHLYP, CAM-B3LYP e M06HF, por serem os mais utilizados nos estudos de materiais orgânicos no estado fundamental; porém, no caso dos cálculos da AEE, notamos que o funcional M06HF não estava implementado para esse tipo de cálculo no programa que utilizamos (veja mais adiante); deste modo, resolvemos fazer um teste inicial com os funcionais B3LYP, BHLYP e CAM-B3LYP – pelo menos sabemos que para propriedades ópticas no estado fundamental, os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP são razoáveis (OLIVEIRA et al., 2016; WYKES et al., 2013).

Dentro da teoria da TD-DFT, enquanto que as energias de transição (e dipolos de transição) na AEF são obtidas pelos polos e resíduos das funções de resposta linear (*linear responses*, LR), as energias de transição na AEE são obtidas pelos polos e resíduos das funções de resposta quadrática (*quadratic responses*, QR) (LING et al., 2013). LR já está implementada em vários pacotes de química computacional, mas somente alguns programas

implementaram os cálculos de QR em seus códigos. Sabendo disso, para cada funcional, realizamos as otimizações de geometria (no estado fundamental e excitado) e os cálculos da AEF utilizando o GAUSSIAN09 (FRISCH et al., 2009) e os cálculos da AEE por meio do software DALTON2016 (AIDAS et al., 2014); a AEE foi calculada a partir do DSB e P3HT otimizado no primeiro estado excitado (S_1) com transições singleto. O DALTON2016 é um programa livre e sem fins lucrativos; escolhemos utilizá-lo para os cálculos da AEE devido ao fato de que os cálculos de QR já terem sido implementados há alguns anos e por já estar sendo utilizado na literatura para tal finalidade (LING et al., 2013).

Em relação às otimizações de geometria (no estado fundamental e excitado), todas foram feitas no vácuo utilizando o conjunto de funções de base 6-311G*. Nas otimizações de geometria do DSB, a simetria C_{2h} foi imposta de acordo com dados encontrados na literatura (GIERSCHNER et al., 2013; MACCHI et al., 2009). Já no caso do P3HT, as propriedades ópticas do polímero são estimadas através dos resultados obtidos para os oligômeros por meio de métodos de extrapolação (aproximação de oligômeros). Deste modo, estudamos a AEE de oligômeros de P3HT com 2 até 12 unidades monoméricas – um *scan* torsional prévio foi realizado para se obter as estruturas iniciais mais prováveis para a otimização de geometria dos oligômeros; utilizamos a Equação 2 (ajuste de Kuhn modificado) para estimar a AEE no limite polimérico e nenhuma simetria foi imposta aos oligômeros de P3HT nas otimizações de geometria. Os mínimos de energia após as otimizações de geometria das estruturas estudadas foram confirmados por não observar frequências imaginárias nos modos vibracionais.

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 DSB

A AEF e AEE teóricas do DSB obtidas para os diferentes funcionais utilizados são apresentados na Figura 32; os resultados detalhados dos cálculos podem ser vistos na Tabela A2.1 e A2.2 do Apêndice A2. Em relação a AEF (Figura 32(a)), experimentalmente o DSB tem um máximo de absorção (E_{vert}) em torno de 3,52 eV (KARSTEN et al., 2008); nossos resultados teóricos apresentam um razoável acordo com o experimental, com desvios de -9,30%, 4,10% e 4,70% com os funcionais B3LYP, BHLYP e CAM-B3LYP, respectivamente. A obtenção de resultados similares para o BHLYP e CAM-B3LYP já são conhecidos (OLIVEIRA et al., 2016; WYKES et al., 2013) e confirmados por nós no Capítulo 4; para o B3LYP, é sabido que ele começa a falhar somente para moléculas grandes (OLIVEIRA et al., 2016). Como esperado e também observado em outros estudos (GIERSCHNER et al., 2007b; GINOCCHIETTI et al., 2008), para todos os funcionais a AEF é dominada pela transição $S_0 \rightarrow S_1$ (simetricamente permitida, como pode ser visto na Tabela A2.1 no Apêndice A2), que corresponde a uma promoção de um elétron do HOMO para o LUMO. Já para a AEE (Figura 32(b)), experimentalmente é observado um máximo de absorção (E_{vert}) de 1,59 eV (KARSTEN et al., 2008); diferentemente da AEF, aqui notamos algumas diferenças significativas em relação aos resultados teóricos. Os resultados obtidos com o BHLYP e CAM-B3LYP apresentaram máximos de absorção próximos, sendo de 1,45 eV e 1,51 eV respectivamente (-8,81 % e -5,03 % de desvio). O B3LYP apresentou valor muito baixo para o máximo da AEE teórica, 0,68 eV (-57,23 % de desvio em relação ao experimental); este resultado concorda com o obtido em um estudo com oligofluorenos, em que um desvio de aproximadamente -100% foi obtido em comparação com os dados experimentais (LING et al., 2013).

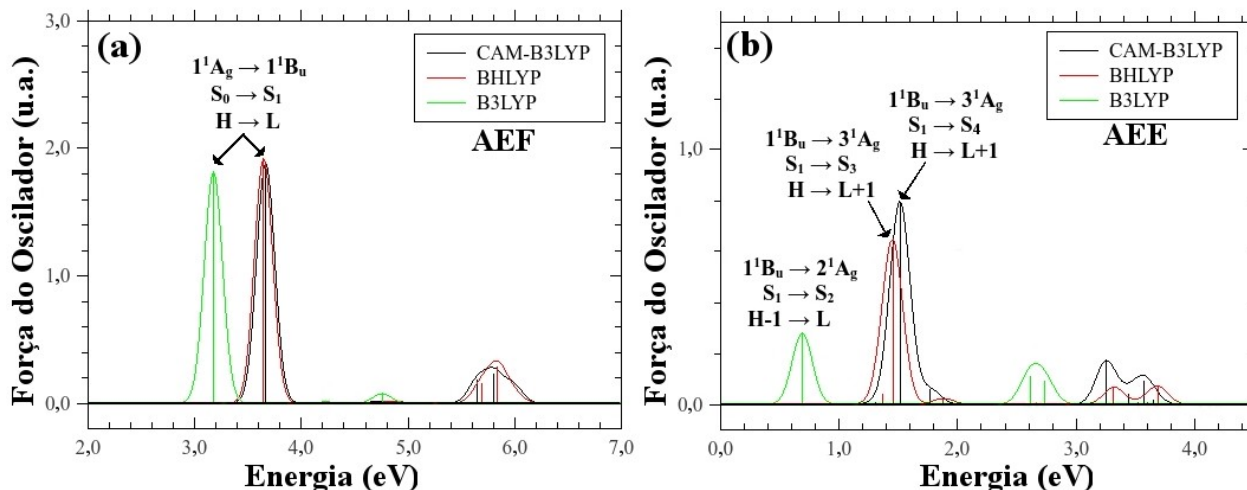


Figura 32. (a) AEF e (b) AEE teóricas do DSB obtidos pelos funcionais B3LYP (curvas verdes), BHLYP (curvas vermelhas) e CAM-B3LYP (curvas pretas). Uma meia largura de 0,1 eV foi empregada na convolução de cada curva e a força do oscilador é dada em unidades arbitrárias (u.a.).

A transição mais intensa da AEE teórica com todos os funcionais é simetricamente permitida (veja a Tabela A2.2 do Apêndice A2), porém, enquanto a transição mais intensa com os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP é dominada por uma transição HOMO \rightarrow LUMO+1, o B3LYP tem uma transição HOMO-1 \rightarrow LUMO. Na Figura 33, apresentamos os orbitais envolvidos na transição mais intensa na AEE com o funcional BHLYP; os orbitais são das geometrias do DSB otimizadas no estado fundamental. Não vamos apresentar aqui os orbitais no estado excitado e os obtidos pelos funcionais B3LYP e CAM-B3LYP, pois as topologias e simetrias são as mesmas – ou seja, os orbitais do estado fundamental já são suficientes para análises gerais. É possível notar que os orbitais envolvidos na transição mais intensa são bem deslocalizados; isso certamente afeta a atividade óptica do DSB, uma vez que orbitais localizados tendem a permitir transições com baixo (ou zero) força do oscilador. Se analisarmos os estados excitados acessados nas transições ópticas mais intensas ocorridas na AEE, notamos algumas diferenças. No caso do B3LYP, a transição mais intensa da AEE ocorre entre os estados excitados S_1 e S_2 , porém a energia de transição é muito baixa em

relação ao experimental (veja discussão do parágrafo anterior), sugerindo que o estado excitado S_2 é próximo em energia ao S_1 ; dessa forma, aparentemente os estados excitados não são bem previstos com o B3LYP. Já o BHLYP e CAM-B3LYP, apesar de em ambos a promoção do elétron ocorrer entre os orbitais HOMO e LUMO+1 na transição mais intensa, os estados excitados acessados são diferentes: S_1 e S_3 e S_1 e S_4 , respectivamente. De fato, não é possível dizer qual funcional prevê os corretos estados excitados acessados na transição mais intensa na AEE, pois este dado não está disponível nos dados experimentais. Fazendo um balanço dos resultados obtidos e das discussões realizadas até o momento, é possível notar que os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP podem ser viáveis para analisar ambas a AEF e AEE, uma vez que o B3LYP apresenta altos desvios para a AEE em relação ao experimental.

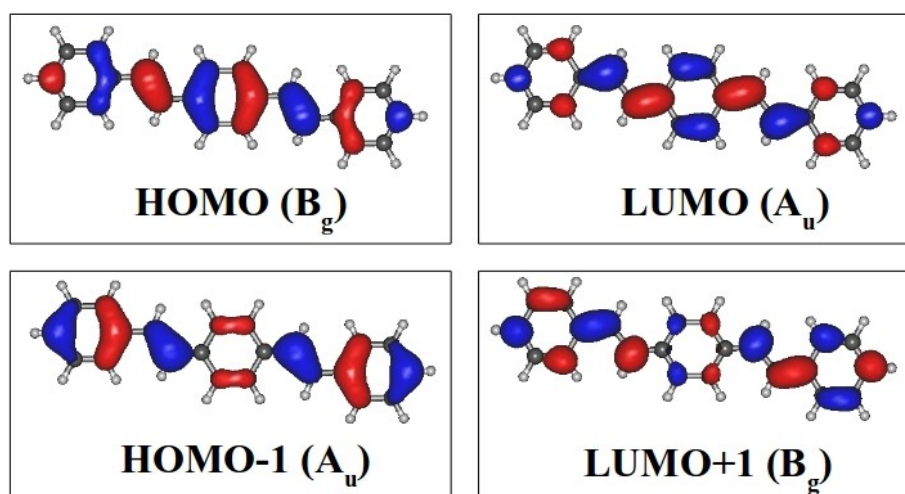


Figura 33. Orbitais moleculares envolvidos nas transições mais intensas na AEE do DSB com o funcional BHLYP.

Nos dados experimentais para o DSB é possível notar que o espectro da AEF é mais

larga do que a AEE; na Figura 34 são reproduzidos esses espectros experimentais obtidos da literatura (GINOCCHIETTI et al., 2008). Para verificar o porque que isso acontece, podemos analisar a energia de reorganização (E_{reorg}) para as transições ocorridas na AEF e AEE, uma vez que ela é relacionada com a meia largura da curva resultante da convolução do espectro óptico (GIERSCHNER et al., 2013); essa E_{reorg} teórica é calculada subtraindo a energia adiabática (E_{ad}) – obtida através dos mínimos de energia das superfícies potenciais envolvidas na transição – da energia de transição vertical E_{vert} , ou seja, $E_{\text{reorg}} = E_{\text{vert}} - E_{\text{ad}}$. Como os resultados obtidos para o B3LYP na AEE não são confiáveis, calculamos as E_{reorg} somente utilizando os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP. A partir dos dados experimentais (GINOCCHIETTI et al., 2008), temos aproximadamente as seguintes meia largura: 0,260 eV para a AEF e 0,080 eV para a AEE; isso indica que a E_{reorg} relacionada às transições no estado excitado é menor do que no estado fundamental. No caso da AEF, como vimos anteriormente, a transição mais intensa ocorre entre os estados S_0 e S_1 , utilizando qualquer um dos três funcionais testados. Calculando a E_{reorg} teórica relacionada à transição mais intensa $S_0 \rightarrow S_1$ encontramos valores de 0,314 eV e 0,313 eV para os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP, respectivamente. Já para a AEE, de acordo com os resultados apresentados na Figura 32(b) e no Apêndice A2, temos as transições mais intensas $S_1 \rightarrow S_3$ e $S_1 \rightarrow S_4$ para o BHLYP e CAM-B3LYP; calculando a E_{reorg} relacionada à essas transições mais intensas, obtemos os valores 0,024 eV com o BHLYP e 0,015 eV com o CAM-B3LYP. Como podemos notar, a tendência observada experimentalmente é a mesma obtida teoricamente, que é $E_{\text{reorg}}(\text{AEF}) > E_{\text{reorg}}(\text{AEE})$. Outro fato observado no espectro da AEE na Figura 34 é que há um prolongamento no final do espectro (entre 1,8 eV e 2,0 eV), com um máximo ao redor de 1,750 eV e uma meia largura de aproximadamente 0,200 eV; isto indica que esta extensão no espectro da AEE experimental está relacionada a alguma transição com maior E_{reorg} . Se considerarmos os

resultados teóricos da AEE somente para o funcional BHLYP (Tabela A2.2 no Apêndice A2), é possível notar que a próxima transição permitida após a mais intensa $S_1 \rightarrow S_3$ é a transição $S_1 \rightarrow S_6$; esta é uma transição com energia de 1,880 eV, coerente com o máximo de energia observado na extensão do espectro da AEE experimental. Assim, a E_{reorg} relacionada à transição $S_1 \rightarrow S_6$ com o funcional BHLYP nos dá um valor de 0,150 eV, maior do que aquela relacionada a transição mais intensa $S_1 \rightarrow S_3$. A razão para esses valores obtidos para a E_{reorg} pode ser encontrada nas geometrias otimizadas, uma vez que ela nos indica o quanto de energia que a molécula precisa para se recomodar no novo estado acessado até atingir o mínimo de energia. Na Figura 35 apresentamos as geometrias otimizadas do DSB com o BHLYP para os estados S_0 , S_1 e S_3 e indicamos alguns comprimentos de ligação entre os anéis benzeno. Como podemos ver, as variações geométricas ocorridas para sair da estrutura do estado fundamental S_0 para o primeiro estado excitado S_1 seria maior do que se fosse da estrutura do estado excitado S_1 para o S_3 ; ou seja, a E_{reorg} da transição $S_0 \rightarrow S_1$ será maior do que a da transição $S_1 \rightarrow S_3$. Deste modo, quanto maiores forem as mudanças ocorridas na geometria, maior será a E_{reorg} e o espectro óptico mais largo.

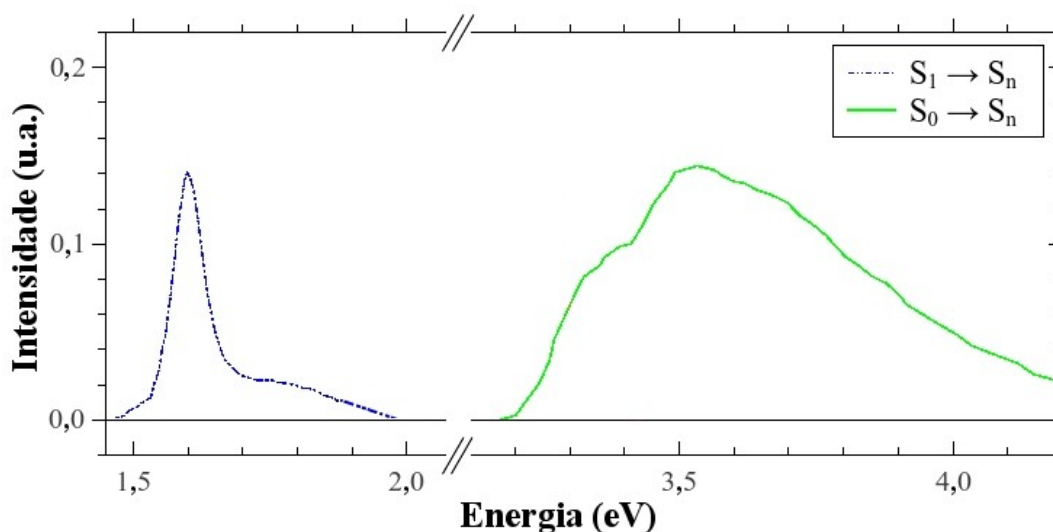


Figura 34. Dados experimentais reproduzidos para a AEF e AEE do DSB (GINOCCHIETTI et al., 2008). A intensidade é apresentada em unidades arbitrárias (u.a.).

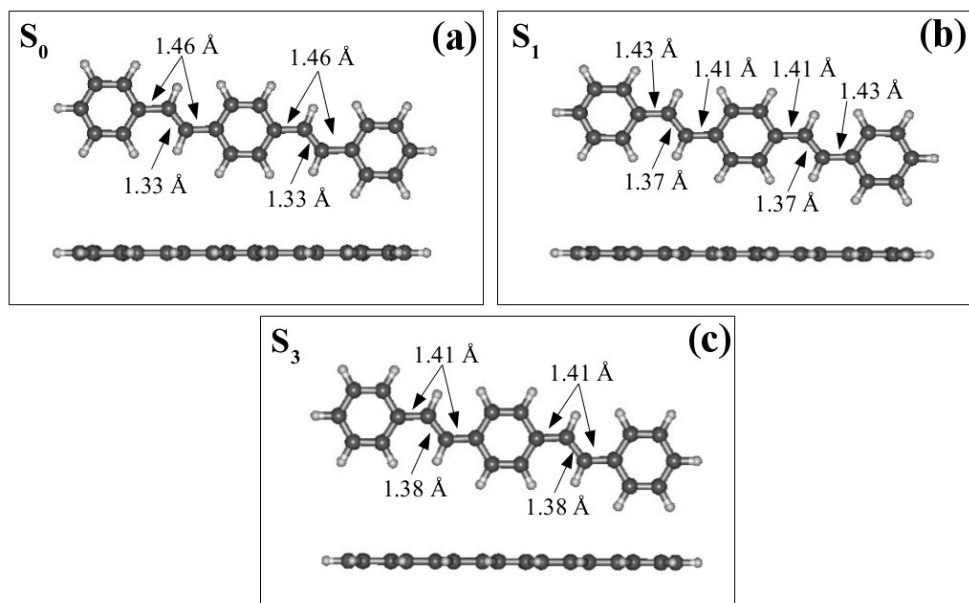


Figura 35. DSB otimizado com o funcional BHLYP nos estados (a) S_0 , (b) S_1 e (c) S_3 .

Também planejamos fazer uma análise das transições ópticas dos estados tripleto, porque há relatos na literatura que indicam que o espectro que supostamente seria das transições tripleto pode conter partes que viriam de transições das espécies catiônicas presentes nas amostras (MARRI et al., 2006). Este estudo já está em andamento.

5.3.2 P3HT

Para o P3HT nós analisamos apenas a AEE, uma vez que a AEF já foi bastante estudada na literatura (BATAGIN-NETO et al., 2013; DE OLIVEIRA; LAVARDA, 2013; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014b; TAPPING; KEE, 2014). De acordo como descrito na Seção 5.2, estudamos oligômeros de P3HT variando de 2 à 12 unidades monoméricas; nas otimizações de geometria dos oligômeros no primeiro estado excitado S_1 com o BHLYP, B3LYP e CAM-B3LYP, uma conformação *anti* praticamente planar foi obtida. Vale a pena

ressaltar aqui que não há medidas experimentais para a AEE dos oligômeros de P3HT, somente para o polímero (TAPPING; KEE, 2014). Deste modo, para que possamos ter a AEE teórica para o polímero P3HT e comparar com o experimental, temos que estudar o que acontece na AEE dos oligômeros que, por meio de métodos de extrapolação de propriedades, levará ao valor polimérico. Na Figura 36 apresentamos os resultados obtidos para a AEE teórica para oligômeros de P3HT com 2, 5 e 10 unidades monoméricas calculados com os funcionais B3LYP, B3LYP e CAM-B3LYP; alguns resultados adicionais para os oligômeros são apresentados na Tabela A2.3 e A2.4 no Apêndice A2. Como podemos ver, nos oligômeros com 2 unidades monoméricas temos vários picos de absorção com intensidades semelhantes, porém ao passo que vamos aumentando o tamanho do oligômero, apenas uma transição mais intensa começa a dominar o espectro; isso nos indica que o espectro da AEE é mais complexa para oligômeros menores e se torna mais simples para oligômeros maiores, de modo que no limite polimérico apenas um pico mais intenso tende a dominar o espectro. Comparando os resultados obtidos pelos três funcionais, notamos que o B3LYP tem o mais complexo de todos, apresentando vários picos com intensidades relevantes para os oligômeros maiores e com picos de absorção com energias abaixo de 1,0 eV; isto sugere que o B3LYP pode falhar na análise do limite polimérico.

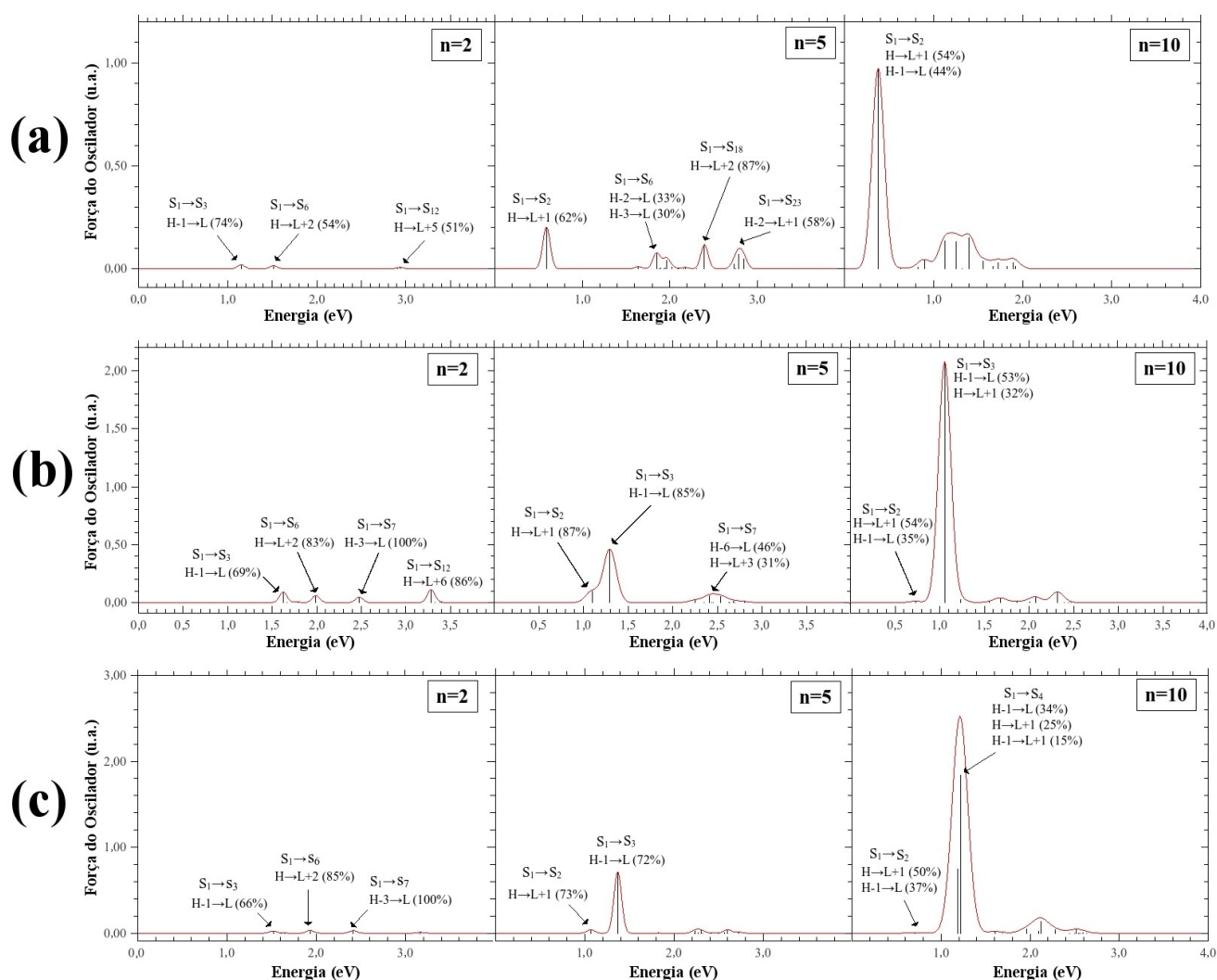


Figura 36. AEE dos oligômeros de P3HT com 2, 5 e 10 unidades monoméricas calculados com os funcionais B3LYP, (b) BHLYP e (c) CAM-B3LYP. A força do oscilador é apresentada em unidades arbitrárias (u.a.).

Experimentalmente, a AEE do P3HT tem um máximo de absorção em torno de 1.1 eV (TAPPING; KEE, 2014). Então, com os resultados teóricos obtidos para a AEE de cada oligômero do P3HT podemos realizar uma extrapolação para o limite polimérico para a transição mais intensa e comparar com os dados experimentais. Como visto anteriormente, os oligômeros pequenos apresentam mais do que um pico de absorção com intensidades semelhantes em relação aos oligômeros maiores; desse modo, temos que ser cuidadosos na

extrapolação para o limite polimérico. Neste sentido, nós começamos a analisar o pico de absorção mais intenso ocorrido nos oligômeros maiores e os orbitais envolvidos nesta transição; a partir daí, nós podemos voltar a analisar as transições ocorridas nos oligômeros menores que ocorrem entre orbitais de mesma topologia daqueles dos oligômeros maiores – este procedimento é importante pois garante que estamos relacionando as transições entre os orbitais de mesma natureza em cada oligômero. Ao realizar este procedimento, notamos que o pico mais intenso da AEE dos oligômeros de P3HT são relativos a uma transição $S_1 \rightarrow S_2$ para o funcional B3LYP, com um elétron sendo promovido do orbital HOMO para o LUMO+1, e $S_1 \rightarrow S_3$ para os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP, com um elétron sendo promovido do orbital HOMO-1 para o LUMO. Logo após, realizamos a extrapolação para o limite polimérico do pico de absorção mais intenso da AEE para cada funcional testado; os resultados são apresentados na Figura 37, utilizando a Equação 2 (ajuste de Kuhn modificado). Podemos ver que o funcional B3LYP resulta em uma energia para o pico máximo da AEE muito baixa em comparação com o experimental, sendo de 0,28 eV; este resultado segue a mesma tendência observada nos resultados para o B3LYP apresentados na Seção 5.3.1 para o DSB – neste caso, podemos concluir que de fato o B3LYP não é viável para estudar a AEE. Já para o BHLYP e CAM-B3LYP, nós obtivemos resultado próximos entre eles, com energia para o pico máximo da AEE de 1,00 eV e 1,18 eV, respectivamente. Em relação à energia pico máximo experimental (1,1 eV) (TAPPING; KEE, 2014), nós temos os seguintes desvios em relação aos nossos dados teóricos: -77%, -9% e -7% para o B3LYP, BHLYP e CAM-B3LYP, respectivamente. Como podemos notar, de fato BHLYP e CAM-B3LYP seriam os funcionais recomendados para se analisar a AEE de polímeros conjugados, o mesmo observado no estudo com o DSB. Temos que lembrar aqui que não fizemos uma análise da consistência da evolução do pico máximo da AEE com o aumento do oligômero em

relação ao experimental, semelhante ao estudo apresentado no Capítulo 4; de fato esta é uma etapa importante para se dizer se um funcional é confiável ou não, porém, como dito anteriormente, não há resultados experimentais da AEE para os oligômeros do P3HT, inviabilizando essa discussão. Desse modo, o que podemos fazer aqui é comparar os valores teóricos extrapolados com o obtido experimentalmente para o polímero.

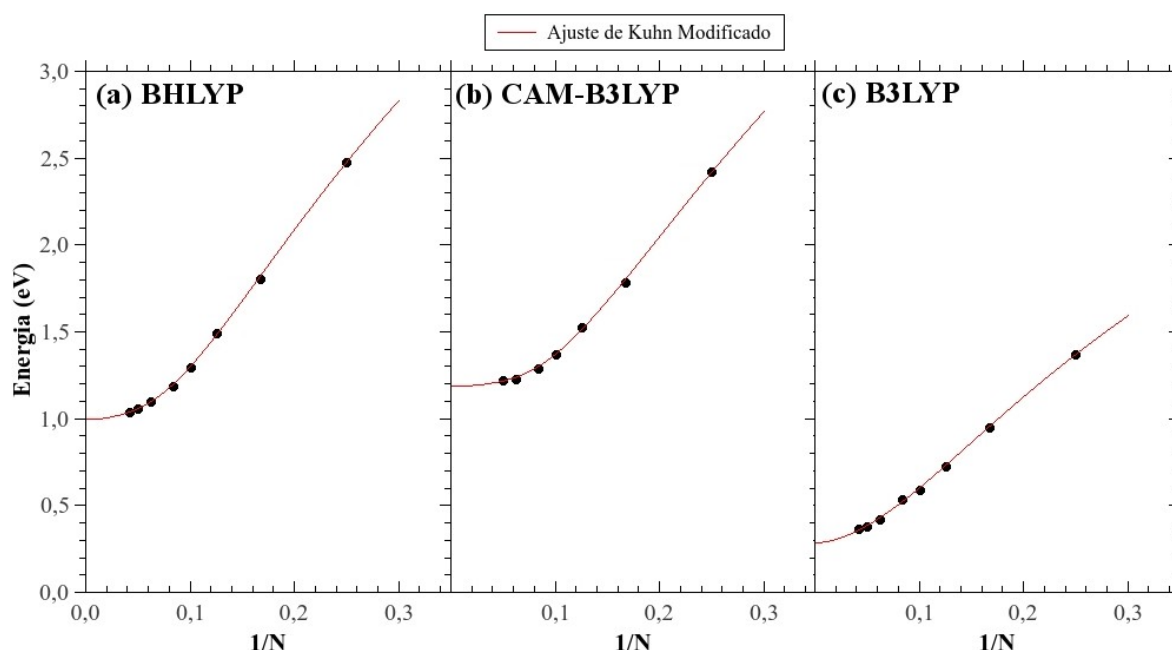


Figura 37. Resultados extrapolados para a AEE do P3HT para os funcionais (a) BHLYP, (b) CAM-B3LYP e (c) B3LYP empregando o ajuste modificado de Kuhn (Equação 2).

Também estamos planejando realizar uma análise das energias de reorganização e transições tripleto para o P3HT; estes estudos já estão em andamento.

5.4 Conclusões

Em nossos estudos realizados até agora, pudemos observar que o funcional B3LYP

não é confiável para estudar a AEE, uma vez que resultados com altos desvios em relação aos dados experimentais foram obtidos. Por outro lado, os resultados obtidos pelos funcionais BHLYP e CAM-B3LYP tiveram performances similares com bons resultados comparado com os dados experimentais. Esta conclusão é verdadeira tanto para moléculas pequenas como para as grandes, como visto nos resultados para o DSB e os oligômeros de P3HT. Desse modo, acreditamos que os funcionais BHLYP e CAM-B3LYP são os recomendados para estudar a AEE.

Vale a pena ressaltar aqui que a ideia seria também testar o funcional M06HF para ver se uma boa performance seria obtida, similarmente ao que observamos no Capítulo 4 para transições ópticas a partir do estado fundamental; como este funcional ainda não está implementado para o cálculo de QR, nós pedimos aos desenvolvedores do software DALTON2016 para que isso possa ser feito para a próxima versão a ser lançada – se isso acontecer, vamos repetir os cálculos realizados neste capítulo utilizando o funcional M06HF. Também temos consciência de que as conclusões obtidas até aqui foram baseadas em apenas dois materiais; de fato, acreditamos que o que observamos nos estudos do DSB e P3HT deve valer para outros materiais diferentes. Estamos procurando novos materiais orgânicos que tenham dados suficientes da AEE para que possamos realizar nossos testes teóricos.

Referências Bibliográficas

- AIDAS, K.; ANGELI, C.; BAK, K. L.; et al. The Dalton quantum chemistry program system: The Dalton program. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 4, n. 3, p. 269–284. 2014.
- ALLOUCHE, A.-R. Gabedit-A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182. 2011.
- AMERI, T.; MIN, J.; LI, N.; et al. Performance Enhancement of the P3HT/PCBM Solar Cells through NIR Sensitization Using a Small-Bandgap Polymer. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 10, p. 1198–1202. 2012.
- ANDREWS, D. L.; DEMIDOV, A. A. (ORGS.). **An introduction to laser spectroscopy**. 2. ed ed. New York, NY: Springer Science + Business Media, 2012.
- BATAGIN-NETO, A.; OLIVEIRA, E. F.; GRAEFF, C. F. O.; LAVARDA, F. C. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. **Molecular Simulation**, v. 39, n. 4, p. 309–321. 2013.
- BEAUJUGE, P. M.; AMB, C. M.; REYNOLDS, J. R. Spectral Engineering in π -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor–Acceptor Interactions. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 11, p. 1396–1407. 2010.
- BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372. 1993a.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648. 1993b.
- BENANTI, T. L.; VENKATARAMAN, D. Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology. **Photosynthesis Research**, v. 87, n. 1, p. 73–81. 2006.
- BHATTA, R. S.; TSIGE, M. Chain length and torsional dependence of exciton binding energies in P3HT and PTB7 conjugated polymers: A first-principles study. **Polymer**, v. 55, n. 11, p. 2667–2672. 2014.
- BHATTA, R. S.; YIMER, Y. Y.; PERRY, D. S.; TSIGE, M. Improved Force Field for Molecular Modeling of Poly(3-hexylthiophene). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 34, p. 10035–10045. 2013.
- BLOM, P. W. M.; MIHAILETCHI, V. D.; KOSTER, L. J. A.; MARKOV, D. E. Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 12, p. 1551–1566. 2007.

BOUDREAULT, P.-L. T.; NAJARI, A.; LECLERC, M. Processable Low-Bandgap Polymers for Photovoltaic Applications. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 456–469. 2011.

BREDAS, J. L.; CALBERT, J. P.; DA SILVA FILHO, D. A.; CORNIL, J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 9, p. 5804–5809. 2002.

BREDAS, J.-L. Mind the gap! **Materials Horizons**, v. 1, n. 1, p. 17–19. 2014.

BRÉDAS, J.-L.; NORTON, J. E.; CORNIL, J.; COROPCEANU, V. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 11, p. 1691–1699. 2009.

BRÜTTING, W.; ADACHI, C.; HOLMES, R. J. D. (ORGS.). **Physics of organic semiconductors**. 2nd completely new rev. ed ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2012.

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

CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J. **Advanced organic chemistry**. 5th ed ed. New York: Springer, 2007.

CERULLO, G.; MANZONI, C.; LÜER, L.; POLLI, D. Time-resolved methods in biophysics. 4. Broadband pump–probe spectroscopy system with sub-20 fs temporal resolution for the study of energy transfer processes in photosynthesis. **Photochemical & Photobiological Science**, v. 6, n. 2, p. 135–144. 2007.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615. 2008.

CHAO, C.-Y.; CHAO, C.-H.; CHEN, L.-P.; et al. Band structure engineering for low band gap polymers containing thienopyrazine. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 15, p. 7331. 2012.

CHEN, C.-H.; HSIEH, C.-H.; DUBOSC, M.; CHENG, Y.-J.; HSU, C.-S. Synthesis and Characterization of Bridged Bithiophene-Based Conjugated Polymers for Photovoltaic Applications: Acceptor Strength and Ternary Blends. **Macromolecules**, v. 43, n. 2, p. 697–708. 2010.

CHO, Y.-S.; FRANKLIN, R. R. Conducting Polymer Material Characterization Using High Frequency Planar Transmission Line Measurement. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, v. 13, n. 5, p. 237–240. 2012.

CHUA, L.-L.; ZAUMSEIL, J.; CHANG, J.-F.; et al. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. **Nature**, v. 434, n. 7030, p. 194–199. 2005.

COAKLEY, K. M.; MCGEHEE, M. D. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4533–4542. 2004.

COLLE, R.; GROSSO, G.; RONZANI, A.; ZICOVICH-WILSON, C. M. Structure and X-ray spectrum of crystalline poly(3-hexylthiophene) from DFT-van der Waals calculations. **Physica Status Solidi (b)**, v. 248, n. 6, p. 1360–1368. 2011.

CORNELL, W. D.; CIEPLAK, P.; BAYLY, C. I.; et al. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 19, p. 5179–5197. 1995.

COWAN, S. R.; ROY, A.; HEEGER, A. J. Recombination in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 82, n. 24. 2010.

DEIBEL, C.; MACK, D.; GORENFLOT, J.; et al. Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene). **Physical Review B**, v. 81, n. 8. 2010.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. 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. 1985.

DISSANAYAKE, N. M.; ZHONG, Z. Unexpected Hole Transfer Leads to High Efficiency Single-Walled Carbon Nanotube Hybrid Photovoltaic. **Nano Letters**, v. 11, n. 1, p. 286–290. 2011.

DKHISSI, A.; OUHIB, F.; CHAALANE, A.; et al. Theoretical and experimental study of low band gap polymers for organic solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 16, p. 5613. doi: 10.1039/c2cp40170c, 2012.

DOU, L.; LIU, Y.; HONG, Z.; LI, G.; YANG, Y. Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 23, p. 12633–12665. 2015.

DREUW, A.; HEAD-GORDON, M. Failure of Time-Dependent Density Functional Theory for Long-Range Charge-Transfer Excited States: The Zincbacteriochlorin–Bacteriochlorin and Bacteriochlorophyll–Spheroidene Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 12, p. 4007–4016. 2004.

FACCHETTI, A. Polymer donor–polymer acceptor (all-polymer) solar cells. **Materials Today**, v. 16, n. 4, p. 123–132. 2013.

FEI, Z.; BOUFFLET, P.; WOOD, S.; et al. Influence of Backbone Fluorination in Regioregular Poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 21, p. 6866–6879. 2015.

FRISCH, J.; SCHUBERT, M.; PREIS, E.; et al. Full electronic structure across a polymer heterojunction solar cell. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 4418. 2012.

FRISCH, M. J. et al. Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

FUJITSUKA, M.; SHIMAKOSHI, H.; HISAEDA, Y.; MAJIMA, T. Reorganization energy of supramolecular donor–acceptor dyad of octaethylporphyrin isomers and axial-coordinated acceptor: Experimental and computational study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 217, n. 1, p. 242–248. 2011.

FURCHE, F.; AHLRICHS, R.; HÄTTIG, C.; et al. Turbomole: Turbomole. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 4, n. 2, p. 91–100. 2014.

GARCÍA, G.; MORAL, M.; GARZÓN, A.; et al. Poly(arylenethynyl-thienoacenes) as candidates for organic semiconducting materials. A DFT insight. **Organic Electronics**, v. 13, n. 12, p. 3244–3253. 2012.

GARCIA-BELMONTE, G.; MUNAR, A.; BAREA, E. M.; et al. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. **Organic Electronics**, v. 9, n. 5, p. 847–851. 2008.

GAUDIANA, R. Organic photovoltaics: Challenges and opportunities. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 50, n. 15, p. 1014–1017. 2012.

GENG, H.; NIU, Y.; PENG, Q.; et al. Theoretical study of substitution effects on molecular reorganization energy in organic semiconductors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 10, p. 104703. 2011.

GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H.-J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. **Advanced Materials**, v. 19, n. 2, p. 173–191. 2007a.

GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H.-J. Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. **Advanced Materials**, v. 19, n. 2, p. 173–191. 2007b.

GIERSCHNER, J.; LÜER, L.; MILIÁN-MEDINA, B.; OELKRUG, D.; EGELHAAF, H.-J. Highly Emissive H-Aggregates or Aggregation-Induced Emission Quenching? The Photophysics of All-Trans *para*-Distyrylbenzene. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 16, p. 2686–2697. 2013.

GIERSCHNER, J.; MACK, H.-G.; EGELHAAF, H.-J.; et al. Optical spectra of oligothiophenes: vibronic states, torsional motions, and solvent shifts. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 1–2, p. 311–315. 2003.

GIERSCHNER, J.; MACK, H.-G.; LÜER, L.; OELKRUG, D. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinyls: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 19, p. 8596. 2002.

GIL-BERNAL, H.; ZAMBRANO, M. L.; ARCE, J. C. Quantum-chemical-aided design of

copolymers with tailored bandgaps and effective masses: The role of composition. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, n. 13, p. 2522-2531. 2010.

GINOCCHIETTI, G.; CECCHETTO, E.; DE COLA, L.; MAZZUCATO, U.; SPALLETTI, A. Photobehaviour of thio-analogues of stilbene and 1,4-distyrylbenzene studied by time-resolved absorption techniques. **Chemical Physics**, v. 352, n. 1-3, p. 28-34. 2008.

GONZÁLEZ, L.; ESCUDERO, D.; SERRANO-ANDRÉS, L. Progress and Challenges in the Calculation of Electronic Excited States. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 1, p. 28-51. 2012.

GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456-1465. 2011.

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

HAYASHI, S.; INAGI, S.; HOSAKA, K.; FUCHIGAMI, T. Post-functionalization of poly(3-hexylthiophene) via anodic chlorination. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 17-18, p. 1792-1795. 2009.

HE, Z.; XIAO, B.; LIU, F.; et al. Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage. **Nature Photonics**, v. 9, n. 3, p. 174-179. doi: 10.1038/nphoton.2015.6, 2015.

HEHRE, W. J. **A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations**. Irvine, CA: Wavefunction, Inc, 2003.

HEIBER, M. C.; DHINOJWALA, A. Dynamic Monte Carlo modeling of exciton dissociation in organic donor-acceptor solar cells. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 1, p. 14903. 2012.

HEINE, T.; JOSWIG, J.-O.; GELESSUS, A. **Computational chemistry workbook: learning through examples**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

HELLGREN, M.; GROSS, E. K. U. Discontinuities of the exchange-correlation kernel and charge-transfer excitations in time-dependent density-functional theory. **Physical Review A**, v. 85, n. 2. 2012.

HIORNS, R. C.; IRATÇABAL, P.; BÉGUÉ, D.; et al. Alternatively linking fullerene and conjugated polymers. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, n. 9, p. 2304-2317. 2009.

HOMYAK, P. D.; LIU, Y.; HARRIS, J. D.; et al. Systematic Fluorination of P3HT: Synthesis of P(3HT-*co*-3H4FT)s by Direct Arylation Polymerization, Characterization, and Device Performance in OPVs. **Macromolecules**, v. 49, n. 8, p. 3028-3037. 2016.

HÖRMANN, U.; KRAUS, J.; GRUBER, M.; et al. Quantification of energy losses in organic solar cells from temperature-dependent device characteristics. **Physical Review B**, v. 88, n.

23. 2013.

VAN DER HORST, J.-W.; BOBBERT, P. A.; MICHELS, M. A. J.; BÄSSLER, H. Calculation of excitonic properties of conjugated polymers using the Bethe–Salpeter equation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 15, p. 6950. 2001.

HUNG, Y.-C.; CHAO, C.-Y.; DAI, C.-A.; SU, W.-F.; LIN, S.-T. Band Gap Engineering via Controlling Donor–Acceptor Compositions in Conjugated Copolymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 117, n. 2, p. 690–696. 2013.

HUNG, Y.-C.; JIANG, J.-C.; CHAO, C.-Y.; SU, W.-F.; LIN, S.-T. Theoretical Study on the Correlation between Band Gap, Bandwidth, and Oscillator Strength in Fluorene-Based Donor–Acceptor Conjugated Copolymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 24, p. 8268–8277. 2009.

HUO, L.; ZHOU, Y.; LI, Y. Alkylthio-Substituted Polythiophene: Absorption and Photovoltaic Properties. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 11, p. 925–931. 2009.

HUTCHISON, G. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Accurate Prediction of Band Gaps in Neutral Heterocyclic Conjugated Polymers. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 44, p. 10596–10605. 2002.

HUTCHISON, G. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Hopping Transport in Conductive Heterocyclic Oligomers: Reorganization Energies and Substituent Effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 7, p. 2339–2350. 2005.

ISHII, H.; KUDO, K.; NAKAYAMA, T.; UENO, N. (ORGS.). **Electronic processes in organic electronics: bridging nanostructure, electronic states and device properties**, Springer series in materials science. Tokyo ; New York: Springer, 2015.

JACQUEMIN, D.; FEMENIAS, A.; CHERMETTE, H.; et al. Assessment of Several Hybrid DFT Functionals for the Evaluation of Bond Length Alternation of Increasingly Long Oligomers. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 17, p. 5952–5959. 2006.

JAIN, A.; SHIN, Y.; PERSSON, K. A. Computational predictions of energy materials using density functional theory. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 1, p. 15004. 2016.

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

JUNG, I. H.; LO, W.-Y.; JANG, J.; et al. Synthesis and Search for Design Principles of New Electron Accepting Polymers for All-Polymer Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 11, p. 3450–3459. 2014.

KANAL, I. Y.; OWENS, S. G.; BECHTEL, J. S.; HUTCHISON, G. R. Efficient Computational Screening of Organic Polymer Photovoltaics. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 4, n. 10, p. 1613–1623. 2013.

KANG, I.; YUN, H.-J.; CHUNG, D. S.; KWON, S.-K.; KIM, Y.-H. Record High Hole Mobility in Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 40, p. 14896–14899. 2013.

KARSTEN, B. P.; JANSSEN, R. A. J. Small Band Gap Oligothieno[3,4- *b*]pyrazines. **Organic Letters**, v. 10, n. 16, p. 3513–3516. 2008.

KARSTEN, B. P.; JANSSEN, R. A. J. Chain Length Dependence in Diketopyrrolopyrrole/Thiophene Oligomers. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 5, p. 515–520. 2011.

KARSTEN, B. P.; VIANI, L.; GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; JANSSEN, R. A. J. An Oligomer Study on Small Band Gap Polymers. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 43, p. 10764–10773. 2008.

KARSTEN, B. P.; VIANI, L.; GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; JANSSEN, R. A. J. On the Origin of Small Band Gaps in Alternating Thiophene–Thienopyrazine Oligomers. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 38, p. 10343–10350. 2009.

KIM, B.-G.; MA, X.; CHEN, C.; et al. Energy Level Modulation of HOMO, LUMO, and Band-Gap in Conjugated Polymers for Organic Photovoltaic Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 4, p. 439–445. 2013.

KIM, E.-G.; COROPCEANU, V.; GRUHN, N. E.; et al. Charge Transport Parameters of the Pentathienoacene Crystal. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 43, p. 13072–13081. 2007.

KJELSTRUP-HANSEN, J.; NORTON, J. E.; FILHO, D. A. DA S.; BRÉDAS, J.-L.; RUBAHN, H.-G. Charge transport in oligo phenylene and phenylene–thiophene nanofibers. **Organic Electronics**, v. 10, n. 7, p. 1228–1234. 2009.

KLAMT, A.; SCHÜÜRMAN, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. **Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions 2**, v. 115, n. 5, p. 799. 1993.

KÖRZDÖRFER, T.; PARRISH, R. M.; SEARS, J. S.; SHERRILL, C. D.; BRÉDAS, J.-L. On the relationship between bond-length alternation and many-electron self-interaction error. **The Journal of Chemical Physics**, v. 137, n. 12, p. 124305. 2012.

KÜRTI, P. R.; SURJÁN, J. Quinoid vs aromatic structure of polyisothianaphthene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 92, n. 5, p. 3247–3248. 1990.

LAN, Y.-K.; HUANG, C.-I. A Theoretical Study of the Charge Transfer Behavior of the Highly Regioregular Poly-3-hexylthiophene in the Ordered State. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 47, p. 14857–14862. 2008.

LEACH, A. R. **Molecular modelling: principles and applications**. 2nd ed ed. Harlow, England ; New York: Prentice Hall, 2001.

- LEE, S.; YEO, J.-S.; JI, Y.; et al. Flexible organic solar cells composed of P3HT:PCBM using chemically doped graphene electrodes. **Nanotechnology**, v. 23, n. 34, p. 344013. 2012.
- LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. **Nature Photonics**, v. 6, n. 3, p. 153–161. 2012.
- LI, H.; BRÉDAS, J.-L.; LENNARTZ, C. First-principles theoretical investigation of the electronic couplings in single crystals of phenanthroline-based organic semiconductors. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 16, p. 164704. 2007.
- LI, Y. Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 723–733. 2012a.
- LI, Y. Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 723–733. 2012b.
- LI, Y.; VAMVOUNIS, G.; HOLDCROFT, S. Facile Functionalization of Poly(3-alkylthiophene)s via Electrophilic Substitution. **Macromolecules**, v. 34, n. 2, p. 141–143. 2001.
- LI, Z.; WONG, H. C.; HUANG, Z.; et al. Performance enhancement of fullerene-based solar cells by light processing. **Nature Communication**, v. 4. 2013.
- LIMPINSEL, M.; WAGENPFAHL, A.; MINGEBACH, M.; DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Photocurrent in bulk heterojunction solar cells. **Physical Review B**, v. 81, n. 8. 2010.
- LING, S.; SCHUMACHER, S.; GALBRAITH, I.; PATERSON, M. J. Excited-State Absorption of Conjugated Polymers in the Near-Infrared and Visible: A Computational Study of Oligofluorenes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 13, p. 6889–6895. 2013.
- LIU, F.; ESPEJO, G. L.; QIU, S.; et al. Multifaceted Regioregular Oligo(thieno[3,4- *b*] thiophene)s Enabled by Tunable Quinoidization and Reduced Energy Band Gap. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 32, p. 10357–10366. 2015.
- LU, Y.; XIAO, Z.; YUAN, Y.; et al. Fluorine substituted thiophene–quinoxalinecopolymer to reduce the HOMO level and increase the dielectric constant for high open-circuit voltage organic solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 4, p. 630–637. 2013.
- MACCHI, G.; MEDINA, B. M.; ZAMBIANCHI, M.; et al. Spectroscopic signatures for planar equilibrium geometries in methyl-substituted oligothiophenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 6, p. 984–990. 2009.
- MAIER, G. Low dielectric constant polymers for microelectronics. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 1, p. 3–65. 2001.

MARQUES, M. A. L.; ULLRICH, C. A.; NOGUEIRA, F.; et al. (ORGS.). **Time-Dependent Density Functional Theory**, Lecture Notes in Physics. v. 706. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2006.

MARRI, E.; ELISEI, F.; MAZZUCATO, U.; PANNACCI, D.; SPALLETTI, A. Triplet-sensitized photobehaviour of the three stereoisomers of 1,4-distyrylbenzene and some aza-analogues. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, n. 2–3, p. 307–313. 2006.

MATSUMOTO, F.; IWAI, T.; MORIWAKI, K.; et al. Design of Fullerene Derivatives for Stabilizing LUMO Energy using Donor Groups Placed in Spatial Proximity to the C₆₀ Cage. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 77, n. 20, p. 9038–9043. 2012.

MCCORMICK, T. M.; BRIDGES, C. R.; CARRERA, E. I.; et al. Conjugated Polymers: Evaluating DFT Methods for More Accurate Orbital Energy Modeling. **Macromolecules**, v. 46, n. 10, p. 3879–3886. 2013.

MCMURRY, J. **Organic chemistry**. 8e ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2012.

MEIER, H. Conjugated Oligomers with Terminal Donor–Acceptor Substitution. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 17, p. 2482–2506. 2005.

MEIER, H.; ULF STALMACH; HEINZ KOLSHORN. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. **Acta Polymerica**, v. 48, n. 9, p. 379–384. 1997.

MEYERS, F.; HEEGER, A. J.; BRÉDAS, J. L. Fine tuning of the band gap in conjugated polymers via control of block copolymer sequences. **The Journal of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2750. 1992.

MIHAILETCHI, V. D.; XIE, H. X.; DE BOER, B.; KOSTER, L. J. A.; BLOM, P. W. M. Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 5, p. 699–708. 2006.

MILIÁN MEDINA, B.; VAN VOOREN, A.; BROCORENS, P.; et al. Electronic Structure and Charge-Transport Properties of Polythiophene Chains Containing Thienothiophene Units: A Joint Experimental and Theoretical Study. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 20, p. 4949–4956. 2007.

MILIÁN-MEDINA, B.; GIERSCHNER, J. π -Conjugation. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 4, p. 513–524. 2012.

MILLER, S.; FANCHINI, G.; LIN, Y.-Y.; et al. Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 306–312. 2008.

MÜLLEN, K.; WEGNER, G. **Electronic materials: the oligomer approach**. Weinheim;

New-York: Wiley-VCH, 1998.

NAKANISHI, H.; SUMI, N.; ASO, Y.; OTSUBO, T. Synthesis and Properties of the Longest Oligothiophenes: The Icosamer and Heptacosamer. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 63, n. 24, p. 8632–8633. 1998.

NEESE F. *ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO*, 2010; Disponível em <http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca>.

O'BOYLE, N. M.; CAMPBELL, C. M.; HUTCHISON, G. R. Computational Design and Selection of Optimal Organic Photovoltaic Materials. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 32, p. 16200–16210. 2011.

OH, S. H.; HEO, S. J.; YANG, J. S.; KIM, H. J. Effects of ZnO Nanoparticles on P3HT:PCBM Organic Solar Cells with DMF-Modulated PEDOT:PSS Buffer Layers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11530–11534. 2013.

OLIVEIRA, E. F. DE; CAMILO-JR, A.; SILVA-FILHO, L. C. DA; LAVARDA, F. C. Effect of chemical modifications on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 51, n. 10, p. 842–846. 2013.

OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Structure of P3HT in the solid state. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 51, n. 18, p. 1350–1354. 2013.

OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Effect of the length of alkyl side chains in the electronic structure of conjugated polymers. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1369–1374. 2014a.

OLIVEIRA, E. F.; LAVARDA, F. C. Molecular design of new P3HT derivatives: Adjusting electronic energy levels for blends with PCBM. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 923–932. 2014b.

OLIVEIRA, E. F.; ROLDAO, J. C.; MILIÁN-MEDINA, B.; LAVARDA, F. C.; GIERSCHNER, J. Calculation of low bandgap homopolymers: Comparison of TD-DFT methods with experimental oligomer series. **Chemical Physics Letters**, v. 645, p. 169–173. 2016.

PARK, Y.-H.; KIM, Y.-H.; KWON, S.-K.; KOO, I.-S.; YANG, K.-Y. Theoretical Studies on Dicyanoanthracenes as Organic Semiconductor Materials: Reorganization Energy. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1649–1656. 2010.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**, International series of monographs on chemistry. New York, NY: Oxford Univ. Press, 1994.

PEREPICHKA, I. F.; PEREPICHKA, D. F. **Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics**. Chichester, U.K: Wiley, 2009.

POELKING, C.; DAOULAS, K.; TROISI, A.; ANDRIENKO, D. Morphology and Charge Transport in P3HT: A Theorist's Perspective. In: S. Ludwigs (Org.); **P3HT Revisited – From**

Molecular Scale to Solar Cell Devices. v. 265, p.139–180. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2015.

REINERTSEN, J. F. **Simulation of Ultrafast Pump-Probe Measurements for Semiconductors**. 2012. 69f. Tese. Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia. Trondheim, 2012.

RICHTER, T. V.; BRAUN, C. H.; LINK, S.; et al. Regioregular Polythiophenes with Alkylthiophene Side Chains. **Macromolecules**, v. 45, n. 14, p. 5782–5788. 2012.

RISKO, C.; MCGEHEE, M. D.; BRÉDAS, J.-L. A quantum-chemical perspective into low optical-gap polymers for highly-efficient organic solar cells. **Chemical Science**, v. 2, n. 7, p. 1200–1218. 2011.

RONCALI, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 17, p. 1761–1775. 2007.

RUDENKO, A. E.; KHLIYABICH, P. P.; THOMPSON, B. C. Random poly(3-hexylthiophene-*co*-3-cyanothiophene-*co*-3-(2-ethylhexyl)thiophene) copolymers with high open-circuit voltage in polymer solar cells. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 1526–1536. 2016.

SAHU, H.; PANDA, A. N. Computational investigation of charge injection and transport properties of a series of thiophene–pyrrole based oligo-azomethines. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 18, p. 8563. 2014.

SAMDAL, S.; SAMUELSEN, E. J.; VOLDEN, H. V. Molecular conformation of 2,2'-bithiophene determined by gas phase electron diffraction and ab initio calculations. **Synthetic Metals**, v. 59, n. 2, p. 259–265. 1993.

SANCHO-GARCÍA, J. C.; PÉREZ-JIMÉNEZ, A. J. Improved accuracy with medium cost computational methods for the evaluation of bond length alternation of increasingly long oligoacetylenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 44, p. 5874. 2007.

SANDBERG, O. J.; NYMAN, M.; ÖSTERBACKA, R. Effect of Contacts in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. **Physical Review Applied**, v. 1, n. 2. 2014.

SCHARBER, M. C.; MÜHLBACHER, D.; KOPPE, M.; 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. 2006.

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

SHUAI, Z.; WANG, L.; SONG, C. **Theory of Charge Transport in Carbon Electronic Materials**, SpringerBriefs in Molecular Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin

Heidelberg. 2012.

SON, H. J.; HE, F.; CARSTEN, B.; YU, L. Are we there yet? Design of better conjugated polymers for polymer solar cells. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 47, p. 18934. 2011.

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627. 1994a.

STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623–11627. 1994b.

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. 2007.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 1, p. 1–32. 2013.

STREET, R. A.; SCHOENDORF, M.; ROY, A.; LEE, J. H. Interface state recombination in organic solar cells. **Physical Review B**, v. 81, n. 20. 2010.

STUART, A. C.; TUMBLESTON, J. R.; ZHOU, H.; et al. Fluorine Substituents Reduce Charge Recombination and Drive Structure and Morphology Development in Polymer Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 5, p. 1806–1815. 2013.

STEWART, J. J. P. *MOPAC: Molecular orbital package*, Stewart Computational Chemistry, 2012; Disponível em <http://www.openmopac.net/MOPAC2012.html>.

TAKIMIYA, K.; OSAKA, I.; NAKANO, M. π -Building Blocks for Organic Electronics: Reevaluation of “Inductive” and “Resonance” Effects of π -Electron Deficient Units. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 587–593. 2014.

TAPPING, P. C.; KEE, T. W. Optical Pumping of Poly(3-hexylthiophene) Singlet Excitons Induces Charge Carrier Generation. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 6, p. 1040–1047. 2014.

TORRAS, J.; CASANOVAS, J.; ALEMÁN, C. Reviewing Extrapolation Procedures of the Electronic Properties on the π -Conjugated Polymer Limit. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 28, p. 7571–7583. 2012.

ULLRICH, C. A.; YANG, Z. A Brief Compendium of Time-Dependent Density Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 44, n. 1, p. 154–188. 2014.

UMEYAMA, T.; WATANABE, Y.; DOUVOGIANNI, E.; IMAHORI, H. Effect of Fluorine Substitution on Photovoltaic Properties of Benzothiadiazole–Carbazole Alternating Copolymers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21148–21157. 2013.

VOHRA, V.; CAMPOY-QUILES, M.; GARRIGA, M.; MURATA, H. Organic solar cells based on nanoporous P3HT obtained from self-assembled P3HT:PS templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 37, p. 20017. 2012.

WANG, H.; HE, Y.; LI, Y.; SU, H. Photophysical and Electronic Properties of Five PCBM-like C₆₀ Derivatives: Spectral and Quantum Chemical View. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 1, p. 255–262. 2012.

WANG, H.-J.; CHEN, C.-P.; JENG, R.-J. Polythiophenes Comprising Conjugated Pendants for Polymer Solar Cells: A Review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2411–2439. 2014.

WEN, L.; DUCK, B. C.; DASTOOR, P. C.; RASMUSSEN, S. C. Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-*b*]pyrazine) via GRIM Polymerization: Simple Preparation of a Solution Processable, Low-Band-Gap Conjugated Polymer. **Macromolecules**, v. 41, n. 13, p. 4576–4578. 2008.

WEN, L.; HETH, C. L.; RASMUSSEN, S. C. Thieno[3,4-*b*]pyrazine-based oligothiophenes: simple models of donor–acceptor polymeric materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 16, p. 7231. 2014.

WETZELAER, G.-J. A. H.; KUIK, M.; OLIVIER, Y.; et al. Asymmetric electron and hole transport in a high-mobility n -type conjugated polymer. **Physical Review B**, v. 86, n. 16. 2012a.

WETZELAER, G.-J. A. H.; KUIK, M.; OLIVIER, Y.; et al. Asymmetric electron and hole transport in a high-mobility n -type conjugated polymer. **Physical Review B**, v. 86, n. 16. 2012b.

WYKES, M.; MILIÁN-MEDINA, B.; GIERSCHNER, J. Computational engineering of low bandgap copolymers. **Frontiers in Chemistry**, v. 1. 2013.

XIN, H.; SUBRAMANIYAN, S.; KWON, T.-W.; et al. Enhanced Open Circuit Voltage and Efficiency of Donor–Acceptor Copolymer Solar Cells by Using Indene-C₆₀ Bisadduct. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 11, p. 1995–2001. 2012.

YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, v. 393, n. 1–3, p. 51–57. 2004.

YANG, C.-M.; TSAI, P.-Y.; HORNG, S.-F.; et al. Infrared photocurrent response of charge-transfer exciton in polymer bulk heterojunction. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 8, p. 83504. 2008.

YANG, S.; OLISHEVSKI, P.; KERTESZ, M. Bandgap calculations for conjugated polymers.

Synthetic Metals, v. 141, n. 1–2, p. 171–177. 2004.

YANG, Y.-L.; LEE, Y.-H.; LEE, Y.-P.; et al. Synthesis and characterization of poly(3-hexylthiophene)-poly(3-hexyloxythiophene) random copolymers with tunable band gap via Grignard metathesis polymerization. **Polymer International**, v. 63, n. 12, p. 2068–2075. 2014.

YEN, W.-C.; PAL, B.; YANG, J.-S.; et al. Synthesis and characterization of low bandgap copolymers based on indenofluorene and thiophene derivative. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 47, n. 19, p. 5044–5056. 2009.

YUAN, K.; CHEN, L.; CHEN, Y. Photovoltaic performance enhancement of P3HT/PCBM solar cells driven by incorporation of conjugated liquid crystalline rod-coil block copolymers. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 19, p. 3835. 2014.

ZADE, S. S.; BENDIKOV, M. From Oligomers to Polymer: Convergence in the HOMO–LUMO Gaps of Conjugated Oligomers. **Organic Letters**, v. 8, n. 23, p. 5243–5246. 2006.

ZADE, S. S.; BENDIKOV, M. Twisting of Conjugated Oligomers and Polymers: Case Study of Oligo- and Polythiophene. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 13, p. 3688–3700. 2007.

ZADE, S. S.; ZAMOSHCHIK, N.; BENDIKOV, M. From Short Conjugated Oligomers to Conjugated Polymers. Lessons from Studies on Long Conjugated Oligomers. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 1, p. 14–24. 2011.

ZHANG, L.; COLELLA, N. S.; CHERNIAWSKI, B. P.; MANNSFELD, S. C. B.; BRISENO, A. L. Oligothiophene Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Applications for Organic Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 8, p. 5327–5343. 2014.

ZHANG, Q. T.; TOUR, J. M. Alternating Donor/Acceptor Repeat Units in Polythiophenes. Intramolecular Charge Transfer for Reducing Band Gaps in Fully Substituted Conjugated Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 22, p. 5355–5362. 1998.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density Functional for Spectroscopy: No Long-Range Self-Interaction Error, Good Performance for Rydberg and Charge-Transfer States, and Better Performance on Average than B3LYP for Ground States. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 49, p. 13126–13130. 2006.

ZHOU, E.; HASHIMOTO, K.; TAJIMA, K. Low band gap polymers for photovoltaic device with photocurrent response wavelengths over 1000nm. **Polymer**, v. 54, n. 24, p. 6501–6509. 2013.

ZHOU, H.; YANG, L.; STONEKING, S.; YOU, W. A Weak Donor–Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 2, n. 5, p. 1377–1383. 2010.

ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. **Macromolecules**, v. 45, n. 2, p. 607–632. 2012a.

ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. **Macromolecules**, v. 45, n. 2, p. 607–632. 2012b.

ZHU, L.; YI, Y.; CHEN, L.; SHUAI, Z. EXCITON BINDING ENERGY OF ELECTRONIC POLYMERS: A FIRST PRINCIPLES STUDY. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 517–530. 2008.

ZHUANG, W.; LUNDIN, A.; ANDERSSON, M. R. Computational modelling of donor–acceptor conjugated polymers through engineered backbone manipulations based on a thiophene–quinoxaline alternating copolymer. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 7, p. 2202–2212. 2014.

Apêndice A1. Material suplementar referente ao estudo apresentado no Capítulo 4

Neste apêndice serão apresentados alguns dados suplementares que auxiliam na compreensão dos resultados obtidos no estudo apresentado no Capítulo 4.

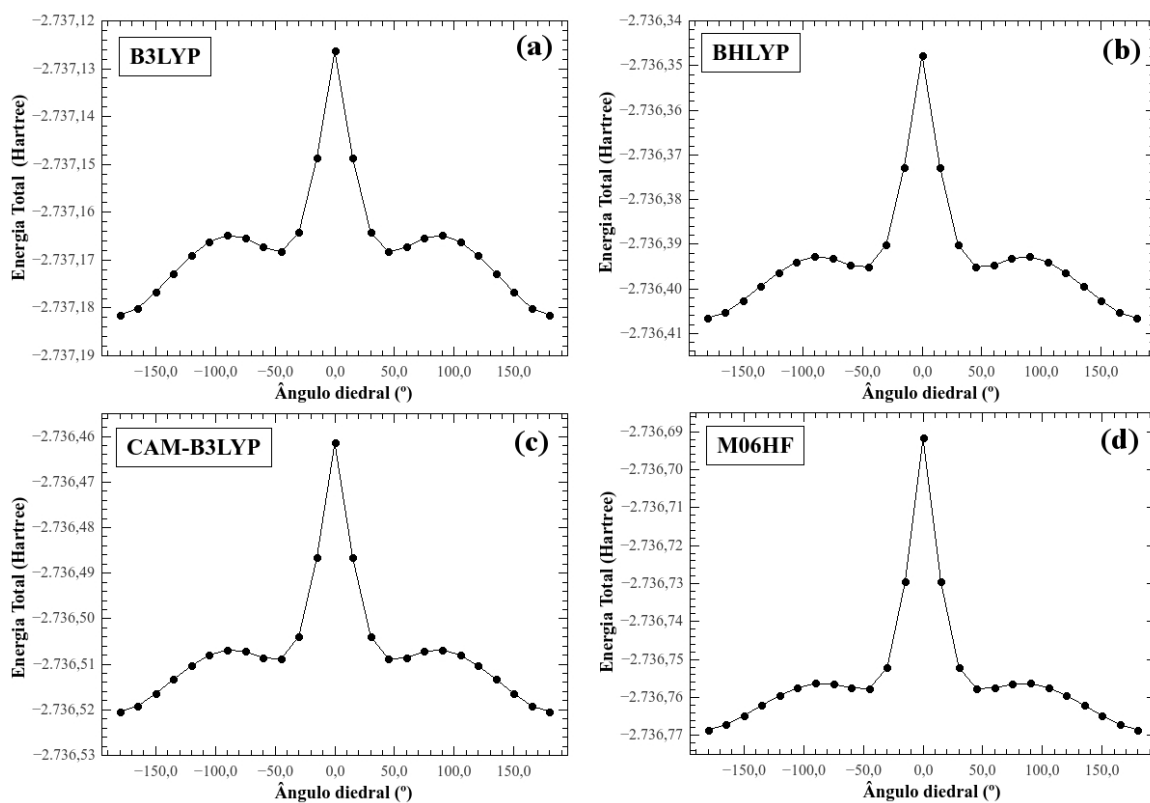


Figura A1.1. Scan torsional realizado para o T2TP.

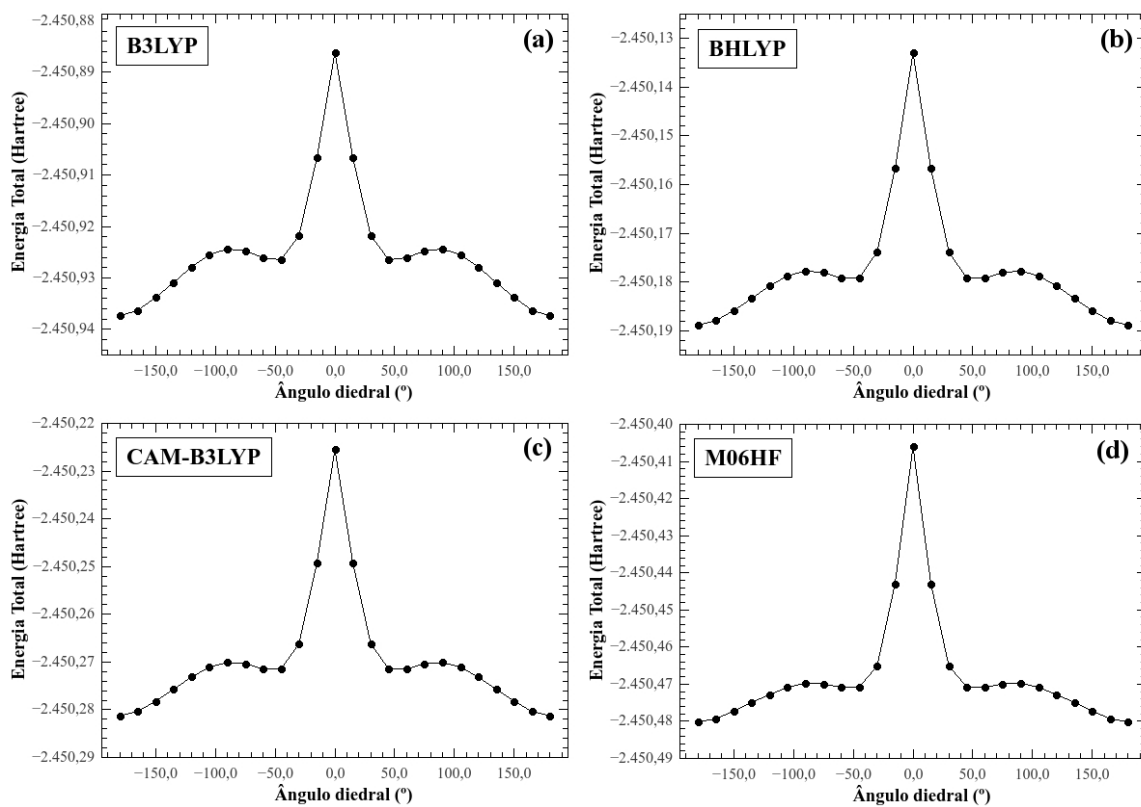


Figura A1.2. *Scan* torsional realizado para o TMS2TP.

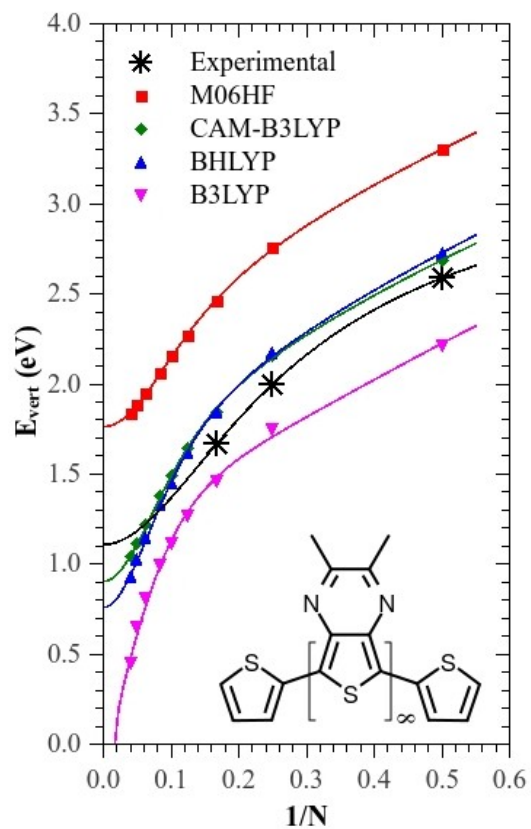


Figura A1.3. E_{vert} dos oligômeros de TnTP calculados por diferentes funcionais (GO e TD-DFT feitos com o mesmo funcional); os resultados experimentais são apresentados para comparações.

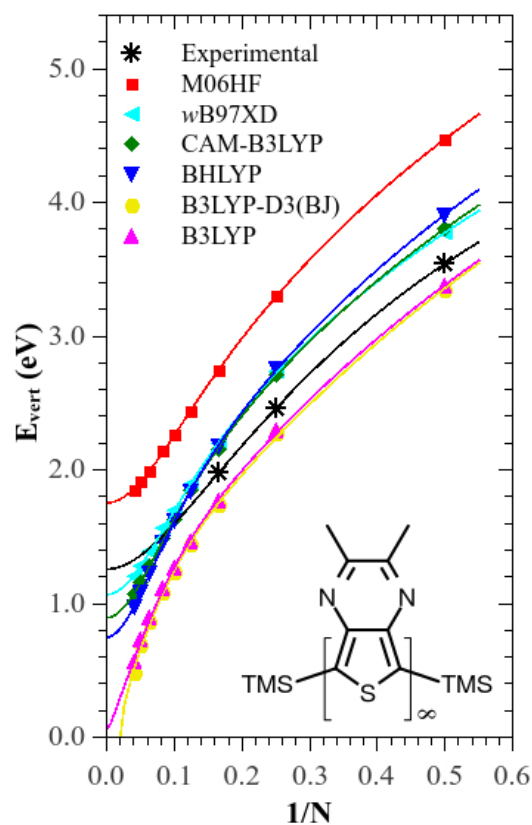


Figura A1.4. E_{vert} dos oligômeros de TMSnTP calculados por diferentes funcionais (GO e TD-DFT feitos com o mesmo funcional); os resultados experimentais são apresentados para comparações.

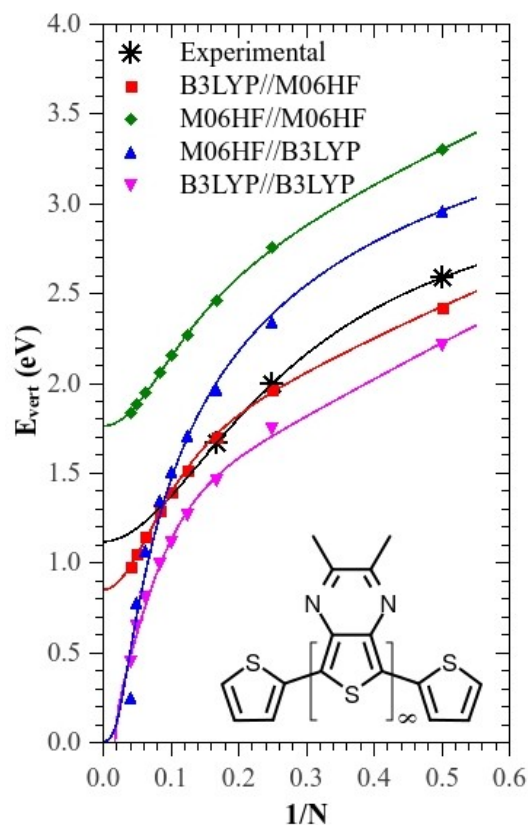


Figura A1.5. Resultados para o TnTP da análise combinatorial com os funcionais B3LYP e M06HF.

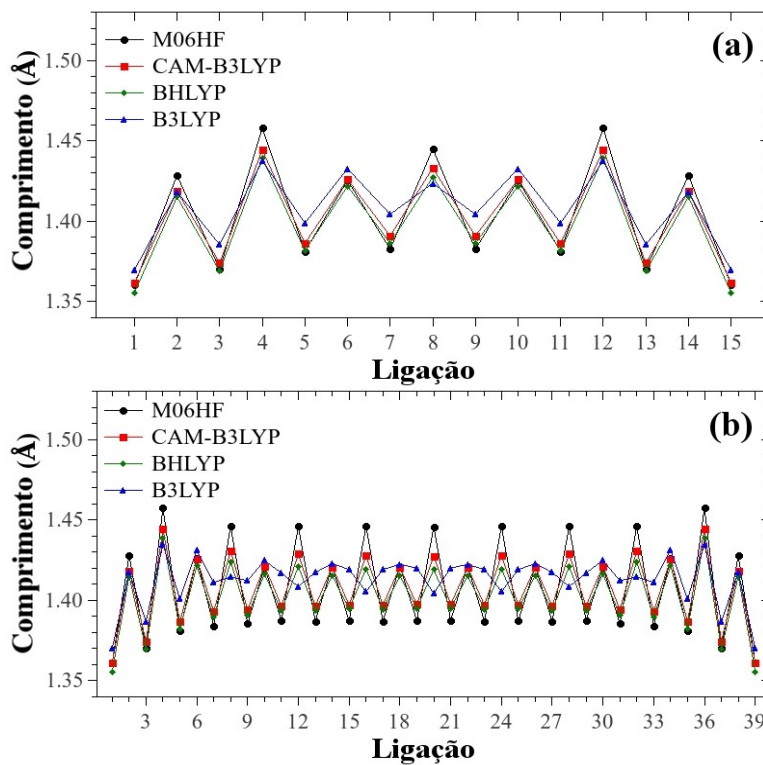


Figura A1.6. Distâncias de ligação para (a) duas e (b) oito unidades monoméricas de TnTP ao longo do caminho conjugado.

Apêndice A2. Material suplementar referente ao estudo apresentado no Capítulo 5

Neste apêndice serão apresentados alguns dados suplementares que auxiliam na compreensão dos resultados obtidos no estudo apresentado no Capítulo 5.

Tabela A2.1. Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEF teórica do DSB. Foi considerado contribuições de orbitais maiores do que 5% em cada transição

----- B3LYP -----			
Transição (Simetria)	Contribuição de orbitais	Energia (eV)	Força do Osc. (u.a.)
$S_0 \rightarrow S_1$ ($1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$)	H \rightarrow L (100 %)	3,175	1,814
$S_0 \rightarrow S_2$ ($1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$)	H-1 \rightarrow L (55,4 %) H \rightarrow L+1 (44,6 %)	3,872	0,000
$S_0 \rightarrow S_3$ ($1^1A_g \rightarrow 2^1B_u$)	H-4 \rightarrow L (50,2 %) H \rightarrow L+2 (41,2 %) H \rightarrow L+3 (8,6 %)	4,229	0,009
$S_0 \rightarrow S_4$ ($1^1A_g \rightarrow 3^1A_g$)	H \rightarrow L+1 (32,9 %) H-1 \rightarrow L (25,4 %) H \rightarrow L+4 (24,8 %) H-3 \rightarrow L (16,7 %)	4,339	0,000
$S_0 \rightarrow S_5$ ($1^1A_g \rightarrow 3^1B_u$)	H-2 \rightarrow L (55,3 %) H \rightarrow L+3 (29,5 %) H \rightarrow L+2 (6,7 %)	4,389	0,010
$S_0 \rightarrow S_6$ ($1^1A_g \rightarrow 4^1A_g$)	H-3 \rightarrow L (53,7 %) H \rightarrow L+1 (17,4 %) H \rightarrow L+4 (14,3 %) H-1 \rightarrow L (11,8 %)	4,430	0,000
$S_0 \rightarrow S_7$ ($1^1A_g \rightarrow 4^1B_u$)	H \rightarrow L+3 (43,9 %) H-2 \rightarrow L (40,3 %) H \rightarrow L+2 (15,6 %)	4,758	0,074
$S_0 \rightarrow S_8$ ($1^1A_g \rightarrow 5^1A_g$)	H \rightarrow L+4 (65,2 %) H-3 \rightarrow L (34,8 %)	4,798	0,000
----- BHLYP -----			
$S_0 \rightarrow S_1$ ($1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$)	H \rightarrow L (95,7 %)	3,645	1,919
$S_0 \rightarrow S_2$ ($1^1A_g \rightarrow 2^1A_g$)	H-1 \rightarrow L (57,3 %)	4,786	0,000

	H → L+1 (42,6 %)		
$S_0 \rightarrow S_3 (1^1A_g \rightarrow 2^1B_u)$	H-4 → L (44,1 %) H → L+2 (40,6 %) H → L+3 (9,3 %)	4,857	0,016
$S_0 \rightarrow S_4 (1^1A_g \rightarrow 3^1A_g)$	H → L+1 (35,9 %) H → L+2 (33,3 %) H-3 → L (10,9 %) H → L+4 (8,8 %) H-1 → L+3 (5,5 %)	5,097	0,000
$S_0 \rightarrow S_5 (1^1A_g \rightarrow 3^1B_u)$	H-2 → L (32,4 %) H → L+3 (25,6 %) H-1 → L+4 (15,1 %) H-3 → L+1 (14,7 %)	5,132	0,008
$S_0 \rightarrow S_6 (1^1A_g \rightarrow 4^1A_g)$	H-3 → L (25,8 %) H → L+1 (25,5 %) H → L+4 (21,1 %) H-2 → L+1 (10,8 %) H-1 → L (8,2 %) H-1 → L+3 (5,5 %)	5,177	0,000
$S_0 \rightarrow S_7 (1^1A_g \rightarrow 4^1B_u)$	H-4 → L (32,8 %) H-1 → L+1 (15,2 %) H → L+2 (15,1 %) H → L+3 (13,9 %) H-4 → L (12,8 %)	5,689	0,152
$S_0 \rightarrow S_8 (1^1A_g \rightarrow 5^1B_u)$	H → L+2 (34,04 %) H-2 → L (22,4 %) H-4 → L (18,5 %) H-1 → L+1 (10,1 %) H-5 → L (9,9 %)	5,838	0,284
----- CAM-B3LYP -----			
$S_0 \rightarrow S_1 (1^1A_g \rightarrow 1^1B_u)$	H → L (94,9 %) H-1 → L+1 (5,1 %)	3,665	1,884
$S_0 \rightarrow S_2 (1^1A_g \rightarrow 2^1B_u)$	H-4 → L (44,3 %) H → L+2 (39,5 %) H → L+3 (8,8 %)	4,741	0,018
$S_0 \rightarrow S_3 (1^1A_g \rightarrow 2^1A_g)$	H-1 → L (54,5 %) H → L+1 (45,5 %)	4,751	0,000
$S_0 \rightarrow S_4 (1^1A_g \rightarrow 3^1B_u)$	H-2 → L (29,4 %) H → L+3 (23,6 %) H-1 → L+4 (17,2 %) H-3 → L+1 (16,9 %)	5,018	0,011
$S_0 \rightarrow S_5 (1^1A_g \rightarrow 3^1A_g)$	H-3 → L (28,9 %) H → L+4 (23,8 %) H-2 → L+1 (16,4 %) H-1 → L+3 (11,7 %) H-1 → L (8,2 %)	5,032	0,000

$S_0 \rightarrow S_6 (1^1A_g \rightarrow 4^1A_g)$	H \rightarrow L+1 (54,8 %) H-1 \rightarrow L (37,7 %)	5,215	0,000
$S_0 \rightarrow S_7 (1^1A_g \rightarrow 4^1B_u)$	H-4 \rightarrow L (43,9 %) H \rightarrow L+2 (19,8 %) H-2 \rightarrow L+1 (13,1 %) H \rightarrow L+3 (12,8 %) H-5 \rightarrow L (10,9 %)	5,651	0,178
$S_0 \rightarrow S_8 (1^1A_g \rightarrow 5^1B_u)$	H \rightarrow L+2 (28,9 %) H-2 \rightarrow L (18,2 %) H-4 \rightarrow L (15,4 %) H-5 \rightarrow L (14,9 %) H-1 \rightarrow L+1 (14,4 %)	5,808	0,229

Tabela A2.2. Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEE teórica do DSB. Foi considerado contribuições de orbitais maiores do que 5% em cada transição

----- B3LYP -----			
Transição (Simetria)	Contribuição de orbitais	Energia (eV)	Força do Osc. (u.a.)
$S_1 \rightarrow S_2 (1^1B_u \rightarrow 2^1A_g)$	H-1 \rightarrow L (54,4 %) H \rightarrow L+1 (45,6 %)	0,678	0,280
$S_1 \rightarrow S_3 (1^1B_u \rightarrow 2^1B_u)$	H-3 \rightarrow L (49,0 %) H \rightarrow L+4 (29,9 %) H \rightarrow L+2 (21,6 %)	1,275	0,000
$S_1 \rightarrow S_4 (1^1B_u \rightarrow 3^1A_g)$	H \rightarrow L+1 (43,1 %) H-1 \rightarrow L (36,5 %) H \rightarrow L+3 (13,9 %)	1,308	0,004
$S_1 \rightarrow S_5 (1^1B_u \rightarrow 3^1B_u)$	H-2 \rightarrow L (57,8 %) H \rightarrow L+2 (20,9 %) H \rightarrow L+4 (14,8 %)	1,385	0,000
$S_1 \rightarrow S_6 (1^1B_u \rightarrow 4^1A_g)$	H-3 \rightarrow L (59,6 %) H \rightarrow L+3 (19,2 %) H \rightarrow L+1 (9,4 %) H-1 \rightarrow L (7,5 %)	1,410	0,004
$S_1 \rightarrow S_7 (1^1B_u \rightarrow 4^1B_u)$	H \rightarrow L+3 (39,7 %) H-2 \rightarrow L (38,5 %) H \rightarrow L+4 (20,2 %)	1,746	0,000
$S_1 \rightarrow S_8 (1^1B_u \rightarrow 5^1A_g)$	H \rightarrow L+3 (63,1 %) H-3 \rightarrow L (32,2 %)	1,790	0,001
----- BHLYP -----			
$S_1 \rightarrow S_2 (1^1B_u \rightarrow 2^1A_g)$	H-1 \rightarrow L (72,6 %) H \rightarrow L+1 (26,1 %)	1,363	0,039
$S_1 \rightarrow S_3 (1^1B_u \rightarrow 3^1A_g)$	H \rightarrow L+1 (71,0 %) H-1 \rightarrow L (25,8 %)	1,452	0,625
$S_1 \rightarrow S_4 (1^1B_u \rightarrow 2^1B_u)$	H-4 \rightarrow L (41,0 %) H \rightarrow L+4 (37,3 %)	1,603	0,000

	H → L+2 (14,5 %)		
$S_1 \rightarrow S_5 (1^1B_u \rightarrow 3^1B_u)$	H-2 → L (36,2 %) H → L+2 (26,2 %) H → L+4 (9,4 %)	1,862	0,000
$S_1 \rightarrow S_6 (1^1B_u \rightarrow 4^1A_g)$	H-3 → L (39,6 %) H → L+3 (32,2 %) H-2 → L+1 (11,6 %)	1,880	0,041
$S_1 \rightarrow S_7 (1^1B_u \rightarrow 4^1B_u)$	H-4 → L (39,6 %) H → L+4 (33,3 %) H-1 → L+1 (8,7 %)	2,384	0,000
$S_1 \rightarrow S_8 (1^1B_u \rightarrow 5^1B_u)$	H → L+2 (42,4 %) H-2 → L (35,7 %) H-4 → L (11,6 %)	2,500	0,000
----- CAM-B3LYP -----			
$S_1 \rightarrow S_2 (1^1B_u \rightarrow 2^1A_g)$	H-1 → L (58,0 %) H → L+1 (39,5 %)	1,310	0,007
$S_1 \rightarrow S_3 (1^1B_u \rightarrow 2^1B_u)$	H-4 → L (42,0 %) H → L+4 (37,3 %) H → L+2 (12,1 %)	1,468	0,000
$S_1 \rightarrow S_4 (1^1B_u \rightarrow 3^1A_g)$	H → L+1 (55,5 %) H-1 → L (39,3 %)	1,512	0,795
$S_1 \rightarrow S_5 (1^1B_u \rightarrow 3^1B_u)$	H-2 → L (33,3 %) H-1 → L+2 (13,5 %) H-3 → L+1 (13,3 %)	1,750	0,000
$S_1 \rightarrow S_6 (1^1B_u \rightarrow 4^1A_g)$	H-3 → L (35,4 %) H → L+3 (29,1 %) H-2 → L+1 (13,8 %)	1,770	0,058
$S_1 \rightarrow S_7 (1^1B_u \rightarrow 4^1B_u)$	H-4 → L (42,8 %) H → L+4 (34,4 %) H-1 → L+1 (8,2 %)	2,322	0,000
$S_1 \rightarrow S_8 (1^1B_u \rightarrow 5^1B_u)$	H → L+2 (35,1 %) H-2 → L (30,3 %) H-4 → L (8,2 %) H-1 → L+1 (7,4 %)	2,472	0,000

Tabela A2.3. Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEE teórica do P3HT com o funcional B3LYP. Foi considerado contribuições de orbitais maiores do que 5% em cada transição

Dímero			Trímero		
$S_1 \rightarrow S_x$			$S_1 \rightarrow S_x$		
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais	x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais
2	1,375	H → L+1 (98,85 %)	2	1,653	H → L+1 (92,97 %) H-4 → L (5,91 %)

3	1,624	H-1 → L (58,58 %) H → L+2 (17,53 %) H-2 → L (12,05 %)	3	1,979	H-1 → L (97,73 %)
4	1,671	H → L+3 (92,55 %)	4	2,081	H → L+2 (56,70 %) H → L+3 (31,67 %) H → L+4 (6,54 %)
5	1,791	H-2 → L (80,69 %) H-1 → L (10,88 %) H → L+6 (6,60 %)	5	2,242	H → L+3 (56,45 %) H → L+2 (34,41 %)
6	1,991	H → L+2 (82,37 %) H-1 → L (17,62 %)	6	2,256	H-3 → L (36,52 %) H-2 → L (35,62 %)
7	2,477	H-3 → L (100 %)	7	2,331	H-3 → L (47,67 %) H-2 → L (37,76 %) H → L+5 (5,83 %)
8	2,690	H → L+4 (61,79 %) H-2 → L+1 (8,42 %) H → L+8 (8,15 %) H → L+5 (5,49 %)	8	2,402	H-4 → L (68,23 %) H-2 → L (15,10 %) H-3 → L (5,65 %)
9	2,821	H-2 → L+1 (69,08 %) H → L+4 (11,21 %) H-1 → L+1 (7,85 %) H-1 → L+3 (6,93 %)	9	2,477	H → L+4 (77,78 %) H → L+3 (5,51 %)
10	2,877	H-1 → L+3 (62,64 %) H-1 → L+1 (16,11 %)	10	2,789	H → L+5 (87,81 %)
11	3,003	H → L+5 (86,48 %) H → L+4 (5,39 %)	11	3,165	H → L+6 (56,73 %) H → L+7 (6,98 %) H-4 → L+12 (5,03 %)
12	3,284	H → L+6 (83,52 %) H-2 → L (6,41 %) H-1 → L+2 (5,75 %)	12	3,417	H-5 → L (74,64 %) H-1 → L+1 (22,91 %)
13	3,323	H → L+7 (91,65 %) H → L+4 (5,03 %)	13	3,537	H → L+7 (36,68 %) H → L+8 (26,98 %) H → L+11 (5,66 %)
14	3,384	H → L+7 (48,40 %) H-4 → L (37,41 %)	14	3,590	H-3 → L+2 (52,51 %) H-1 → L+2 (7,87 %) H-4 → L+3 (7,81 %) H-3 → L+4 (6,52 %) H → L+7 (5,86 %)
15	3,403	H-4 → L (60,21 %) H → L+7 (31,59 %)	15	3,655	H-4 → L+3 (26,50 %) H-4 → L+2 (14,29 %) H-1 → L+3 (11,84 %) H → L+8 (7,69 %) H-3 → L+3 (7,37 %)

					H-2 → L+4 (6,58 %) H-3 → L+2 (5,55 %)
Tetrâmero			Pentâmero		
$S_1 \rightarrow S_x$			$S_1 \rightarrow S_x$		
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais	x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais
2	1,463	H → L+1 (94,61 %)	2	1,341	H → L+1 (87,06 %) H-1 → L (10,42 %)
3	1,697	H-1 → L (94,78 %)	3	1,540	H-1 → L (87,50 %) H → L+1 (9,57 %)
4	2,307	H → L+2 (63,17 %) H-5 → L (21,42 %) H-1 → L+1 (7,24 %)	4	2,129	H → L+2 (79,92 %) H-2 → L+1 (13,64 %)
5	2,403	H → L+4 (50,10 %) H → L+3 (41,14 %)	5	2,498	H-2 → L (64,99 %) H-1 → L+1 (21,80 %) H → L+2 (8,12 %)
6	2,483	H → L+4 (28,57 %) H → L+6 (22,79 %) H → L+3 (22,49 %) H → L+5 (17,75 %)	6	2,602	H → L+5 (83,62 %) H → L+4 (7,41 %)
7	2,496	H-4 → L (55,34 %) H-3 → L (20,25 %) H-2 → L (10,15 %) H-5 → L (7,74 %)	7	2,658	H-7 → L (45,96 %) H → L+3 (30,55 %) H-6 → L (9,50 %) H-1 → L+2 (6,44 %)
8	2,648	H-2 → L (64,67 %) H-3 → L (13,87 %) H-2 → L+1 (9,73 %)	8	2,683	H-4 → L (49,07 %) H-6 → L (32,65 %)
9	2,665	H-3 → L (45,87 %) H-4 → L (29,64 %) H-3 → L+1 (8,79 %) H-2 → L (6,44 %) H → L+2 (5,39 %)	9	2,701	H → L+6 (45,36 %) H → L+4 (40,71 %)
10	2,732	H-5 → L (60,40 %) H → L+2 (22,99 %) H-3 → L (5,33 %)	10	2,787	H-5 → L (41,49 %) H-6 → L (25,85 %) H-3 → L (8,85 %) H-4 → L+1 (7,19 %) H-7 → L (6,49 %)
11	2,752	H → L+6 (35,71 %) H → L+3 (22,98 %) H → L+5 (12,94 %) H → L+4 (11,13 %) H-1 → L+4 (6,35 %) H-1 → L+3 (6,06 %)	11	2,876	H → L+8 (52,67 %) H → L+4 (10,83 %) H → L+7 (10,51 %) H → L+6 (9,78 %) H-1 → L+4 (6,30 %) H-1 → L+6 (5,09 %)

12	2,873	H-6 → L (63,99 %) H-1 → L+1 (24,12 %)	12	2,882	H-1 → L+1 (50,71 %) H-2 → L (29,01 %) H-5 → L (5,49 %)
13	2,874	H → L+5 (49,65 %) H → L+6 (23,17 %) H-1 → L+5 (9,35 %) H → L+8 (8,07 %)	13	2,931	H-3 → L (49,82 %) H-4 → L (18,90 %) H-3 → L+1 (8,96 %) H-5 → L+1 (5,00 %)
14	3,179	H → L+7 (84,64 %) H-1 → L+2 (7,58 %)	14	2,942	H-5 → L (28,81 %) H-6 → L (13,55 %) H-3 → L (12,77 %) H-4 → L (12,04 %) H-1 → L+1 (9,54 %)
15	3,284	H-1 → L+1 (62,17 %) H-6 → L (27,46 %)	15	3,053	H → L+3 (48,23 %) H-7 → L (35,61 %) H-1 → L+2 (7,19 %)
Hexâmero			Octâmero		
$S_1 \rightarrow S_x$			$S_1 \rightarrow S_x$		
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais	x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais
2	1,262	H → L+1 (76,48 %) H-1 → L (20,66 %)	2	1,201	H → L+1 (61,63 %) H-1 → L (31,32 %)
3	1,468	H-1 → L (75,97 %) H → L+1 (19,09 %)	3	1,465	H-1 → L (60,50 %) H → L+1 (29,08 %)
4	1,964	H → L+2 (74,34 %) H-1 → L+1 (19,19 %)	4	1,787	H → L+2 (57,27 %) H → L+1 (25,66 %) H-2 → L (10,40 %)
5	2,272	H-2 → L (65,15 %) H-1 → L+1 (16,66 %) H → L+2 (14,42 %)	5	2,079	H-2 → L (58,75 %) H → L+2 (25,26 %) H-1 → L+1 (8,77 %)
6	2,566	H → L+3 (62,22 %) H-1 → L+2 (17,89 %) H-2 → L+1 (5,21 %)	6	2,295	H → L+3 (53,69 %) H-1 → L+2 (24,99 %) H-2 → L+1 (10,73 %)
7	2,639	H-1 → L+1 (57,65 %) H-2 → L (27,67 %) H → L+2 (6,81 %)	7	2,416	H-1 → L+1 (53,44 %) H-2 → L (24,47 %) H → L+2 (8,46 %) H → L (7,27 %)
8	2,771	H → L+6 (41,94 %) H → L+5 (40,46 %) H → L+7 (7,93 %)	8	2,636	H-3 → L (41,02 %) H-2 → L+1 (21,44 %) H → L+3 (20,42 %)
9	2,823	H-6 → L (54,75 %) H-4 → L (20,61 %)	9	2,726	H → L+4 (45,41 %) H-1 → L+3 (22,22 %) H-2 → L+2 (9,46 %)

10	2,826	H → L+7 (49,48 %) H → L+5 (15,24 %) H → L+4 (11,49 %)	10	2,969	H-1 → L+2 (37,14 %) H-3 → L (22,53 %) H → L+3 (9,39 %) H → L+1 (6,31 %)
11	2,863	H-9 → L (51,37 %) H-7 → L (15,60 %) H → L+4 (6,18 %)	11	2,989	H → L+7 (40,10 %) H → L+8 (37,03 %) H → L+5 (5,55 %)
12	2,912	H-4 → L (25,35 %) H-6 → L (13,64 %) H-5 → L (13,13 %) H-8 → L (12,43 %) H-4 → L+1 (9,47 %) H-7 → L (8,91 %)	12	3,004	H → L+5 (15,33 %) H → L+9 (15,16 %) H → L+8 (12,71 %) H → L+6 (12,61 %) H-1 → L+4 (5,79 %)
13	2,995	H-7 → L (29,38 %) H-2 → L+1 (18,38 %) H-3 → L (13,76 %) H-1 → L+2 (11,31 %) H-9 → L (10,97 %)	13	3,022	H-10 → L (17,87 %) H+7 → L (16,82 %) H-9 → L (15,87 %) H-3 → L (10,69 %) H-8 → L (7,15 %)
14	3,025	H → L+3 (21,06 %) H-4 → L (18,25 %) H-8 → L (17,69 %) H-7 → L (8,59 %) H-6 → L (6,41 %)	14	3,053	H → L+7 (22,16 %) H → L+10 (18,92 %) H → L+11 (6,31 %) H → L+9 (5,92 %)
15	3,033	H → L+8 (45,23 %) H → L+4 (17,11 %)	15	3,084	H-11 → L (25,50 %) H-9 → L (22,51 %) H-8 → L (13,42 %) H-5 → L (8,19 %) H-7 → L (6,56 %) H-7 → L+1 (6,45 %)
Decâmero					
$S_1 \rightarrow S_x$					
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais			
2	1,034	H → L+1 (54,19 %) H-1 → L (34,95 %)			
3	1,362	H-1 → L (52,50 %) H → L+1 (32,14 %)			
4	1,543	H → L+2 (44,11 %) H-1 → L+1 (28,97 %) H-2 → L (14,37 %)			
5	1,861	H-2 → L (49,25 %) H → L+2 (30,48 %)			
6	1,987	H → L+3 (38,79 %)			

		H-1 → L+2 (27,08 %) H-2 → L+1 (14,87 %) H-3 → L (5,78 %)	
7	2,172	H-1 → L+1 (49,12 %) H-2 → L (23,94 %) H → L+2 (9,90 %) H → L (9,58 %)	
8	2,316	H-3 → L (33,95 %) H → L+3 (25,50 %) H-2 → L+1 (15,37 %) H → L+4 (6,59 %)	
9	2,383	H → L+4 (31,34 %) H-1 → L+3 (24,41 %) H-2 → L+2 (13,33 %) H-3 → L+1 (6,71 %) H → L+3 (5,86 %)	
10	2,629	H-1 → L+2 (34,57 %) H-3 → L (32,24 %) H → L+3 (13,38 %) H → L+1 (7,76 %)	
11	2,705	H → L+5 (30,35 %) H-1 → L+4 (19,41 %) H-2 → L+3 (9,19 %) H-4 → L (5,88 %) H-3 → L+2 (5,82 %) H-3 → L+1 (5,14 %)	
12	2,758	H → L+4 (23,27 %) H-4 → L (20,59 %) H-3 → L+1 (16,10 %) H-2 → L+2 (6,71 %) H-1 → L+4 (5,79 %)	
13	2,776	H-2 → L+1 (48,03 %) H-1 → L+2 (18,26 %) H-3 → L (10,38 %) H-1 → L (8,76 %)	
14	2,955	H → L+6 (22,93 %) H-1 → L+5 (17,18 %) H-15 → L (8,45 %) H-2 → L+4 (7,66 %) H → L+7 (5,95 %) H-14 → L (5,85 %)	
15	3,008	H → L+4 (44,60 %) H → L+9 (30,74 %)	

Tabela A2.4. Resultados detalhados para as oito primeiras transições da AEE teórica do P3HT com o funcional CAM-B3LYP. Foi considerado contribuições de orbitais maiores do que 5% em cada transição

Dímero			Trímero		
$S_1 \rightarrow S_x$			$S_1 \rightarrow S_x$		
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais	x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais
2	1,269	H \rightarrow L+1 (100 %)	2	1,435	H \rightarrow L+1 (85,35 %) H-4 \rightarrow L (9,03 %)
3	1,521	H-1 \rightarrow L (65,68 %) H-2 \rightarrow L (19,42 %) H \rightarrow L+2 (11,08 %)	3	1,787	H-1 \rightarrow L (93,49 %)
4	1,604	H \rightarrow L+3 (93,03 %)	4	1,792	H \rightarrow L+2 (48,29 %) H \rightarrow L+3 (47,28 %)
5	1,652	H-2 \rightarrow L (72,31 %) H-1 \rightarrow L (18,11 %)	5	1,962	H-3 \rightarrow L (35,34 %) H-4 \rightarrow L (30,95 %) H-2 \rightarrow L (23,15 %) H \rightarrow L+1 (6,01 %)
6	1,934	H \rightarrow L+2 (87,78 %) H-1 \rightarrow L (11,31 %)	6	1,969	H \rightarrow L+3 (47,22 %) H \rightarrow L+2 (42,53 %)
7	2,421	H-3 \rightarrow L (100 %)	7	2,052	H-3 \rightarrow L (49,38 %) H-2 \rightarrow L (25,20 %) H-2 \rightarrow L (9,22 %) H-2 \rightarrow L+1 (5,03 %)
8	2,642	H-2 \rightarrow L+1 (51,51 %) H \rightarrow L+4 (21,63 %) H-2 \rightarrow L+3 (6,71 %) H-1 \rightarrow L+1 (5,94 %)	8	2,101	H-4 \rightarrow L (44,97 %) H-2 \rightarrow L (37,47 %)
9	2,745	H \rightarrow L+4 (33,31 %) H-1 \rightarrow L+3 (18,13 %) H-1 \rightarrow L+1 (13,77 %) H-2 \rightarrow L+1 (11,73 %) H-2 \rightarrow L+3 (7,39 %)	9	2,233	H \rightarrow L+4 (83,05 %) H-1 \rightarrow L+2 (6,17 %) H-1 \rightarrow L+4 (5,38 %)
10	2,759	H-1 \rightarrow L+3 (42,45 %) H \rightarrow L+4 (17,85 %) H-2 \rightarrow L+1 (14,86 %) H-1 \rightarrow L+1 (11,33 %)	10	2,562	H \rightarrow L+5 (87,33 %) H-1 \rightarrow L+1 (5,31 %)
11	3,070	H \rightarrow L+5 (87,15 %)	11	2,961	H \rightarrow L+6 (60,39 %) H \rightarrow L+8 (10,56 %) H \rightarrow L+13 (5,40 %) H \rightarrow L+7 (5,18 %)
12	3,156	H-4 \rightarrow L (96,74 %)	12	3,151	H-5 \rightarrow L (72,92 %)

					H-1 → L+1 (23,27 %)
13	3,174	H → L+6 (82,55 %) H-2 → L (6,93 %) H-1 → L+2 (6,05 %)	13	3,287	H-3 → L+2 (55,75 %) H-3 → L+3 (13,23 %) H-1 → L+2 (6,99 %) H-3 → L+4 (5,73 %) H-4 → L+3 (5,45 %)
14	3,372	H → L+7 (89,34 %)	14	3,323	H-4 → L+3 (38,45 %) H-1 → L+3 (15,46 %) H-4 → L+2 (14,15 %) H → L+7 (5,90 %) H-2 → L+3 (5,01 %)
15	3,418	H → L+8 (68,09 %) H → L+9 (11,81 %) H → L+4 (5,23 %)	15	3,369	H-2 → L+4 (73,41 %) H-2 → L+2 (10,86 %)
Tetrâmero			Pentâmero		
$S_1 \rightarrow S_x$			$S_1 \rightarrow S_x$		
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais	x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais
2	1,231	H → L+1 (83,67 %) H-1 → L (13,34 %)	2	1,067	H → L+1 (72,81 %) H-1 → L (24,04 %)
3	1,525	H-1 → L (83,83 %) H → L+1 (11,98 %)	3	1,371	H-1 → L (71,87 %) H → L+1 (21,79 %)
4	1,997	H → L+2 (47,70 %) H-5 → L (31,46 %) H-1 → L+1 (8,70 %)	4	1,827	H → L+2 (68,56 %) H-1 → L+1 (19,74 %)
5	2,086	H → L+3 (47,66 %) H → L+4 (41,82 %)	5	2,235	H → L+5 (81,78 %) H → L+4 (7,33 %)
6	2,142	H → L+4 (36,89 %) H → L+5 (31,16 %) H → L+3 (16,78 %) H → L+6 (7,22 %)	6	2,240	H-2 → L (52,40 %) H-1 → L+1 (13,12 %) H → L+2 (10,59 %) H-7 → L (6,11 %) H → L+3 (5,46 %)
7	2,159	H-4 → L (65,75 %) H-3 → L (11,71 %) H-5 → L (10,62 %) H-2 → L (5,04 %)	7	2,269	H-7 → L (49,48 %) H → L+3 (16,40 %) H-1 → L+2 (5,81 %) H-6 → L (5,69 %)
8	2,342	H-3 → L (58,86 %) H-3 → L+1 (12,56 %) H-2 → L (8,60 %) H-4 → L (7,08 %)	8	2,304	H-6 → L (41,02 %) H-4 → L (35,80 %) H-5 → L (7,64 %)
9	2,361	H-2 → L (60,53 %) H-2 → L+1 (12,41 %)	9	2,328	H → L+4 (46,69 %) H → L+6 (37,61 %)

		H-4 → L (7,36 %) H-3 → L (6,61 %)			
10	2,419	H-5 → L (47,13 %) H → L+2 (33,70 %) H-6 → L (6,12 %)	10	2,414	H-5 → L (39,11 %) H-6 → L (25,46 %) H → L+2 (7,25 %) H-4 → L+1 (8,83 %) H-7 → L (5,88 %) H-3 → L (5,38 %)
11	2,461	H → L+5 (26,49 %) H → L+3 (21,21 %) H → L+6 (20,64 %) H → L+4 (9,73 %) H-1 → L+4 (9,08 %) H-1 → L+3 (5,59 %)	11	2,498	H → L+8 (38,73 %) H → L+9 (25,48 %) H → L+7 (8,55 %) H → L+5 (7,38 %) H-1 → L+6 (6,53 %)
12	2,591	H → L+6 (44,40 %) H → L+5 (24,87 %) H-1 → L+6 (9,57 %) H → L+8 (6,53 %) H-1 → L+3 (5,27 %)	12	2,571	H-4 → L (32,91 %) H-5 → L (19,68 %) H-6 → L (12,60 %) H-4 → L+1 (10,49 %) H-5 → L+1 (10,33 %)
13	2,612	H-6 → L (66,75 %) H-1 → L+1 (19,98 %) H-1 → L+2 (6,22 %)	13	2,602	H-3 → L (55,89 %) H-3 → L+1 (18,96 %) H-3 → L+2 (5,85 %)
14	2,916	H → L+7 (81,10 %) H-1 → L+2 (10,01 %)	14	2,725	H → L+3 (49,24 %) H-7 → L (27,48 %)
15	3,103	H → L+8 (60,02 %) H-1 → L+5 (7,19 %) H → L+10 (5,48 %)	15	2,727	H → L+6 (31,42 %) H → L+4 (15,01 %) H → L+7 (10,00 %) H-1 → L+5 (9,51 %) H-1 → L+4 (5,03 %)
Hexâmero			Octâmero		
$S_1 \rightarrow S_x$			$S_1 \rightarrow S_x$		
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais	x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais
2	0,947	H → L+1 (64,01 %) H-1 → L (31,50 %)	2	0,803	H → L+1 (55,06 %) H-1 → L (35,86 %)
3	1,271	H-1 → L (63,29 %) H → L+1 (28,85 %)	3	1,231	H-1 → L (51,84 %) H → L+1 (31,49 %) H-2 → L+1 (5,01 %)
4	1,626	H → L+2 (60,29 %) H-1 → L+1 (25,88 %) H-2 → L (10,25 %)	4	1,370	H → L+2 (45,22 %) H-1 → L+1 (30,24 %) H-2 → L (15,14 %)
5	2,018	H-2 → L (59,79 %) H → L+2 (22,86 %)	5	1,791	H-2 → L (46,13 %) H → L+2 (26,95 %)

		H-1 → L+1 (9,57 %)			H → L+3 (6,64 %)
6	2,186	H → L+3 (48,01 %) H-1 → L+2 (20,03 %) H-2 → L+1 (7,88 %) H-7 → L (7,78 %)	6	1,862	H → L+3 (36,04 %) H-1 → L+2 (26,24 %) H-2 → L+1 (14,00 %) H-2 → L (5,46 %)
7	2,360	H → L+6 (46,13 %) H → L+5 (34,52 %) H → L+7 (5,81 %)	7	2,238	H → L+4 (32,37 %) H-1 → L+3 (16,29 %) H-2 → L+2 (12,07 %) H-3 → L (6,14 %)
8	2,391	H-6 → L (41,76 %) H → L+5 (10,45 %) H-4 → L (10,11 %) H → L+7 (8,26 %) H-9 → L (8,25 %) H-8 → L (5,72 %)	8	2,268	H-1 → L+1 (49,03 %) H-2 → L (20,54 %) H → L+2 (9,36 %) H → L (9,33 %)
9	2,395	H-6 → L (21,96 %) H → L+5 (20,45 %) H → L+7 (17,79 %) H → L+6 (8,85 %) H-7 → L (6,30 %) H-4 → L (5,95 %)	9	2,315	H-3 → L (33,20 %) H → L+3 (22,99 %) H-2 → L+1 (14,69 %)
10	2,407	H-8 → L (27,29 %) H-9 → L (18,42 %) H → L+4 (10,58 %) H → L+7 (9,97 %) H-7 → L (9,08 %)	10	2,474	H → L+7 (33,65 %) H → L+8 (25,30 %) H → L+5 (10,52 %)
11	2,483	H-4 → L (22,33 %) H-7 → L (20,81 %) H-6 → L (13,68 %) H-4 → L+1 (12,56 %) H-5 → L (10,29 %)	11	2,486	H-10 → L (22,84 %) H → L+9 (16,09 %) H → L+10 (11,01 %) H → L+7 (10,19 %) H-9 → L (8,91 %)
12	2,535	H-1 → L+1 (53,49 %) H-2 → L (23,81 %) H → L+2 (9,33 %) H → L (6,49 %)	12	2,488	H-10 → L (22,72 %) H-7 → L (18,15 %) H-11 → L (7,54 %) H-9 → L (7,53 %) H → L+10 (6,47 %) H → L+7 (6,08 %) H → L+9 (5,48 %)
13	2,586	H-7 → L (31,28 %) H-4 → L (15,82 %) H-9 → L (6,87 %)	13	2,528	H → L+7 (23,99 %) H → L+10 (19,40 %) H-11 → L (11,57 %) H → L+11 (6,03 %)
14	2,627	H → L+8 (39,41 %) H → L+4 (11,09 %)	14	2,552	H-12 → L (58,12 %) H-10 → L (5,65 %)

		H → L+5 (8,34 %) H → L+7 (7,34 %) H → L+5 (5,84 %) H-1 → L+4 (5,39 %)			H-11 → L+1 (5,47 %)
15	2,656	H → L+10 (38,30 %) H → L+9 (14,26 %) H-1 → L+8 (8,48 %) H → L+8 (6,43 %)	15	2,559	H-11 → L (26,11 %) H-7 → L (18,55 %) H-8 → L (12,17 %) H-7 → L+1 (9,89 %) H-9 → L (7,99 %) H-9 → L+1 (5,10 %)
Decâmero					
$S_1 \rightarrow S_x$					
x	Energia (eV)	Contribuição dos orbitais			
2	0,711	H → L+1 (50,43 %) H-1 → L (36,65 %)			
3	1,184	H → L+2 (30,62 %) H-1 → L+1 (16,20 %) H-2 → L (15,81 %)			
4	1,224	H-1 → L (34,16 %) H → L+1 (25,32 %) H-1 → L+1 (15,02 %) H → L+2 (7,58 %)			
5	1,604	H → L+3 (31,07 %) H-1 → L+2 (23,51 %) H-2 → L+1 (15,72 %) H-3 → L (10,18 %)			
6	1,690	H-2 → L (41,14 %) H → L+2 (32,29 %)			
7	1,964	H → L+4 (28,27 %) H-1 → L+3 (23,69 %) H-2 → L+2 (16,21 %) H-3 → L+1 (8,82 %)			
8	2,094	H-3 → L (32,91 %) H → L+3 (29,23 %) H-2 → L+1 (12,66 %) H → L+5 (5,05 %)			
9	2,122	H-1 → L+1 (44,34 %) H-2 → L (20,62 %) H → L (12,21 %) H → L+2 (10,30 %)			
10	2,278	H → L+5 (24,42 %) H-1 → L+4 (23,00 %)			

		H-2 → L+3 (14,67 %) H-3 → L+2 (7,89 %)
11	2,439	H-4 → L (23,20 %) H → L+4 (20,11 %) H-3 → L+1 (17,32 %) H → L+5 (7,51 %)
12	2,504	H-15 → L (22,72 %) H-1 → L+5 (13,67 %) H → L+6 (9,08 %) H-2 → L+4 (8,01 %) H-14 → L (5,83 %)
13	2,521	H-12 → L (20,17 %) H-11 → L (13,84 %) H-1 → L+2 (12,77 %) H-13 → L (12,27 %) H-3 → L (8,01 %) H → L+1 (6,07 %)
14	2,544	H → L+9 (38,20 %) H → L+10 (27,97 %)
15	2,551	H-3 → L (15,13 %) H-1 → L+2 (11,72 %) H → L+3 (9,43 %) H → L+10 (8,30 %) H-11 → L (6,57 %) H-12 → L (5,63 %) H-13 → L (5,62 %)

Apêndice A3. Trabalhos publicados ou submetidos para publicação no período do Doutorado relacionados direta ou indiretamente ao projeto de pesquisa

1. **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C. Structure of P3HT in the solid state. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2013**, 51, 1350-1354 (DOI: 10.1002/polb.23338).
2. **Oliveira, E. F.**; Camilo-Jr, A.; da Silva-Filho, L. C. ; Lavarda, F. C. Effect of chemical modifications on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene). *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2013**, 51, 842-846 (DOI:10.1002/polb.23274).
3. Batagin-Neto, A.; **Oliveira, E. F.**; Graeff, C. F. O.; Lavarda, F. C. Modelling polymers with side chains: MEH-PPV and P3HT. *Mol. Simul.* **2013**, 39, 309-321 (DOI: 10.1080/08927022.2012.724174).
4. **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C. Effect of the length of alkyl side chains in the electronic structure of conjugated polymers. *Mat. Res.* **2014**, 17, 1369-1374 (DOI: 10.1590/1516-1439.278814).
5. **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C. Molecular design of new P3HT derivatives: Adjusting electronic energy levels for blends with PCBM. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 148, 923-932 (DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.09.002).
6. Lavarda, F. C.; Schiaber, Z. S.; Aguiar, L. C. D.; **Oliveira, E. F.**; Leite, D. M. G.; Camilo-Jr, A.; Silva, J. H. D. Electronic structure of a hydrogenated gallium nitride nanoparticle. *Phys. Status Solidi B* **2015**, 252, 2317-2322 (DOI: 10.1002/pssb.201552333).
7. **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C. Copolymers with similar comonomers: tuning frontier orbital energies for application in organic solar cells. *Polym. Eng. Sci.* **2016**, 56, 479-487 (DOI: 10.1002/pen.24275)
8. **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C. Reorganization energy for hole and electron transfer of poly(3-hexylthiophene) Derivatives. *Polymer* **2016**, 99, 105-111 (DOI: 10.1016/j.polymer.2016.07.003).

9. Roldao, J. C.; **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C. Electronic structure of polythieno[3,4-b]-thiophene-co-benzodithiophene (PTB7) derivatives for organic solar cell applications. *Org. Electron.* **2016**, 33, 246-252 (DOI: 10.1016/j.orgel.2016.03.029) .
10. **Oliveira, E. F.**; Roldao, J. C.; Milián-Medina, B.; Lavarda, F. C.; Gierschner, J.; Calculation of low bandgap homopolymers: Comparison of TD-DFT methods with experimental oligomer series. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 645, 169-173 (DOI: 10.1016/j.cplett.2015.12.059).
11. **Oliveira, E. F.**; Silva, L. C.; Lavarda, F. C. Modifying electronic properties of ICBA through chemical modifications for solar cell applications. Artigo submetido para publicação, **2016**.
12. **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C. Design of diblock co-oligomers as low bandgap small molecules for organic solar cells. Artigo submetido para publicação, **2016**.
13. dos Santos, W. H.; **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C.; Leonarczyk, I. A.; Ferreira, M. A. B.; da Silva-Filho, L. C.; One-Step Synthesis of Methoxylated Phloroglucinol Derivatives Promoted by Niobium Pentachloride: An experimental and theoretical approach. Artigo submetido para publicação, **2016**.
14. **Oliveira, E. F.**; Lavarda, F. C.; Lürer, L.; Milián-Medina, B.; Gierschner, J. TD-DFT Analysis of Excited State Absorption Spectra of Dissolved and Aggregated Distyrylbenzene. Artigo submetido para publicação, **2016**.