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

JUAN CARLOS ROLDÃO

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE POLITIENO[3,4-b]-TIOFENO-CO-BENZODITIOFENO PARA APLICAÇÃO EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

BAURU
2016

JUAN CARLOS ROLDÃO

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE POLITIENO[3,4-b]-TIOFENO-CO-BENZODITIOFENO PARA APLICAÇÃO EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Dissertação apresentada para o exame de defesa de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Lavarda

Bauru

2016

Ficha catalográfica elaborada por:

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

UNESP – Bauru

Roldão, Juan Carlos.

Estrutura eletrônica de derivados de politieno[3,4-b]-tiofeno-co-benzoditiofeno para aplicação em camadas ativas de células solares orgânicas / Juan Carlos Roldão, 2016

87 f.

Orientador: Francisco Carlos Lavarda

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. PTB7. 2. Células solares orgânicas. 3. Modificações químicas. 4. Modelagem de materiais. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

JUAN CARLOS ROLDÃO

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE POLITIENO[3,4-b]-TIOFENO-CO-BENZODITIOFENO PARA APLICAÇÃO EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS

Dissertação apresentada para o exame de defesa de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

Banca Examinadora:

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

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

Prof. Dr. Fernando Sato
Instituto de Ciências Exatas – UFJF

Bauru
2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE JUAN CARLOS ROLDÃO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 04 dias do mês de março do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala 2 da Pós-graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FERNANDO SATO do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Juiz de Fora, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de JUAN CARLOS ROLDÃO, intitulada **ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DE POLITIENO[3,4-b]-TIOFENO-CO-BENZODITIOFENO PARA APLICAÇÃO EM CAMADAS ATIVAS DE CÉLULAS SOLARES ORGÂNICAS**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. FRANCISCO CARLOS LAVARDA

Prof. Dr. FERNANDO SATO

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes e presentes em minha vida, meus pais Osmar e Angelina, e minha companheira Fernanda.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao Prof. Dr. Francisco Lavarda pelo respeito e sinceridade que sempre marcaram nossa convivência, pelos valiosos conselhos, ensinamentos e incentivos que me ajudaram a continuar nos momentos difíceis, e por todo o tempo e esforço dedicado em minha formação.

Ao colega Eliézer Fernando de Oliveira pelo auxílio com todas as ferramentas e métodos utilizados pelo grupo e por todo o auxílio sobre assuntos relacionados a minha pesquisa.

Aos colegas Maicon, Eduardo, Levy e Prof. Dr. Felipe Fanchini, pela convivência durante este período e pela amizade construída entre nós.

Ao Prof. Alexandre Fontes da Fonseca, por ter me dado a primeira oportunidade de me aventurar neste universo da pesquisa em ciência e aberto minha mente para novos horizontes.

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

À CAPES pelo auxílio financeiro disponibilizado no período em que realizei o mestrado.

Ao meu pai Osmar, por todo o esforço e dedicação empregado em minha formação moral e ética, pelo exemplo e pelos ensinamentos que me fizeram o que sou.

À minha mãe Angelina, pelo amor e carinho incondicional, pelo cuidado e zelo que sempre teve e tem por mim e por tudo que ela significa em minha vida.

À minha companheira Fernanda, por ter acreditado neste sonho e estar comigo em todos os momentos, até mesmo naqueles em que tudo parecia ruir. Por sua infinita compreensão e paciência comigo e pelos momentos mais especiais que vivi em minha vida.

Aos meus amigos/irmãos Everton, Eberton e Charles por toda uma vida de amizade e respeito, por suas palavras de incentivo e por todos os momentos inesquecível que passamos juntos.

E a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui.

“Deixe que o futuro diga a verdade e avalie cada um de acordo com o seu trabalho e realizações. O presente pertence a eles, mas o futuro pelo qual eu sempre trabalhei pertence a mim.”

Nikola Tesla

“Alguns homens nascem grandes, outros tem a grandeza imposta a eles.”

Theodore Roosevelt

“O homem é do tamanho do seu sonho.”

Fernando Pessoa

Resumo

Atualmente existe uma intensa busca por novos materiais com propriedades ajustadas para utilização em células solares orgânicas de modo a obter um aumento em sua eficiência de conversão para que possam substituir os dispositivos de silício.

O politieno[3,4-b]-tiofeno-co-benzoditiofeno (PTB7) é um polímero recentemente proposto na literatura e com propriedades muito interessantes em células solares orgânicas, o que o coloca como uma possível alternativa ao amplamente utilizado poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). Tem sido relatadas modificações em diferentes posições da unidade monomérica deste copolímero, tanto na estrutura benzoditiofeno (BDT), quanto na estrutura tienotiofeno (TT), que o compõe. Estas modificações levaram a novos polímeros com propriedades diferentes e por vezes mais interessantes que aquelas do PTB7 sem substituições.

O trabalho que será apresentado visou estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do PTB7 e possíveis alterações ocorridas devido às modificações químicas realizadas na estrutura do BDT de suas unidades monoméricas. Tal estudo utilizou ferramentas de otimização de estruturas como Mecânica Molecular, Dinâmica Molecular e o método semi-empírico Parametric Method 6 (PM6), assim como de cálculo de estrutura eletrônica de materiais, como a Teoria do Funcional da densidade (DFT) e de cálculos de propriedades ópticas como a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT).

Concluímos que o PTB7 no estado sólido pode ser considerado planar. Com o nosso modelo para o PTB7, obtivemos uma diferença de energia ΔE_{HL} entre o Último Orbital Molecular Ocupado HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o Primeiro Orbital Molecular Desocupado LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de aproximadamente 1,84 eV, sendo que este valor está em boa concordância com o valor experimental. Em relação às substituições químicas, estudamos teoricamente 8 derivados do PTB7 e os resultados mostraram que é possível obter compostos com uma diminuição significativa do ΔE_{HL} e também que é possível

obter compostos com valores de energia do HOMO e do LUMO mais interessantes que os do PTB7 quando na camada ativa for empregado como material doador o fenil-C61-butírico ácido metil ester (PCBM).

Palavras-Chave: PTB7, células solares orgânicas, modificações químicas, modelagem de materiais.

ABSTRACT

Currently there is an intensive search for new materials with tuned properties for use in organic solar cells to obtain an increase in its conversion efficiency and replace silicon devices.

The polythieno[3,4-b]-thiophene-co-benzodithiophene (PTB7) is a polymer recently proposed in the literature and with very interesting properties in organic solar cells, which places it as a possible alternative to the widely used poli(3-hexilthiophene) (P3HT). It has been reported changes in different positions of the monomeric unit of this copolymer, both in benzodithiophene (BDT) structure, as in the thienothiophene (TT) structure that compose it. These modifications led to new polymers with different properties and sometimes more interesting than those of PTB7 without substitutions.

The work to be presented aimed to study the structural, electronic and optical properties of PTB7 and possible changes due to chemical changes made in the BDT structure of its monomeric units. This study employed optimization tools like Molecular Mechanics, Molecular Dynamics and Parametric Method 6 (PM6), as well as calculations of the electronic structures with the Density Functional Theory (DFT) method, and optical properties such as the Time Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations.

We conclude that the PTB7 chains in the solid state can be considered planar. With our model for PTB7, we obtained a difference ΔE_{HL} between the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and the Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) of approximately 1.84 eV, and this value is in good agreement with the experimental value. Regarding chemical substitutions, we studied theoretically 8 derivatives of PTB7 and the results showed that it is possible to obtain compounds with a significant decrease in ΔE_{HL} and that it is possible to obtain compounds with HOMO and LUMO energy values more adjusted to the widely employed acceptor material phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM).

Keywords: PTB7, organic solar cells, chemical modifications, materials modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação de diferentes estruturas de células solares orgânicas.....pg. 04

Figura 1.2: Representação da estrutura de uma célula solar orgânica.....pg. 05

Figura 1.3: Representação dos níveis de energia eletrônicos na interface doador/aceitador.....pg. 08

Figura 3.1: Fórmula estrutural do PTB7.....pg. 13

Figura 3.2: Representação dos átomos que formam o ângulo α.....pg. 20

Figura 3.3: Representação dos átomos que formam o ângulo β.....pg. 20

Figura 3.4: Representação de uma cadeia de PTB7 no estado sólido.....pg. 21

Figura 3.5: Representação das posições onde os substituintes foram adicionados.....pg. 23

Figura 4.1: Calor de formação dos 50 confôrmeros otimizados do monômero do PTB7.....pg. 31

Figura 4.2: Estrutura do confôrmero de menor energia do monômero do PTB7.....pg. 32

Figura 4.3: Ângulo α dos 50 confôrmeros otimizados do monômero do PTB7.....pg. 32

Figura 4.4: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com a Equação 3.1.....….....pg. 40

Figura 4.5: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com a Equação 3.4.....pg. 41

Figura 4.6: Resultados obtidos para (a) E_{HOMO} e $E_{LUMO,}$ e (b) ΔE_{HL} do PTB7 e derivados. O número 1 representa o PTB7 e os outros os derivados de PTB7 com substituintes: 2-F, 3-OH, 4-CN, 5-Br, 6-NH_2, 7-Cl, 8-CH_3, e 9-$CH=CH_2$.....pg. 46

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Constante de Hammet para os substituintes escolhidos para este estudo.....pg. 24

Tabela 4.1: Resultados selecionados dos confôrmeros de menor energia do monômero do PTB7 (calor de formação calculado via PM6, E_{HOMO} e E_{LUMO} calculados via DFT).....pg. 33

Tabela 4.2: Resultados de estrutura eletrônica dos confôrmeros do dímero do PTB7 com ramificação 2-etilhexil (calor de formação calculado via PM6, E_{HOMO} e E_{LUMO} calculados via DFT).....pg. 35

Tabela 4.3: Resultados de estrutura eletrônica dos confôrmeros do dímero do PTB7 com ramificação metil (calor de formação calculado via PM6, E_{HOMO} e E_{LUMO} calculados via DFT)..pg. 36

Tabela 4.4: Resultados para o dímero do PTB7 livre e sobre a influência de outras cadeias.....pg. 37

Tabela 4.5: Propriedades eletrônicas e ópticas das estruturas.....pg. 39

Tabela 4.6: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através da Equação 3.1.....pg. 40

Tabela 4.7: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através da Equação 3.4.....pg. 42

Tabela 4.8: Resultado do ΔE_{HL} para as três possibilidades de substituição no BDT.....pg. 44

Tabela 4.9: Resultados de algumas propriedades dos derivados do PTB7.....pg. 45

LISTA DE SÍMBOLOS

BDT: benzoditiofeno

DFT: Density Functional Theory

DM: Dinâmica Molecular

EC: Eficiência de conversão

E_{HOMO}: Energia do Último Orbital Molecular Ocupado

E_{LUMO}: Energia do Primeiro Orbital Molecular Desocupado

E_{vert}: Energia de Transição Vertical

FTO: Óxido de Estanho Dopado com Flúor

HOMO: Último Orbital Molecular Ocupado (do inglês Highest Occupied Molecular Orbital)

ITO: Óxido de Índio Estanho

LUMO: Primeiro Orbital Molecular Desocupado (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

MM: Mecânica Molecular

n: Quantidade de Unidades Monoméricas

N: Quantidade de Ligações Duplas ao Longo da Cadeia Principalmente

n_{ef}: Comprimento de Conjugação Efetivo

$n_{MC:}$ Comprimento de Cadeia Máxima Condutiva

PBC: *Periodic Boundary Contour*

PCBM: fenil-C61-butírico ácido metil ester

PTB7: politieno[3,4-b]-tiofeno-co-benzoditiofeno

P3HT: poli(3-hexiltiofeno)

PM6: Parametric Method 6

RHF: Restrict Hartree-Fock

TD-DFT: Time Dependent Density Functional Theory

TO: Óxido de Estanho

TT: tienotiofeno

V_{oc}: Tensão de Circuito Aberto a 0K

SUMÁRIO

1. Introdução.....pg. 01

1.1 A questão da energia.....pg. 01

1.2 Células Solares Orgânicas.....pg. 03

1.2.1 A estrutura de uma célula solar orgânica.....pg. 04

1.2.2 O processo de geração de energia.....pg. 06

1.2.3 Os níveis eletrônicos na interface doador/aceitador.....pg. 07

1.2.4 A geração de cargas livres.....pg. 09

1.3 O uso de substituições químicas para aumentar a eficiência de conversão.....pg. 10

2. Objetivo.....pg. 12

3. Materiais e métodos.....pg. 13

3.1 Material.....pg. 13

3.2 Métodos.....pg. 14

3.2.1 Mecânica Molecular – MM.....pg. 14

3.2.2 Dinâmica Molecular – DM.....pg. 15

3.2.3 O método semi-empírico Parametric Method 6 – PM6.....pg. 15

3.2.4 *Density Functional Theory* – DFT.....pg. 17

3.3 Estudo conformacional.....pg. 18

3.3.1 Obtenção das estruturas iniciais.....pg. 18

3.3.1.1 Obtenção do monômero.....pg. 19

3.3.1.2 Obtenção do dímero.....pg. 20

3.3.2 Estudo da planaridade.....pg. 21

3.3.3 Obtenção dos oligômeros.....pg. 22

3.3.4 Obtenção e otimização das estruturas com substituição.....pg. 23

3.3.4.1 Identificação das posições de substituição.....pg. 24

3.3.4.2 Estudo da planaridade para os derivados de PTB7.....pg. 26

3.3.4.3 Obtenção dos oligômeros substituídos.....pg. 27

3.4 Estudo de propriedades eletrônicas e ópticas.....pg. 27

4. Resultados e discussões.....pg. 31
4.1 Estudo do PTB7.....pg. 31
4.1.1 Estudo do monômero.....pg. 31
4.1.2 Estudo do dímero.....pg. 34
4.1.3 Estudo da planaridade.....pg. 37
4.1.4 Estudo dos oligômeros.....pg. 38
4.2 Estudo do PTB7 com substituições químicas.....pg. 43
4.2.1 Identificação das posições de substituição.....pg. 43
4.2.2 Análise da variação nas propriedades eletrônicas do PTB7 ocorridas com as substituições.....pg. 45

5. Conclusão.....pg. 49

6. Referências.....pg. 51

Apêndice A – Estudo do modelo do PTB7 com ramificação 2-etilhexil e com ramificação metil.....pg. 55
A.1 Comparação entre o modelo do PTB7 com ramificação 2-etilhexil e metil.....pg. 55
A.2 Conclusão.....pg. 56

Apêndice B – Estudo das estruturas livres e planares.....pg. 58
B.1 Estudo do modelo do PTB7 livre e planar.....pg. 58
B.2 Conclusão.....pg. 59

Apêndice C – Estudo dos métodos de otimização de geometria.....pg. 61
C.1 Os métodos de otimização de geometria.....pg. 61
C.2 Conclusão.....pg. 62

Apêndice D – Estudo dos métodos de ajuste de curva.....pg. 63
D.1 Ajuste Linear.....pg. 63
D.2 Ajuste Polinomial.....pg. 65
D.3 Ajuste de Meier.....pg. 66
D.4 Ajuste de Kuhn.....pg. 67

D.5 Ajuste de Kuhn modificado.....pg. 68
D.6 Comparação entre os ajustes e conclusões.....pg. 69

Apêndice E – Trabalhos publicados durante o mestrado direta ou indiretamente relacionados ao projeto de pesquisa.....pg. 70

1. Introdução

1.1 A questão da energia

A sociedade moderna tem como pilar de seu crescimento econômico o consumo de energia. E este consumo cresce tão rapidamente quanto a humanidade se desenvolve e estima-se que mais de 85% desta energia vem de fontes não renováveis (combustíveis fósseis, urânio, etc.) (Barros, 2007). Portanto, a necessidade cada vez maior de geração de energia para sustentar o crescimento econômico mundial, e a dependência de uma matriz energética baseada em fontes não renováveis leva a uma busca por alternativas para diversificar esta matriz, bem como utilizar fontes renováveis.

Nesta direção, temos um crescente interesse em novas fontes de energia como energia solar, eólica, hídrica, geotérmica e biocombustíveis. Além disto, formas de produção de energia elétrica a partir destas fontes renováveis também são tema de discussão, já que estes processos por vezes são caros e tornam muito difícil a competição com as fontes tradicionais (Barros, 2007).

Por esta perspectiva, a energia solar aparece como uma alternativa bastante interessante, tanto por se tratar de um recurso renovável e inesgotável, quanto por estar disponível em todas as regiões do planeta. Estima-se uma incidência diária de 10.000 vezes o consumo mundial anual (CARVALHO; CALVETE, 2010). Por estes dados é razoável de pensar na energia solar como uma alternativa viável para a matriz energética mundial.

Assim sendo, células solares (dispositivos capazes de converter luz solar em energia elétrica) vêm sendo pesquisadas e aprimoradas diariamente, no intuito de aumentar cada vez mais a eficiência de conversão (EC) (LIANG et al., 2010; ZHANG et al., 2016).

As tecnologias de construção de células solares (CS(s)) podem ser separadas em 3 gerações. As células de primeira geração, que engloba as CS(s) de silício cristalino, são constituídas por sistemas que ocupam uma grande área e o tipo de tecnologia usada requer uma grande quantidade de energia para sua fabricação dificultando o progresso na redução de custos. Contudo verifica-se um valor de eficiência ao redor dos 25% (GREEN, 2002). Esta geração constitui a tecnologia dominante na produção comercial, representando mais de 80% do mercado de CS(s).

A segunda geração está baseada no uso de filmes finos de semicondutores. Estas CS(s) foram desenvolvidas para otimizar a redução dos custos de produção considerados elevados até então. A vantagem de utilizar estes filmes é a de reduzir a quantidade de materiais necessários para as produzir. Existem diferentes tecnologias e materiais semicondutores em investigação ou em produção de massa, como o silício amorfo, silício policristalino ou microcristalino, telureto de cádmio e cobre-índio-gálio-selenio (GREEN, 2002).

A terceira geração, também chamada de tecnologias emergentes, surgem para enfrentar as diversas dificuldades apresentadas pelas anteriores, como o alto custo de produção, a alta toxicidade de alguns materiais empregados e a baixa flexibilidade para implantação em superfícies diversas. Devido a estes problemas muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com intuito de obter materiais que tenham seus produtos finais mais baratos e com eficiência de conversão comparável às células baseadas em silício e uma alternativa promissora vem dos materiais poliméricos (BRABEC; SARICIFTCI; HUMMELEN, 2001).

Os polímeros (plásticos) são moléculas com estrutura de cadeia longa, formados pela repetição de unidades mais simples, chamados monômeros. São formados principalmente por átomos de carbono e hidrogênio, por isso são geralmente orgânicos. Uma característica muito interessante destes materiais

é que pequenas alterações no monômero resultam em grandes mudanças nas suas propriedades. A utilização de polímeros em CS(s) se mostra interessante por sua flexibilidade e relativa facilidade de processamento (GUENES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007). Porém a baixa EC de energia torna a pesquisa em torno do aprimoramento na conversão de energia deste tipo de CS um assunto estratégico.

Os polímeros utilizados em células solares são da classe dos polímeros conjugados, que possuem alternância de ligações químicas simples e duplas. A ligação π é responsável pela delocalização dos orbitais que torna os polímeros desta classe muito interessantes para aplicação em CS(s) (GUENES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007).

Porém, a maioria dos materiais poliméricos utilizados em CS(s) possibilitam uma colheita de no máximo 30% dos fótons disponíveis e uma forma de aumentar esta eficiência é a diminuição do *bandgap* do polímero de forma a aumentar a coleta de fótons e fornecer uma maior densidade de corrente ao dispositivo (BREDAS, 2014).

Sabendo que modificações nos monômeros acarretam alterações em toda a estrutura de um polímero, abre-se um vasto campo para pesquisas com o uso de modelagem computacional de materiais, onde se pode propor novos materiais, e alterações na estrutura de materiais já utilizados na pesquisa de CS(s) (OLIVEIRA et al., 2013).

1.2 Células Solares Orgânicas

As células solares orgânicas (CSO(s)) podem ser estruturadas de diversas formas, entre elas, podemos destacar as seguintes:

- Monocamada**:** é constituída de um eletrodo transparente, um polímero e um segundo eletrodo;
- Bicamada: parte da ideia de usar dois polímeros com diferentes afinidade eletrônica e potencial de ionização na camada ativa;
- *Bulk-heterojunction* (BHJ) ou blenda: parte do mesmo princípio da bicamada porém usando uma mistura entre o material doador de elétrons e o material aceitador de elétrons em um solvente.

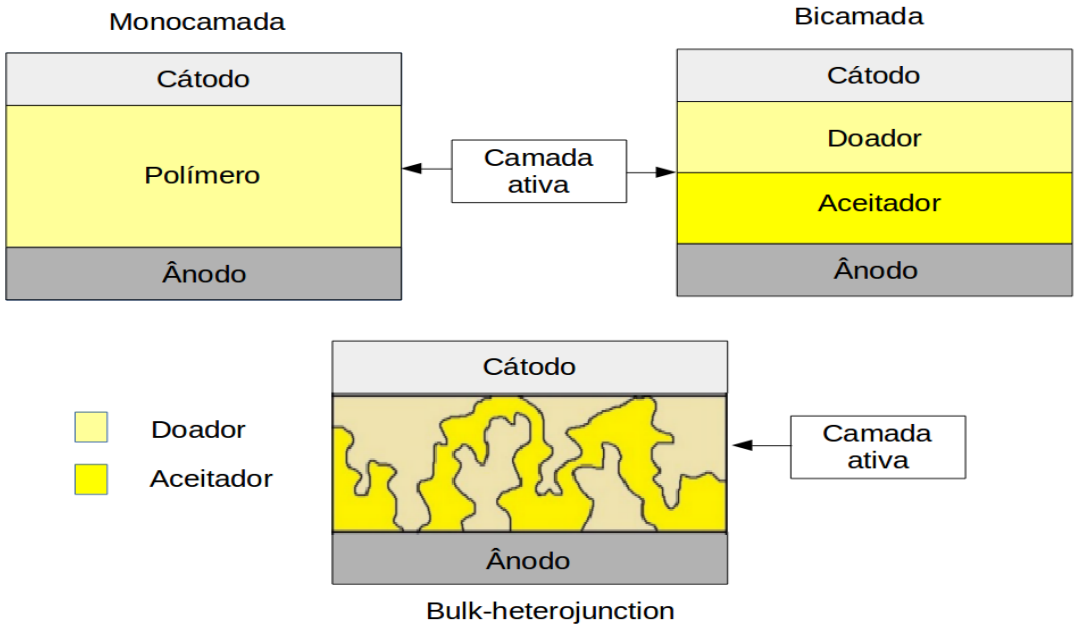


Figura 1.1: Representação de diferentes estruturas de células solares orgânicas.

1.2.1 A estrutura de uma célula solar orgânica

De forma geral podemos dizer que toda CSO tem a geração de cargas livres, quando na interação com a luz, a partir de uma estrutura do tipo que é apresentado na Figura 1.2.

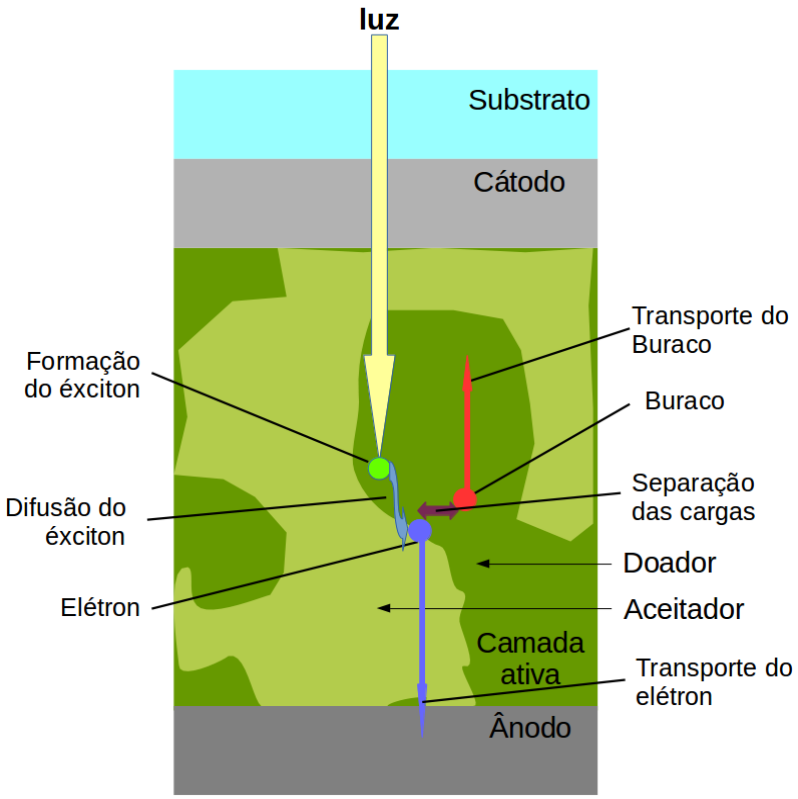


Figura 1.2: Representação da estrutura de uma célula solar orgânica.

Na Figura 1.2 temos a representação de um CSO e a distribuição dos diferentes materiais:

1. O substrato (vidro ou plástico): responsável por isolar o dispositivo do ambiente e permitir a passagem de luz;

2. O cátodo: responsável por recolher as cargas positivas e deve ser transparente para que a luz o atravesse sem sofrer grandes perdas de intensidade, ou seja, não absorva fótons. Como exemplos de materiais utilizados temos o óxido de estanho (TO), o óxido de estanho-índio (ITO) e o óxido de estanho dopado com flúor (FTO);

3. A camada ativa: onde ocorre o processo de geração das cargas livres. Constituída de dois materiais;

- O doador: material no qual ocorre a formação do éxciton e posteriormente as cargas livres positivas são transportadas até o cátodo;
- O aceitador: material através do qual as cargas livres negativas são transportadas até o ânodo.

4. O ânodo: responsável por recolher as cargas negativas. Como exemplos de materiais utilizados temos o alumínio (Al).

A camada ativa em uma célula solar de blenda pode ser feita de uma combinação polímero/polímero, polímero/fulereno (atualmente a mais eficiente), polímero/dióxido de titânio, polímero/sulfeto de cádmio, entre outros (BRABEC; SARICIFTCI; HUMMELEN, 2001). Como exemplo de doador temos o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) e para aceitador temos os derivados de bulckyminsterfulerenos, em especial o fenil-C61-butírico ácido metil ester *(*PCBM). E por último o ânodo, que recolhe as cargas negativas; como exemplos de materiais utilizados temos o alumínio (Al), cálcio (K), ouro (Au), e magnésio (Mg), sendo que o primeiro é muito mais encontrado que os demais (BRABEC; SARICIFTCI; HUMMELEN, 2001; CLARKE; DURRANT, 2010).

1.2.2 O processo de geração de energia

O processo de geração de energia descrito na Figura 1.2 se inicia com a incidência de luz através do substrato, passando pelo cátodo, chegando à camada ativa, onde pode ocorrer a interação entre os fótons e os elétrons presentes no último orbital molecular ocupado HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*), tornando estes elétrons excitados.

O processo que ocorre desde a interação do fóton com os elétrons no HOMO, até a geração dos

portadores de carga é bastante complexo, onde ocorrem diversos fenômenos, mas podemos sumarizá-lo da seguinte forma:

- Com a excitação de elétrons do HOMO ao primeiro orbital desocupado LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do material doador temos o surgimento de cargas positivas, o “buraco”. A partir disto temos um par ligado elétron-buraco que é chamado de “éxciton”.
- Este éxciton se difunde até chegar à interface doador/aceitador onde pode ocorrer uma interação que possibilite a dissociação do par ligado formando portadores de cargas livres positivas e negativas.
- Quando isto ocorre o aceitador recebe as cargas negativas que são levadas para o ânodo, enquanto que as cargas positivas são levadas ao cátodo através do doador.

Caso o éxciton não encontre essa região de fronteira ou sofra interação com algum defeito pode se recombinar e neste processo o elétron perde energia emitindo um fóton ou através do relaxamento da estrutura.

É válido lembrar que o processo de geração de energia ocorre essencialmente na camada ativa e o fenômeno de dissociação do éxciton e formação de cargas livres é extremamente dependente das energias dos níveis eletrônicos da interface doador/aceitador.

1.2.3 Os níveis eletrônicos na interface doador/aceitador

Na Figura 1.3 temos os níveis de energia próximos à interface entre o doador (DO) e o aceitador

(AC). A diferença de energia ΔE_{HL} entre o HOMO e o LUMO pode ser aproximada como sendo o *bandgap* do material doador.

A energia E_b corresponde à atração que estabiliza o éxciton. Em CSO(s) E_b varia de 0,1 a 0,3 eV (CLARKE; DURRANT, 2010). A diferença de energia ΔE_1 entre o LUMO-AC e o LUMO-DO esta relacionada à dissociação do éxciton. A diferença de energia ΔE_2 entre o HOMO-DO e o LUMO-AC é normalmente interpretada como a tensão de circuito aberto a 0K (V_{oc}) e a diferença de energia ΔE_3 esta relacionada a recombinação do éxciton.

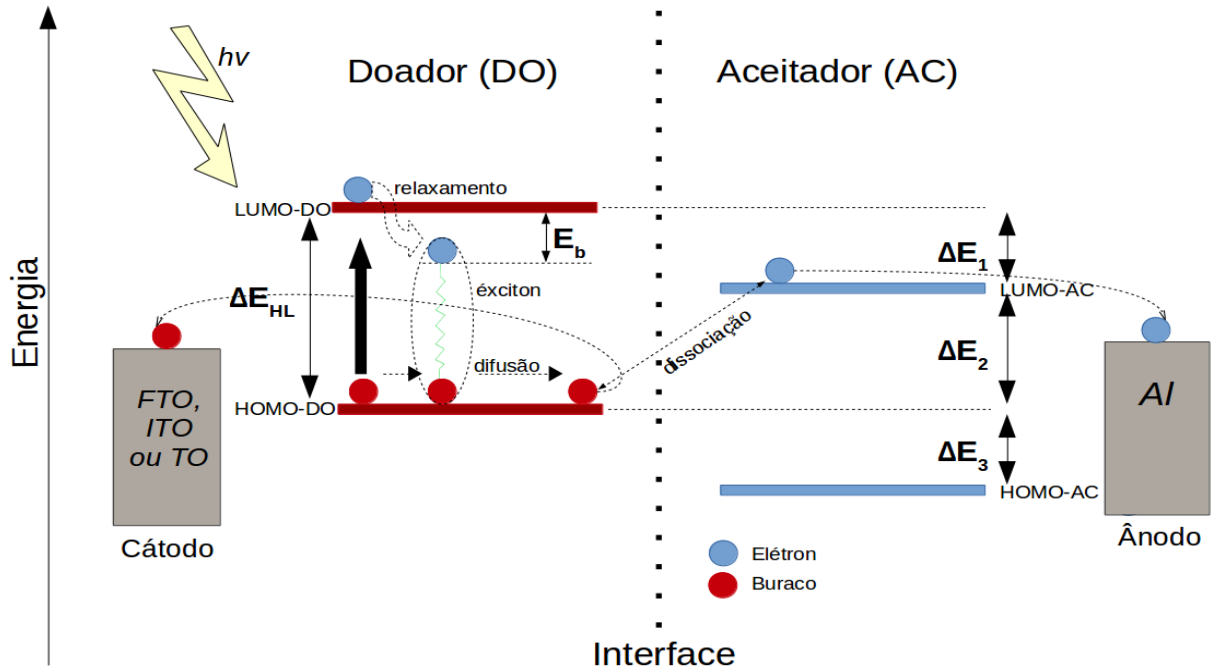


Figura 1.3: Representação dos níveis de energia eletrônicos na interface doador/aceitador.

A V_{oc} de células solares orgânicas do tipo heterojunção pode ser estimada pela seguinte relação (SCHARBER et al., 2006):

$$V_{oc} = (1/e)(|E_{HOMO\text{-}DO} - E_{LUMO\text{-}AC}|) - 0{,}3\ V \qquad \text{(Equação 1.1)}$$

sendo *e* a carga elementar.

Como temos como objetivo a maior V_{oc} possível, vemos que a ΔE_2 deve ser preferencialmente a máxima possível (BUNDGAARD; KREBS, 2007; LI, 2012; SCHARBER et al., 2006). A eficiência (η) de uma célula solar pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\eta = \frac{(V_{oc} . I_{cc} . FF)}{P_i} \qquad \text{(Equação 1.2)}$$

sendo que I_{sc} é a corrente obtida quando a tensão medida é nula; FF é o fator de preenchimento (do inglês *Fill Factor*) e está relacionado a taxa de potência máxima que pode ser obtida pela CS e P_i é a potência de entrada, fornecida pela fonte externa (luz solar).

1.2.4 A geração de cargas livres

A geração de cargas livres negativas descrita na Figura 1.3 se inicia com os elétrons que se encontram no (HOMO-DO), quando um elétron é excitado pela absorção de um fóton absorve energia correspondente a ΔE_{HL} e passa do HOMO-DO para o LUMO-DO. A partir disto há o surgimento do éxciton (um par ligado elétron-buraco) que possui uma forte atração coulombiana.

Para que haja a dissociação do éxciton formado no doador é essencial que a diferença ΔE_1 seja maior que E_b. Por outro lado é necessário também que ΔE_3 seja suficientemente grande para que não haja a recombinação, ou seja, para que o buraco não se recombine com um elétron do HOMO-AC.

Para se ter camadas ativas mais eficientes alguns objetivos devem ser atingidos. Entre estes objetivos está o ajuste dos nives de energia HOMO e LUMO do doador e do aceitador. Este ajuste deve buscar:

1. Minimizar ΔE_1, ou seja, diminuir a diferença de energia entre o LUMO-DO e o LUMO-AC,

mantendo esta maior que E_b (SCHARBER et al., 2006);

2. Maximizar ΔE_2, ou seja, deve se aumentar a diferença de energias entre HOMO-DO e o LUMO-AC (LI, 2012);
3. Manter ΔE_3 maior que a energia de ligação do éxciton (LI, 2012);
4. Minimizar ΔE_{HL}, já que isso pode levar a uma alta EC, quando mantido o ajuste de níveis (HOU et al., 2009). A maioria dos materiais poliméricos usados em CSO(s) tem gap maior que 2 eV.

Pode-se perceber que o ajuste dos níveis eletrônicos de fronteira relaciona as grandezas de modo que a variação de qualquer uma delas influencia diretamente a eficiência de células solares orgânicas. Assim, mantendo-se o mesmo material aceitador, a diminuição de ΔE_{HL} implica que a V_{oc} também diminuirá, o que por sua vez diminui a EC. 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 1.3 há outras propriedades que devem ser analisadas para materiais orgânicos que influenciam na EC do dispositivo, tais como estabilidade à oxidação, propriedades de transporte, solubilidade, morfologia, processamento e síntese (BREDAS et al., 2009; GUENES; NEUGEBAUER; SARICIFTCI, 2007; LI; ZHU; YANG, 2012; LI, 2012).

1.3 O uso de substituições químicas para aumentar a eficiência de conversão

Várias metodologias têm sido propostas na literatura para o ajustes de níveis eletrônicos e dos parâmetros ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3 e ΔE_{HL} (LI; ZHU; YANG, 2012) a fim de atingir um aumento da EC. Uma das mais comuns é a construção de copolímeros, que permite obter novos polímeros doadores de baixo ΔE_{HL}. Contudo, esta metodologia geralmente não garante um bom ajuste dos níveis HOMO e LUMO

em relação aos materiais aceitadores (CHAO et al., 2012; CHUA et al., 2005; HSIEH et al., 2010), sendo que o ganho maior seria na quantidade de fótons absorvidos, mas podendo diminuir V_{oc} e facilitar a recombinação do éxciton.

O uso de substituições químicas em materiais orgânicos já existentes, principalmente no caso de polímeros conjugados, também é uma boa ferramenta de ajuste de níveis eletrônicos (LI; ZHU; YANG, 2012; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014). 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). Deste modo, a realização de substituições de polímeros orgânicos com grupos pequenos se mostra uma tentativa útil (O'BOYLE; CAMPBELL; HUTCHISON, 2011).

O fato de substituições químicas serem capazes de deslocar os 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 sabe como relacionar a natureza do substituinte com as mudanças das energias do HOMO e LUMO. De fato, explorações extensas vem sendo realizadas a fim de se estabelecer parâmetros para com o que ou quanto se deve modificar as propriedades intrínsecas dos materiais de forma que se otimize a EC.

2. Objetivos

Este trabalho trata de um estudo das propriedades eletrônicas e ópticas do copolímero politieno[3,4-b]-tiofeno-co-benzoditiofeno, também conhecido pela sigla PTB7. Para isso buscamos atingir alguns objetivos:

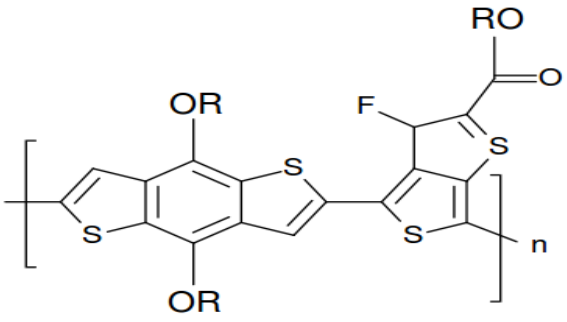
- Obter um modelo de representação do polímero PTB7 no estado sólido.
- Obter um modelo para derivados do PTB7 com substituintes colocados em posições mais favoráveis tendo em vista a diminuição de ΔE_{HL}.
- Observar tendências no comportamento de propriedades eletrônicas dos derivados do PTB7.
- Obter derivados do PTB7 com propriedades eletrônicas ajustadas para o uso em células solares orgânicas.

3. Material e Metodologia

3.1 Material

Neste trabalho procurou-se investigar a estrutura eletrônica, propriedades ópticas e os efeitos de modificações químicas na estrutura do copolímero conjugado politieno[3,4-b]-tiofeno-co-benzoditiofeno, mais conhecido pela sigla PTB7. Este copolímero apresenta uma posição de destaque na comparação com os materiais comumente propostos para CSO como o P3HT (BHATTA; TSIGE, 2014). Para isso, este trabalho passou pelas seguintes etapas: um estudo estrutural do polímero no estado sólido, em busca de um modelo para o PTB7 e a avaliação dos métodos teóricos de obtenção de propriedades eletrônicas e ópticas propostos na literatura (BHATTA; TSIGE, 2014) e posteriormente a realização de estudo de substituições químicas no copolímero na busca de variações relevantes na estrutura eletrônica.

O PTB7 é um material proposto recentemente na literatura (LU; YU, 2014). Este copolímero possui em sua unidade de repetição os polímeros benzoditiofeno, mais conhecido por BDT e o polímero tienotiofeno também conhecido como TT. O PTB7 é apresentado na Figura 3.1.



R=2-etilhexil

Figura 3.1: Fórmula estrutural do PTB7.

O PTB7 possui alta absorção que vai de 550 nm a 750 nm (LU; YU, 2014) e por possuir pequenas cadeias laterais ramificadas este polímero possui boa solubilidade para utilização em CSO. Estudos apresentam resultados de até 8,5% de EC (LIU et al., 2013). O sistema π estendido no BDT possibilita a formação de uma estrutura com uma distância mais curta entre as diferentes unidades monoméricas o que leva a uma alta mobilidade de cargas livres (LU; YU, 2014).

3.2 Métodos

Nesta seção optamos por fazer somente a descrição dos métodos e procedimentos adotados. Os resultados serão apresentados na seção de Resultados e Discussões.

3.2.1 Mecânica Molecular – MM

A Mecânica Molecular (MM) é utilizada para calcular as geometrias e energias conformacionais de um material. O método baseia-se na ideia de que toda molécula possui comprimentos e ângulos específicos de ligações e que o sistema tende a esses valores. Para atingir estes comprimentos e ângulos descreve-se as ligações covalentes como funções de potenciais tipo mola e as interações entre átomos não ligados por forças de van der Waals e interações eletrostáticas. As funções que descrevem a conformação geométrica são parametrizadas de acordo com dados empíricos. A energia é minimizada e o sistema tende a uma geometria mais estável (CLARK, 1985).

Este método é geralmente empregado para sistemas grandes (centenas ou milhares de átomos) por seu baixo custo computacional quando comparado com métodos semi-empíricos e *ab initio.* Por não tratar explicitamente os elétrons de um sistema não é apropriado para tratar fenômenos eletrônicos.

As estruturas obtidas a partir de MM são normalmente usadas como ponto de partida para cálculos semi-empíricos e/ou *ab initio*.

Neste trabalho, este método foi utilizado para pré otimizar as estruturas obtidas a partir da fórmula estrutural termos distâncias de ligação e ângulos entre anéis mais realistas. Também foi utilizado em conjunto com a dinâmica molecular no processo de busca conformacional.

3.2.2 Dinâmica Molecular – DM

A Dinâmica Molecular (DM) é fundamentada nos princípios da mecânica clássica e tem por objetivo descrever o comportamento dinâmico dos átomos que compõem um determinado sistema. Pela resolução das equações de movimento de Newton sucessivas configurações são geradas de acordo com um determinado potencial e tempo.

No presente trabalho o método foi utilizado de modo a gerar um grande número de configurações pouco correlacionadas a partir das estruturas pré otimizadas com MM. Iniciando-se o processo a uma determinada temperatura, após um intervalo de tempo escolhido a priori, o processo é interrompido e salva-se aquela configuração geométrica. Retoma-se o processo por um intervalo de tempo igual ao anterior. Interrompe-se o processo e salva-se a nova configuração. Repete-se este processo um determinado número de vezes e depois se aumenta a temperatura do reservatório, para obter novas configurações (na prática o programa utilizado faz este processo automaticamente (ALLOUCHE, 2011)).

3.2.3 O método semi-empírico Parametric Method 6 – PM6

Um método semi-empírico é aquele que se vale da Mecânica Quântica e resolve a equação de Schrödinger de forma aproximada e leva em conta apenas os elétrons de valência. Em vez de se resolver todas as integrais de um e dois elétrons utiliza-se parâmetros provindos de dados empíricos.

Estes métodos podem ser utilizados para análise de estrutura eletrônica, diferentemente da MM. Por este motivo é utilizado para a otimização de estruturas e análises de algumas propriedades como calor de formação.

O Parametric Method 6 (PM6) é um método semi-empírico amplamente usado no cálculo de estrutura eletrônica de moléculas. A precisão do PM6 nos resultados de previsão do calor de formação para os compostos de interesse em bioquímica é equivalente ao de alguns outros métodos como Hartree-Fock e DFT(do inglês *Density Functional Theory*) (STEWART, 2007), com um custo computacional muito menor.

No presente trabalho utilizou-se o método PM6 numa abordagem Restricted Hartree-Fock (RHF), implementado no pacote computacional MOPAC2012 (STEWART, 2012), a fim de se otimizar a geometria de todas as estruturas estudadas. O método também foi utilizado na obtenção de dados de estrutura eletrônica de tais estruturas.

A escolha de um método semi-empírico na otimização das estruturas deveu-se principalmente a três fatores;

- O tamanho do sistema considerado: o que torna a otimização utilizando uma abordagem *ab initio* computacionalmente dispendioso;
- A verificação da utilização de tal método em trabalhos semelhantes apresentando resultados

satisfatórios (CHAO et al., 2012; OLIVEIRA; LAVARDA, 2014);

- Os resultados apresentados no Apêndice D.

3.2.4 *Density Functional Theory* – DFT

A *Density Functional Theory* (DFT) é fundamentada na relação entre a energia eletrônica total e a densidade eletrônica global de um sistema, ou seja, a energia pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica (1º teorema de Hohenberg-Kohn) (MORGON, 1995). Outra ideia fundamental é que qualquer densidade eletrônica ρ tentativa resulta em um valor de energia maior que a do estado fundamental. Os cálculos baseiam-se na obtenção de uma densidade eletrônica que promova a minimização da energia e são resolvidos de forma autoconsistente (2º teorema de Hohenberg-Kohn) (MORGON, 1995).

A *Time Dependent Density Functional Theory* (TD-DFT) parte da relação entre a evolução temporal da função de onda e da densidade eletrônica (teorema de Runge-Gross) (RUNGE, 1983). Sendo que as excitações eletrônicas podem ser entendidas como os polos (raízes complexas) da função de resposta linear da evolução temporal da densidade eletrônica (RUNGE, 1983).

No presente trabalho, foi utilizada uma abordagem DFT com o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993) e o conjunto de funções de base 6-31G(1p) para o cálculo de propriedades eletrônicas das estruturas otimizadas via RHF/PM6 através de um cálculo *single point*. Os cálculos foram realizados através do pacote computacional GAUSSIAN09 (FRISCH, 2009). Atualmente existe um grande número de funcionais propostos, porém a escolha do funcional B3LYP é justificada pelo fato de deste vir apresentando bons resultados quando utilizado para materiais como os estudados aqui

(GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007; ZADE; BENDIKOV, 2006). Além disto, este funcional tem apresentado resultados confiáveis, de uma forma geral, o que explica sua larga utilização presente na literatura (SOUSA; FERNANDES; RAMOS, 2007).

3.3 Estudo conformacional

Para a modelagem do PTB7 foi utilizada a aproximação de oligômeros, muito utilizada na modelagem de polímeros (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007), onde podemos obter as propriedades eletrônicas e ópticas do polímero por um processo de extrapolação a partir de oligômeros com número de unidades monoméricas crescentes. O processo se constitui da modelagem da unidade de repetição, o monômero, e a partir deste obter unidades maiores, como dímero, trímero, tetrâmero, e pentâmero, e com isso obter por extrapolação as propriedades de uma cadeia infinita.

3.3.1 Obtenção das estruturas iniciais

A obtenção da geometria que descreva adequadamente o polímero é muito importante para o cálculo da estrutura eletrônica já que a posição dos átomos entra no hamiltoniano do sistema. A Figura 3.1 mostra que o PTB7 possui ramificações e várias ligações entre anéis, o que pode gerar várias configurações com energias muito próximas. Realizamos o estudo conformacional primeiramente com o monômero a fim de obter um modelo para a estrutura do PTB7.

No estudo do monômero buscou-se identificar a interferência das ramificações na estrutura eletrônica e a posição relativa entre os dois comonômeros que compõem o PTB7 por meio do ângulo diedral entre eles. No estudo do dímero buscou-se estudar a posição relativa entre unidades

monoméricas vizinhas por meio dos ângulos diedrais resultantes e também visou-se a posterior construção de oligômeros. O monômero foi obtido hidrogenando-se as terminações da estrutura apresentada na Figura 3.1. O mesmo processo foi feito na obtenção das estruturas maiores (trímero, tetrâmero e pentâmero).

Neste trabalho foi realizado um estudo do PTB7 no estado sólido que se justifica por ser de interesse no caso de células solares. O principal efeito nas cadeias poliméricas quando o polímero passa para o estado sólido ocorre nas cadeias principais.

3.3.1.1 Obtenção do monômero

Por se tratar de um copolímero, o estudo do monômero foi feito em duas partes: primeiramente procurou-se avaliar a interferência das ramificações na estrutura eletrônica e posteriormente foi avaliado o ângulo diedral α entre o BDT e o TT (veja Figura 3.2).

Foi feita uma otimização inicial de todos os parâmetros utilizando MM na estrutura construída a partir da fórmula estrutural no software Gabedit 2.4.7 (ALLOUCHE, 2011), a fim de se obter comprimentos de ligação e ângulos mais realísticos. Uma busca conformacional a partir de DM foi realizada onde a estrutura foi deixada evoluir com um reservatório de calor com temperatura inicial de 1000K, num intervalo de 1 ps com passo de 0,001 ps. A cada 5 conformações diferentes a temperatura do reservatório foi aumentada em 500K, visando a obtenção de conformações aleatórias.

Todas as 50 configurações obtidas foram então otimizadas usando uma abordagem de mecânica quântica via o método Hartree-Fock semi-empírico PM6 disponível no pacote MOPAC2012 (STEWART, 2007). Após esta otimização, as diferentes configurações iniciais geraram somente alguns

confôrmeros de energias totais diferentes. O confôrmero de menor energia foi escolhido como sendo o mais representativo do sistema em estudo.

A análise do ângulo diedral α foi realizada dispondo o ângulo diedral α em 0º, 30º, 45º, 60º, 90º, 120º, 135º, 150º e 180º, gerando assim 5 estruturas iniciais diferentes. Todas as estruturas foram otimizadas via PM6.

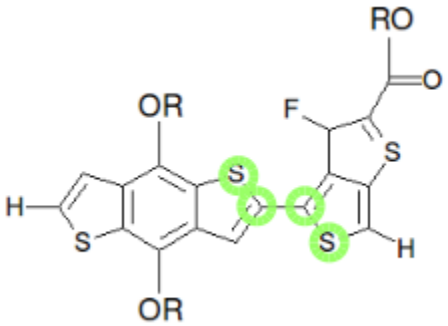


Figura 3.2: Representação dos átomos que formam o ângulo diedral α.

3.3.1.2 Obtenção do dímero

Sabendo que se trata de um estudo para simular o material no estado sólido, a obtenção do dímero teve três principais objetivos: o estudo da influência dos ângulos diedrais entre os dois monômeros e da influência da troca das ramificações 2-etilhexil por ramificações metil na estrutura eletrônica (veja Figura 3.1) e a posterior obtenção dos oligômeros maiores.

Para verificar estas três questões apresentadas, dois grupos de estruturas foram construídos a partir da união de dois monômeros otimizados com ângulo diedral α de menor energia o ângulo diedral β foi disposto em 0º, 30º, 45º, 60º, 90º, 120º, 135º, 150º e 180º e os confôrmeros foram então otimizados via PM6.

Buscou-se avaliar quais os valores obtidos para o ângulo β assim como quais as energias destas estruturas. Também buscou-se verificar se estruturas com ramificações metil teriam o mesmo comportamento que as estruturas com a ramificação 2-etilhexil no que diz respeito aos ângulos energeticamente mais favoráveis, tendo em vista a construção de oligômeros maiores apenas com ramificações metil que representassem razoavelmente bem as propriedades eletrônicas do material.

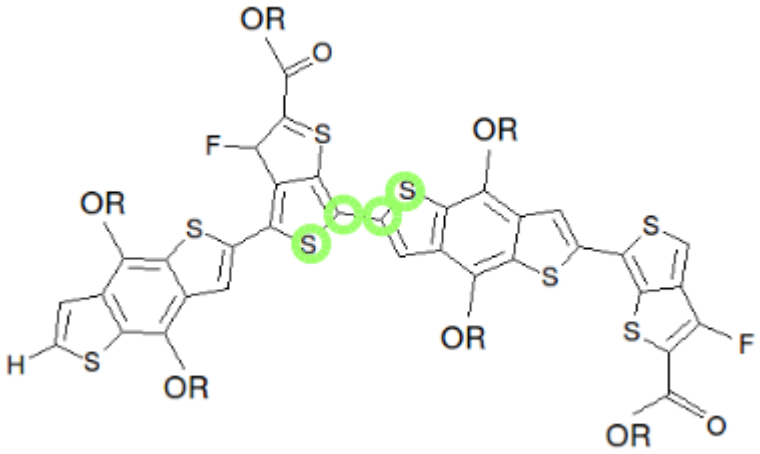


Figura 3.3: Representação dos átomos que formam o ângulo diedral β.

3.3.2 Estudo da planaridade

Sabe-se que no estado sólido as estruturas tendem a tornar-se mais planares devido à interação entre as diferentes camadas (BHATTA; PERRY; TSIGE, 2013). A fim de verificar como estas interações poderiam afetar a estrutura eletrônica do material optou-se por utilizar as estruturas otimizadas de dímeros como ponto de partida. Construímos um “sanduíche” com três cadeias poliméricas paralelas; deixamos as cadeias principais inicialmente planares.

Todos os parâmetros geométricos da cadeia central foram otimizados. Já para cadeias laterais permitimos somente a otimização das ramificações, mantendo a cadeia principal restrita ao plano. Na Figura 3.4 apresentamos uma configuração do “sanduíche”, onde apenas a estrutura central foi deixada livre para se movimentar. Deste modo, realizamos as otimizações de geometria para os casos estudados utilizando o método PM6, com a adição da aproximação de Grimme de forma a contabilizar interações de Van der Waals entre as cadeias. Posteriormente a estrutura central otimizada foi utilizada para cálculo da estrutura eletrônica via DFT. Não foram realizados cálculos com condições de contorno periódicas.

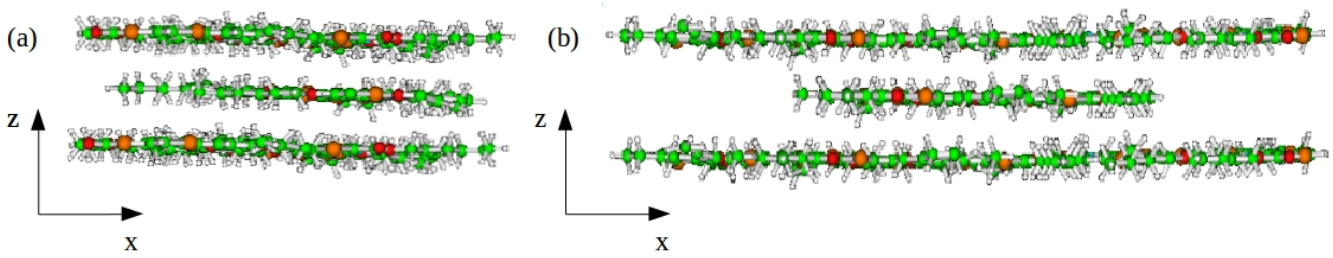


Figura 3.4: Representação de uma cadeia de PTB7 no estado sólido.

3.3.3 Obtenção dos oligômeros

A fim de posteriormente avaliar a capacidade do modelo proposto em reproduzir propriedades relevantes do PTB7 no estado sólido foram construídos os oligômeros do polímero. Obtivemos oligômeros com 3, 4 e 5 unidades de repetição. Tais estruturas foram construídas deixando todos os ângulos diedrais de acordo com o resultado do estudo da planaridade e as ramificações foram substituídas por ramificações menores.

Esta escolha foi feita a partir dos resultados relacionados ao estudo do dímero, aos resultados

apresentados no Apêndice A e por resultados obtidos por nosso grupo em trabalhos anteriores (OLIVEIRA, DE; LAVARDA, 2013). Assim se espera que as características observadas no dímero não se alterem significantemente quando comparadas com os resultados dos oligômeros. Os oligômeros foram otimizados via RHF/PM6.

As configurações geométricas obtidas via o método semi-empírico foram utilizadas então para o cálculo da estrutura eletrônica via DFT. Tal escolha foi adotada devido à literatura apontar que no estudo de polímeros, uma estrutura geométrica otimizada através de um método semi-empírico e as propriedades eletrônicas obtidas através de um cálculo DFT/B3LYP apresentam resultados satisfatórios comparados com os dados experimentais e outros métodos de cálculo de estrutura eletrônica (YANG; OLISHEVSKI; KERTESZ, 2004), fato que torna esta metodologia mais favorável devido ao custo computacional reduzido. Outros resultados sobre a comparação entre otimizações feitas com método semi-empírico e com o DFT podem ser vistos no Apêndice C. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados através do pacote computacional GAUSSIAN09 (FRISCH-2009).

3.3.4 Obtenção e otimização das estruturas com substituição

A partir das discussões realizadas na seção 1.2.4 sabemos que são vários os fatores que influenciam na EC de uma CSO. Assim, a obtenção de derivados do PTB7 teve como objetivo principal a diminuição do ΔE_{HL}, já que este é um fator preponderante na busca de uma maior EC.

3.3.4.1 Identificação das posições de substituição

Como já foi discutido na sessão 1.1, é possível promover alterações nas propriedades eletrônicas de um polímero a partir de pequenas modificações nas unidades monoméricas. Na literatura verificamos modificações feitas com substituições nas posições 1 e 2 da Figura 3.5 (BHATTA; TSIGE, 2014).

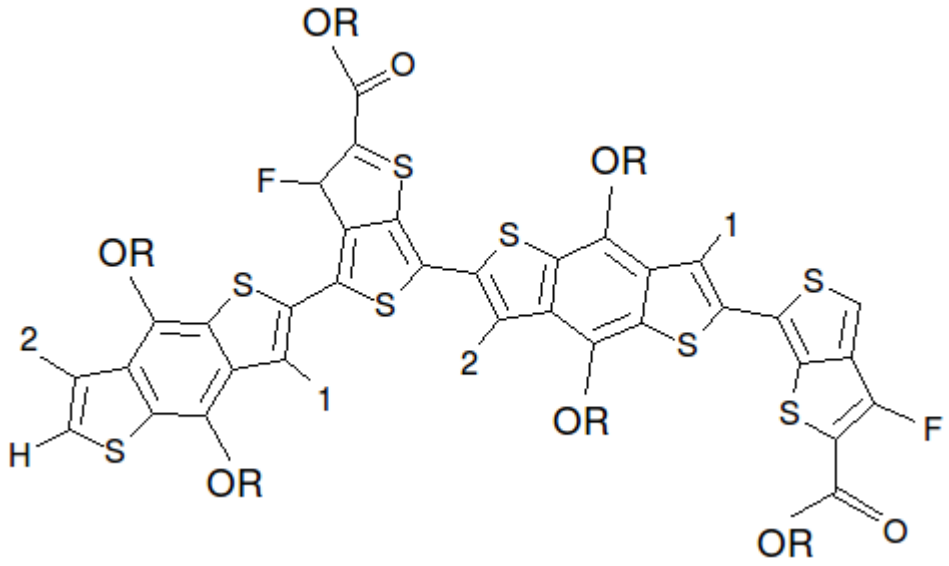


Figura 3.5: Representação das posições onde os substituintes foram adicionados.

Com a finalidade de se obter novos materiais, realizou-se um estudo de substituições químicas no PTB7, com modificações na posição 1, na posição 2 e em ambas simultaneamente. Para tal estudo, optamos em observar tendências na estrutura eletrônica do polímero. Utilizando o dímero do PTB7, já otimizado, modificamos todas as posições 1 e 2 com os materiais escolhidos.

Foram realizadas modificações químicas utilizando substituintes pequenos, com propriedades de doar ou retirar carga de modo a não acarretar dificuldades na síntese orgânica e fortes interações estéricas entre as ramificações. Assim nas posições 1 e 2 do PTB7, retiramos o átomo de hidrogênio e

inserimos: amina (PTB7-NH_2), bromo (PTB7-Br), ciano (PTB7-CN), cloro (PTB7-Cl), etenil (PTB7-$CH=CH_2$), flúor (PTB7-F), hidroxila (PTB7-OH) e metila (PTB7-CH_3).

Para verificar a natureza aceitadora ou retiradora dos substituintes e sua intensidade, podemos utilizar as constantes de Hammet para efeito indutivo e de ressonância (MEOTNER; ADLER, 1972), que são números puros e nos mostram 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 o substituinte 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. Na Tabela 3.1 apresentamos os substituintes com suas respectivas constantes de Hammet para efeitos indutivos (σ_I), de ressonância (σ_R) e o efeito global σ, que é definido pela soma $\sigma_I + \sigma_R$ (MEOTNER; ADLER, 1972). Nota-se que os substituintes escolhidos apresentam constantes de Hammet variadas e diferentes, fato este importante para que se possa fazer uma ampla análise das suas influências nas propriedades eletrônicas do PTB7.

Tabela 3.1: Constante de Hammet para os substituintes escolhidos para este estudo.

Substituinte	σ_I	σ_R	σ
H (PTB7 sem substituições)	0,00	0,00	0,00
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
CH_3	-0,01	-0,16	-0,17
$CH=CH_2$	0,11	-0,15	0,03

A escolha dos substituintes teve como objetivo constatar tendências vistas na literatura, assim como em trabalhos anteriores de nosso grupo. Foram escolhidos substituintes com diferentes efeitos retiradores/doadores de carga, de modo que poderemos verificar a influência causada nos níveis eletrônicos de fronteira do polímero quando estes substituintes forem inseridos no material.

Substituições com flúor e ciano são relatados na literatura como tendo a tendência de baixar o valor da energia do HOMO (SON et al., 2011), enquanto que substituições com OH e NH_2 tendem a causar uma razoável diminuição no valor de $\Delta E_{HL,}$ e também a desestabilização no orbital HOMO (OLIVEIRA; LAVARDA, 2014).

A otimização das estruturas com substituição foram realizadas via RHF/PM6. Logo após a otimização de geometria obteve-se dados da estrutura eletrônica das estruturas substituídas via DFT/B3LYP/6-31G(1p).

A fim de posteriormente obter os oligômeros dos derivados de PTB7, um estudo de planaridade igual ao descrito na seção 3.3.2 foi realizado, agora para os dímeros dos derivados do PTB7 com os substituintes nas posições identificadas como as mais favoráveis.

3.3.4.2 Estudo da planaridade para os derivados de PTB7

Percebemos que há na literatura estudos teóricos que sugerem que a cadeia polimérica do PTB7 tem uma estrutura principal planar, de acordo com o esperado no estado sólido; porém, como também estamos estudando alguns derivados do PTB7, temos que analisar se os substituintes causariam distorções da cadeia principal do polímero deixando-o menos planar. Para verificar isso, realizamos um

estudo idêntico ao descrito na seção 3.3.2 agora com os oito derivados do PTB7 com substituintes dispostos nas posições escolhidas na seção 3.3.4.1.

3.3.4.3 Obtenção dos oligômeros substituídos

A fim de posteriormente avaliar as alterações ocorridas nas propriedades eletrônicas e ópticas do PTB7 via aproximação de oligômeros optou-se por construir os oligômeros do polímero com os substituintes. Construiu-se oligômeros com 3, 4 e 5 unidades de repetição. Tais estruturas foram construídas de modo similar aos oligômeros de PTB7 sem substituintes.

Nesta etapa foram construídas somente as estruturas com substituinte na posição verificada anteriormente como sendo a mais favorável. As configurações geométricas obtidas via o método semi-empírico foram utilizadas então para o cálculo da estrutura eletrônica via DFT.

3.4 Estudo de propriedades eletrônicas e ópticas

Quando se faz uso da aproximação de oligômeros para modelagem computacional de polímeros, é essencial a comparação entre os valores previstos para as grandezas via extrapolação e os dados experimentais.

Neste trabalho, optou-se por utilizar o ΔE_{HL} e a energia de transição vertical (E_{vert}) das estruturas estudadas. As energias de transições verticais utilizadas neste trabalho são aquelas correspondentes ao pico máximo de absorção óptica. Os cálculos do ΔE_{HL} foram realizados via DFT e os cálculos de E_{vert} das estruturas estudadas foram realizados via TD-DFT, ambos implementados no pacote computacional GAUSSIAN09. Tais propriedades foram calculadas tanto no estudo do PTB7 quanto nos derivados substituídos.

Para se verificar a validade do modelo desenvolvido e metodologia empregada, foi feita uma extrapolação para uma cadeia polimérica infinita do PTB7 com os $\Delta E_{HL}(s)$ teórico e as $E_{vert}(s)$ das estruturas de 1 a 5 unidades monoméricas e posteriormente comparando os resultados obtidos com os dados experimentais.

Para tais extrapolações foi necessária a utilização de um ajuste de curva que representasse o comportamento das curvas com o aumento do número de oligômeros e para isso se verificou na literatura os tipos de ajustes que são utilizados. Para a extrapolação e análise de propriedades eletrônicas e ópticas encontramos na literatura cinco tipos de ajustes amplamente adotados:

- Ajuste Linear: trata-se de um ajuste realizado através de uma reta em função do inverso do número das unidades monoméricas (YANG; OLISHEVSKI; KERTESZ, 2004);
- Ajuste polinomial: trata-se de um ajuste realizado através de equações polinomiais em função do inverso do número das unidades monoméricas (ZADE; BENDIKOV, 2006);
- Ajuste de Meier: trata-se de um ajuste utilizando uma equação empírica para as energias proposta por H. Meier et al. (MEIER, 1997)*;*
- Ajuste de Kuhn ou *fit* de Kuhn: trata-se de um ajuste proposto por W. Kuhn tanto para E_{vert} quanto para ΔE_{HL} (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007).
- Ajuste de Kuhn modificado: trata-se de uma modificação empírica realizada no ajuste proposto por W. Kuhn a fim de melhor representar polímeros com ramificações (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007).

No caso dos ajustes linear e polinomial, também foram realizadas extrapolações em função do inverso de ligações duplas contidas na cadeia principal.

O ajuste empírico para E_{vert} proposto por H. Meier et al. trata de uma relação entre a E_{vert} e a

extensão de conjugação da cadeia:

$$E(n) = E_{\infty} + \Delta E \, e^{-b(n-1)} \qquad \text{(Equação 3.1)}$$

sendo que n representa o número de unidades monoméricas; $\Delta E = E_1 - E_{\infty}$ representa o deslocamento total da E_{vert} causado pela extensão de conjugação de n=1 até o limite de uma cadeia infinita (n tende infinito), E_1 se refere a E_{vert} para uma unidade monomérica do composto e E_{∞} se refere a E_{vert} quando $n \rightarrow \infty$. ΔE esta relacionado ao efeito de conjugação global (MEIER, 1997).

Segundo H. Meier et al. através da Equação 3.1 é possível também analisar o comprimento de conjugação efetivo:

$$E_{ef} - E_{\infty} \leq 0{,}0006 \text{ eV} \qquad \text{(Equação 3.2)}$$

sendo que E_{∞} representa a E_{vert} para uma cadeia infinita e E_{ef} é o valor da E_{vert} para o comprimento de conjugação efetivo quando $n=n_{ef}$. Neste trabalho utilizou-se a Equação 3.2 para a análise do comprimento de conjugação efetiva.

O ajuste proposto por W. Kuhn apresenta aproximações baseadas em princípios da mecânica clássica (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007). Segundo W. Kuhn et al. a evolução das energias de excitação eletrônica com comprimento de cadeias de tamanho crescente de polímeros (aproximação de oligômeros) é baseada no modelo proposto por Lewis e Calvin (LEWIS, 1939) onde a ideia é trabalhar como se cada ligação dupla fosse um oscilador, sendo todos idênticos, e cada um vibrando com energia E_0. Deste modo, segundo W. Kuhn et al., as energias de excitações eletrônicas podem ser escritas como:

$$E(N) = E_0 \sqrt{1 - A\cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)} \qquad \text{(Equação 3.3)}$$

sendo que N é o número de ligações duplas ao longo do caminho mais curto que conecte os átomos de carbono na cadeia principal do polímero e A é uma constante aproximadamente igual a 0,9.

Estudos que utilizam a Equação 3.3 para analisar E_{vert} e/ou *bandgap* geralmente utilizam um processo de mudança de variável de N para 1/N. Esta foi a abordagem adotada neste trabalho.

Devido ao fato de que a Equação 3.3 de Kuhn leva em conta apenas a cadeia principal, a mesma não está ajustada para polímeros que possuem ramificações segundo J. Gierschner *el at.* (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007). Deste modo, os autores propuseram uma modificação empírica no ajuste de Kuhn adicionando uma parte exponencial, que proporcionava um melhor ajuste aos pontos no gráfico:

$$E(N)=E_0\sqrt{1-Acos(\frac{\pi}{N+1})}-Be^{-CN} \qquad \text{(Equação 3.4)}$$

sendo que os valores das constantes A, B e C são controladas pelo ajuste.

Devido à não existência de concordância sobre qual o melhor ajuste para se adotar, neste trabalho optou-se por utilizar os ajustes de Meier e Kuhn a fim de se analisar a concordância de seus resultados em comparação com aqueles obtidos experimentalmente para o PTB7. Foram analisados os resultados de cada método para E_{HOMO}, E_{LUMO}, ΔE_{HL} e Evert a fim de verificar a concordância de cada método com os dados experimentais. Os resultados da análise de todos os métodos aqui apresentados estão presentes no Apêndice D.

4. Resultados e discussões

4.1 Estudo do PTB7

4.1.1 Estudo do monômero

A fim de obter um modelo para o PTB7 é essencial o estudo do ângulo diedral α (veja Figura 3.2) entre o BDT e o TT, assim como observar o efeito das ramificações na conformação dos comonômeros adjacentes.

A Figura 4.1 apresenta os calores de formação obtidos para os 50 confôrmeros do monômero do PTB7 após a busca conformacional descrita na seção 3.3.1.1. Com o objetivo de analisar a relação entre as conformações das ramificações e alterações na estrutura eletrônica optou-se por analisar os confôrmeros de maior e menor energia.

Os pontos azuis identificam os monômeros 5, 33 e 50, os de maior energia e os pontos vermelhos indicam os confôrmeros 10, 16, 20, 32 e 48, os mais estáveis. As linhas pontilhadas dividem o gráfico em intervalos de energia kT referentes à temperatura ambiente (0.5765 kcal/mol ou ~ 25 meV).

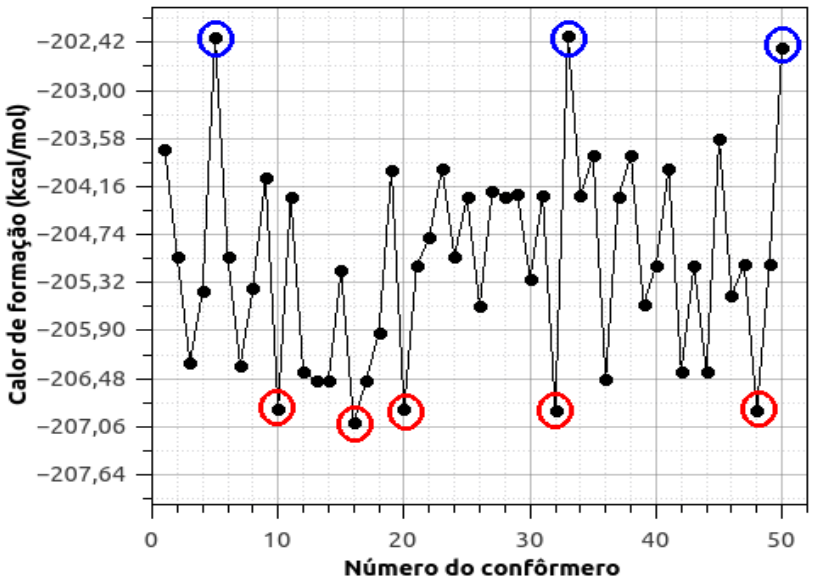


Figura 4.1: Calor de formação dos 50 confôrmeros otimizados do monômero do PTB7.

A partir da Figura 4.1 verificou-se uma variação de energia relativamente baixa entre os confôrmeros de maiores e menores energia (4,67363 kcal/mol ~ 8 kT). Observa-se que todos os confôrmeros mais estáveis apresentavam calores de formação dentro de uma diferença menor que a de 1 kT.

Na Figura 4.2 é apresentada a estrutura do confôrmero de menor energia (confôrmero 16). É possível verificar que as ramificações apresentaram uma conformação antiperiplanar como é esperado (BUNDGAARD; KREBS, 2007).

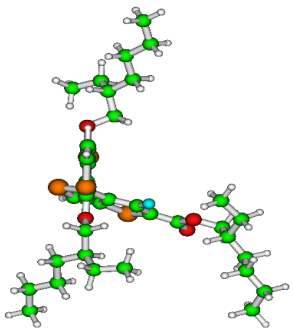


Figura 4.2: Estrutura do confôrmero de menor energia do monômero do PTB7 (confôrmero 16).

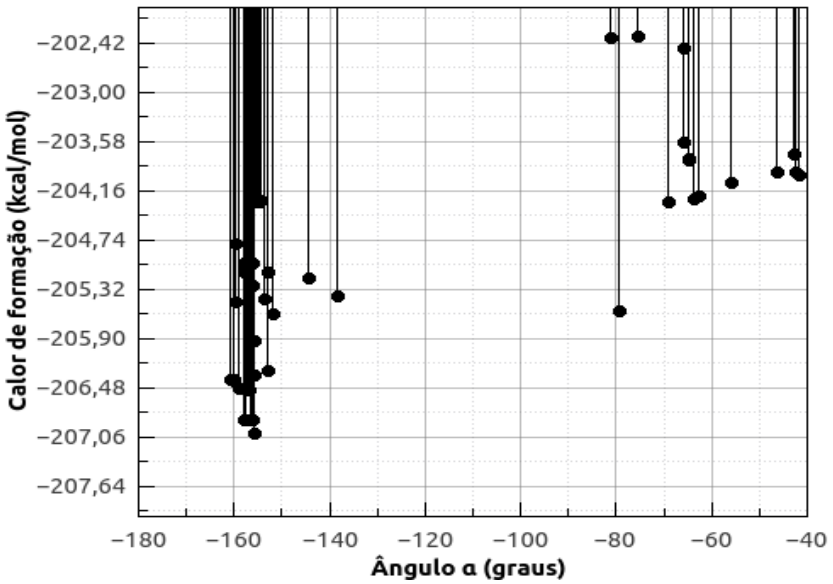


Figura 4.3: Ângulo diedral *α* dos 50 confôrmeros otimizados do monômero do PTB7.

Na Figura 4.3 são apresentados os ângulos diedrais *α*(s) obtidos após a otimização dos confôrmeros. É possível aferir que a maior quantidade dos confôrmeros apresenta ângulo diedral *α* entre 20° e 40° fora de uma conformação antissimétrica (ângulo diedral *α* próximo a 180° em relação a disposição apresentada na Figura 3.2). Sendo que neste intervalo estão as estruturas de menor energia. O fato de haver apenas confôrmeros com ângulo diedral *α* negativo demonstra o mesmo comportamento de rotação de todas as estruturas.

A partir da Figura 4.3 pode-se verificar que apesar de ocorrerem confôrmeros no intervalo entre -40 e -90° estas são menos estáveis e em menor número quando comparadas com as estruturas no intervalo de -90° e -180°, sendo que a diferença de calor de formação média entre estes dois grupos é de ~ 3 kT. A partir destes dados é possível verificar que estruturas antissimétricas são mais prováveis para o monômero do PTB7, estes resultados estão de acordo com o que se verifica na literatura (BHATTA; PERRY; TSIGE, 2013).

Na Tabela 4.1 são apresentados alguns dados de estrutura eletrônica dos confôrmeros de menor energia, bem como os valores médios e desvios padrões das grandezas.

Tabela 4.1: Resultados selecionados dos confôrmeros de menor energia do monômero do PTB7(calor de formação calculado via PM6, E_{HOMO} e E_{LUMO} calculados via DFT).

Confôrmero	Calor de Formação (kcal/mol)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)
16	**-207,01**	**-4,96**	**-2,20**	**2,76**
32	-206,87	-4,90	-2,27	2,63
48	-206,86	-4,90	-2,26	2,63
10	-206,85	-4,90	-2,26	2,64
20	-206,85	-4,90	-2,26	2,64
Valor médio	-206,89	-4,91	-2,25	2,66
Desvio padrão	**1,83**	**0,06**	**0,12**	**0,16**

Como se pode notar na Tabela 4.1 a diferença nas propriedades eletrônicas são muito pequenas entre as estruturas de menor energia, demonstrando que as conformações das ramificações não alteram significantemente a estrutura eletrônica. As energias dos orbitais HOMO e LUMO, bem como o ΔE_{HL} também apresentaram desvios relativamente pequenos e isto pode ser entendido pelo fato destes serem formados pela sobreposição dos orbitais p_z na cadeia principal. Também é possível aferir pela Figura 4.2 que uma configuração antiperiplanar para as ramificações é energeticamente mais favorável, o que pode ser levado em conta na análise de estruturas com maior número de unidades monoméricas.

Além disto, na busca de um modelo para o PTB7 no estado sólido é possível dizer que uma estrutura antissimétrica representa melhor este polímero. Assim, este estudo pode apresentar uma forma ideal para o monômero, que não leva em conta a relação com outros monômeros, o que torna necessário o estudo com mais unidades monoméricas.

4.1.2 Estudo do dímero

A fim de obter um modelo para o PTB7 é essencial o estudo do ângulo diedral β entre duas

unidades monoméricas (veja Figura 3.3), assim como observar o efeito da alteração do tamanho da ramificação proposta na seção 3.3.1.1. A Tabela 4.2 apresenta os resultados da variação dos ângulos diedrais *β(*s) e também de ΔE_{HL} para os diferentes ângulos de partida para a estrutura com ramificação do tipo 2-etilhexil.

Tabela 4.2: Resultados de estrutura eletrônica dos confôrmeros do dímero do PTB7 com ramificação 2-etilhexil (calor de formação calculado via PM6, E_{HOMO} e E_{LUMO} calculados via DFT).

Disposição do ângulo diedral β inicial (graus)	Calor de formação (kcal/mol)	Disposição do ângulo diedral β final (graus)	ΔE_{HL} (eV)
0	-417,10	-26,93	2,55
30	-417,95	81,35	2,59
45	-418,41	68,26	2,57
60	**-418,94**	**112,34**	**2,56**
90	**-418,97**	**117,68**	**2,56**
120	-418,81	113,98	2,56
135	-418,81	114,44	2,57
150	-418,81	117,12	2,60
180	-418,81	117,42	2,55

A partir da Tabela 4.2 podemos inferir que o ângulo diedral *β* não sofre grandes alterações com o aumento das unidades monoméricas. Contudo, tendo como interesse o entendimento de qual conformação (simétrica ou antissimétrica) a estrutura do PTB7 tem maior probabilidade de seguir, é possível aferir que a conformação antissimétrica é mais favorável, o que está de acordo com o que foi verificado na busca conformacional do monômero para o ângulo diedral *α*.

Analisando as variações no ΔE_{HL} com os diferentes ângulos diedrais *β(*s), é possível aferir que mesmo tendo estruturas com calores de formação com diferenças de até ~ 3 kT não houve grandes alterações no ΔE_{HL}, sendo que seu valor médio foi de ~ 2,57 eV e uma variação de no máximo 0,05 eV.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da variação dos ângulos diedrais *β(*s) e também a variação de ΔE_{HL} para os diferentes ângulos de partida para a estrutura com ramificação do tipo metil.

Tabela 4.3: Resultados de estrutura eletrônica dos confôrmeros do dímero do PTB7 com ramificação metil (calor de formação calculado via PM6, E_{HOMO} e E_{LUMO} calculados via DFT).

Disposição do ângulo diedral β inicial (graus)	Calor de formação (kcal/mol)	Disposição do ângulo diedral β final (graus)	ΔE_{HL} (eV)
0	-191,67	49,66	2,60
30	-191,81	60,01	2,59
45	**-192,16**	**123,87**	**2,58**
60	**-192,18**	**119,80**	**2,60**
90	**-192,19**	**121,32**	**2,60**
120	-192,02	121,74	2,61
135	-192,01	119,56	2,62
150	-192,14	115,10	2,63
180	-192,04	116,08	2,64

A partir da Tabela 4.3 pode-se perceber o mesmo tipo de tendência verificado para as estruturas com ramificação 2-etilhexil, onde as configurações com diferentes pontos de partida apresentam variações menores que 1 kT, e também com um valor médio de ~ 2,61 eV para ΔE_{HL}.

Comparando só resultados para ramificação 2-etilhexil e metil, podemos verificar um desvio de ~ 3% entre o valor do ângulo diedral β para a estrutura de menor energia e um valor médio de ~ 2,57 eV e ~ 2,6 eV para o ΔE_{HL}, respectivamente, com desvio de ~ 1%.

A partir dos dados apresentados até aqui podemos dizer que no intuito de obtermos um modelo para o PTB7 no estado sólido, as aproximações propostas são razoavelmente aceitáveis, no entanto, como já foi discutido, o estado sólido tende a tornar as estruturas mais planares e uma análise dos efeitos deste aumento na planaridade deve ser estudado no intuito de construir os oligômeros.

4.1.3 Estudo da planaridade

A fim de se verificar a influência das cadeias vizinhas sobre a estrutura do PTB7 no estado sólido, como discutido na seção 3.3.2. Nesta seção faremos uso dos resultados dos ângulos diedrais α e β e de alguns dados de estrutura eletrônicas para o dímero de PTB7 nesta situação e um comparativo destes dados com aqueles obtidos no vácuo (4.1.2).

A Tabela 4.4 apresenta os ângulos α e β obtidos e os resultados de estrutura eletrônica do dímero colocado em situação de simulação de estado sólido, de acordo com a Figura 3.4 em comparação com os resultados obtidos para o dímero livre.

Tabela 4.4: Resultados para o dímero do PTB7 livre e sobre a influência de outras cadeias.

Estrutura	Ângulo diedral α (graus)	Ângulo diedral β (graus)	Ângulo diedral α (graus)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)
Dímero no vácuo	-150,12	-117,68	-161,26	-4,79	-2,30	2,49
Dímero entre cadeias vizinhas	-174,38	-172,67	-179,46	-5,01	-2,56	2,45
Desvio percentual	-16,16	-46,72	-11,29	**-4,73**	**-11,66**	**-1,66**

A partir da Tabela 4.4 é possível verificar que a estrutura colocada sob influência de outras cadeias apresentou ângulos diedrais bem mais próximos de -180º do que a estrutura livre, resultando em uma estrutura praticamente planar. Este resultado já era esperado pelo que foi discutido sobre o aumento da planaridade de polímeros no estado sólido.

Também é possível aferir que as duas estruturas apresentam desvios muito pequenos nas propriedades eletrônicas, e a estrutura no estado sólido apresenta menor ΔE_{HL}, como é esperado de acordo com a literatura (BUNDGAARD; KREBS, 2007). Contudo, sendo o interesse deste trabalho analisar as propriedades eletrônicas do PTB7 no estado sólido, este estudo de planaridade demonstra

que pequenas variações nos ângulos diedrais α e β não alteram fortemente as propriedades eletrônicas.

Verifica-se na literatura alguns resultados similares para o P3HT com cálculos mais sofisticados, utilizando a DFT com *Periodic Boundary Contour* (PBC) (COLLE et al., 2011). Estudos para politiofenos e derivados mostram que no estado sólido um ângulo diedral de até 36° fora da planaridade pode ser possível para as cadeias poliméricas (ZADE; BENDIKOV, 2006). Contudo para ângulos diedrais de até 16° fora da planaridade não se observa variações relevantes na energia do E_{HOMO}, E_{LUMO} ou ΔE_{HL} (ZADE; BENDIKOV, 2007). Este último fato foi notado por nosso grupo anteriormente (OLIVEIRA, DE; LAVARDA, 2013), uma vez que mostramos que até um ângulo diedral de 15° fora da planaridade não se observa 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 no estudo da planaridade decidimos então realizar nossos estudos com todos os oligômeros isolados com cadeias principais coplanares. Um estudo adicional sobre as alterações nas propriedades eletrônicas da passagem do vácuo para o estado sólido é apresentado no Apêndice B.

4.1.4 Estudo dos oligômeros

Através dos resultados obtidos até este momento, foram construídos as estruturas maiores, com 3, 4 e 5 unidades monoméricas. A fim de se verificar a validade do modelo obtido para o PTB7 optou-se por estudar as propriedades eletrônicas e ópticas do mesmo. Para isso, calculou-se todos os ΔE_{HL} e E_{vert} das 5 estruturas (monômero, dímero, trímero, tetrâmero e pentâmero). Os cálculos foram realizados como descrito na seção 3.3.3.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas e ópticas para as diferentes unidades monoméricas do PTB7, sendo que todas as transições verticais correspondem à transição HOMO-LUMO.

Tabela 4.5: Propriedades eletrônicas e ópticas das estruturas.

Estrutura	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{HL} (eV)	E_{vert} (eV)
Monômero	-5,25	-2,37	2,88	2,33
Dímero	-5,00	-2,70	2,30	2,03
Trímero	-4,92	-2,84	2,08	1,88
Tetrâmero	-4,88	-2,90	1,98	1,80
Pentâmero	-4,87	-2,95	1,92	1,75

A partir da Tabela 4.5 é possível verificar que o valor de E_{HOMO} baixa enquanto que o valor de E_{LUMO} aumenta, conforme aumenta o tamanho da cadeia, sendo que a diferença de energia entre eles, ou seja, ΔE_{HL} diminui, assim como a E_{vert}. Estes resultados estão de acordo com o esperado, já que o aumento da cadeia causa aumento na deslocalização eletrônica o que leva a uma menor diferença de energia entre o orbital HOMO e o orbital LUMO.

Com os resultados apresentados acima, pode-se então utilizar dos métodos de extrapolação discutidos na seção 3.4. É válido lembrar que aqui estarão apresentados apenas os resultados obtidos a partir dos ajustes de Meier e Kuhn modificado. Para análise dos resultados obtidos com os demais tipos de ajuste veja Apêndice D.

A escolha por estes dois ajustes está relacionada a três fatores: (i) os resultados do Apêndice D mostram que o ajuste de Meier possui o menor desvio total no comparativo com os resultados oriundos da literatura para ΔE_{HL} e E_{vert}; (ii) a grande utilização em trabalhos teóricos destes dois ajustes para este tipo ajuste e (iii) o fato do ajuste de Kuhn modificado ser um ajuste correlacionado com propriedades físicas e otimizado para este tipo de estrutura como foi discutido na seção 3.4. Além disto pesquisas recentes preferem ajustes que contenham algum sentido físico, mesmo que empírico (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007).

Os ajustes tanto do ΔE_{HL} quanto da E_{vert} foram feitos em função do inverso da quantidade de

ligações duplas da cadeia principal (1/N). Através da Figura 3.1 podemos concluir que o número de ligações duplas que haverá em uma cadeia polimérica do PTB7 é igual a seis vezes o número de unidades monoméricas, resultando em N=6n.

Na Figura 4.4 são apresentados os gráficos da extrapolação para uma cadeia infinita utilizando a Equação 3.1 e na Tabela 4.6 são apresentados os dados obtidos para o ajuste.

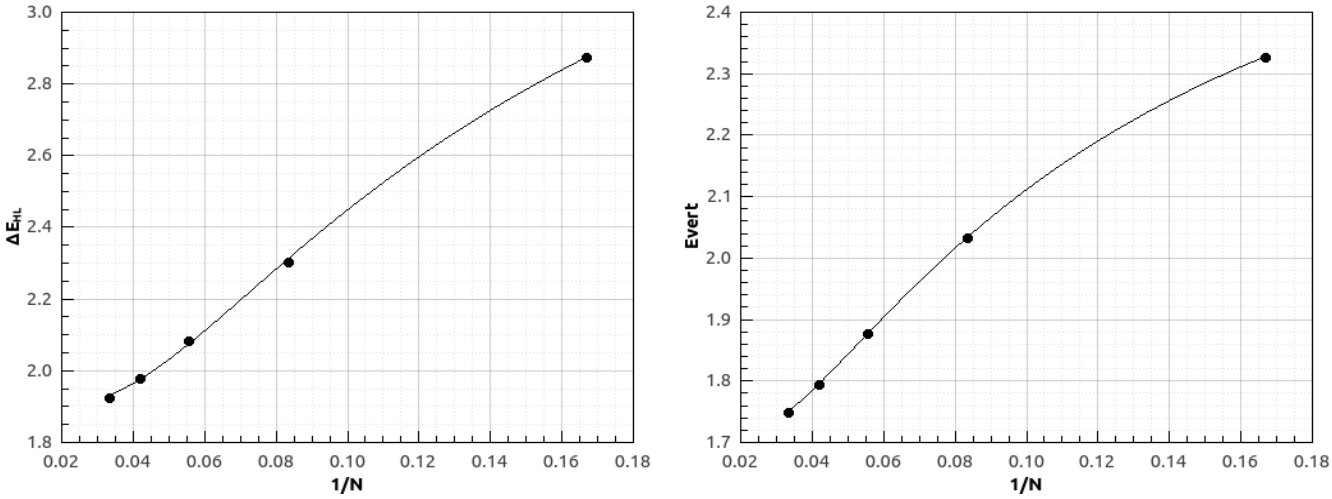


Figura 4.4: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com a Equação 3.1.

Tabela 4.6: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através da Equação 3.1.

Equação: $E(n) = E_\infty + \Delta E\ e^{-b(n-1)}$				
Parâmetro	ΔE_{HL} (eV)		Evert (eV)	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
E∞	1,90	0,016	1,70	0,012
ΔE	2,30	0,082	1,18	0,014
b	0,14	0,007	0,11	0,008
R^2	0,99997	---	0,999991	---

A partir da Figura 4.4 podemos observar que a curva se ajuste bem aos pontos da curva, resultando em valores muito próximos aos verificados na literatura, com valores de ΔE_{HL} de 1,90 eV e E_{vert} de 1,70 eV. Na literatura, dados experimentais apontam um ΔE_{HL} de aproximadamente 1,84 eV e uma E_{vert} de aproximadamente 1,68 eV para o PTB7 (LIANG et al., 2010); deste modo, encontra-se

desvios de 3,26% e 5,36%, respectivamente. Pode ser observado na Tabela 4.6 que os desvios dos parâmetros obtidos são razoavelmente pequenos.

Com os resultados de E_{vert} pode-se também analisar o comprimento de conjugação efetivo (n_{ef}). Para isso, utilizando a Equação 3.2 encontra-se um n_{ef} de aproximadamente 12 unidades de repetição. O n_{ef} pode ser considerado, aproximadamente, como o comprimento de conjugação observado experimentalmente para o polímero, uma vez que ele nos indica qual o tamanho da cadeia polimérica em que é observado o início da saturação das propriedades eletrônicas e ópticas.

Na literatura há uma estimativa de comprimento de conjugação para o PTB7 em torno de 12 unidades de repetição no estado sólido (BHATTA; PERRY; TSIGE, 2013). Comparando os resultados obtidos com o proposto pela literatura, percebe-se que os resultados estão de acordo.

Na Figura 4.5 são apresentados os gráficos da extrapolação para uma cadeia infinita utilizando a Equação 3.4 e na Tabela 4.7 são apresentados os dados obtidos para o ajuste de Kuhn modificado.

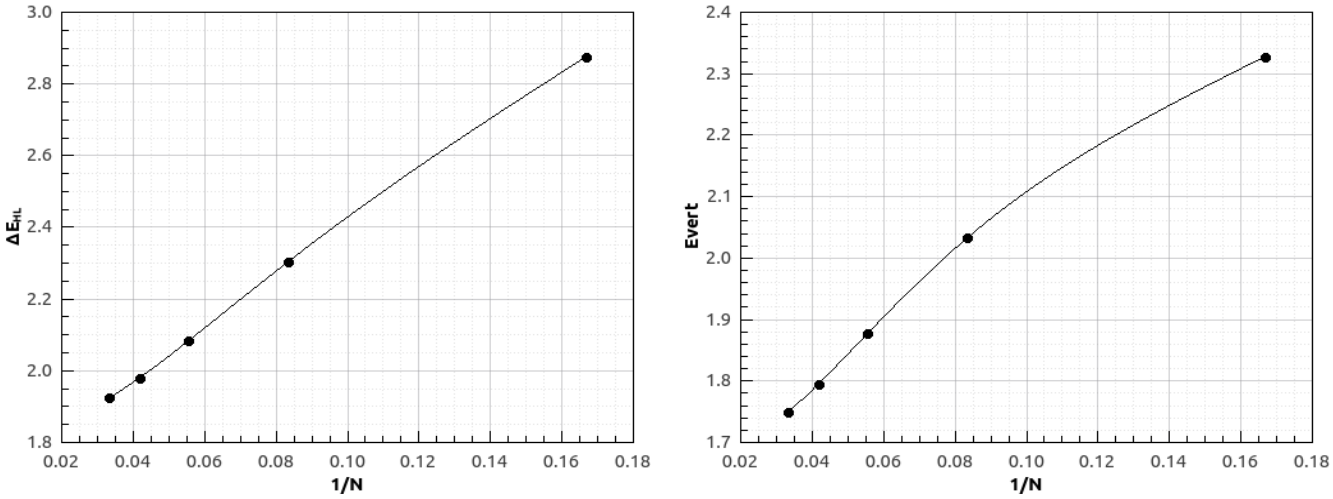


Figura 4.5: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com a Equação 3.4.

Tabela 4.7: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através da Equação 3.4.

Equação: $E(N)= E_0(1-A\cos(\pi/N+1) -Be^{-CN})^{1/2}$				
Parâmetro	ΔE_{HL} (eV)		E_{vert} (eV)	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	9,08	0,079	7,91	0,0018
B	0,96	0,008	0,96	0,0002
C	3,42	0,111	4,38	0,0201
D	0,33	0,019	0,33	0,0019
R^2	0,999998	---	0,9999986	---

A partir da Figura 4.5 podemos observar que mais uma vez a curva se ajuste bem aos pontos da curva, resultando em valores muito próximos aos verificados na literatura com valores de ΔE_{HL} de 1,82 eV e E_{vert} de 1,48 eV; deste modo, encontra-se desvios de 1,31% e 12,16%, respectivamente. Pode ser observado na Tabela 4.7 que os desvios dos parâmetros obtidos são mais uma vez desprezíveis.

Ao comparar os gráficos apresentados na Figura 4.4 e Figura 4.5, percebe-se que os dois ajustes apresentaram resultados próximos no que diz respeito a se ajustar aos pontos da curva. No que diz respeito aos valores de ΔE_{HL} podemos aferir que o ajuste de Kuhn modificado possui melhor resultado. Tal fato pode ser entendido já que este é especificamente alterado para estruturas com ramificações longas, caso do PTB7, apesar de que o ajuste de Meier também apresenta um resultado razoável.

Já para a E_{vert} podemos observar que ajuste proposto por Meier apresenta um resultado ligeiramente mais próximo do esperado na literatura. Contudo, podemos concluir que ambos os métodos tiveram resultados razoáveis. É valido lembrar que R^2 é um parâmetro que indica o quanto a curva se ajustou aos pontos apresentados no gráfico, e em ambos os casos esteve muito próximo a 1, o que indica que as curvas representaram razoavelmente bem os pontos dos gráficos.

4.2 Estudo do PTB7 com substituições químicas

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para o estudo de substituições químicas nas posições 1 e 2 do PTB7, como descrito na seção 3.3.4. Ressaltamos novamente que queremos apenas observar tendências na estrutura eletrônica que podem ocorrer devido a tais modificações.

Para facilitar a análise, dividimos esta seção em duas partes, sendo que a primeira se refere a escolha de qual das posições de maior interesse para nossos estudos e posteriormente uma análise das tendências das propriedades eletrônicas e ópticas.

4.2.1 Identificação das posições de substituição

Tendo como objetivo buscar o melhor ajuste de níveis eletrônicos a partir das substituições químicas, como discutido na seção 3.3.4, um estudo dos derivados do PTB7 com substituintes em três configurações possíveis foi realizado, como descrito na seção 3.3.4.1.

A escolha da configuração a ser considerada a mais interessante para a construção dos oligômeros maiores foi feita tendo como critério a diminuição do ΔE_{HL}, já que este é um fator preponderante para o aumento da EC, como discutido na seção 1.2.4.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.8 e em negrito destacamos as posições que trouxeram menores valores para o ΔE_{HL}. Como podemos notar, somente dois substituintes apresentaram ΔE_{HL} menores quando inseridas em posições diferentes da 2, que foi a que deu os melhores resultados para a maioria dos casos. A partir daqui, estudaremos somente os derivados com substituições nas posições em que os dímeros apresentaram os menores valores para ΔE_{HL}.

Tabela 4.8: Resultado do ΔE_{HL} para as três possibilidades de substituição no BDT.

Substituinte	Posições substituídas no BDT	ΔE_{HL} (eV)
F	1	2,37
	2	**2,33**
	1 e 2	2,36
OH	1	2,17
	2	**2,09**
	1 e 2	2,16
CN	1	2,31
	2	2,32
	1 e 2	**2,27**
NH_2	1	2,14
	2	**1,95**
	1 e 2	2,11
Cl	1	2,38
	2	**2,16**
	1 e 2	2,35
Br	1	2,39
	2	**2,34**
	1 e 2	2,36
CH_3	1	2,37
	2	**2,29**
	1 e 2	2,35
$CH{=}CH_2$	1	**2,35**
	2	2,38
	1 e 2	2,45

A partir da Tabela 4.8 é possível verificar que a maior parte dos substituintes tiveram seus melhores resultados quando colocados na posição 2 (veja Figura 3.5) e mesmo nos casos onde esta posição não acarretou o menor valor de ΔE_{HL}, caso do PTB7-CN e do PTB7-$CH{=}CH_2$, a variação entre os valores obtidos para ΔE_{HL} da estrutura de menor energia e a estrutura com substituinte na posição 2 não passou de 0,05 eV o que demonstra que em linhas gerais que a posição 2 tende a trazer resultados bastante razoáveis. Isto pode ter relação com a possibilidade dos substituintes quando colocados nessa posição, no caso do dímero, sofrerem menor interferências estéricas com os átomos presentes no TT

(veja Figura 3.5) e também à maior deslocalização do sistema π proporcionada por substituintes colocados nesta posição.

Foram realizados testes para analisar as possíveis influências dos substituintes nas posições periféricas de cada estrutura, já que estes não possuem o mesmo ambiente químico que os substituintes colocados nas posições centrais (veja Figura 3.5). Os resultados mostraram que para as estruturas menores (dímeros e trímeros) ocorre uma pequena variação nas propriedades eletrônicas quando se utiliza apenas os substituintes nas posições centrais (~ 0,05 eV). Porém, em estruturas maiores (tetrâmeros e pentâmeros) esses efeitos praticamente desaparecem. Tal fato pode estar relacionado a menor influência das interferências estéricas produzidas pelos átomos periféricos nas estruturas maiores.

Além disto, analisamos as possíveis alterações das propriedades eletrônicas do polímero ocorridas com a escolha de posições diferentes daquelas que apresentaram os menores valores de ΔE_{HL} (veja Tabela 4.8) e verificamos que as diferenças apresentadas (~ 0,07 eV) podem ser consideradas aceitáveis, ou seja, a escolha de apenas uma variação para cada derivado se justifica na medida em que as propriedades eletrônicas são praticamente as mesmas independentemente da posição escolhida (posição 1, 2 ou 1 e 2).

4.2.2 Análise da variação nas propriedades eletrônicas do PTB7 ocorridas com as substituições

Na Tabela 4.9 apresentamos os resultados para o PTB7 e os 8 derivados estudados obtidos como descrito na seção 3.4 utilizando a Equação 3.1. Temos o E_{HOMO}, o E_{LUMO} e o ΔE_{HL}.

Tabela 4.9: Resultados de algumas propriedades dos derivados do PTB7.

Estrutura	E_{HOMO} (eV)	Desvio do E_{HOMO} (%)	E_{LUMO} (eV)	Desvio do E_{LUMO} (%)	ΔE_{HL} (eV)	Desvio do ΔE_{HL} (%)	n_{ef}	Desvio em n_{ef}
PTB7	-4,86	0,00	-2,97	0,00	1,90	0,00	12,27	0,00
PTB7-F	-4,90	-0,81	-2,90	2,23	2,00	5,26	13,06	6,50
PTB7-OH	-4,30	11,65	-2,91	1,93	**1,39**	**-36,68**	**16,85**	**37,34**
PTB7-CN	**-5,66**	**-16,42**	**-3,74**	**-26,00**	1,93	1,43	9,89	-19,35
PTB7-Br	-4,96	-1,98	-2,95	0,64	2,01	5,73	12,79	4,31
PTB7-NH_2	-4,22	13,18	-2,83	4,54	**1,39**	**-36,37**	**15,54**	**26,67**
PTB7-Cl	-4,93	-1,35	-2,93	1,22	2,00	5,08	12,85	4,75
PTB7-CH_3	-4,78	1,73	-2,85	4,04	1,93	1,83	13,54	10,39
PTB7-$CH{=}CH_2$	-4,81	1,02	-2,92	1,51	1,89	-0,27	13,11	6,79

O valor experimental do ΔE_{HL} do PTB7 para o estado sólido é de 1,84 eV (LIANG et al., 2010). Por outro lado, o valor teórico que obtivemos foi de 1,90 eV utilizando a Equação 3.1. Este resultado é esperado já que nossa extrapolação foi feita a partir de 5 unidades monoméricas e o comprimento de conjugação do PTB7 é de 12 unidades monoméricas. De qualquer modo, estamos interessados em uma ferramenta teórica que possa avaliar a variação do ΔE_{HL} para os derivados, e sabe-se que o funcional B3LYP apresenta bons resultados em se considerando a variação do ΔE_{HL} para polímeros conjugados (YANG; OLISHEVSKI; KERTESZ, 2004). Como se pode notar na Figura 4.6, os derivados PTB7-Cl e PTB7-Br apresentaram a mesma tendência em aumentar o ΔE_{HL} encontrada por nosso grupo anteriormente (OLIVEIRA; LAVARDA, 2014), já o derivado PTB7-F apresentou um aumento no ΔE_{HL} esperado para este substituinte na literatura (BHATTA; TSIGE, 2014).Tais resultados sugerem que a metodologia aqui empregada é válida para o estudo de substituições químicas no PTB7.

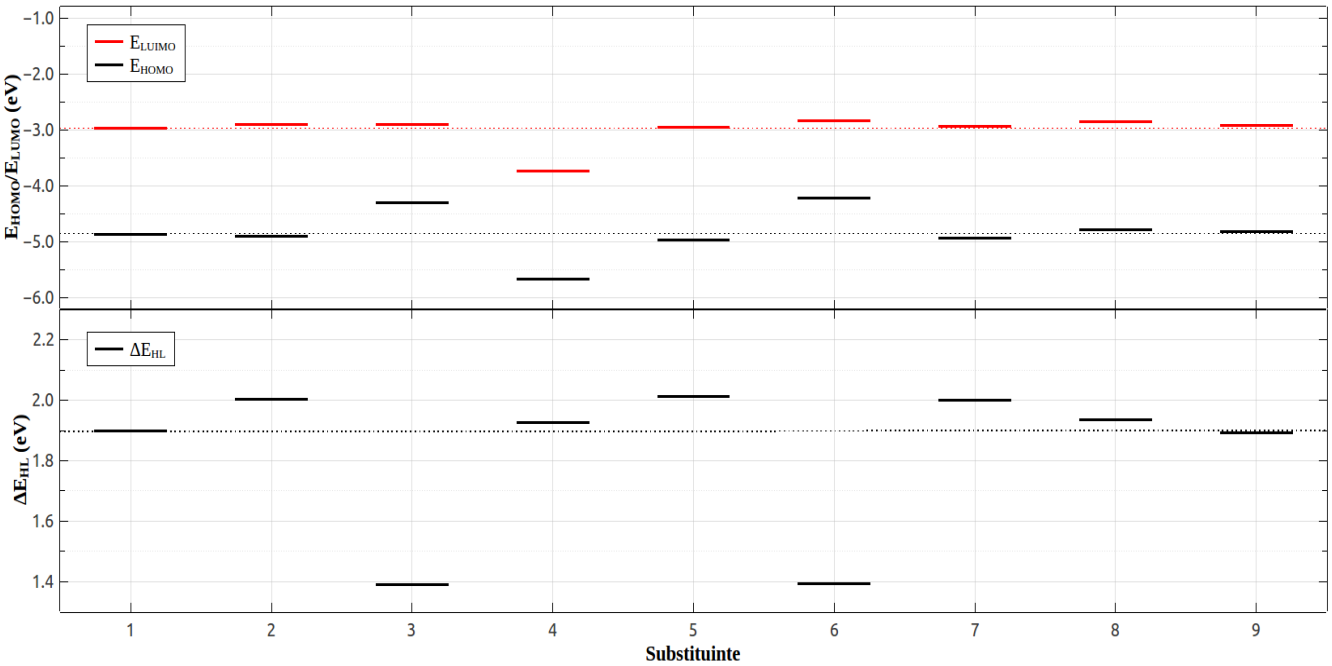


Figura 4.6: Resultados obtidos para (a) E_{HOMO} e $E_{LUMO,}$ e (b) ΔE_{HL} do PTB7 e derivados. O número 1 representa o PTB7 e os outros os derivados de PTB7 com substituintes: 2-F, 3-OH, 4-CN, 5-Br, 6-NH_2, 7-Cl, 8-CH_3, e 9-CH=CH_2.

Os grupos hidroxila e amina (PTB7-OH e PTB7-NH_2) apresentam o mesmo tipo de comportamento, apresentando uma diminuição no valor de ΔE_{HL} significativa. Os dois resultados chamam a atenção por serem os menores e muito próximos, com uma diminuição maior que 35% em comparação com o PTB7. Isto está relacionado ao grande aumento do comprimento de conjugação que ambos apresentaram de 12 para ~ 17 unidades monoméricas no caso do OH e ~ 16 unidades monoméricas no caso do NH_2. Estes dois substituintes possuem características de serem grandes doadores de elétrons o que pode gerar uma desestabilização das energias dos orbitais HOMO e LUMO e uma diminuição razoável no valor de ΔE_{HL}.

O derivado PTB7-CH_3 apresentou resultado de ΔE_{HL} maior que os do PTB7, o derivado PTB7-CH=CH_2 apresentou uma diminuição do ΔE_{HL} e aumento da conjugação da cadeia, tais alterações de ΔE_{HL} conjugação da cadeia são previsto na literatura (PINTO et al., 2000).

Em relação ao ΔE_{HL} nós encontramos nos derivados PTB7-OH e PTB7-NH_2 (números 3 e 6 na Figura 2) o valor de 1,39 eV, que é o mais próximo ao valor de 1,50 eV proposto na literatura (ZHOU; YANG; YOU, 2012), que pode levar a uma maior corrente elétrica no dispositivo. Por outro lado, estes derivados apresentaram um aumento no valor da energia do HOMO, o que significa um menor tempo de vida para o material no meio ambiente. Além disto, este aumento também leva à diminuição da V_{oc} e, portanto, da EC.

O derivado PTB7-CN (número 4 na Figura 4.6) foi o que apresentou valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} mais interessantes, com -5,66 eV e -3,74, respectivamente. Este substituinte proporcionou uma diminuição dos valores das energias do HOMO e LUMO sem uma grande alteração no valor de ΔE_{HL}, este resultado é muito interessante do ponto de vista da engenharia de construção de uma CSO. Isto porque quando pensamos que um polímero ideal para construção de uma célula solar do tipo BHJ tendo como material aceitador o fenil-C61-butírico ácido metil ester (PCBM), este polímero precisaria ter E_{HOMO} por volta de −5,4 eV e E_{LUMO} por volta de −3,9 eV (ZHOU; YANG; YOU, 2012).

5. Conclusão

Neste trabalho buscou-se realizar um estudo estrutural, eletrônico, óptico e de substituições químicas com o politieno[3,4-b]-tiofeno-co-benzoditiofeno, mais conhecido como (PTB7), na busca por possíveis melhorias no mesmo visando o uso em camadas ativas de células solares.

Em relação ao estudo estrutural do PTB7 no estado sólido pode-se concluir que o mesmo possui uma estrutura aproximadamente planar. Também pode-se observar que a troca das ramificações 2-etilhexil por ramificações metil na obtenção do modelo do PTB7 não acarretou diferenças expressivas nas propriedades eletrônicas do material.

Através do estudo da extrapolação do valor do ΔE_{HL} e da E_{vert} a partir dos oligômeros do PTB7 conclui-se que a metodologia empregada para tal finalidade se mostrou interessante. Utilizando as equações de Meier et al. e de J. Gierchner et al. encontramos um valor de aproximadamente 1,90 eV e 1,84 eV para o ΔE_{HL} apresentando um desvio de 3,26% e 0,54 % dos dados experimentais e de aproximadamente 1,70 eV e 1,46 eV para a E_{vert} apresentando um desvio de 5,36% e 13,33 % dos dados experimentais. Os desvios apresentados estão de dentro do esperado tendo em vista as aproximações adotadas e dos métodos utilizados.

Através do ajuste de Meier et al. (Equações 3.1 e 3.2) também pode-se analisar o comprimento de conjugação efetivo (n_{ef}), encontrando valores de aproximadamente 12 unidades monoméricas. Este valor encontrado também apresenta concordância com os dados experimentais.

Com o estudo dos derivados do PTB7, foi feito uso dos dados obtidos na literatura que indicavam a possibilidade de substituições nas posições 1 e 2 do BDT. Assim, foram propostas algumas substituições que poderiam apresentar alterações nas propriedades gerando novos polímeros com propriedades interessantes para uso em células solares.

Os resultados das substituições químicas indicam que pode ser interessante a modificação do PTB7 com o objetivo de obter materiais de menor ΔE_{HL} e níveis eletrônicos mais ajustados, para ser empregado como elemento doador em camadas ativas de células solares orgânicas.

As substituições de H por OH e NH_2 na posição 2 do BDT apresentaram uma redução de 30% do ΔE_{HL} em relação ao PTB7, porém com aumento no valor da energia do HOMO. Já a substituição com CN nas posições 1 e 2 simultaneamente foi a que apresentou os melhores valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} quando pensamos no ajuste de níveis ideal para um material doador quando na camada ativa for empregado como material aceitador o fenil-C61-butírico ácido metil ester *(*PCBM), mantendo o ΔE_{HL} muito próximo ao do PTB7. O melhor ajuste dos níveis eletrônicos pode acarretar aumento da Voc, que por sua vez pode levar ao aumento da EC.

Os resultados aqui obtidos para a substituição em diferentes posições da estrutura do BDT, assim como dados da literatura para substituições no TT mostram que uma exploração mais detalhada das possibilidades de substituições em ambos os copolímeros para se tentar entender a influência destas substituições no ΔE_{HL} poderá ser realizada em pesquisas futuras.

6. Referências

ALLOUCHE, A.-R. Gabedit - A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. **Journal of Computational Chemistry**, 2011. v. 32, n. 1, p. 174–182.

BARROS, E.V. A matriz energética mundial e a competição das nações: bases de uma nova geopolítica. **Engevista**, 2007 v. 9,n.1,p. 47-56.

BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. **Journal of Chemistry Physical** 1993, 98, 5648−5652.

BHATTA, R. S.; PERRY, D. S.; TSIGE, M. Nanostructures and Electronic Properties of a High-Efficiency Electron-Donating Polymer. **Journal of Physical Chemistry A**, 2013. v. 117, n. 47, p. 12628–12634.

BHATTA, R. S.; TSIGE, M. Effect of Fluorination on Electronic Properties of Polythienothiophene-co-benzodithiophenes and Their Fullerene Complexes. **Acs Applied Materials & Interfaces**, 2014. v. 6, n. 18, p. 15889–15896.

BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. **Advanced Functional Materials**, 2001. v. 11, n. 1, p. 15–26.

BREDAS, J.-L. et al. Molecular Understanding of Organic Solar Cells: The Challenges. **Accounts of Chemical Research**, 2009. v. 42, n. 11, p. 1691–1699.

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

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

CARVALHO, E. F. A.; CALVETE, M. J. F. Solar energy: Past, present... a whole future. **Revista Virtual de Química**, 2010. v. 2, n. 3.

CHAO, C.-Y. et al. Band structure engineering for low band gap polymers containing thienopyrazine. **Journal of Materials Chemistry**, 2012. v. 22, n. 15, p. 7331–7341.

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

CLARK, T. A Handbook of Computacional Chemistry-A Practical Guide to Chemical Struture and Energy Calculations. **John Wiley & Sons**, EUA, 1985.

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

COLLE, R. et al. Structure and X-ray spectrum of crystalline poly(3-hexylthiophene) from DFT-van

der Waals calculations. **Physica Status Solidi (b)**, 2011. v. 248, n. 6, p. 1360–1368.

FRISCH, M. J., TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., et al. (2009). GAUSSIAN09. **Wallingford, CT: Gaussian, Inc**.

GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; EGELHAAF, H.-J. Optical bandgaps of pi-conjugated organic materials at the polymer limit: Experiment and theory. **Advanced Materials**, 2007. v. 19, n. 2, p. 173–191.

GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, 2002. v. 14, n. 1-2, p. 65–70.

GUENES, S.; NEUGEBAUER, H.; SARICIFTCI, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. **Chemical Reviews**, 2007. v. 107, n. 4, p. 1324–1338.

HOU, J. et al. Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells. **Journal of the American Chemical Society**, 2009. v. 131, n. 43, p. 15586.

HSIEH, C.-H. et al. Highly Efficient and Stable Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Cross-Linked Fullerene Material as an Interlayer. **Journal of the American Chemical Society**, 2010. v. 132, n. 13, p. 4887–4893.

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**, 2005a. v. 127, n. 7, p. 2339–2350.

HUTCHISON, G. R.; RATNER, M. A.; MARKS, T. J. Electronic structure and band gaps in cationic heterocyclic oligomers. Multidimensional analysis of the interplay of heteroatoms, substituents, molecular length, and charge on redox and transparency characteristics. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005b. v. 109, n. 8, p. 3126–3138.

LEWIS, G.N.; CALVIN, M. The color of organic substances. **Chemical Reviews** 1939, 25, 273–328.

LIANG, Y. et al. For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%. **Advanced Materials**, 2010. v. 22, n. 20, p. E135.

LI, G.; ZHU, R.; YANG, Y. Polymer solar cells. **Nature Photonics**, 2012. v. 6, n. 3, p. 153–161.

LIU, C. et al. Molecular Weight Effect on the Efficiency of Polymer Solar Cells. **Acs Applied Materials & Interfaces**, 2013. v. 5, n. 22, p. 12163–12167.

LI, Y. Molecular Design of Photovoltaic Materials for Polymer Solar Cells: Toward Suitable Electronic Energy Levels and Broad Absorption. **Accounts of Chemical Research**, 2012. v. 45, n. 5, p. 723–733.

LU, L.; YU, L. Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and Optimizing Polymer Solar Cells Based on It. **Advanced Materials**, 2014. v. 26, n. 26, p. 4413–4430.

MEIER, H.; STALMACH, U.; KOLSHORN, H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. **Acta Polymerica**, 48, 379-384, 1997.

MEOTNER, M.; ADLER, A. Interpretation of Linear Hammett Constant Correlations in Substituted Ms-Tetraphenylporphins. **Journal of the American Chemical Society**, 1972. v. 94, n. 13, p. 4763–&.

MORGON, N. H., CUSTÓDIO, R. Teoria do funcional da densidade. **Química Nova**. 18, 44-55, 1995.

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

OLIVEIRA, E. F. D. et al. Effect of chemical modifications on the electronic structure of poly(3-hexylthiophene). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 2013. v. 51, n. 10, p. 842–846.

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

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

PINTO, M. R. et al. Light-emitting copolymers of cyano-containing PPV-based chromophores and a flexible spacer. **Polymer**, 2000. v. 41, n. 7, p. 2603–2611.

RONCALI, J. Molecular engineering of the band gap of pi-conjugated systems: Facing technological applications. **Macromolecular Rapid Communications**, 2007. v. 28, n. 17, p. 1761–1775.

SCHARBER, M. C. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. **Advanced Materials**, 2006. v. 18, n. 6, p. 789.

SON, H. J. et al. Synthesis of Fluorinated Polythienothiophene-co-benzodithiophenes and Effect of Fluorination on the Photovoltaic Properties. **Journal of the American Chemical Society**, 2011. v. 133, n. 6, p. 1885–1894.

SOUSA, S. F.; FERNANDES, P. A.; RAMOS, M. J. General performance of density functionals. **Journal of Physical Chemistry A**, 2007. v. 111, n. 42, p. 10439–10452.

STEWART J. J. P. MOPAC2012: Molecular Orbital Package, Stewart Computational Chemistry (2012).

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

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent System **Physical**

Review Letters 1984, 52, 12, 997-1000.

YANG, S. J.; OLISHEVSKI, P.; KERTESZ, M. Bandgap calculations for conjugated polymers. **Synthetic Metals**, 2004. v. 141, n. 1-2, p. 171–177.

ZADE, S. S.; BENDIKOV, M. From oligomers to polymer: Convergence in the HOMO-LUMO gaps of conjugated oligomers. **Organic Letters**, 2006. v. 8, n. 23, p. 5243–5246.

ZADE, S. S.; BENDIKOV, M. Twisting of conjugated oligomers and polymers: Case study of oligo- and polythiophene. **Chemistry-a European Journal**, 2007. v. 13, n. 13, p. 3688–3700.

ZHANG, L. et al. Molecular design and theoretical investigation on the thieno[3,2-b]thienobis(silolothiophene)-based low band gap donor polymers for efficient polymer solar cell. **Molecular Simulation**, 2016. v. 42, n. 1, p. 47–55.

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

Apêndice A – Estudo do modelo do PTB7 com ramificação 2-etilhexil e com ramificação metil

De acordo com o discutido na seção 3.3.3, é possibilidade de se desconsiderar o tamanho real das ramificações do PTB7, realizando a troca desta por ramificações mais curtas, como uma ramificação metil (veja Figura 3.1). Alega-se que os resultados nas propriedades eletrônicas não são fortemente afetadas por essa alteração, e o ganho computacional é bastante significativo.

Neste trabalho optou-se por realizar um estudo com as ramificações completas na construção do monômero e do dímero e optou-se por trocá-las por ramificações menores na construção dos oligômeros maiores (trímero, tetrâmero e pentâmero). Deste modo, realizamos um estudo com as 5 estruturas obtidas para o modelo do PTB7 no estado sólido a fim de verificar a influência da troca da ramificação nas propriedades eletrônicas.

A.1 Comparação entre o modelo do PTB7 com ramificação 2-etilhexil e metil

Utilizando o modelo do PTB7 no estado sólido, construiu-se as 5 estruturas modeladas em duas variações: estruturas com ramificação 2-etilhexil e estruturas com ramificação metil. A tabela A.1 apresenta os resultados de E_{HOMO}, E_{LUMO} e ΔE_{HL} para as duas variações. As extrapolações foram realizadas com a equação 3.1.

Tabela A.1: Propriedades eletrônicas das duas possibilidades de ramificações.

Estrutura	Propriedade	2-etilhexil	Metil	Desvio Percentual
Monômero	E_{HOMO}	-4,85	-4,88	-0,62
	E_{LUMO}	-2,16	-2,20	-2,14
	ΔE_{HL}	2,69	2,67	-0,61
Dímero	E_{HOMO}	-4,77	-4,81	-0,97
	E_{LUMO}	-2,47	-2,50	-1,43
	ΔE_{HL}	2,30	2,31	0,47
Trímero	E_{HOMO}	-4,63	-4,78	-3,11
	E_{LUMO}	-2,59	-2,71	-4,59
	ΔE_{HL}	2,04	2,07	1,24
Tetrâmero	E_{HOMO}	-4,62	-4,79	-3,77
	E_{LUMO}	-2,65	-2,72	-2,46
	ΔE_{HL}	1,96	2,07	5,54
Pentâmero	E_{HOMO}	-4,62	-4,75	-2,95
	E_{LUMO}	-2,69	-2,72	-1,21
	ΔE_{HL}	1,92	2,03	5,37
Polímero	E_{HOMO}	-4,86	-4,57	6,09
	E_{LUMO}	-2,97	-2,71	8,72
	ΔE_{HL}	1,90	1,86	-1,90

A partir da tabela A.1 podemos observar que as estruturas com ramificação metil possuem os menores valores para todas as propriedades eletrônicas, e também que os desvios nas não chegam a 10%. O desvio do ΔE_{HL} do polímero foi de ~ 2%, mesmo havendo um desvio de ~ 6% no E_{HOMO} e de 8,7% no E_{LUMO} sendo que os dois orbitais tiveram suas energias aumentadas na troca por uma ramificação mais curta.

A.2 Conclusão

Como se pode observar os resultados de E_{HOMO}, E_{LUMO} e ΔE_{HL} para as duas ramificações são bastante razoáveis na comparação com os valores obtidos na literatura, sendo que os desvios entre os dois conjuntos de resultados não ultrapassaram os 10%. É possível concluir que a troca das

ramificações não gerou grandes alterações nas propriedades eletrônicas e tendo em vista que estamos em busca de um modelo para verificar tendências nas propriedades do PTB7 esta alteração é justificável.

Apêndice B – Estudo das estruturas livres e planares

De acordo com a discussão realizada na seção 3.3.2, quando o polímero é posto em estado sólido existe uma tendência em aumentar a planaridade da estrutura devido à influência das camadas vizinhas, e isto leva a diminuição do ΔE_{HL}.

Neste trabalho optou-se por realizar um estudo com as estruturas simuladas no vácuo, ou seja, com a estrutura livre para o monômero e o dímero, sendo que a construção dos oligômeros maiores (trímero, tetrâmero e pentâmero) foi feita com as estruturas planares. É válido lembrar que os valores utilizados para os ângulos α e β foram aqueles obtidos no estudo do monômero e do dímero. Deste modo, realizamos um estudo com as 5 estruturas obtidas para o modelo do PTB7 a fim de verificar a influência da alteração da vizinhança nas propriedades eletrônicas.

B.1 Estudo do modelo do PTB7 livre e planar

As 5 estruturas obtidas para o modelo do PTB7 foram colocadas em duas situações, simuladas no vácuo, ou seja, com a estrutura livre para se movimentar e numa disposição planar. A tabela B.1 apresenta os resultados de E_{HOMO}, E_{LUMO} e ΔE_{HL} para os dois tipos. É valido lembrar que as extrapolações apresentadas na tabela B.1 foram realizadas a partir da Equação 3.1.

Tabela B.1: Estudo das propriedades eletrônicas para estruturas no vácuo e no estado sólido

Estrutura	Propriedade	Livre	Planar	Desvio Percentual
Monômero	E_{HOMO} (eV)	-5,10	-5,25	-2,77
	E_{LUMO} (eV)	-2,23	-2,37	-6,57
	ΔE_{HL} (eV)	2,88	2,88	-0,16
Dímero	E_{HOMO} (eV)	-5,03	-5,00	0,46
	E_{LUMO} (eV)	-2,22	-2,70	-21,39
	ΔE_{HL} (eV)	2,80	2,30	-17,80
Trímero	E_{HOMO} (eV)	-4,98	-4,92	1,14
	E_{LUMO} (eV)	-2,44	-2,84	-16,42
	ΔE_{HL} (eV)	2,54	2,08	-17,99
Tetrâmero	E_{HOMO} (eV)	-4,98	-4,88	1,93
	E_{LUMO} (eV)	-2,48	-2,90	-17,14
	ΔE_{HL} (eV)	2,50	1,98	-20,83
Pentâmero	E_{HOMO} (eV)	-4,98	-4,87	2,18
	E_{LUMO} (eV)	-2,49	-2,95	-18,39
	ΔE_{HL} (eV)	2,49	1,92	-22,73
Polímero	E_{HOMO} (eV)	-4,97	-4,86	2,17
	E_{LUMO} (eV)	-2,76	-2,97	-7,44
	ΔE_{HL} (eV)	2,21	1,90	-14,15

Podemos observar que o ΔE_{HL} sofreu um desvio médio de ~ 15,5%, o E_{LUMO} sofreu um desvio médio de ~ 14,5%, enquanto que o E_{HOMO} obteve a menor desvio médio, ~ 0,85%. Por outro lado, o E_{HOMO} do polímero sofreu um desvio de ~2%, enquanto o E_{LUMO} sofreu um desvio de ~ 7,5% e o ΔE_{HL} sofreu um desvio percentual de ~ 14%. Outro fato que merece atenção e que para todas as estruturas houve diminuição do valor de ΔE_{HL} quando colocadas na situação planar.

B.2 Conclusão

Com os dados apresentados é possível concluir que as estruturas colocadas em uma disposição planar possuem ΔE_{HL} menor, o que pode ser explicado pelo fortalecimento do sistema π na situação planar. Admitindo que a estrutura planar trata-se de uma situação extrema e mesmo assim obtivemos

desvios menores que 15% para o ΔE_{HL} do polímero podemos concluir que a passagem do vácuo para o estado sólido não acarreta grandes alterações nas propriedades eletrônicas.

Apêndice C – Estudo dos métodos de otimização de geometria

Tendo em vista a discussão realizada na seção 3.3.3 sobre a escolha da metodologia, a utilização de um método semi-empírico para otimização de geometrias e um método *ab initio* para cálculo de propriedades eletrônicas é tida como uma alternativa viável à otimização por métodos *ab initios* que são computacionalmente muito dispendiosos.

Neste trabalho optou-se por realizar todas as otimizações de estrutura via método semi-empírico PM6. Neste Apêndice, realizamos um estudo com as 5 estruturas obtidas para o modelo do PTB7 no estado sólido usando o PM6 e o DFT/B3LYP/6-31G(d) a fim de verificar a influência da alteração de método de otimização nas propriedades eletrônicas.

C.1 Os métodos de otimização de geometria

A partir de uma estrutura colocada numa situação planar, foram construídas as 5 estruturas do modelo do PTB7 no estado sólido e foram otimizados com dois métodos; o método semi-empírico PM6 e o método *ab initio* DFT. Posteriormente as propriedades eletrônicas foram obtidas via DFT. A tabela C.1 apresenta os resultados de E_{HOMO}, E_{LUMO} e ΔE_{HL} para os dois métodos.

Tabela C.1 – Estudo das propriedades eletrônicas calculadas via DFT para estruturas otimizadas com diferentes métodos

Estrutura	Propriedade	Geometria PM6	Geometria DFT	Desvio Percentual (%)
Monômero	E_{HOMO} (eV)	-5,25	-5,00	4,70
	E_{LUMO} (eV)	-2,37	-2,32	2,36
	ΔE_{HL}(eV)	2,88	2,68	-6,64
Dímero	E_{HOMO} (eV)	-5,00	-4,91	1,90
	E_{LUMO} (eV)	-2,70	-2,60	3,61
	ΔE_{HL}(eV)	2,30	2,31	0,11
Trímero	E_{HOMO} (eV)	-4,92	-4,87	1,07
	E_{LUMO} (eV)	-2,84	-2,72	4,19
	ΔE_{HL}(eV)	2,08	2,15	3,17
Tetrâmero	E_{HOMO} (eV)	-4,88	-4,85	0,79
	E_{LUMO} (eV)	-2,90	-2,77	4,53
	ΔE_{HL}(eV)	1,98	2,07	4,69
Pentâmero	E_{HOMO} (eV)	-4,87	-4,83	0,81
	E_{LUMO} (eV)	-2,95	-2,80	4,95
	ΔE_{HL}(eV)	1,92	2,03	5,52
Polímero	E_{HOMO} (eV)	-4,86	-4,82	0,92
	E_{LUMO} (eV)	-2,97	-2,81	5,11
	ΔE_{HL}(eV)	1,90	2,01	5,73

A partir da tabela C.1 é possível observar que os desvios não ultrapassaram os 7%, sendo que o maior desvio foi de 0,25 eV; para o E_{HOMO} do polímero observa-se um desvio de 0,04 eV, enquanto que para o E_{LUMO} o desvio foi de 0,16 eV e para o ΔE_{HL} observa-se um desvio de 0,11 eV e o desvio médio foi de ~ 2,6%.

C.2 Conclusão

Tendo em vista o que foi discutido na seção 3.3.3, o custo computacional muito reduzido da otimização com PM6 e os desvios baixos, por volta de 5%, é possível afirmar que a otimização com PM6 é uma alternativa viável na busca por tendências nas propriedades do PTB7.

Apêndice D – Estudo dos métodos de ajuste de curva

De acordo com o discutido na seção 4.1.4, os estudos teóricos mais recentes optam por realizar a extrapolação dos resultados com ajustes com alguma relação com a física, caso do ajuste de Kuhn. Também é relevante a alteração feita no ajuste de Kuhn por Gierschner et al. para polímeros com ramificações longas (GIERSCHNER; CORNIL; EGELHAAF, 2007).

Neste trabalho optou-se por realizar as extrapolações apenas com os ajustes de Meier (MEIER, 1997) e de Kuhn modificado. Deste modo, a partir das estruturas do modelo do PTB7 no estado sólido realizamos um estudo com estes dois ajustes, adicionando também o ajuste de Kuhn sem modificações, o ajuste polinomial (ZADE; BENDIKOV, 2006) e o ajuste linear (YANG; OLISHEVSKI; KERTESZ, 2004), a fim de verificar os resultados destes para extrapolação de propriedades eletrônicas.

D.1 Ajuste Linear

A Figura D.1 apresenta os gráficos da extrapolação de ΔE_{HL} e E_{vert} para uma cadeia infinita utilizando uma equação linear do tipo $y = Ax + B$ e na Tabela D.1 são apresentados os dados obtidos para o ajuste.

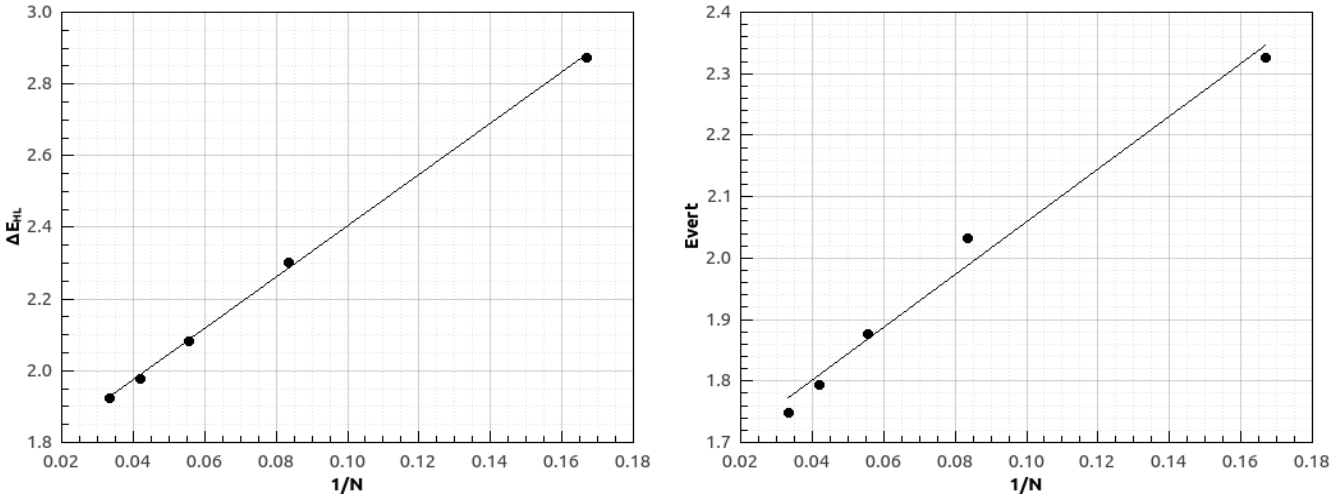


Figura D.1: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com uma equação linear.

Tabela D.1: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através de uma equação linear.

Equação: y = Ax + B				
Parâmetro	ΔE_{HL}(eV)		E_{vert}(eV)	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	7,16	0,11	4,29	0,30
B	1,69	0,01	1,63	0,03
R^2	0,9992	---	0,9712	---

A partir da Figura D.1 é possível aferir que no caso da E_{vert} o ajuste linear não conseguiu de adequar aos pontos. Este fato é de fácil compreensão por se tratar de uma reta crescente ajustando um conjunto de pontos com uma certa curvatura. Este fato também fica claro ao analisarmos o valor de R^2 que é consideravelmente menor que 1 no caso da E_{vert}. No que diz respeito à extrapolação de ΔE_{HL} obtivemos o valor de 1,69 eV tendo um desvio de ~ 8,21% em relação ao valor de 1,84 eV encontrado na literatura (LIANG et al., 2010). Já para a E_{vert} obtivemos um valor extrapolado de 1,63 eV, com um desvio de ~ 3% em relação ao valor de 1,68 eV encontrado na literatura (LIANG et al., 2010).

D.2 Ajuste Polinomial

A Figura D.2 apresenta os gráficos da extrapolação de ΔE_{HL} e E_{vert} para uma cadeia infinita utilizando uma equação polinomial do tipo $y = Ax^3 + Bx^2 + Cx + D$ e na Tabela D.1 são apresentados os dados obtidos para o ajuste.

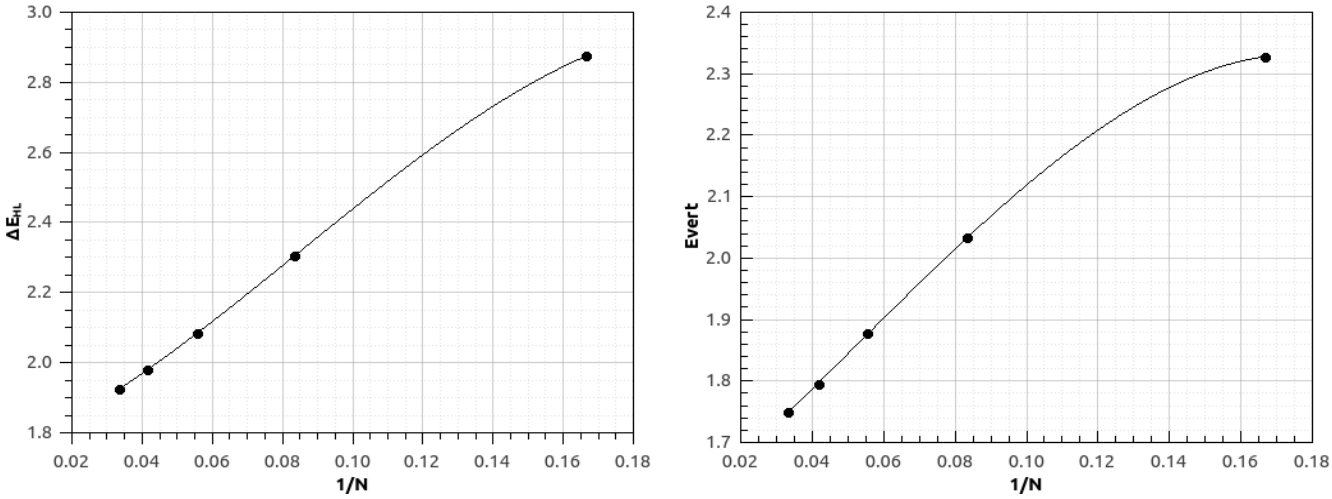


Figura D.2: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com uma equação polinomial.

Tabela D.2: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através de uma equação polinomial.

Equação: $y = Ax^3 + Bx^2 + Cx + D$				
Parâmetro	ΔE_{HL}(eV)		E_{vert} (eV)	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	-189,75	12,658	-123,85	33,58
B	48,13	3,563	19,07	9,45
C	4,05	0,282	4,79	0,75
D	1,74	0,007	1,57	0,02
R^2	0.9999992	---	0,999983	---

A partir da Figura D.2 é possível aferir que a curva polinomial se ajustou razoavelmente bem aos pontos, apesar de não apresentar a inversão de curvatura que é vista com outros ajustes. Este fato também pode ser percebido pelos valores muito próximos de 1 observados para R^2. A partir da Tabela

D.2 é possível observar que para ΔE_{HL} obtivemos o valor de 1,74 eV e para E_{vert} 1,57 eV tendo um desvio de ~ 5,29% e 6,39% em relação aos valores encontrados na literatura (LIANG et al., 2010).

D.3 Ajuste de Meier

A Figura D.3 apresenta os gráficos da extrapolação de ΔE_{HL} e E_{vert} para uma cadeia infinita utilizando a equação 3.1 e na Tabela D.3 são apresentados os dados obtidos para o ajuste.

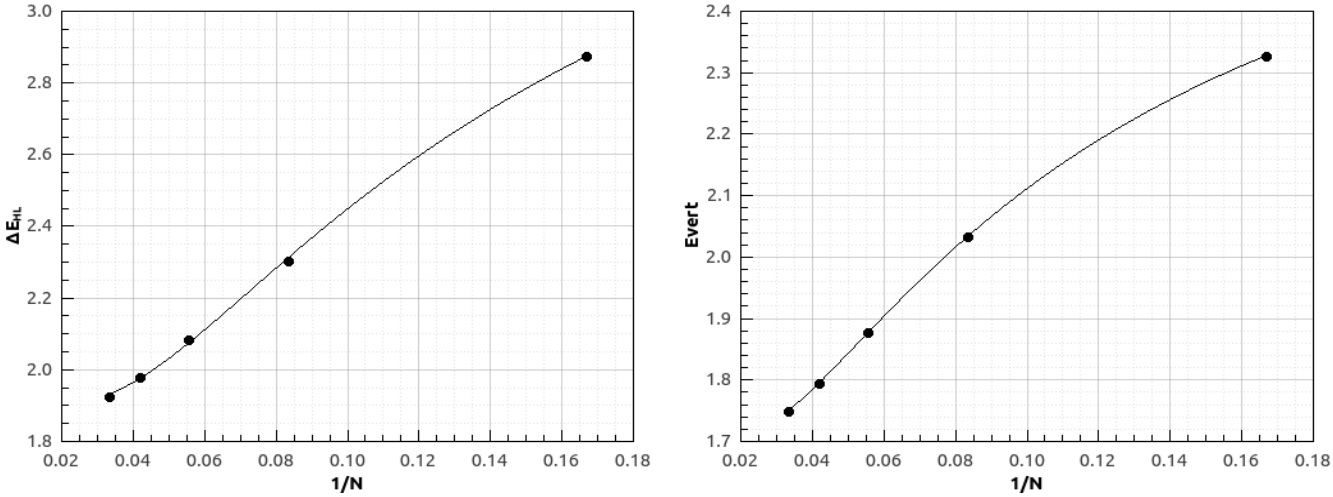


Figura D.3: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com a equação 3.1.

Tabela D.3: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através da equação 3.1.

Equação: $E(n) = E_\infty + \Delta E\ e^{-b(n-1)}$				
Parâmetro	ΔE_{HL} (eV)		Evert (eV)	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
E∞	1,90	0,016	1,70	0,012
ΔE	2,30	0,082	1,18	0,014
b	0,14	0,007	0,11	0,008
R^2	0,99997	---	0,999991	---

A partir da Figura D.3 é possível aferir que o ajuste de Meier apresenta uma curva muito representativa para o conjunto de pontos em ambos os casos. Este fato também pode ser percebido

pelos valores muito próximos de 1 observados para R^2. A partir da Tabela D.3 é possível observar que para ΔE_{HL} obtivemos o valor de 1,90 eV e para E_{vert} 1,70 eV tendo um desvio de ~ 3,33% e 1,23% em relação aos valores encontrados na literatura (LIANG et al., 2010). Um ponto importante a ser destacado é que o ajuste de Meier foi aquele que obteve o menor desvio na soma dos desvios de ΔE_{HL} e E_{vert}.

D.4 Ajuste de Kuhn

A Figura D.4 apresenta os gráficos da extrapolação de ΔE_{HL} e E_{vert} para uma cadeia infinita utilizando a equação 3.3 e na Tabela D.4 são apresentados os dados obtidos para o ajuste.

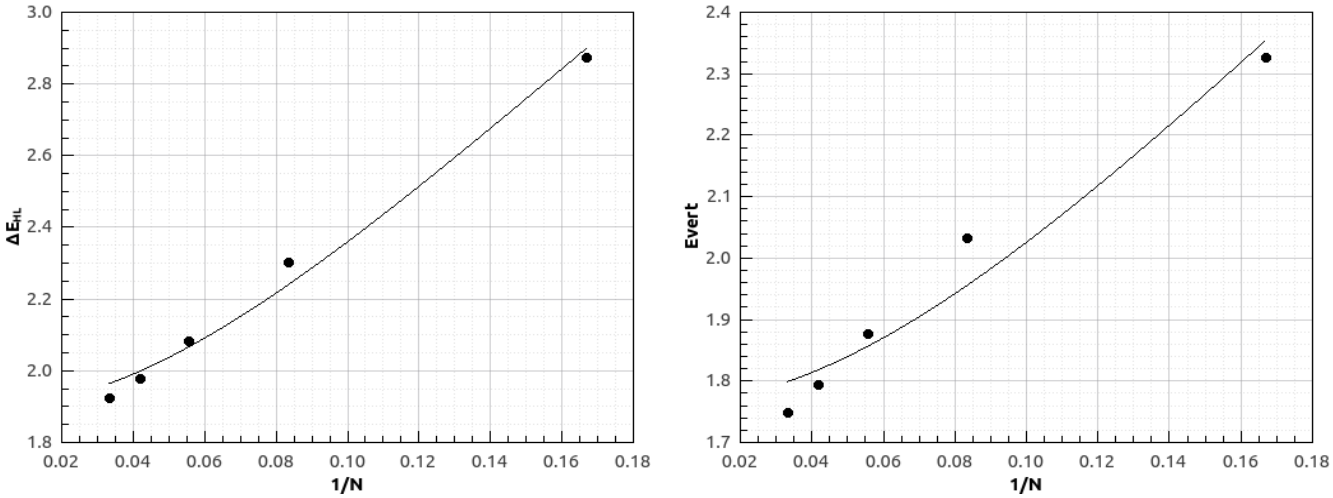


Figura D.4: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com a equação 3.3.

Tabela D.4: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através da equação 3.3.

Equação: $E(N)= E_0(1-A\cos(\pi/N+1))^{1/2}$				
Parâmetro	ΔE_{HL} (eV)		E_{vert} (eV)	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	7,207	0,222	5,253	0,19
B	0,931	0,006	0,887	0,02
R^2	0,977	---	0,958	---

A partir da Figura D.4 é possível aferir que o ajuste de Kuhn não se ajustou bem aos pontos, é possível verificar isto pelo valor de R^2 muito distante de 1. A partir da Tabela D.4 é possível observar que para ΔE_{HL} obtivemos o valor de 1,90 eV e para E_{vert} 1,76 eV tendo um desvio de ~ 3,27% e 5% em relação aos valores encontrados na literatura (LIANG et al., 2010). Podemos destacar que mesmo não apresentando uma curva condizente com os pontos dispostos na Figura D.4, o ajuste de Kuhn apresentou desvios relativamente pequenos.

D.5 Ajuste de Kuhn modificado

A Figura D.5 apresenta os gráficos da extrapolação de ΔE_{HL} e E_{vert} para uma cadeia infinita utilizando a equação 3.4 e na Tabela D.5 são apresentados os dados obtidos para o ajuste.

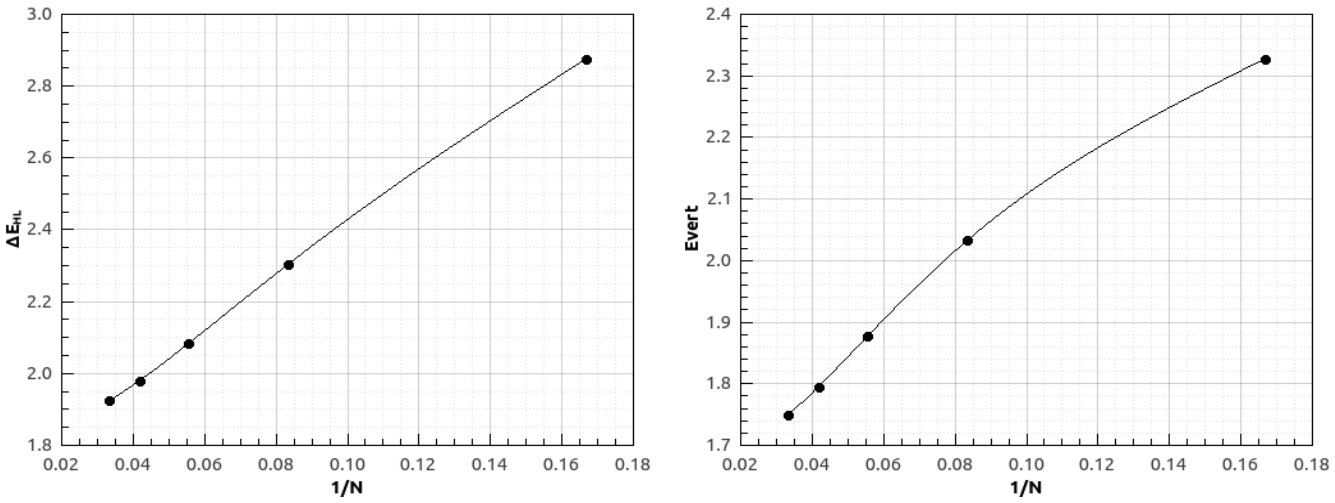


Figura D.5: Extrapolação do ΔE_{HL} e E_{vert} do PTB7 com a equação 3.4.

Tabela D.5: Dados do ajuste realizado para ΔE_{HL} e E_{vert} através da equação 3.4.

Equação: $E(N)= E_0(1-A\cos(\pi/N+1) -Be^{-CN})^{1/2}$				
Parâmetro	ΔE_{HL} (eV)		E_{vert} (eV)	
	Valor	Desvio	Valor	Desvio
A	9,08	0,079	7,91	0,0018
B	0,96	0,008	0,96	0,0002
C	3,42	0,111	4,38	0,0201
D	0,33	0,019	0,33	0,0019
R^2	0,999998	---	0,9999986	---

A partir da Figura D.5 é possível aferir que o ajuste de Kuhn modificado se ajustou bem aos pontos. Este fato pode ser verificado pelo valor de R^2 muito próximo de 1. A partir da Tabela D.5 é possível observar que para ΔE_{HL} obtivemos o valor de 1,82 eV e para E_{vert} 1,48 eV tendo um desvio de ~ 1,30% e 12,16% em relação aos valores encontrados na literatura (LIANG et al., 2010). Podemos destacar que o valor encontrado para ΔE_{HL} foi muito próximo ao esperado, o que não ocorreu com a E_{vert}.

D.6 Comparação entre os ajustes e conclusões

A Tabela D.6 são apresentados os resultados obtidos para todos os ajustes utilizados.

Tabela D.6: Dados de ΔE_{HL} e E_{vert} obtidos com todos os ajustes.

Ajuste	ΔE_{HL} (eV)	Desvio absoluto (%)	E_{vert} (eV)	Desvio absoluto (%)	Desvio total (%)
Linear	1,69	8,21	1,63	3,00	11,21
Polinomial	1,74	5,30	1,57	6,39	11,69
Meier	1,90	3,33	1,70	1,23	4,57
Kuhn	1,90	3,27	1,76	5,00	8,27
Kuhn modificado	1,82	1,30	1,48	12,16	13,47

A partir da Tabela D.6 é possível verificar que mesmo quando somados os desvios em ΔE_{HL} e E_{vert} ainda sim encontramos valores aceitáveis, e também podemos aferir que o método que obteve os

melhores resultados para ΔE_{HL}, o ajuste de Kuhn modificado, foi o que obteve o pior resultado para E_{vert}, e aqueles que obtiveram os melhores resultados para E_{vert} foram o ajuste linear e o ajuste de Meier.

Em uma análise geral, podemos dizer que o ajuste de Meier obteve o menor desvio total em relação ao valor teórico, com um desvio de 4,57%, o que justifica a utilização do mesmo neste trabalho. Já o Kuhn modificado apresentou o melhor valor para ΔE_{HL} com 1,30% de desvio, porém com um desvio de 12,16% na E_{vert}, e este excelente resultado em ΔE_{HL}, e as discussões a respeito deste método justificam sua utilização neste trabalho.

Apêndice E – Trabalhos publicados durante o mestrado direta ou indiretamente relacionados ao projeto de pesquisa.

1. 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, 2016, http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.059

2. 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, Organic Electronics, 2016, htttp://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2016.03.029