



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS POLÍMERO-SOLVENTE PARA  
APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS: UM ESTUDO DE CASO PARA O  
COMPLEXO N2200/P3HT/CLOROFÓRMIO**

**RODRIGO MAIA DIAS LEDO**

Brasília

2018



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS POLÍMERO-SOLVENTE PARA  
APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS: UM ESTUDO DE CASO PARA O  
COMPLEXO N2200/P3HT/CLOROFÓRMIO**

**RODRIGO MAIA DIAS LEDO**

**Orientador**

Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Junior

**Co-Orientador**

Luciano de Almeida Leal

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS POLÍMERO-  
SOLVENTE PARA APLICAÇÕES FOTOVOLTAICAS: UM  
ESTUDO DE CASO PARA O COMPLEXO  
N2200/P3HT/CLOROFÓRMIO**

Por

Rodrigo Maia Dias Ledo

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

---

Prof. Dr. Jonathan Fernando Teixeira  
IFB – Campus Taguatinga

---

Dr. Mônica de Abreu Silva  
IB-UnB

---

Prof. Dr. Ricardo Gargano  
IF-UnB

---

Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Junior  
(Orientador) IF-UnB

---

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva  
Coordenador da Pós-Graduação  
Universidade de Brasília – Instituto de Física

## **Agradecimentos**

*Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele não teria forças para completar esse projeto.*

*Aos meus pais, Ramiro e Ivanete, que me ensinaram a trabalhar, lutar e sonhar. Dizem que os filhos se espelham nos pais desde os primeiros momentos de nossas vidas. Isso é a mais pura verdade. Os pais são nossos exemplos de pessoas a serem seguidas, nossos heróis que não mediram esforços para cuidar e educar os filhos. Digo a vocês que sem seus conselhos e orientações não conseguiria dar nenhum dos passos que dei. Obrigado.*

*À minha esposa Taís, o presente que Deus me deu. Obrigado pela paciência, amor, carinho, companheirismo, ajuda e apoio nos momentos de desânimo. Compartilho com você esse momento de alegria e felicidade. Caminharei ao seu lado todos os meus dias.*

*Aos meus irmãos, Rúben, Helena, Roger e Rebeca pelo apoio familiar, conversas e momento de descontração e de amizade, acima de tudo.*

*Aos meus orientadores, Luiz Antônio Ribeiro Junior e Luciano Almeida Leal, pela disposição em orientar, ensinar, e conduzir o objetivo do trabalho, com total disposição para ajudar, na qual espero poder contribuir ainda mais em outras oportunidades de trabalho.*

*Aos demais professores do Instituto de Física da UnB que fizeram parte da minha formação, deixando uma menção especial aos professores Dr. Otil Lara, meu professor de Física I no ano de 2004, sendo um dos melhores docentes que tive e que me espelho até hoje e Dr. Geraldo José da Silva, meu orientador de mestrado, que me auxiliou inúmeras vezes na formação acadêmica.*

*Aos servidores da Secretaria de Pós-Graduação da Física pelos auxílios e orientações nas dúvidas, sempre com respeito e profissionalismo e, por isso, têm o meu respeito pelo trabalho.*

*Aos demais colegas de graduação, mestrado e doutorado que fizeram parte, mesmo que por um singelo momento, dessa caminhada árdua e promissora.*

*Às primeiras alunas de iniciação científica que tenho a oportunidade de conduzir, Lara Emanuele e Vitória Machado, que esse trabalho seja ponto de inspiração para que tenham consciência de que com esforço e dedicação é possível atingir seus objetivos.*

*Obrigado a todos.*

## Abreviaturas

OSC: *Organic Solar Cell* (Célula Solar Orgânica)

UV-Vis: Ultravioleta – Visível

MD: *Molecular Dynamics* (Dinâmica Molecular)

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

SSM: *Solvation Shell Model* (Modelo da Casca de Solvatação)

PCM: *Polarizable Continuum Model* (Modelo do Contínuo Polarizável)

P3HT: Poli(3-hexiltiofeno)

N2200: Poli{[N,N0-bis(2-octildodecilo)-naftaleno-1,4,5,8-bis(dicarboximida)-2,6-diil]-alt-5,50-(2,20-bitiofeno)} ou P (NDI2OD-T2) Polyera ActivInk™ (N2200)

PV: *Photovoltaic* (fotovoltaico)

ITO: *Indium tin oxide* (Óxido de estanho dopado com índio)

D/A: Doador/Aceitador

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital* (Maior Orbital Molecular Ocupado)

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Menor Orbital Molecular Desocupado)

CT: *Charge Transfer State* (Transferência de carga)

OPV: *Organic Photovoltaic* (Fotovoltaico Orgânico)

BHJ: *Bulk-heterojunction*

ABO: Aproximação de Born-Oppenheimer

SEP: Superfície de Energia Potencial

HF: Hartree-Fock

KS: Kohn-Sham

LDA: *Local Density Approximation* (Aproximação da Densidade Local)

LSDA: *Local Spin Density Approximation* (Aproximação da Densidade de Spin Local)

GGA: *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação do Gradiente Generalizado)

TDDFT: *Time-Dependent Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo)

D-A: Doador-Aceitador

IEFPCM: *Integral Equation Formalism version of Polarizable Continuum Model* (Formalismo para Equações Integrais do Modelo do Contínuo Polarizável)

MD: *Molecular Dynamics* (Dinâmica Molecular)

GS: *Ground State* (Estado Fundamental)

## Resumo

Devido à crescente demanda de energia, um desafio global central é promover a geração de energia para o abastecimento de um dos maiores consumidores deste mercado, o setor industrial. No entanto, persiste um dilema: como propiciar o desenvolvimento energético, sem promover grandes impactos ambientais ou até mesmo minimizando-os? Motivada por esta questão, a ciência busca o desenvolvimento e aprimoramento de meios alternativos de geração de energia. Nessa visão, destaca-se o uso de energia solar com base no efeito fotovoltaico – conversão da luz solar em energia elétrica – que se caracteriza por ser uma fonte de energia limpa e sustentável. Nas últimas décadas, as Células Solares Orgânicas (OSCs) ganharam destaque, pois combinam características relevantes para o setor produtivo: o baixo impacto ambiental e o potencial de custo x benefício que pode levar ao desenvolvimento e superação do modelo de células inorgânicas. Nesta pesquisa, foram estudadas algumas das propriedades ópticas de sistemas compostos de polímeros / solventes que possuem potencial de utilização em OSCs. P3HT e o Polyera ActivInk™ N2200 foram selecionados como objeto de estudo sob a presença de clorofórmio como solvente. Foram realizadas análises teóricas e experimentais da espectroscopia UV-Vis, dinâmica molecular (MD) e cálculos da teoria do funcional de densidade (DFT). Desta forma, o estudo foi focado no desenvolvimento de metodologias teóricas que descrevessem adequadamente os espectros de absorção dos complexos polímero-solvente, obtidos experimentalmente. A fim de investigar a influência do solvente, duas abordagens distintas foram consideradas na análise da influência do solvente: o Modelo da Casca de Solvatação (SSM) e o Modelo do Contínuo Polarizável (PCM). Os resultados da pesquisa demonstraram que as simulações de SSM, para o P3HT, combinando cálculos MD e DFT, se aproximaram dos dados experimentais. Por outro lado, verificou-se que as simulações para o mesmo sistema no âmbito da PCM não forneceram uma descrição fidedigna do sistema real. Já no sistema N2200, simulações utilizando o método PCM conseguiram descrever melhor os resultados que o método SSM. Por fim, os resultados auferidos contribuem para o aperfeiçoamento descritivo e conceitual de algumas propriedades optoeletrônicas de interesse em sistemas polímero / solvente.

## Abstract

Due to increasing energy demand, a central global challenge is to promote the generation of energy to supply one of the largest consumers of this market, the industrial sector. However, a dilemma persists: how to promote energy development, without promoting environmental impacts or even minimizing them? Motivated by this issue, the scientific community studies the development and improvement of alternative means of generating energy. In this way, the use of solar energy based on photovoltaic effect – conversion of sunlight into electrical energy – stands out by being a source of clean and sustainable energy. In the last decades, Organic Solar Cells (OSCs) have gained prominence because they combine important features to the productive sector: the low environmental impact and the potential cost-benefit that can lead to the development and overcoming of the inorganic cell model. In this research, some of the optical properties of polymer / solvent composite systems that have potential for use in OSCs were studied. P3HT and Polymer ActivInk™ N2200 were selected as the subject of study under the presence of chloroform as solvent. Theoretical and experimental analyzes of UV-Vis spectroscopy, molecular dynamics (MD) and density functional theory (DFT) were performed. In this way, the study was focused on the development of theoretical methodologies that adequately described the absorption spectra of the polymer-solvent complexes, obtained experimentally. In order to investigate the influence of the solvent, two different approaches were considered in the solvent influence analysis: the Solvation Shell Model (SSM) and the Polarizable Continuum Model (PCM). The results of the research showed that SSM simulations for P3HT, combining MD and DFT calculations, approached the experimental data. On the other hand, it was verified that the simulations for the same system under the PCM did not provide a reliable description of the real system. In the N2200 system, simulations using the PCM method were able to better describe the results than the SSM method. Finally, the results obtained contribute to the descriptive and conceptual refinement of some optoelectronic properties of interest in polymer / solvent systems.



## Sumário

Agradecimentos .....	iv
Abreviaturas .....	v
Resumo .....	vii
Abstract .....	viii
Sumário .....	ix
Índice de Tabelas .....	xi
Índice de Figuras .....	xii
CAPÍTULO 1 – EFEITO FOTOVOLTAICO .....	1
1.1 Contextualização e Motivação do Trabalho .....	1
1.2 Mecanismos Associados ao Efeito Fotovoltaico .....	5
1.2.1 A Absorção da Luz .....	8
1.2.2 Difusão e Dissociação do Éxciton .....	9
1.2.3 Transporte da Carga .....	10
1.2.4 Coleta da Carga .....	11
1.3 Heterojunção .....	12
1.4 Moléculas de Interesse .....	13
1.4.1 Aceitadores: Fullerenos e Derivados .....	14
1.4.2 Doadores: N2200 e P3HT .....	15
1.5 Objetivo de Estudo .....	16
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	18
2.1 Interação da Radiação com a Matéria .....	18
2.1.1 Irradiação Térmica e Radiação de Corpo Negro .....	19
2.2 O Problema Eletrônico .....	19
2.2.1 Considerações sobre a Função de Onda .....	23
2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	24

2.2.3 Método de Hartree-Fock.....	28
2.3 A Teoria do Funcional da Densidade.....	31
2.3.1 Método de Kohn-Sham.....	32
2.3.2 Funcionais de Troca e Correlação.....	38
2.4 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo .....	41
CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E DOS PROCESSOS DE SIMULAÇÃO.....	43
3.1 Confeção das Soluções e dos Filmes Finos de P3HT e N2200.....	43
3.2 Espectroscopia UV-VIS .....	44
3.3 Cálculo do Espectro de Absorção Teórico.....	46
3.4 Parametrização do funcional de DFT.....	49
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	52
4.1 Resultados e Discussões para os filmes finos de P3HT e N2200 .....	52
4.2 Resultados e Discussões para o sistema P3HT/N2200 solubilizados em Clorofórmio.....	54
4.2.1 Análise dos espectros de absorção do sistema P3HT/CHCl <sub>3</sub> .....	57
4.2.2 Análise dos espectros de absorção do sistema N2200/CHCl <sub>3</sub> .....	62
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS .....	67
5.1 Conclusões .....	67
5.2 Propostas Futuras .....	68
Referências Bibliográficas .....	70
APÊNDICE A.....	77
A.1 Modelagem de Heterojunções de Polímero-Fulereno.....	77
A.2 Momento de Dipolo e Força de Oscilador .....	79
A.3 Resultados e Discussões das Heterojunções de Polímero-Fulereno .....	81

## Índice de Tabelas

TABELA 1 – Dados experimentais dos espectros de absorção UV-VIS dos filmes finos de P3HT e N2200.....	53
TABELA 2 – Dados experimentais dos espectros de absorção UV-VIS dos sistemas polímero-solvente.....	55
TABELA 3 – $S_0 \rightarrow S_1$ : Energias de transição vertical, posições dos picos principais e contribuições orbitais do sistema P3HT / $\text{CHCl}_3$ .....	60
TABELA 4 – Energias do Maior Orbital Molecular Ocupado (HOMO) e do Menor Orbital Molecular Não Ocupado (LUMO) obtidas usando diferentes funcionais.....	62
TABELA 5 – $S_0 \rightarrow S_1$ : Energias de transição vertical, posições dos picos principais e contribuições orbitais do sistema N2200 / $\text{CHCl}_3$ .....	65
TABELA A.1 – Momentos de Dipolo para as estruturas PTPD3T, PTBI3T, PC60BM e PC70BM após cálculos em DFT.....	81
TABELA A.2 – Momentos de Dipolo para a estrutura molecular DRCN7T após cálculos em DFT para diferentes funcionais.....	81

## Índice de Figuras

1.1 – Gráfico de barras do custo de geração de eletricidade por fonte de produção. Observe que a barra de energia solar reflete o fato de que tal energia pode custar entre 25 e 50 centavos de dólares por kWh, dependendo da tecnologia utilizada e da vida útil estimada das células. Figura adaptada de [9].....	3
1.2 – Estrutura de célula solar bicamada Figura adaptada de [25].....	5
1.3 – Demonstração dos estágios do efeito fotovoltaico em semicondutores compreendendo a absorção da luz (a), criação e difusão do éxciton (b), formação do estado de transferência (transporte) de carga (c), dissociação do éxciton (d) e coleta de carga (e) .....	6
1.4 – Resumo do mecanismo de fotoconversão em células solares orgânicas. Processos que envolvem Transferência de Energia por Ressonância de Förster (FRET) são indicados em verde e vias de recombinação em vermelho.....	7
1.5 – Comparação das camadas ativas em OPV; (a) Configuração de camada-dupla e (b) configuração BHJ. Vermelho representa o material doador e azul o material aceitador.....	12
1.6 – Estruturas de Fullerenos. (a) e (b) visões tridimensionais do C <sub>60</sub> , (c) visão tridimensional do C <sub>70</sub> e (d) visão tridimensional de um nano tubo de carbono.....	14
1.7 – Estruturas do PCBM <sub>60</sub> (a) e PCBM <sub>70</sub> (b).....	14
1.8 – Estruturas moleculares do (a) P3HT e (b) N2200 e (c) Clorofórmio.....	16
2.1 – Representação de um sistema molecular com M núcleos e N elétrons, com A e B representando os núcleos atômicos e <i>i</i> e <i>j</i> os elétrons. As distâncias envolvidas são representadas por vetores R e r relacionados a uma origem O.....	20

3.1 – Representação da incidência da radiação sobre uma amostra (a), da transição de níveis de elétrons no estado fundamental para níveis excitados em decorrência da radiação absorvida (b) e do gráfico de absorção luminosa em função do comprimento de onda (c).....	45
3.2 – Representação do esquema de montagem de um espectrofotômetro UV-VIS.....	46
3.3 – Representação do sistema N2200/Clorofórmio em uma célula otimizada.....	47
3.4 – Representação esquemática do sistema de clorofórmio cujas trajetórias foram obtidas por uma simulação de MD (painel esquerdo) e o seu espectro de absorção considerando os primeiros 30 estados excitados (painel direito).....	49
4.1 – Espectro de absorção dos filmes (a) P3HT e (b) N2200 feitos no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI). Figura extraída e adaptada de [75].....	52
4.2 – Espectro de absorção dos filmes P3HT e N2200 juntos. Figura extraída e adaptada de [75].....	53
4.3 – Espectros experimentais dos sistemas P3HT/N2200 solubilizados em clorofórmio (CHCl <sub>3</sub> ).....	54
4.4 – Ajuste de Kuhn aplicado à série de oligômeros.....	56
4.5 – Espectros de absorção normalizados para o sistema P3HT / clorofórmio na abordagem PCM .....	58
4.6 – Espectros de absorção normalizados para o sistema P3HT / clorofórmio na abordagem SSM.....	59
4.7 – Espectros de absorção normalizados para o sistema N2200 / clorofórmio na abordagem PCM.....	63
4.8. – Espectros de absorção normalizados para o sistema N2200 / clorofórmio na abordagem SSM.....	64

A.1 – Polímeros PTPD3T (a) e PTBI3T (b).....	78
A.2 – Diferentes ângulos de visão da micro região dos pentacenos após o processo de dinâmica molecular.....	78
A.3 – Estruturas do PC60BM (a) e PC70BM (b).....	79
A.4 – Espectro de Absorção de uma Molécula de DRCN7T.....	82
A.5 – Espectros de Absorção de um Filme Fino de DRCN7T.....	83

# **CAPÍTULO 1 – EFEITO FOTOVOLTAICO**

Com a finalidade de delimitar o objetivo desta pesquisa, este capítulo aborda os principais aspectos relacionados às células solares, sobretudo as de natureza orgânica, com foco na observação dos fenômenos relacionados à absorção da luz (efeito fotovoltaico), à criação e dissociação de éxcitons, ao transporte e à coleta de carga. Também são discutidas as principais características do processo de construção de células solares orgânicas, como os tipos de heterojunções e algumas moléculas utilizadas na sua fabricação, definindo-se, ao final, o estudo de caso selecionado nesta pesquisa.

## **1.1 Contextualização e Motivação do Trabalho**

Devido à crescente demanda por energia, uma das grandes preocupações globais e científicas das últimas décadas é promover o abastecimento energético de forma sustentável e eficiente para seus consumidores. Neste sentido, o setor industrial destaca-se como um dos principais demandantes e que tem contribuído para o desempenho econômico mundial [1].

No século XIX, mais precisamente durante o processo de Revolução Industrial, a energia se tornou a principal engrenagem da economia moderna. A elevada demanda energética do setor industrial propiciou o desenvolvimento de tecnologias para a conversão de tipos de energia em formas mais convenientes, a exemplo das usinas de carvão mineral e as hidroelétricas. No entanto, pouco se discutiu acerca dos impactos ambientais que esses tipos de usinas produziam.

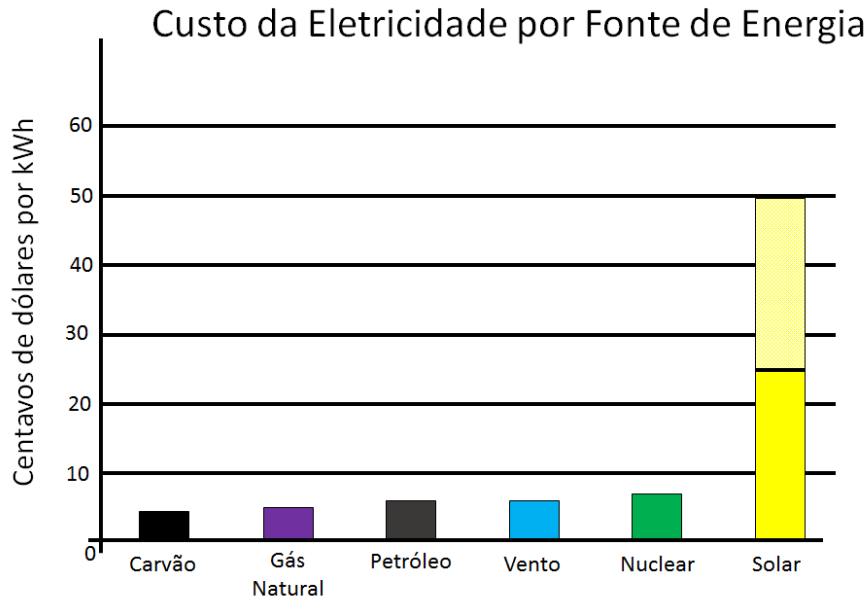
Com o desenvolvimento social e tecnológico, verificou-se a necessidade de utilização de meios de geração de energia mais limpos, ou seja, que promovessem menores agressões ambientais, como por exemplo, energia solar ou eólica. Neste contexto, os anos mais recentes têm demonstrado o crescimento do interesse do setor industrial pelas tecnologias que convertem a energia solar em eletricidade, com potenciais bastante promissores [2], sobretudo ao se constatar que a Terra absorve cerca de 120.000 terawatts de energia solar, o que corresponde a um valor mais de sete mil vezes superior ao valor energético necessário para o atendimento das necessidades do planeta [3]. Sendo assim, novas fontes alternativas derivadas de energia solar também ganham destaque [4]

e a tecnologia de fabricação e desenvolvimento de células solares se torna objeto de pesquisas científicas e adquire uma posição privilegiada, devido às suas características de alto potencial de geração de energia e baixíssimo impacto ambiental.

Embora seja bem recente o atual interesse do setor industrial e acadêmico no desenvolvimento de pesquisas e tecnologias acerca da energia solar, a sua concepção como fonte energética tem registros no século XIX e na primeira metade do século XX. Em 1839, Alexandre E. Becquerel desenvolveu a primeira célula fotovoltaica e observou experimentalmente o efeito fotoelétrico, sendo o mesmo confirmado por Heinrich Hertz em 1887 [5–7]. Somente em 1905, Albert Einstein apresentou uma explicação para o fenômeno [8]. Desde então, vários materiais, matérias-primas, mecanismos, técnicas e métodos científicos têm sido estudados com o propósito de desenvolver modelos mais eficientes.

O funcionamento das células solares consiste na criação de tensão elétrica após a sua exposição à luz, fato explicado a partir do efeito fotovoltaico. Dentre as formas de conversão de energia solar em outros tipos de energia, a que utiliza o efeito fotovoltaico é a que tem maior possibilidade de gerar melhores resultados, visto que é a conversão direta da energia luminosa em energia elétrica. Dessa forma, trata-se de um processo de geração de energia com impacto mínimo ao meio ambiente. No entanto, mesmo se tratando de uma fonte de energia limpa, os custos deste processo de geração de energia, quando comparados às fontes tradicionais, não são muito competitivos. A energia solar possui um custo de produção de no mínimo cinco vezes mais do que outras formas de geração energia quando consideradas as alternativas ao modelo hidrelétrico. Esta questão está demonstrada na figura 1.1, onde são apresentados os dados de comparação do custo por quilowatt-hora de diferentes fontes alternativas de geração de energia. Percebe-se que a geração de energia elétrica por efeito fotovoltaico ainda possui empecilhos de ordem econômica e por esse motivo o meio científico tem estudado métodos e materiais que possam tornar esse modelo mais eficiente e viável em termos econômicos.





**Figura 1.1 - Gráfico de barras do custo de geração de eletricidade por fonte de produção. Observe que a barra de energia solar reflete o fato de que tal energia pode custar entre 25 e 50 centavos de dólares por kWh, dependendo da tecnologia utilizada e da vida útil estimada das células. Figura adaptada de [9].**

Apesar da utilização do efeito fotovoltaico representar uma forma limpa de geração de energia e a energia solar ser abundante, até a década de 1970, a sua utilização ficou restrita a aplicações espaciais [10,11]. Nas últimas décadas, é possível perceber um aumento significativo no mercado de geração de energia solar, porém esse segmento ainda representa uma pequena fatia no rol de fontes de energia (pouco mais de 1% no ano de 2017) [12]. Assim, é possível verificar que ainda existem alguns empecilhos em sua implantação em larga escala, os quais são a eficiência energética e o custo de fabricação de módulos fotovoltaicos convencionais.

Quanto aos materiais utilizados, as células solares tradicionais são produzidas por Silício (Si) que, por suas propriedades físico-químicas, como resistência a altas temperaturas, flexibilidade, resistência a oxidação e transmissão de mais de 95% dos comprimentos de onda das radiações infravermelhas, tornou-se elemento essencial à indústria eletrônica [13]. Trata-se de um elemento abundante na natureza, perfazendo mais de 28% da massa da crosta terrestre, sendo encontrado normalmente em compostos, como silicatos [14].

A primeira célula solar de Silício foi reportada em 1941 apresentando uma eficiência menor que 1% [15,16] e atualmente, os painéis comerciais possuem uma taxa de geração de energia elétrica na faixa de 15 a 16% da energia solar incidente [17]. De fato, é possível alcançar valores maiores para a eficiência, porém implica diretamente no

custo do produto final [18]. Quando se utiliza o Silício em células fotovoltaicas, é indispensável que haja um processo de purificação. Essa condição é essencial, pois a eficiência de um painel fotovoltaico é diretamente proporcional ao grau de pureza de Silício. Assim, o custo de um painel fotovoltaico eficiente torna-se muito elevado. Como a construção de uma usina baseada na conversão de energia solar em elétrica necessita de uma grande área para implantação de uma quantidade significativa de painéis solares, surge a necessidade do desenvolvimento de novos materiais que possam ser economicamente mais vantajosos e/ou mais eficientes que os convencionais, a fim de tornar essa forma de geração mais acessível.

No tangente à eficiência energética, o desenvolvimento de células solares mais eficientes tem atraído muita atenção nos últimos anos [19–21]. Conforme já mencionado, as células solares eram construídas com interfaces de semicondutores inorgânicos, resultando em dispositivos relativamente eficientes, mas de custo elevado [22]. Já nas últimas décadas, muitos estudos foram desenvolvidos na tentativa de descrever os fenômenos da condutividade elétrica em compostos orgânicos.

Embora, para fenômenos de transporte de carga, a comparação entre moléculas orgânicas e semicondutores inorgânicos seja desleal, aqueles sistemas possuem outras características, tais como célula fotovoltaica com características de flexibilidade, baixa densidade, excelente fator de forma, baixo custo de produção e diversidade de estruturas moleculares. Por estas razões, os estudos relacionados à fabricação de células solares orgânicas (*organic solar cells* – OSCs) ganharam proeminência, pois eles combinam importantes características para o setor produtivo, tais como a possibilidade de redução de gastos de produção e uma potencial relação de custo-benefício, as quais poderão futuramente direcionar ao desenvolvimento e substituição dos modelos inorgânicos [23,24].

Contudo, as OSCs ainda encontram muitos desafios, particularmente em razão de sua eficiência ser inferior à observada nos dispositivos inorgânicos. Portanto, fica evidente a necessidade de estudos relacionados aos semicondutores orgânicos e pesquisas que contribuam para o aperfeiçoamento dos dispositivos que usam essa tecnologia, pois embora estejam em fase inicial de desenvolvimento, estima-se que, em breve, poderão ser utilizados em pequenos segmentos do mercado [25]. No entanto, a melhoria desses dispositivos está diretamente ligada ao aumento de sua eficiência, sendo necessário, portanto, entender os aspectos do mecanismo do efeito fotovoltaico e as características que influenciam no rendimento das OSCs.

## 1.2 Mecanismos Associados ao Efeito Fotovoltaico

Nesta seção, são discutidos os principais mecanismos físicos envolvidos no processo de conversão de energia relacionado ao efeito fotovoltaico (*photovoltaic effect* – PV).

Os fenômenos físicos ligados ao PV têm sido amplamente estudados e revisados no universo científico, partindo-se do pressuposto que tais fenômenos são determinantes do processo de conversão de energia solar em elétrica. Para exemplificar os mecanismos físicos presentes no efeito fotovoltaico, consideraremos, como exemplo, uma célula solar orgânica de dupla-camada, representada na figura 1.2.

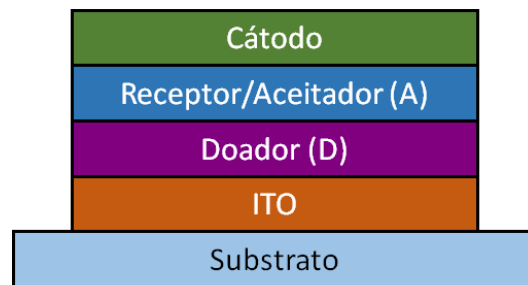
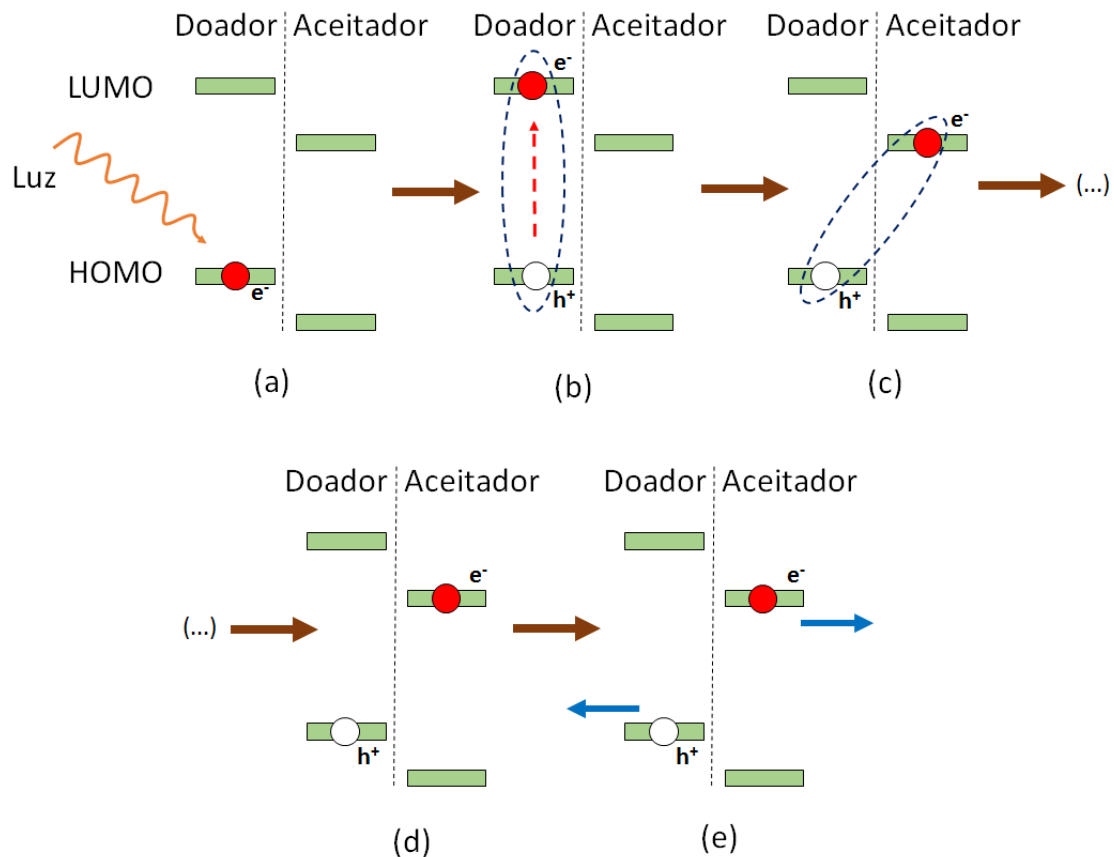


Figura 1.2 – Estrutura de célula solar bicamada. Figura adaptada [25]

A figura 1.2 representa a estrutura de um dispositivo de dupla-camada, composto pela mistura de dois tipos de materiais semicondutores orgânicos (materiais ativos / camada ativa), denominados de doador (*Donnor* – D) e receptor/aceitador (*Acceptor* – A). A interface dos dois semicondutores é chamada de heterojunção. Para que o funcionamento do dispositivo seja efetivo pelo menos um deles deve ser transparente e bom absorvedor de luz na região desejada com a finalidade de permitir a excitação eletrônica dos materiais. Nesse momento há a probabilidade de ocorrer o transporte de carga para os eletrodos. A camada ativa deve ser depositada em sequência entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), sendo que o eletrodo transparente de condução mais usado é o óxido de estanho dopado com índio (ITO) [26]. Toda essa estrutura é feita sobre um substrato de suporte (vidro, plástico, folha metálica, entre outros) com vistas a dar a forma à célula e proteger os atores responsáveis pela conversão da energia solar em energia elétrica.

Até que ocorra a efetiva conversão da energia solar em corrente elétrica, é necessária que haja a absorção luminosa pelo elétron e a efetiva deposição da carga elétrica no cátodo. No momento da excitação eletrônica (absorção luminosa), o elétron pode ser arrancado do átomo, deixando-o carregado positivamente (íon). Nesse momento, ocorre a criação do que chama-se de *éxciton* (*electron-hole*), que é o par formado pelo elétron excitado (carga negativa  $-e^-$ ) e buraco (*hole* – carga positiva  $-h^+$ ) deixado por ele no nível em que estava, que é uma representação para a interação do íon com o elétron. Uma abordagem mais completa sobre os *éxcitons* é dada na seção 1.2.1. Uma observação da absorção luminosa e a formação do *éxciton* é representada na figura 1.3 (a) e (b).

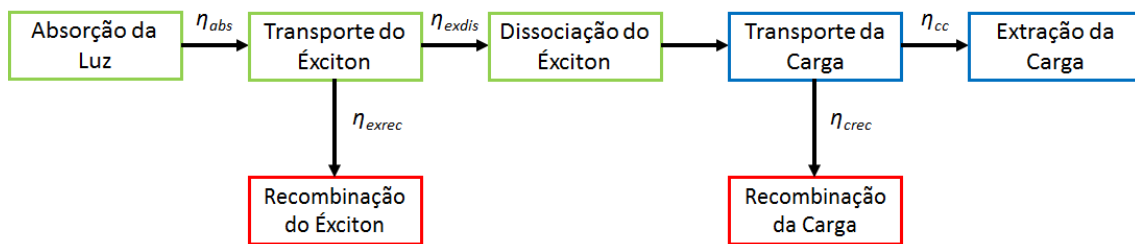
O mecanismo geral do processo de conversão de energia tem pelo menos cinco etapas fundamentais, que são: absorção da luz, transporte do *éxciton*, dissociação do *éxciton*, transporte da carga e extração da carga. Os dois últimos são, muitas vezes, capturados em um único período de coleta da carga [26–28].



**Figura 1.3 – Demonstração dos estágios do efeito fotovoltaico em semicondutores compreendendo a absorção da luz (a), criação e difusão do *éxciton* (b), formação do estado de transferência (transporte) de carga (c), dissociação do *éxciton* (d) e coleta de carga (e).**

Como já mencionado, o elétron excitado sofre atração coulombiana pelo buraco ( $h^+$ ). Caso o elétron não consiga ser dissociado, pode ele retornar ao nível energético anteriormente ocupado emitindo a energia absorvida em forma de radiação eletromagnética. Esse fenômeno é chamado de recombinação entre o elétron e o buraco. A recombinação também pode ocorrer durante o transporte do elétron dentro do doador no momento da difusão do éxciton, visto que a carga em movimento pode ser atraída por outro buraco, não necessariamente o pertencente ao éxciton do próprio elétron, mas a um éxciton vizinho. Dessa forma, o processo geral de conversão de radiação em energia elétrica sofre com efeitos de recombinação que resultam em perda de eficiência na extração da carga.

Com o intuito de entender os fatores que giram em torno da eficiência, é necessário estudar as probabilidades de ocorrência de cada etapa desse processo e como suas características podem contribuir na construção de OSCs mais eficientes. Uma representação esquemática do processo de fotoconversão é representada na figura 1.4, em que se considera todas as etapas do processos e as possíveis recombinações.



**Figura 1.4 - Resumo do mecanismo de fotoconversão em células solares orgânicas. Processos que envolvem Transferência de Energia por Ressonância de Föster (FRET) são indicados em verde e vias de recombinação em vermelho.**

Tendo em vista que a conversão final da energia luminosa em corrente elétrica através do efeito fotovoltaico está associada aos processos ilustrados na figura 1.4, pode-se considerar que a eficiência total do processo é parâmetro que depende diretamente da não ocorrência das recombinações, ou seja, depende diretamente da probabilidade de transição de etapas. Ao considerar que a eficiência total  $\eta$  do processo quântico, pode-se determina-la pela seguinte equação:

$$\eta = \eta_{abs}\eta_{exdis}\eta_{cc} \quad (1.1)$$

Ou seja, a eficiência de conversão final de energia é resultante do produto das eficiências (probabilidades) dos eventos independentes, onde  $\eta_{abs}$ ,  $\eta_{exdis}$  e  $\eta_{cc}$  são as eficiências para absorção luminosa, dissociação do éxciton (inclusive o fator de criação/transporte do éxciton) e coleta de carga, respectivamente. Entendendo como a eficiência está relacionada aos processos internos do efeito fotovoltaico, faz-se necessário entender as características individuais de cada etapa no mecanismo, desde a absorção da luz até a extração da carga.

### 1.2.1 A Absorção da Luz

A primeira etapa do processo fotovoltaico envolve a absorção da luz. Nesse processo, o fóton incidente, enquanto atravessa os eletrodos transparentes, é absorvido pelo material orgânico ativo (D/A). De forma simplificada, este fenômeno pode ser descrito da seguinte forma: a luz gera uma foto-excitação eletrônica que leva à formação de éxcitons, ou seja, os elétrons situados no nível *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) absorvem a energia do fóton e são promovidos para o nível *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), criando uma lacuna no nível *HOMO*. Denomina-se éxciton o par formado pelo elétron excitado do nível *LUMO* e o buraco do nível *HOMO* do material doador que estão coulombicamente ligados. Felizmente, o coeficiente de absorção (taxa de absorção da luz e criação de éxcitons) em materiais orgânicos é muito mais elevado que o do Silício, mesmo sob condições de baixa luminosidade, ou seja, há criação de éxcitons mesmo para baixas intensidades de radiação (ressalta-se que a intensidade da radiação está diretamente ligada à quantidade de fótons existentes nela). Assim, uma fina camada de algumas centenas de nanômetros é suficiente para absorver entre 60% e 90% da luz incidente, se uma camada refletora na face de trás for usada [29]. Uma abordagem mais completa sobre a interação da radiação com a matéria é apresentada na seção 2.1. A excitação eletrônica do nível *HOMO* para o nível *LUMO* e a criação do éxciton foi representada na figura 1.4 (a) e (b). Dessa forma, para que ocorra a conversão de energia, é necessário que o éxciton seja transportado ao longo do Doador e ocorra uma dissociação do elétron e o buraco do nível *HOMO*.

## 1.2.2 Difusão e Dissociação do Éxciton

Ainda na região do doador, após a criação do éxciton, ele pode necessitar ser transportado até a interface Doador-Receptor (heterojunção) a fim de posteriormente ocorrer a dissociação do éxciton. O éxciton pode migrar, por um determinado momento, para outras regiões do material próximas ao local de origem. Esse fenômeno ocorre devido a grande quantidade de éxcitons que se criam em uma determinada região do material Doador e, pela diferença de energia que se acumulou em determinada região do material devido à absorção da luz, pode ocorrer o fenômeno de difusão realizando, assim, o transporte do éxciton. O deslocamento do éxciton dentro do doador é conhecido como fenômeno de difusão do éxciton. Esta distância característica percorrida por ele nesse processo recebe o nome de comprimento de difusão do éxciton.

Durante a difusão, o éxciton pode decair (sofrer recombinação eletrônica), pela emissão de um fóton ou pela perda de energia vibracional ou dissociar-se em cargas livres na interface Doador-Aceitador. Em relação ao processo de recombinação do éxciton, ressalta-se que este processo está associado à baixa eficiência do dispositivo fotovoltaico, devendo, portanto, ser minimizado para que haja um maior eficiência da célula solar orgânica.

Em relação à dissociação do éxciton, ressalta-se que este processo é fundamental nos dispositivos fotovoltaicos. Na interface entre dois materiais semicondutores (heterojunção), a transferência de elétrons ocorre do doador de elétrons para o aceitador, enquanto o buraco (ausência de elétron) permanecer na fração doadora, separando assim, estruturalmente, o elétron e o buraco, desde que os deslocamentos LUMO e / ou HOMO sejam favoráveis [30].

Desta forma, a heterojunção é o principal local de dissociação na camada fotoativa e a dissociação nesta interface é muitas vezes tratada como o único mecanismo de geração de carga induzida pela luz [27]. A eficiência de dissociação de éxcitons é também uma função da área de interface entre os dois semicondutores orgânicos e da capacidade de se permitir a difusão do éxciton nessa interface [28].

Além disso, outro fator que também proporciona a dissociação de éxcitons é a transferência de buracos do aceitador de elétrons para o doador de elétrons. As impurezas também podem induzir a dissociações, mas esse processo geralmente leva a cargas presas em vez de portadores de carga livres e é, portanto, prejudicial ao desempenho do

dispositivo. De modo ideal, todos os éxcitons foto-excitados deveriam atingir o sítio de dissociação (interface doador-aceitador). Assim, o mecanismo pelo qual a recombinação ocorre tem sido constante objeto de estudo no campo científico.

Como mencionado, a dissociação do éxciton é fundamental para o processo fotovoltaico. Contudo, devido ao seu pequeno comprimento de difusão (que varia entre 1 e 20nm) [31,32], as possibilidades de recombinação aumentam consideravelmente, prejudicando o transporte de carga e afetando diretamente a eficiência da célula.

Em suma, para maximizar a dissociação de éxcitons, é necessário que o dispositivo possua grande heterojunção, ou seja, maior área de contato entre o Doador e o Aceitador. Geralmente, esta interface é alcançada com base na utilização das morfologias assim chamadas do *bulk-heterojunction* (BHJ). Na fabricação de células do tipo BHJ, ambos os componentes orgânicos são misturados num solvente comum e após a deposição desta solução e subseqüentes tratamentos de *annealing* (recozimento), pode-se obter uma estrutura de tamanho médio na ordem do comprimento de difusão do éxciton. Uma abordagem mais detalhada sobre as heterojunções será realizada na seção 1.3.

Uma vez que o éxciton é dissociado, o elétron e o buraco livre ainda interagem, por atração coulombiana de modo significativo, ainda que estruturalmente separados. Este estado ligado é comumente referido como um estado de transferência de carga (*Charge Transfer State* - CT). A interação de Coulomb permanece significativa até que a distância de separação do elétron-buraco exceda o raio de captura de Coulomb (também conhecido como o raio de Onsager), que é definido como o raio em que a atração de Coulomb é igual à energia térmica,  $k_B T$  [27]. Porém, vale ressaltar que mesmo que se tenha ocorrido a dissociação do éxciton, ainda é necessário que o elétron seja transportado até o catodo para então ser extraído da camada ativa e produzir corrente elétrica.

### **1.2.3 Transporte da Carga**

Em síntese, após a dissociação do éxciton na interface doador/aceitador, o elétron é encontrado na fase aceitadora enquanto o buraco livre permanece na fase doadora. Posteriormente, os elétrons e buracos devem ser transportados da interface doador/aceitador para os respectivos eletrodos para produzir a fotocorrente (coleta da carga).



No entanto, mesmo após a dissociação, as cargas devem percorrer uma distância até serem coletadas nos eletrodos. Durante esse trajeto, as cargas podem ter sua mobilidade reduzida devido ao encontro com outros elétrons ou buracos em suas proximidades, possibilitando a também existência de recombinações nessa etapa. Este fenômeno afeta a eficiência do processo fotovoltaico, na medida em que limita ainda mais a extração da carga. Uma estratégia para reduzir esse efeito é a utilização de camadas mais finas de semicondutores. No entanto, implica-se também em diminuir a quantidade de energia solar absorvida, podendo afetar ainda mais a eficiência. Diante destes elementos, uma relevante questão de pesquisa é a correlação destes parâmetros, ou seja, investigar uma relação de tamanho que não comprometa a absorção da radiação e que possa, ao mesmo tempo, otimizar a eficiência do fenômeno fotovoltaico [33]. Assim, uma vez que houve sucesso no transporte do elétron até a proximidade do catodo, ele deve ser extraído da camada ativa para gerar corrente elétrica, sendo essa etapa conhecida como coleta da carga.

#### **1.2.4 Coleta da Carga**

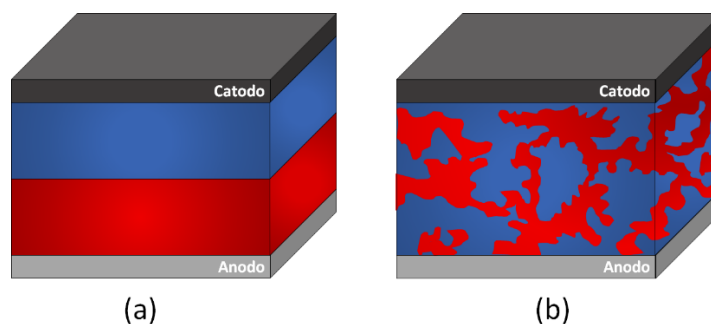
A etapa final do mecanismo de fotoconversão dá-se pela coleta das cargas nos eletrodos. No entanto, caso a eficiência de extração de cargas seja muito baixa, os próprios elétrons se acumulam na interface da camada ativa com o eletrodo, criando um campo elétrico, limitando ainda mais a extração de carga. Uma coleta eficiente da carga nos seus respectivos eletrodos requer que a carga supere a barreira de potencial da interface orgânico/condutor. A extração da carga é um problema muito mais complexo, o processo de injeção da carga no condutor pode ser influenciado por várias questões, como exemplo: geometria, topologia, efeitos de degradação e/ou corrosão, baixa aceitabilidade elétrica do condutor, entre outros.

Assim, como discutido, o mecanismo completo de geração fotovoltaica possui grande complexidade e muitos fatores podem influenciar na eficiência do processo. No entanto, pode-se perceber que a maioria desses fatores estão ligados a ocorrências na camada ativa do material. Dessa forma, é necessário que se compreenda as possíveis formas de fabricação das heterojunções (interface Doador/Aceitador) com o objetivo de se analisar os fatores que influenciam numa maior eficiência do efeito fotovoltaico.

### 1.3 Heterojunção

Conforme visto, os semicondutores orgânicos apresentam uma moderada mobilidade de portadores de carga. Em contrapartida, a mobilidade dos elétrons e buracos nos cristais de silício são muito maiores [34]. Esse limite de mobilidade eletrônica nos materiais orgânicos está associado ao tamanho da camada ativa dos fotovoltaicos orgânicos (OPVs – *organic photovoltaic*), pois a distância que um portador de carga pode transcorrer sem sofrer recombinação é limitada. Felizmente, doadores orgânicos possuem elevados índices de absorção, garantindo absorção suficiente em filmes finos.

Outro fator já mencionado é o pequeno comprimento de difusão de éxcitons em semicondutores orgânicos amorfos e desordenados. Assim, os éxcitons são incapazes de alcançar a interface D/A e decaem por processos não-radiativos e radiativos devido à sua vida curta. Por este motivo, o comprimento de difusão de éxcitons também limita a espessura máxima dos dispositivos bicamadas [36-38]. Portanto, dispositivos cuja estrutura é formada por camada dupla, representado na figura 1.5 (a), possuem baixa coleta de carga, resultando em baixas densidades de corrente e eficiência. Para melhor eficiência de conversão, a quantidade de éxcitons transportados para a interface, antes que sofram relaxação, deve ser aumentada. Para aprimorar a área de interface entre os dois materiais, uma solução foi proposta por G.Yu *et al.*, que criaram uma rede interpenetrante de doador e aceitador, na qual os materiais formam fases muito próximas, separadas por apenas dezenas de nanômetros, aumentando consideravelmente a área superficial. Essa estrutura é chamada de *bulk heterojunction* (BHJ) e pode ser observado na figura 1.5 (b) [39,40].



**Figura 1.5 – Comparação das camadas ativas em OPV; (a) Configuração de camada-dupla e (b) configuração BHJ. Vermelho representa o material doador e azul o material aceitador.**

A concepção da BHJ visa garantir que a interface D/A esteja dentro do alcance dos sítios de domínio, onde os éxcitons são criados. Assim sendo, células solares BHJ apresentam melhores eficiências, sendo possível alcançar valores acima de 8% [41]. No entanto, essa eficiência também depende do tipo de molécula em que a camada ativa é formada. Por esse motivo, estudos das propriedades ópticas de moléculas orgânicas têm sido realizados para determinação de materiais com potencialidades de se tornarem Doadores ou Aceitadores de elétrons.

## 1.4 Moléculas de Interesse

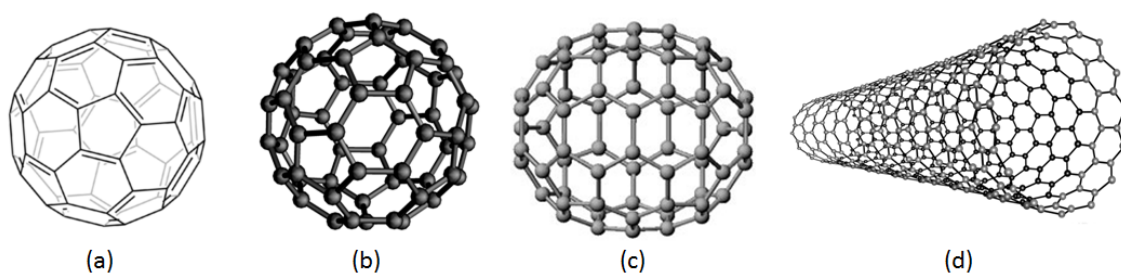
Há décadas, estudos de caracterização de semicondutores orgânicos têm sido desenvolvidos, construindo, assim, uma base científica consistente desses materiais. Nos últimos anos, concebeu-se que combinações entre materiais semicondutores orgânicos doadores e aceitadores de elétrons, estruturados em heterojunções, poderiam ser úteis em células fotovoltaicas orgânicas.

Embora os sistemas orgânicos ainda não tenham atingido eficiências similares às dos inorgânicos, pode-se dizer que eles possuem potencialidade de utilização em outros segmentos de mercado que não são supridos pelos modelos tradicionais, como por exemplo, a aplicação de células solares em estruturas de coberturas leves (toldos, lonas, etc.), sem a necessidade de reforço nas estruturas, ou em janelas residenciais e comerciais, sem o bloqueio integral da luz incidente no ambiente. Essas características se devem às suas propriedades físicas de terem uma maior flexibilidade e de construção de células com filmes finos que não bloqueariam toda a passagem da radiação.

Nos estudos relacionados a materiais para construção de OSCs, podemos dividir os materiais em dois grandes grupos: os Aceitadores e os Doadores de elétrons. Nos primeiros, podemos destacar os fulerenos e seus derivados, já nos últimos destacamos moléculas como o P3HT e o N2200, sendo este sendo considerado de natureza híbrida por possuir características de doador e aceitador. Dessa forma, será tratado um pouco mais especificamente desses dois grandes grupos, com maior ênfase no último, visto que é onde ocorre o fenômeno de absorção luminosa, principal objetivo deste trabalho.

### 1.4.1 Aceitadores: Fullerenos e Derivados

O fulereno é uma estrutura molecular de carbono que forma uma casca esférica, elipsoide, tubo, dentre outras formas (vide figura 1.6). Possui uma estrutura similar à do grafite, que é composto por um empilhamento de camadas de grafeno, contendo anéis hexagonais, pentagonais ou até heptagonais de carbono. Um dos derivados do fulereno bastante conhecido é o C<sub>60</sub>, que foi descoberto em 1985 [42], e consiste no ajuntamento de 60 átomos de carbono arranjado em 12 pentagramas e 20 hexagramas. A sua propriedade mais impressionante é a sua alta simetria. É possível realizar 120 operações de simetria, como rotação em torno de um eixo ou reflexões em um plano, tendo como resultado a mesma conformação original. Por esse motivo, ele é conhecido como a molécula mais simétrica [43]. Fullerenos compostos de menos de 300 átomos de carbono, são comumente conhecidos como *buckyballs*, e incluem o C<sub>60</sub>, possuindo estruturas esféricas ou elipsóides, como pode ser observado na Figura 1.6 (a), (b) e (c). Os fullerenos gigantes, ou fullerenos com mais de 300 átomos de carbono, podem ter estruturas com uma única casca, multi-casca e nanotubos, vide figura 1.6 (d) [44]. Estruturas derivadas dos fullerenos também são objetos de estudo, como o estudo da mobilidade eletrônica em nanotubos de carbono dopados de matérias metálicos ou mesmo aplicação de *buckyballs* com ramificações em células solares orgânicas.



**Figura 1.6 – Estruturas de Fullerenos. (a) e (b) visões tridimensionais do C<sub>60</sub>, (c) visão tridimensional do C<sub>70</sub> e (d) visão tridimensional de um nano tubo de carbono.**

Uma das moléculas derivadas dos fulereno tipo *buckyballs* C<sub>n</sub> e que possuem bastante aplicabilidade em células solares orgânicas é o PCBM, abreviação comum para [6,6]-fenil-C<sub>n+1</sub>-ácido butírico metil éster. Estudos realizados com heterojunções compostas por receptores de elétrons derivados de fulereno PCBM20, PCBM60 e PCBM70 (vide figura 1.7) apresentaram eficiência apreciável no mecanismo de transporte de carga para OSCs [45-47]. No entanto, estudos recentes focam em

aceitadores não fulereno (NF) que mostraram eficiências comparáveis aos obtidos com derivados do fulereno [48-50]. Este interesse nos receptores NF é justificado pelas suas propriedades de absorção e custos de produção potencialmente menores.

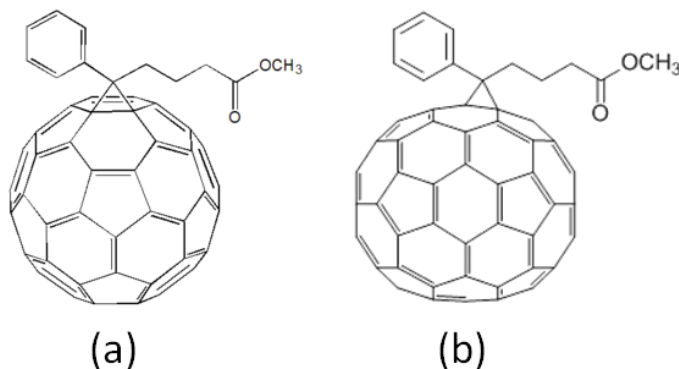


Figura 1.7 – Estruturas do PCBM60 (a) e PCBM70 (b).

#### 1.4.2 Doadores: N2200 e P3HT

O número médio molecular ( $M_n$ ) de um polímero tem profunda influência na ordem macromolecular e na microestrutura e, também, nas propriedades optoeletrônicas e de transporte de carga, tornando-se assim um dos parâmetros chave que regem o desempenho de células solares baseadas em moléculas de PCBM (aceitador) [51-57]. Em certos dispositivos, polímeros doadores com maior  $M_n$  possuem um grau de ordenação mais alto, resultando em maior absorção da luz e mobilidade de buracos, o que contribui para maiores valores de densidade de corrente e maior eficiência. Entre os polímeros que podem ser utilizados em heterojunções para compor dispositivos OSCs, as moléculas N2200 [Poli{N,N'-bis(2-octildodecil)-napftaleno-1,4,5,8-bis(discarboximida)-2,6-diil]-alt-5,5'-2(2,20-bitiofeno)} ou P (NDI2OD-T2) Polyera ActivInk™ (N2200)] e P3HT [Poli(3-hexiltiofeno)] destacam-se como materiais promissores. Particularmente, o N2200 foi empregado com sucesso como um material aceitador em dispositivos OSC [58-61]. Na figura 1.8 (a) e (b) é possível observar as estruturas desses polímeros em forma de oligômeros.

As estruturas de materiais doadores são caracterizadas por apresentarem elétrons- $\pi$  e por serem polímeros conjugados. Esses elétrons são excitados por fótons da região do visível ou ultravioleta, fazendo realizar a transição eletrônica do orbital *HOMO* para o orbital *LUMO*, que é chamada transição  $\pi$ - $\pi$ , que seria o correspondente à injeção dos

transportadores na camada de condução através da banda proibida em materiais inorgânicos. A energia necessária para essa transição determina o comprimento de onda máximo que pode ser convertido em energia elétrica pelo polímero conjugado.

Devido aos obstáculos relacionados à baixa eficiência, novos métodos de tratamento de polímeros da camada ativa têm sido estudados, principalmente no que diz respeito aos doadores. Podemos destacar o método de solubilização do polímero para melhorar a sua dispersão com vistas a produzir filmes mais finos e maior superfície de contato entre o doador e o aceitador. Esse método auxilia na construção de lâminas mais finas de polímeros doadores, diminuindo a probabilidade de recombinação do éxciton tanto nas etapas de Difusão e de Transporte da carga. No entanto, é necessário investigar em profundidade as capacidades de absorção de luz dos sistemas polímero-solvente uma vez que, para criar uma heterojunção de polímero, a inclusão de solventes é um passo crucial [62]. Uma larga lista de solventes utilizados para criar heterojunções poliméricas pode ser encontrada na literatura. O clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) é um dos mais comuns, em parte devido à sua disponibilidade e baixo custo [63]. A figura 1.8 (c) também é possível observar a estrutura do solvente clorofórmio.

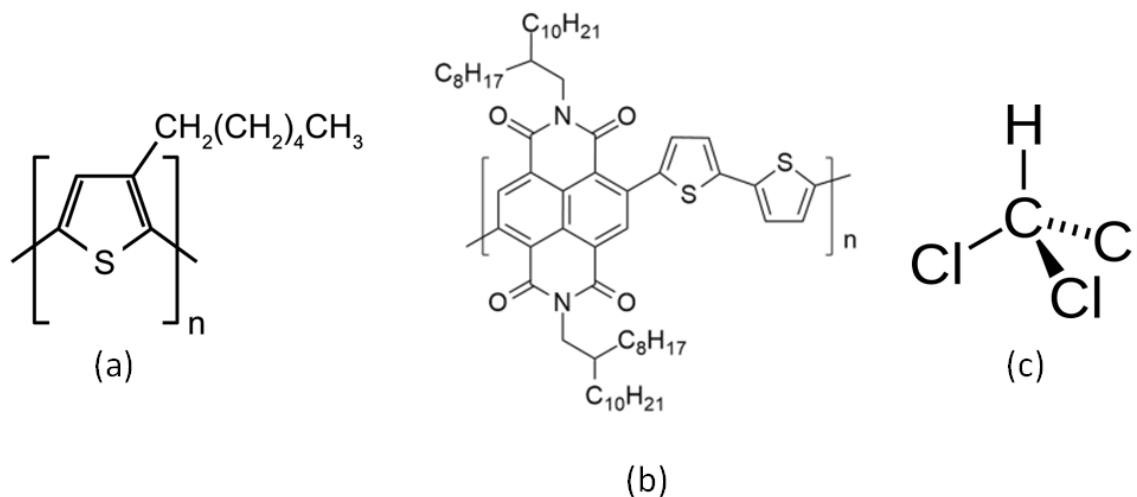


Figura 1.8 – Estruturas moleculares do (a) n-P3HT, (b) n-N2200 e (c) Clorofórmio.

## 1.5 Objetivo de Estudo

Considerando as características dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos apresentadas nas seções anteriores, este estudo foi desenvolvido com objetivo de

investigar as propriedades ópticas dos polímeros N2200 e P3HT após solubilização em clorofórmio através de análises de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS). Também tem o objetivo de investigar do ponto de vista teórico qual melhor processo de descrição dos dados experimentais, considerando processos distintos de solvatação denominadas modelo de continuidade polarizável (PCM) e método de célula de solvatação (SSM) a fim de simular a solubilização do polímero no clorofórmio. Também é necessário compreender como essas abordagens podem descrever adequadamente o espectro de absorção do complexo polímero / solvente, tendo como ponto de investigação apenas os picos principais dos espectros de absorção, devido a razões que serão apresentadas oportunamente na seção de resultados e discussões. Importante ressaltar que os estudos realizados poderão fornecer orientações para melhores descrições de alguns traços de absorção de luz em sistemas polímero-solvente. Porém, para se conceber os modelos teóricos e as técnicas experimentais de obtenção dos espectros de absorção, é necessária uma revisão bibliográfica dos fundamentos envolvidos no problema, os quais serão abordados nos capítulos 2 e 3, respectivamente.

## CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os principais aspectos históricos da interação da radiação com a matéria sob o ponto de vista da absorção luminosa. Também são apresentados métodos de solução da Equação de Schrödinger para solução de problemas de muitos elétrons.

### 2.1 Interação da Radiação com a Matéria

Descrever o modo como a radiação interage com a matéria sempre foi um objetivo dos cientistas, principalmente das possíveis informações que pudessem ser extraídas de tal fenômeno.

Classicamente, a radiação é concebida como uma onda eletromagnética, de tal forma que os campos elétricos dessa radiação interagem com a nuvem eletrônica do átomo através da força elétrica, transferindo, assim, energia às partículas e produzindo um movimento harmônico. Por sua vez, toda carga elétrica quando acelerada também emite energia, ou seja, a nuvem eletrônica pode irradiar, chamado de espalhamento de luz.

No formalismo quântico, a radiação é compreendida como uma quantidade de fótons cuja energia de um fóton é um valor proporcional à frequência. Os elétrons contidos nos átomos são capazes de absorver, cada um deles, um único fóton, promovendo saltos quânticos para os possíveis níveis de energia acessíveis. O oposto pode ocorrer com elétrons excitados decaírem para estados de mais estáveis liberando radiação.

Isaac Newton, ao realizar a passagem de uma luz feixe estreito de luz branca atravessar um vidro, verificou-se que esse feixe se tornava num feixe mais largo e colorido. Descobriu então que a luz branca é uma superposição de várias cores. Em 1814, Joseph von Fraunhofer verificou que a difração de um raio de luz solar não seria contínuo conforme Newton havia mencionado, mas estariam faltando alguns comprimentos de onda, ou seja, verificava-se linhas escuras no espectro luminoso. Essas linhas escuras são conhecidas como linhas de Fraunhofer. Posteriormente, Kirchhoff e Bunsen associaram essa ausência à absorção por elementos nas camadas externas da atmosfera solar e da



atmosfera terrestre. Assim, seria possível conhecer a composição de um determinado objeto analisando apenas o espectro de absorção dessa amostra. Surgindo assim a espectroscopia.

### 2.1.1 Irradiação Térmica e Radiação de Corpo Negro

A irradiação térmica é o fenômeno pelo qual um corpo emite radiação térmica (ondas eletromagnéticas) devido à sua temperatura. Trata-se de um dos fenômenos mais importantes, visto que é através dele que a energia solar alcança a Terra.

Um corpo emite radiação térmica para o meio que o cerca e dele absorve radiação. No equilíbrio térmico, as taxas de emissão e de absorção são iguais. Um corpo idealizado que absorve toda a luz incidente de todos os comprimentos de onda é definido como um corpo negro.

Como resultado da conservação da energia, que resulta na lei da radiação térmica de Kirchhoff, um corpo negro (absorvedor perfeito) também é um emissor perfeito. Um corpo negro pode ser obtido através do uso de uma caixa preta com um pequeno orifício de entrada de luz. A emissão de radiação de um corpo negro é caracterizada pela temperatura do corpo, conforme descrito na Lei de Planck [64]

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{(e^{h\nu/kT} - 1)}. \quad (2.1)$$

As energias das ondas estacionárias são consideradas como grandezas discretas proporcionais à frequência da onda.

Como a radiação eletromagnética promove a excitação eletrônica, é fundamental compreender o comportamento dos núcleos e elétrons no modelo molecular teórico, bem como utilizar as equações de Schrödinger para sua descrição, compondo o problema eletrônico a ser estudado.

## 2.2 O Problema Eletrônico

Em modelos mecânicos simples de estrutura molecular, as moléculas são geralmente representadas por uma estrutura rígida de átomos no espaço com formas geométricas bem definidas e propriedades de simetria. O arranjo preciso dos núcleos atômicos no espaço (a estrutura nuclear) é determinado pela distribuição espacial média

de todos os elétrons unindo os núcleos contra as forças repulsivas dos núcleos positivamente carregados. Esta estrutura de equilíbrio estático dos núcleos corresponde a um mínimo da energia total da molécula. Cada movimento de uma tal molécula rígida pode ser descrito como uma superposição de um movimento de translação do centro de massa da molécula e uma rotação em torno deste mesmo ponto. Modelos mais refinados permitem movimentos vibracionais adicionais dos núcleos em torno de suas posições de equilíbrio de energia mínima.

Proponderavelmente, deve-se concentrar em condições em que este modelo pode ser considerado aceitável, verificando os seus limites e nas suas possíveis melhorias. Para uma discussão quantitativa, deve-se usar a mecânica quântica, pois as bases de construção das moléculas são elétrons e núcleos atômicos.

Sendo o sistema molecular uma composição de  $M$  núcleos e  $N$  elétrons (como representado na figura 2.1, onde  $A$  e  $B$  são núcleos e  $i$  e  $j$  são elétrons), o objetivo é encontrar soluções aproximadas da Equação de Schrödinger, não-relativística e independente do tempo.

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  representa a função de onda do sistema molecular e  $E$  é a energia total do sistema.

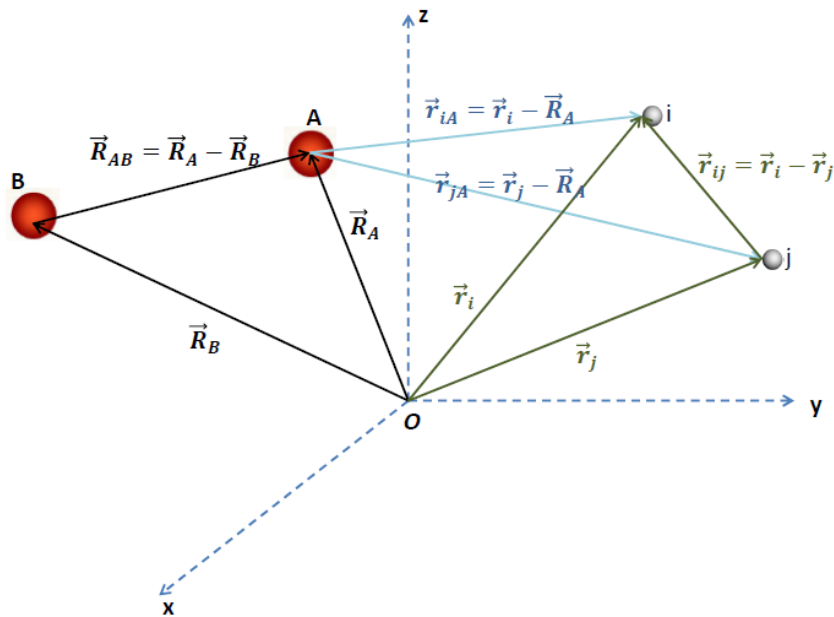


Figura 2.1 – Representação de um sistema molecular com  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, com  $A$  e  $B$  representando os núcleos atômicos e  $i$  e  $j$  os elétrons. As distâncias envolvidas são representadas por vetores  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$  relacionados a uma origem  $O$ .

O problema molecular consiste em resolver a equação de Schrödinger (2.2) para esse sistema. Ao apresentar o Hamiltoniano molecular, deve-se levar em consideração a possível existência entre acoplamentos entre os pares elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo, sendo dado por

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN}, \quad (2.3)$$

em que  $\hat{T}_N$  e  $\hat{T}_e$  correspondem aos operadores de energia cinética nuclear e eletrônica, respectivamente, sendo descritos como

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} \quad (2.4)$$

e

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.5)$$

em que  $M_A$  representa a massa do núcleo  $i$  e  $m_e$  a massa do elétron. Os laplacianos  $\nabla_i^2$  e  $\nabla_A^2$  envolvem diferenciações em relação às coordenadas do  $i$ -ésimo elétron e do  $A$ -ésimo núcleo.

Os operadores  $V_{NN}$  e  $V_{ee}$  da equação (2.3) representam, respectivamente, os potenciais de repulsão núcleo-núcleo e elétron-elétron, podendo ser expressos como:

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

e

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.7)$$

em que  $e$  é a carga elementar do elétron e  $Z_A$  e  $Z_B$  correspondem ao número atômico dos átomos  $A$  e  $B$  respectivamente. Finalmente,  $V_{eN}$  representa a atração coulombiana elétron-núcleo, sendo escrita como:

$$V_{eN} = - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_A}{r_{iA}} . \quad (2.8)$$

Assim, definimos o operador  $\hat{H}$ , sem spin e correções relativísticas, não dependente do tempo, como sendo

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{K e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{K Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \\ & \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>A}^N \frac{K e^2}{r_{ij}} . \end{aligned} \quad (2.9)$$

Em unidades atômicas ( $\hbar = m_e = e = K = 1$ ), o operador  $\hat{H}$  é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>A}^N \frac{1}{r_{ij}} . \quad (2.10)$$

Então, a equação de Schrödinger é descrita como

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>A}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\ & = E \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Observa-se que há interações acopladas entre os núcleos e os elétrons (2.8), assim torna-se extremamente complexa a solução de sistemas com mais de dois corpos. Considerar aproximações na equação de Schrödinger é um opção que pode auxiliar a descrever o comportamento do sistema de maneira menos complexa. Um procedimento importante para a Física Atômica e Molecular ou Física de Estado Sólido é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [65], na qual a equação de Schrödinger é separada em duas partes, uma referente à parte eletrônica e outra à parte nuclear. Trataremos mais sobre esse procedimento na próxima seção.

### 2.2.1 Considerações sobre a Função de Onda

Para que um sistema eletrônico seja completamente descrito por uma função de onda, esta deve poder representar o elétron tanto em suas coordenadas espaciais quanto o seu spin. Assim, para obter o comportamento do elétron, faz-se necessário a especificação dos seus possíveis spins. Por esse motivo, são introduzidas as funções  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , as quais correspondem aos estados *spin up* e *spin down* respectivamente. Essas funções devem, também, satisfazer as condições de ortonormalidade, ou seja,

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\beta(\omega) = 1 \quad (2.12)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (2.13)$$

e

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0 \quad (2.14)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (2.15)$$

Assim, um elétron é descrito não apenas por coordenadas espaciais  $\mathbf{r}$ , mas também pela coordenada de spin  $\omega$ . Resume-se essas coordenadas ao conjunto a um conjunto de coordenadas  $\mathbf{x}$ , de tal forma que:

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}; \omega\}. \quad (2.16)$$

A função de onda do elétron que descreve tanto sua distribuição espacial quanto seu spin é denominado spin-orbital e representado por  $\tau(\mathbf{x})$ . Considerando que as coordenadas espaciais e de spin são independentes, o spin-orbital de um elétron pode ser escrito como o produto de duas funções, uma da parte espacial,  $\Phi(\mathbf{r})$ , e outra da parte de spin,  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$ . Assim, para cada orbital espacial  $\Phi(\mathbf{r})$ , pode-se formar dois spin-orbitais, um correspondente ao *spin up* e outro ao *spin down*, de forma que

$$\tau(\mathbf{x}) = \begin{cases} \Phi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ ou \\ \Phi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.17)$$

Ainda é necessário lembrar que, em um sistema de férmions, para quaisquer dois elétrons, a função de onda deve ser antissimétrica a uma inversão de coordenadas  $\mathbf{x}$  (posição e spin). Isto está preconizado pelo princípio da indistinguibilidade [65]. Assim,

$$\psi(x_1, \dots, x_i \dots, x_j \dots, x_N) = -\psi(x_1, \dots, x_j \dots, x_i \dots, x_N). \quad (2.18)$$

Por consequência direta da condição de antissimetria da função de onda, Wolfgang Pauli postulou que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, o que ficou conhecido como Princípio da Exclusão de Pauli.

### 2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é fundamental nos estudos de Física Molecular. Sabe-se que os núcleos atômicos possuem massa consideravelmente maior que a da nuvem eletrônica. Devido a isso, é razoável considerar que a velocidade de movimento dos núcleos é muito menor que a dos elétrons, podendo então ser desconsiderada [66]. Dessa forma, apenas considera-se que os elétrons se movem em uma região com núcleos praticamente fixos, podendo-se, assim, analisar separadamente o comportamento eletrônico do nuclear, desconsiderando os termos de cinética nuclear [65]. Dessa forma, é conveniente que a função de onda possa ser escrita em termos da seguinte expansão adiabática:

$$\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}), \quad (2.19)$$

na qual  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  representa uma função de onda eletrônica, que depende das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares, enquanto  $\chi(\mathbf{R})$  depende apenas das coordenadas nucleares. Dessa forma, a equação de Schrödinger passa a ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}). \quad (2.20)$$

A combinação das equações (2.20) e (2.11), resulta em:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi(r; R) \chi(R) = E \phi(r; R) \chi(R). \quad (2.21)$$

Reescrevendo a equação (2.21), temos:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(r; R) \chi(R)] - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} [\phi(r; R) \chi(R)] - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} [\phi(r; R) \chi(R)] + \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} [\phi(r; R) \chi(R)] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} [\phi(r; R) \chi(R)] = E \phi(r; R) \chi(R). \end{aligned} \quad (2.22)$$

Desenvolvendo o termo  $\nabla_A^2 [\phi(r, R) \chi(R)]$ , temos:

$$\begin{aligned} \nabla_A^2 [\phi(r; R) \chi(R)] &= \nabla_A^2 (\phi(r; R)) \chi(R) + \nabla_A^2 (\chi(R)) \phi(r; R) + \\ & 2. \nabla_A (\phi(r; R)). \nabla_A (\chi(R)). \end{aligned} \quad (2.23)$$

De acordo com a aproximação adiabática, os termos  $\nabla_A^2 \phi(r; R)$  e  $\nabla_A \phi(r; R)$  são muito pequenos. Também, conforme já mencionado, a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron. Dessa forma, ao considerar essas condições e analisar o descrito em (2.22) e (2.23), verifica-se que o primeiro e o último termo desta equação são desprezíveis. Esse tratamento é conhecido como a Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Portanto, essa equação passa a ser escrita como

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \chi(R) \nabla_i^2 \phi(r; R) - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \phi(r; R) \frac{\nabla_A^2 \chi(R)}{M_A} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} [\phi(r; R) \chi(R)] + \\ & + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} [\phi(r; R) \chi(R)] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} [\phi(r; R) \chi(R)] = E \phi(r; R) \chi(R). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dividindo-se toda a equação (2.24) por  $\phi(r; R) \chi(R)$  e separando as variáveis, tem-se

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\phi(r, R)} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(r; R) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \\
& E + \frac{1}{2\chi(R)} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \chi(R)}{M_A} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.25)
\end{aligned}$$

Pode-se considerar que a posição dos núcleos em relação ao referencial é constante, ou seja, são fixos. Portanto, tanto o lado direito quanto o lado esquerdo da equação (2.25) deverão tornar-se iguais a um fator constante às distâncias entre núcleos considerados fixos. Assim, pode-se verificar que é possível desacoplar a equação de Schrödinger em duas outras, as quais são:

$$E + \frac{1}{2\chi(R)} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \chi(R) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \epsilon(R) \quad (2.26)$$

e

$$-\frac{1}{2\phi(r; R)} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(r; R) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \epsilon(R) \quad (2.27)$$

onde, as equações (2.26) e (2.27) representam o comportamento nuclear e eletrônico, respectivamente.

Multiplicando (2.26) por  $\chi(R)$ , tem-se

$$E\chi(R) + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \chi(R) + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \chi(R) = \epsilon(\{R\})\chi(R). \quad (2.28)$$

A equação nuclear ainda pode ser reescrita como sendo

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \chi(R) - \underbrace{\sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{V(R)} + \epsilon(R) \right] \chi(R) = E(R)\chi(R). \quad (2.29)$$



Como para cada configuração nuclear, cálculos computacionais conseguem facilmente determinar o valor de  $X$  da equação (2.29), assim, podemos reescrever essa equação resultando em:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 \chi(R) + V(R) \right] \chi(R) = E(R) \chi(R), \quad (2.30)$$

onde  $V(R)$  é conhecido como potencial efetivo que representa todo potencial ao qual o núcleo está submetido e determina a Superfície de Energia Potencial (SEP) do sistema molecular.

Ao considerar a equação (2.30), verifica-se que sua similaridade com a equação (2.2). Então, pode-se considerar que o termo representado entre colchetes na equação (2.29) é o operador hamiltoniano nuclear. Assim, obtemos a equação de Schrödinger nuclear como sendo

$$\hat{H}_N \chi(R) = E \chi(R). \quad (2.31)$$

De modo similar, multiplicando a equação (2.27) por  $\phi(r, R)$ , tem-se

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(r; R) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(r; R) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(r; R) = \epsilon(R) \phi(r; R). \quad (2.32)$$

A equação eletrônica ainda pode ser reescrita de tal forma

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(r; R) = \epsilon(R) \phi(r; R). \quad (2.33)$$

Assim, pode-se considerar a equação de (2.33) como sendo a equação de Schrödinger para a parte eletrônica, podendo ser reescrita, de forma sintética, conforme abaixo:

$$\hat{H}_{el} \phi(r; R) = \epsilon(R) \phi(r; R). \quad (2.34)$$

É importante ressaltar que, na ABO a equação nuclear só pode ser resolvida se conhecermos a solução da equação de Schrödinger eletrônica para um amplo conjunto de configurações nucleares. Dessa forma, as equações (2.31) e (2.34) correspondem à descrição do problema eletrônico.

### 2.2.3 Método de Hartree-Fock

Demonstrou-se que um sistema de muitas partículas pode ser separado em uma parte eletrônica e outra nuclear. Nesse momento, o desafio científico está fundamentado em descobrir métodos numéricos eficazes para solucionar a equação de Schrödinger eletrônica, mencionada anteriormente, pois é praticamente impossível de se resolver analiticamente. Como resultado de muitos esforços, foi desenvolvido o método de Hartree-Fock (HF) [65] que, usando o método variacional para o Hamiltoniano, considera-se a função de onda eletrônica como o produto das funções de onda de cada elétron individualmente. Tal aproximação acabou conhecida como produto de Hartree. Assim, a função de onda pode ser descrita de modo que:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \Phi_i(r_i). \quad (2.35)$$

No entanto, a teoria de Hartree possuía uma falha quando se considerava o princípio da antissimetria. Pelo Princípio da Exclusão de Pauli, os elétrons devem ser distinguíveis, ou seja, a função de onda que descreve fermions deve ser anti-simétrica em relação ao intercâmbio de qualquer conjunto de coordenadas espaço-spin. Portanto, é necessário que seja feita uma correção na equação, levando em conta não mais o produto das funções de onda puramente, mas o produto das combinações, ou seja, os spins correlacionados. Assim, se considerarmos um sistema de dois elétrons, a função de onda passa a ser representada da seguinte forma:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2) - \Phi_1(r_2)\Phi_2(r_1). \quad (2.36)$$

Dessa forma, o Princípio da Exclusão de Pauli é levado em consideração. No entanto, para descrever completamente o sistema na ótica quântica, é necessário

considerar os *spins* dos elétrons. Sabe que há duas possibilidades para os *spins* dos elétrons, *up* e *down*. Por isso, utilizaremos as funções  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  para representarmos o *spin up* e *spin down* respectivamente. Com isso, a equação (2.26) passa a ter uma nova forma, sendo agora escrita como sendo

$$\psi(x_1, x_2) = \tau_1(x_1)\tau_2(x_2) - \tau_1(x_2)\tau_2(x_1), \quad (2.37)$$

onde:

$$\tau_1(x_1) = \Phi_1(r_1)\alpha(\omega) \quad (2.38)$$

e

$$\tau_2(x_2) = \Phi_2(r_2)\beta(\omega). \quad (2.39)$$

Ao considerar a ocupação eletrônica de orbitais na função de onda e representá-la dessa forma, pode-se concluir que: mais de dois elétrons não podem ocupar o mesmo orbital com spins iguais e elétrons nunca podem ter números quânticos idênticos, condizendo com os princípios da mecânica quântica e satisfazendo a exclusão de Pauli. Vale ressaltar que as funções de onda estão sendo representadas como uma soma do produto de funções antissimétricas. Assim, de modo geral, essas funções assimétricas podem ser descritas de forma que

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \prod_{i=1}^N A\{\tau_i(x_i)\}, \quad (2.40)$$

onde A representa a função de onda como a diferença ou a soma de dois produtos de Hartree. Para o caso de dois elétrons, essa equação pode ser representada pela equação (2.37). Para o caso de três elétrons, a função possui o seguinte comportamento

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2, x_3) = & \tau_1(x_1)\tau_2(x_2)\tau_3(x_3) - \tau_1(x_2)\tau_2(x_1)\tau_3(x_3) + \tau_1(x_2)\tau_2(x_3)\tau_3(x_1) \\ & - \tau_1(x_1)\tau_2(x_3)\tau_3(x_2) + \tau_1(x_3)\tau_2(x_1)\tau_3(x_2) - \tau_1(x_3)\tau_2(x_2)\tau_3(x_1) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Considerando  $\tau_i(x_i)$ , como sendo uma função não normalizada correspondente à função de onda de spin, pode-se generalizar a solução acima utilizando determinante de uma matriz. Para o caso de duas partículas, podemos reescrever a função de onda na seguinte forma:

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \tau_1(x_1) & \tau_2(x_1) \\ \tau_1(x_2) & \tau_2(x_2) \end{vmatrix}. \quad (2.42)$$

Note que, ao tentar colocar dois elétrons no mesmo orbital ao mesmo tempo, em outras palavras,  $\tau_1 = \tau_2$ , então  $\psi(x_1, x_2) = 0$ . Esse é um tratamento mais sofisticado para o Princípio da Exclusão de Pauli, que é uma consequência ao princípio da antissimetria.

Agora, generalizando para o caso de N partículas, pode-se perceber que a função de onda é descrita por:

$$\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \tau_1(x_1) & \tau_2(x_1) & \tau_3(x_1) & \dots & \tau_N(x_1) \\ \tau_1(x_2) & \tau_2(x_2) & \tau_3(x_2) & \dots & \tau_N(x_2) \\ \tau_1(x_3) & \tau_2(x_3) & \tau_3(x_3) & \dots & \tau_N(x_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tau_1(x_N) & \tau_2(x_N) & \tau_3(x_N) & \dots & \tau_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.43)$$

Esse determinante é conhecido como determinante de Slater (DS). Seguindo uma notação mais resumida, podemos reescrever  $\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$  da seguinte forma:

$$\psi_{DS}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) = A \left\{ \prod_{i=1}^N \tau_i(x_i) \right\}, \quad (2.44)$$

onde  $\tau_i(x_i) = \Phi_i(r_i)\alpha(\omega)$  ou  $\Phi_i(r_i)\beta(\omega)$  e  $\Phi_i(r_i) = \sum_{j=1}^{N_{bases}} c_{ij}\Phi_{ij}(r_i)$ .

Usando o método variacional e as funções obtidas do determinante de Slater, podemos chegar à equação de Hartree-Fock (HF)

$$f|\tau_i\rangle = e_i|\tau_i\rangle \quad (2.45)$$

onde  $f$  é o operador de Fock dado por

$$f = h(1) + \sum_{b=1}^N [J_b(1) - K_b(1)] , \quad (2.46)$$

com  $J_b$  e  $K_b$ , respectivamente, sendo o operador de coulomb devidos a existência de densidade de carga, e o operador de troca devido a consequência direta da mecânica quântica, a indistinguibilidade das partículas e da exigência da antissimetria da função de onda.

### 2.3 A Teoria do Funcional da Densidade

A função de onda quântica contém, a princípio, toda a informação sobre um dado sistema. Para casos simples, como um potencial bidimensional ou mesmo o átomo de hidrogênio, pode-se resolver a Equação de Schrödinger para obter a função de onda do sistema. É possível determinar os níveis de energia de um sistema. Infelizmente, é impossível solucionar analiticamente a equação de Schrödinger para um sistema de  $N$  partículas. Evidentemente, deve-se utilizar algumas aproximações para tornar o problema solucionável, embora ainda complicado. Com esse objetivo, foi desenvolvida a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que é um método de solução aproximada da equação de Schrödinger eletrônica de um sistema de muitos corpos. Na prática, tem se tornado essencial na investigação de propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas de moléculas e sólidos.

Em 1964, Walter Kohn e Pierre Hohenberg apresentaram uma reformulação da mecânica quântica que não utiliza funções de onda [67]. A grandeza básica que propuseram foi a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , uma função tridimensional que contém toda a informação relevante sobre o sistema e é estabelecida como o funcional do sistema. Um funcional é definido como sendo uma função de uma função. De fato, Hohenberg e Kohn provaram que todos os observáveis, isto é, todas as grandezas físicas mensuráveis de um sistema, são unicamente determinadas por  $\rho(\mathbf{r})$ , ou seja, são funcionais da densidade. Em outras palavras, para conhecer qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, precisa-se apenas de saber qual a sua densidade eletrônica. Além disso, o estado fundamental do sistema pode ser encontrado minimizando a energia total em função da densidade. Este é o equivalente do princípio variacional de Rayleigh-Ritz.

É importante destacar ainda, a título de informação complementar, que o tratamento pelo método de Hartree-Fock considera uma função de onda de um sistema de muitos corpos e é função de  $3N$ -variáveis (coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  de todos os  $N$  átomos do sistema), enquanto isso, a densidade eletrônica de um sistema é uma função de apenas três variáveis ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ). Dessa forma, para fins computacionais, a utilização de menos variáveis na descrição de um sistema pode promover cálculos mais rápidos, gerando economia computacional.

Como a energia total de um sistema é um observável, então pode-se descrevê-la em função de  $\rho(\mathbf{r})$ , ou seja  $E[\rho]$ . Ao minimizar esse funcional, será obtido o estado funcional do sistema e a sua densidade. Por sua vez, a partir dessa densidade, é possível determinar outras propriedades. Contudo, Hohenberg e Kohn não conseguiram determinar analiticamente a forma do funcional, apenas propuseram a sua existência. Llewellyn Thomas e Enrico Fermi em 1927 já haviam descrito todas as componentes da energia em função de  $\rho(\mathbf{r})$ . Portanto, encontrar o estado fundamental do sistema não é mais do que um exercício de cálculo variacional. Embora a teoria de Thomas-Fermi seja capaz de explicar muitas propriedades, ela não é capaz de descrever as camadas atômicas, que é o cerne da teoria atômica e molecular.

Embora haja uma simplificação do problema ao descrevê-lo através de um funcional, ainda existem complicações nos estudos devido a existências de interações entre os próprios elétrons. Para tornar o processo de resolução matemática do problema mais simplificado, em 1965, Kohn e Sham propuseram a ideia de substituir a energia cinética de um sistema eletricamente interligado por uma equivalente de um sistema de elétrons que não interagem entre si, ficando conhecido como Método de Kohn-Sham.

### **2.3.1 Método de Kohn-Sham**

A ideia principal do método está relacionada em idealizar um sistema fictício de elétrons não interagentes que gera a mesma densidade eletrônica de qualquer sistema de partículas interagentes. Dessa forma, cada partícula estaria submetida a um potencial externo  $v_s(\mathbf{r}_i)$ , denominado potencial de Kohn-Sham (KS) e responsável por manter a densidade eletrônica igual à do sistema em estudo.

O Hamiltoniano de um sistema de partículas não interagentes é dado por:

$$H_s = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right], \quad (2.47)$$

$$H_s = \sum_{i=1}^N h_i^{ks}, \quad (2.48)$$

onde os subíndices  $s$  referem-se às partes do sistema não interagente e  $h_i^{ks}$  é o Hamiltoniano de Kohn-Sham para um elétron.

Como os elétrons do sistema fictício são não interagentes, a equação de Schrödinger eletrônica pode ser escrita para cada elétron sujeito ao Hamiltoniano de Kohn-Sham.

$$h_i^{ks} \Phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (2.49)$$

onde  $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$  é a função de onda de um simples elétron, sendo denominada orbital molecular, e  $\varepsilon_i$  é a energia correspondente a esse estado (orbital). Orbitais moleculares com coordenadas espaciais e de spin são denominados spins-orbitais, conforme tratamos na seção 2.2.1, e são o produto das funções de onda dessas duas coordenadas. Dessa forma o orbital molecular pode ser representado como segue:

$$\tau^\uparrow(\mathbf{x}_i) = \Phi_i(\mathbf{r}_i) \alpha(\omega), \quad (2.50)$$

$$\tau^\downarrow(\mathbf{x}_i) = \Phi_i(\mathbf{r}_i) \beta(\omega), \quad (2.51)$$

onde  $\tau^\uparrow(\mathbf{x}_i)$  e  $\tau^\downarrow(\mathbf{x}_i)$  são as funções spin-orbitais para os estados spin *up* e *down*,  $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ , a função espacial e  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$  as funções de spin *up* e *down*, respectivamente.

Sendo as coordenadas desacopladas, a função de onda de um elétron satisfaz a equação:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \tau_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \tau_i(\mathbf{x}), \quad (2.52)$$

onde  $\tau_i(\mathbf{x})$  são as autofunções de Kohn-Sham. Como o hamiltoniano de um elétron depende unicamente de coordenadas espaciais, então a função spin-orbital também é autofunção do problema, ou seja:

$$h_i^{ks} \tau_a(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_a \tau_a(\mathbf{x}_i). \quad (2.53)$$

Conforme já mencionado, para um sistema de duas partículas  $a$  e  $b$  não interagentes, é possível imaginar que o hamiltoniano do sistema é a soma dos hamiltonianos das duas partículas e a função de onda do sistema pode ser expressa como o produto das funções de onda das duas partículas. Assim, a condição de energia é satisfeita e o sistema pode ser descrito como:

$$[h_1^{ks} + h_2^{ks}] \tau_a(\mathbf{x}_1) \tau_b(\mathbf{x}_2) = (\varepsilon_a + \varepsilon_b) \tau_a(\mathbf{x}_1) \tau_b(\mathbf{x}_2) \quad (2.54)$$

De modo similar, para um sistema de  $N$  elétrons não interagentes, verificamos que a função de onda do sistema poderia ser expressa como o produto das funções de onda dos elétrons individuais. Essa condição é chamada de Produto de Hartree, o qual já foi discutido na seção 2.2.3. No entanto, como já discutido, essa hipótese não satisfaz o princípio da Exclusão de Pauli. Assim, a função de onda  $\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$  deveria ser representada pelo determinante de Slater.

Para o sistema em questão, a energia cinética e a densidade eletrônica podem ser obtidas da seguinte forma:

$$T_s |\rho| = \left\langle \psi_s \left| \sum_i^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \right| \psi_s \right\rangle = \sum_i^N \left\langle \tau_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tau_i \right\rangle \quad (2.55)$$

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\tau_i|^2 \quad (2.56)$$

Conforme os teoremas de Hohenberg e Kohn [67], a energia do estado fundamental para um sistema de muitos elétrons pode ser obtida pela minimização do funcional de energia



$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.57)$$

onde,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.58)$$

Assim, a densidade eletrônica do estado fundamental é aquela que minimiza a função  $E[\rho]$  e, portanto, satisfaz o princípio estacionário  $\delta E[\rho] = 0$ , sujeito a restrição de N-representabilidade:

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N = 0 \quad (2.59)$$

O procedimento de minimização de energia através de multiplicadores de Lagrange pode ser aplicado utilizando a restrição constante em (2.59). Assim, tem-se que:

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (2.60)$$

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left( \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) = 0 \quad (2.61)$$

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left( \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \right) \quad (2.62)$$

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.63)$$

Sob o olhar da energia do sistema, apesar de serem objeto da mesma densidade de energia, os valores de energia cinética interagente e não interagente não são os mesmos. Kohn e Sham reescreveram o funcional  $F_{HK}[\rho]$ , da equação (2.58), de tal forma que fosse possível calcular exatamente a energia cinética não interagente  $T_S[\rho]$  e utilizando a energia de Hartree  $E_H[\rho]$ , assim tem-se que:

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (2.64)$$

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.65)$$

com  $E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho]$ .

Dessa forma, a energia de troca e correlação não é possui apenas dependência das interações eletrônicas, mas também de a correção da energia cinética. Portanto, a equação de Lagrange torna-se

$$\mu = v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} (T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]) \quad (2.66)$$

$$\mu = v(\mathbf{x})d\mathbf{x} + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.67)$$

$$\mu = v_{eff}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.68)$$

Considerando a função de onda como sendo um produto de orbitais não interagentes, ao minimizar a energia, o resultado será a equação de Hartree-Fock (2.45) que produz um potencial efetivo [68]:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.69)$$

com o potencial de troca e correlação sendo igual a

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (2.70)$$

Sabendo que o elétron satisfaz a equação (2.52), ao considerar  $v_s(\mathbf{r}) = v_{eff}(\mathbf{r})$ , obteremos

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \tau_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \tau_i(\mathbf{x}), \quad (2.71)$$

sendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\tau_i^2|. \quad (2.71)$$

Dessa forma, a energia eletrônica do sistema, descrita pela equação (2.57), ao ser combinada com a equação (2.65), pode ser reescrita como sendo:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.72)$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \int \tau_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \tau_i d\mathbf{r} + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \int \tau_i^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \tau_i d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \\ + \int \rho(\mathbf{r}) \left[ v_{eff}(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \left\langle \tau_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \tau_i \right\rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r})v_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.73)$$

onde

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \left\langle \tau_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \tau_i \right\rangle \quad (2.74)$$

$$\sum_i^N \varepsilon_i = T_S[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{eff}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.75)$$

Assim, pode-se descrever sistemas de muitos elétrons através das equações de Kohn-Sham, as quais representam apenas o comportamento de sistemas monoelétrônicos. Assim, as equações de Kohn-Sham são tidas como exatas, a princípio, e podem estimar uma densidade exata, uma vez que incluem os efeitos da correlação eletrônica.

### 2.3.2 Funcionais de Troca e Correlação

Um grande desafio na Teoria do Funcional da Densidade é o desconhecimento exato do comportamento dos funcionais de troca e correlação. Dessa forma, aproximações para  $E_{xc}[\rho]$  são aplicadas para obtenção de resultados mais precisos em sistemas de muitas partículas. Assim, o resultado do sistema depende diretamente da precisão da aproximação escolhida. Entretanto, ressalta-se que tais aproximações não correspondem ao comportamento do sistema e apresentam divergências de resultados, principalmente quanto a transferência de carga, conjugação  $\pi$  estendida, energias de dissociação e gaps de semicondutores e isolantes [69].

Em 1964, Hohenberg e Kohn mostraram que a variação da densidade em função da posição é muito lenta, ou seja, significativa, mas de baixa variação. Assim, foi proposta a chamada *aproximação da densidade local* (LDA). De forma geral, temos que

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]_{\rho \rightarrow \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (2.76)$$

com  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$  indicando a energia de troca e correlação por partícula de um sistema de gás de elétrons, idealizado, homogêneo com densidade  $\rho$ . Ou seja, utiliza-se a densidade localmente atribuída de um sistema homogêneo como aproximação para um sistema não homogêneo. O sistema idealizado em questão, mesmo sendo um gás de elétrons, é eletricamente neutro. As cargas positivas (i.e. núcleo atômico) são consideradas como uniformemente distribuídas no espaço conjuntamente com a densidade eletrônica.

O potencial de troca e correlação pode ser obtido através da energia  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ , correspondendo a:

$$v_{xc}^{LDA}[\mathbf{r}] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (2.77)$$

De modo geral, o coeficiente  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$  pode ser descrito em duas contribuições diferentes, uma de troca e outra de correlação, podendo ser expresso como

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho] = \varepsilon_x^{hom}[\rho] + \varepsilon_c^{hom}[\rho] \quad (2.78)$$

A componente de correlação  $\varepsilon_c^{hom}[\rho]$  foi proposta por Vosco, Wilk e Nusair a partir de dados de simulação pelo método de Monte Carlo [70]. A componente de troca  $\varepsilon_x^{hom}[\rho]$  é dada pelo funcional de energia de troca de Dirac [71]:

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho] = \varepsilon_x^{hom}[\rho] + \varepsilon_c^{hom}[\rho] \quad (2.79)$$

Na aproximação LDA tradicional, os elétrons do sistema homogêneo são indistinguíveis por seus spins, ou seja, é permitido que elétrons de mesmo spin ocupem o mesmo orbital  $\psi_i$ . Dessa forma, um passo presumido à essa aproximação é o estudo de sistemas de dependência do spin. Assim, a aproximação LDA foi generalizada para incluir o spin, ficando conhecida como Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA).

Assim, considerando que dois elétrons que ocupem um orbital estejam descritos por funcionais diferentes  $\psi_i^\alpha$  e  $\psi_i^\beta$ . Pode-se escrever a densidade de eletrônica segundo o as funções de spin eletrônico de cada partícula:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}). \quad (2.80)$$

Com base nisso, a energia  $E_{xc}$  se converte em um funcional que depende das densidades  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$  e  $\rho^\beta(\mathbf{r})$ :

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta]. \quad (2.81)$$

De modo semelhante à aproximação LDA, os valores para os potenciais para LSDA podem ser obtidos a partir da equação (2.51):

$$v_{xc}^\alpha[r] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})}; \quad v_{xc}^\beta[r] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})}. \quad (2.82)$$

As aproximações LDA e LSDA obtiveram sucesso em sistemas com densidade local constante. No entanto, simulações em sistemas que possuem variações abruptas na

densidade, tais como moléculas, não obtiveram resultados significativos. Dessa forma, um aperfeiçoamento à essas aproximações deveria ser considerado com uma informação complementar acerca da densidade eletrônica. Nessa perspectiva, aproximações levando em consideração a não homogeneidade da densidade eletrônica foram propostas com a inclusão de um gradiente à densidade eletrônica  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ .

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) consiste em observar a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  no ponto  $\mathbf{r}$  e o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  nesse mesmo ponto. Assim, possibilita-se o cálculo da densidade de energia de troca e correlação. O termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.83)$$

Pode-se perceber que, ao contrário da aproximação LDA, onde existe apenas um único  $\varepsilon_{xc}$  correto, na aproximação GGA, existem diferentes parametrizações para  $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$  que originam funcionais diferentes. Os GGA's mais usados são o **PBE** (funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof em 1996) e **BLYP** (denotado a combinação do funcional de troca de Becke com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr) [72-73].

Um dos principais avanços nos estudos de sistemas moleculares foi a implantação de funcionais híbridos. Estes não são funcionais que trabalham puramente em DFT, mas combinam cálculos de densidade eletrônica e do método de Hartree-Fock. Mesmo que as equações de Hartree Fock (HF) e as equações de Kohn-Sham (KS) parecem muito semelhantes, as teorias são muito diferentes. Em particular, as equações de Hartree Fock decorrem de uma minimização em relação às funções de onda de partículas únicas, criando a função de onda do corpo do determinante Slater, enquanto que as equações KS decorrem da minimização em relação à densidade.

De forma geral, os funcionais híbridos possuem a seguinte forma geral:

$$E_{xc} = (1 - a)E_{xc}^{DFT} + aE_{xc}^{HF}. \quad (2.84)$$

Um dos principais funcionais híbridos utilizados, devido à sua acurácia, é o B3LYP, onde o 3 na sigla do funcional representa que ele é constituído por três coeficientes, e é definido como:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}. \quad (2.85)$$

O objetivo de incluir essa complexa função matemática (funcional) é sugerir a natureza híbrida da solução matemática. Observe que várias aproximações – aproximação de densidade local (LDA), Hartree-Fock (HF), Becke-1988 (B88), Lee-Yang-Parr 1988 (LYP88) e Vosko, Wilks, Nusair 1980 (VWN80) – fazem parte deste funcional híbrido. As letras minúsculas  $x$  e  $c$  referem-se às determinações da troca e correlação de elétrons respectivamente. Os termos  $a_0$ ,  $a_x$  e  $a_c$  são coeficientes cuja funcionalidade está relacionada em aproximar os resultados obtidos a dados empíricos.

Como todos o funcional, o B3LYP também possui limitações. Algumas delas estão relacionadas com os estados excitados e transferência de carga. A razão dessas falhas já são conhecidas e uma primeira correção dos estados excitados foi proposta por Tawada (2004) através de uma divisão de Ewald [74] do termo  $r_{12}^{-1}$  em

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r_{12}}, \quad (2.86)$$

em que o primeiro e o segundo termo do lado direito consideram interações de curto alcance e longo alcance, respectivamente. Esse novo funcional é conhecido como CAM-B3LYP.

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

A Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TDDFT) está fundamentada em um conjunto de tratamentos em excitações ou fenômenos que possuam dependência temporal estendendo as ideias básicas da DFT, que tratava do estado fundamental. A TDDFT pode ser considerada como uma formulação alternativa de mecânica quântica, mas, em contraste com a abordagem normal que depende das funções de onda e da equação de Schrödinger de muitos corpos, sua variável básica é a densidade eletrônica de um corpo,  $\rho(\mathbf{r}, t)$ . A vantagem de se utilizar esse procedimento é extremamente clara: a função de onda de um sistema de muitos corpos é muito complexa por se tratar de um espaço de  $3N$  dimensões enquanto que a densidade é uma função mais simples que depende somente de três variáveis,  $x$ ,  $y$  e  $z$ . O modo padrão para se obter a

densidade  $\rho(\mathbf{r}, t)$  passa pela idealização de um sistema fictício de elétrons não-interagentes, denominado sistema de Kohn-Sham. As equações finais possuem soluções numéricas. Dessa forma, pode-se considerar que os elétrons sentem a ação de um potencial efetivo externo  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ . Definindo-se o sistema, o potencial de troca e correlação em um dado instante depende do valor da densidade eletrônica em todos os momentos anteriores, ou seja, torna-se um funcional que considera todo o comportamento anterior da densidade eletrônica. Esse funcional é mais complexo que o do caso fundamental e o seu conhecimento implica a solução dos problemas de interações coulombianas dependentes do tempo.

Um sistema de  $N$  elétrons com coordenadas  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  é conhecido por obedecer a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.87)$$

e o Halmiltoniano pode ser escrito da seguinte forma

$$\hat{H} = \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{W}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}, t), \quad (2.88)$$

onde  $\hat{T}(\mathbf{r})$ ,  $\hat{W}(\mathbf{r})$  e  $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}, t)$  são, respectivamente, os operadores de energia cinética, de interação elétron-elétron e de energia potencial externa que, juntamente com o número de elétrons, define o sistema. Nominalmente, o potencial externo contém a interação dos elétrons com os núcleos do sistema. A generalização dependente do tempo dos teoremas de Hohenberg-Kohn e da construção de Kohn-Sham é chamado de teorema de Runge-Gross e forma as bases matemáticas para a TDDFT.



## CAPÍTULO 3 – MÉTODOS DA ABORDAGEM EXPERIMENTAL E DOS PROCESSOS DE SIMULAÇÃO.

Neste capítulo são apresentados os procedimentos e métodos experimentais e métodos de simulações aplicados nos estudos de absorção da luz em polímeros potencialmente utilizáveis para a construção de células solares orgânicas, bem como os resultados obtidos e discussões. Os dados experimentais foram obtidos em colaboração com o Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade de Brasília, enquanto que os métodos de simulação foram desenvolvidos no Instituto de Física da mesma instituição.

### 3.1 Confeção das Soluções e dos Filmes Finos de P3HT e N2200

Conforme anteriormente mencionado, o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) é usualmente utilizado como solventes de polímeros orgânicos [63]. Para a confecção das amostras de filmes finos dos polímeros P3HT e N2200, foram preparadas soluções solubilizando esses polímeros em clorofórmio, em recipientes separados, com uma concentração de 5,0 e 3,0 mg/ml, respectivamente. As concentrações de solubilização indicadas foram escolhidas por já serem parâmetros de construção de células solares orgânicas [75]. A solvatação das moléculas dos polímeros ocorrerá, sendo esse um processo chave na geração das amostras, pois possibilitará a criação de dispositivos mais finos. Após as soluções terem sido produzidas, procedeu-se ao processo de fabricação dos filmes finos dos polímeros utilizando a técnica de *spin coating*, que consiste no gotejamento da solução sobre um substrato, colocado em rotação para garantir uniformidade ao filme. Ainda em rotação, é realizado o procedimento de *annealing* (recozimento), que consiste no aquecimento da amostra a fim de garantir a evaporação completa do solvente. Esta é uma forma de se obter um filme fino com boas características de homogeneidade.

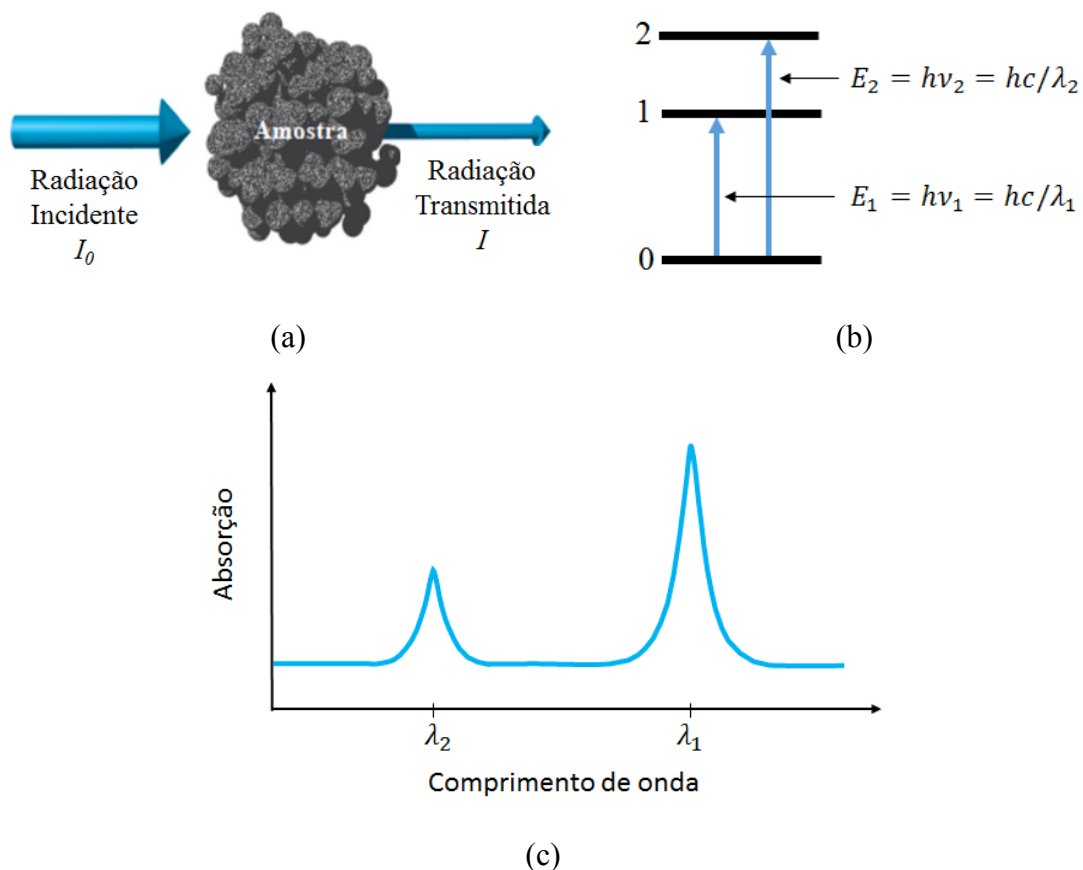
Para analisar a contribuição do clorofórmio para os espectros de absorção nas mesmas circunstâncias para ambos os polímeros, as camadas ativas foram construídas usando o mesmo substrato. Depois, tanto os filmes finos quanto as soluções em

clorofórmio foram submetidas ao procedimento de espectroscopia de absorção UV-VIS com variação do comprimento de onda de 300 a 750 nm. Os resultados dos espectros de absorção dos filmes finos e das soluções de clorofórmio serão apresentados posteriormente junto com os resultados obtidos por processos de simulação.

### 3.2 Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia possui fundamentos de medida de características relacionadas à luz, como intensidade e frequência, após a interação da radiação com a matéria. Quando a amostra é estimulada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, muitos processos são possíveis de ocorrer. A radiação pode ser espalhada, refletida ou absorvida.

Considerando os fenômenos de absorção e sob o ponto de vista físico, a radiação, ao interagir com um material pode provocar excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo (não sendo este objeto de averiguação desse trabalho). Nos processos de absorção ou ionização, parte da radiação incidente pode ser absorvida pelo material, resultando em uma radiação transmitida com menor intensidade e até mesmo ausente de comprimentos de onda que existiam na radiação incidente, conforme pode ser observado na Figura 3.1 (a). Nos processos de excitação, os elétrons absorvem radiação e transitam de estados fundamentais para outros níveis (estados excitados) que estão diretamente relacionados à frequência da radiação incidente, enquanto no processo de ionização, os elétrons são removidos dos orbitais atômicos, resultando em elétrons livres e íons positivos. A Figura 3.1 (b) representa transição de níveis de energia de elétrons no estado fundamental (nível zero) para estados mais excitados (um ou dois). Cada espécie molecular é capaz de absorver radiação em frequências características da radiação eletromagnética em decorrência das diferenças de energia dos níveis moleculares. Essas absorções ocorrem com valores de frequências (ou comprimento de onda) proporcionais à energia de transição desses níveis. Essa transição pode ser observada quando compara-se os raios transmitidos com os raios incidentes e verifica-se a diferença do espectro de frequência dessas radiações. Assim, é possível construir gráficos com parâmetros de absorção da radiação em função do comprimento de onda, em que se observará picos nas posições de comprimentos de onda que ocorreram a absorção, conforme mostrado na Figura 3.1 (c).



**Figura 3.1 – Representação da incidência da radiação sobre uma amostra (a), da transição de níveis de elétrons no estado fundamental para níveis excitados em decorrência da radiação absorvida (b) e do gráfico de absorção luminosa em função do comprimento de onda (c).**

A espectroscopia UV-VIS baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro luminoso. A Figura 3.2 representa o esquema de montagem de um espectrofotômetro UV-VIS. A fonte de radiação é composta por duas lâmpadas (uma de tungstênio e outra de deutério) que, quando combinadas, produzem a radiação dentro da faixa do espectro do ultravioleta ao visível. Uma faixa da radiação emitida por elas é selecionada quando ela atravessa um filtro. Um monocromador possui a função de realizar uma seleção mais fina no comprimento de onda da radiação proveniente do filtro. Esse feixe emergente do monocromador é dividido em dois, sendo um deles transmitido para uma referência enquanto o outro atravessará a amostra. Dessa forma, pela identificação da radiação que atravessa a referência e a que emerge da amostra, é possível identificar a absorbância, conforme a lei de Lambert-Beer, abaixo descrita

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (3.01)$$

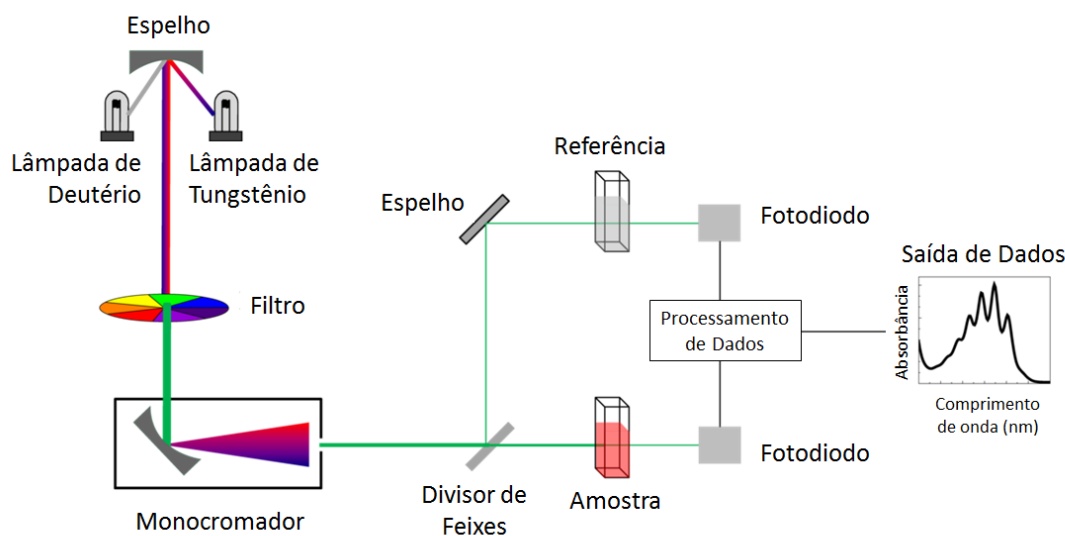


Figura 3.2 – Representação do esquema de montagem de um espectrofotômetro UV-VIS

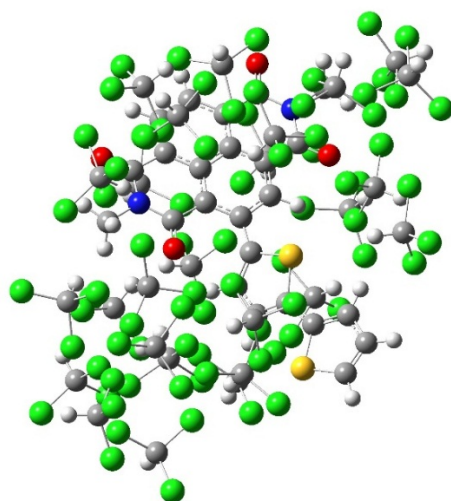
### 3.3 Cálculo do Espectro de Absorção Teórico.

Devido a diferenças observadas experimentalmente nos espectros de absorção luminosa dos polímeros P3HT e N2200 quando solubilizados com Clorofórmio, Verificou-se a necessidade de proceder à processos de simulação para possível reprodução teórica do mesmo comportamento observado em laboratório.

Do ponto de vista da Química Quântica, as moléculas do P3HT e do N2200 são polímeros complexos devido a grande quantidade de elétrons das suas estruturas, tornando de muito custo os cálculos de suas propriedades físicas e químicas. Portanto, é necessário escolher geometrias que possam auxiliar na geração do espectro de absorção UV-VIS. Dessa forma, foram gerados os monômeros dos polímeros P3HT e do N2200 para serem submetidos à solvatação do clorofórmio.

No que diz respeito à implementação de efeitos solventes nos sistemas, podem ser utilizadas duas metodologias teóricas diferentes. O primeiro e mais simples é o Modelo Contínuo Polarizável (PCM) [76]. Esta abordagem indiretamente considera uma distribuição contínua de solvente no ambiente, incluindo uma constante dielétrica em relação ao solvente desejado. Este é um procedimento que permite considerar efeitos solventes utilizando cálculos *ab initio*. Neste trabalho, foram aplicadas a variação IEFPCM da PCM dentro do modelo de solvatação SMD conforme implementado no

programa Gaussian 09 [77]. Os detalhes de tal modelo podem ser encontrados na literatura [78]. Esta metodologia é interessante porque é computacionalmente “mais barata” (menor tempo de processamento) do que a inclusão de moléculas solventes diretamente nos cálculos. No entanto, apesar da vantagem do custo computacional, considerar que haja homogeneidade na distribuição do solvente pode não representar a verdadeira natureza do sistema, visto que vários parâmetros podem tornar o sistema, ao menos, levemente heterogêneo, como as interações intermoleculares entre o solvente e o polímero. Por isso, uma segunda – e mais direta – metodologia aplicada consiste em considerar as moléculas do solvente circundando os polímeros. Para isso, considera-se um conjunto dessas moléculas executando simulações de Dinâmica Molecular (MD) Clássica em uma caixa composta por oligômeros P3HT ou N2200 cercados por moléculas de clorofórmio. Após a simulação do MD, é formada uma casca de solvatação (*solvation shell*) [79]. Assim, o procedimento consiste em obter as trajetórias mais estáveis do complexo formado pelo oligômero e o invólucro de solvatação. Este composto servirá de entrada sobre a qual os espectros de absorção devem ser calculados. Uma representação dos reservatórios de solvatação cujas trajetórias foram extraídas das simulações MD é mostrada na Figura 3.3.



**Figura 3.3 – Representação do sistema N2200/Clorofórmio em uma célula otimizada.**

Os cálculos da estrutura eletrônica utilizados para obter a otimização de geometria, energias de pontos singulares, espectros de absorção de ambos os esquemas de solvatação são realizados com cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) e da teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT). Ao considerar a

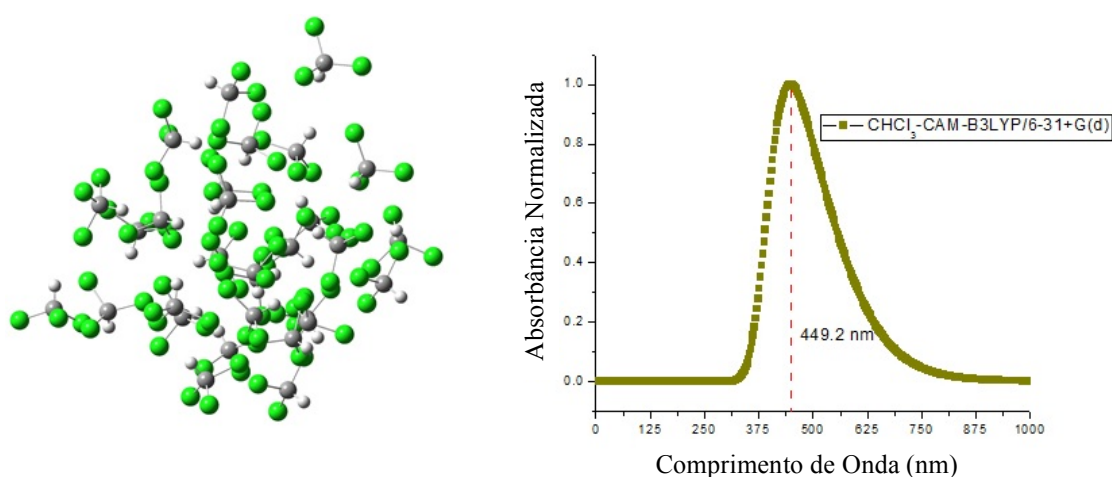
PCM como a estratégia de solvatação, os oligômeros de P3HT e N2200 foram otimizados diretamente e seguindo um cálculo de *single point* em TDDFT foi realizado incluindo 30 estados excitados. Todas estas etapas foram realizadas com clorofórmio como solvente. Os funcionais empregados em tais cálculos são B3LYP, CAM-B3LYP e o OT-LC-BLYP otimizado. As bases 6-31+G(d) e SDD foram consideradas para esses cálculos. Por razões de comparação, as simulações em DFT e TDDFT foram realizadas no âmbito de abordagens considerando de todos os elétrons (*All Electron*) e aproximações de pseudo-potenciais.

A segunda metodologia, de considerar diretamente os efeitos do solvente, por sua vez, recorre a simulações de Dinâmica Molecular (MD). Em primeiro lugar, os oligômeros foram otimizados com o funcional B3LYP e o conjunto de bases 6-31G\*. Em seguida, foram construídas caixas com cada oligômero cercado por várias moléculas de clorofórmio usando o software Packmol [80,81]. Uma dinâmica molecular no ensemble NPT, seguida por outra dinâmica no ensemble NVT foram realizadas utilizando o campo de força Universal [82, 83], que é implementado no software Materials Studio (Módulo Forcite) desenvolvido pela Accelrys Inc. Uma representação das células de solvatação que resulta desse procedimento pode ser visto na Figura 3.4. Os parâmetros utilizados nas simulações de MD foram: (a) uma temperatura de 300 K (dentro da estrutura do termostato de Berendsen), (b) um período de tempo total de simulação de 5 ns, (c) passos de tempo de 10 fs, (d) uma tolerância de força máxima de  $5,0 \times 10^1$  kcal / mol<sup>1</sup>Å<sup>1</sup>, e (e) uma diferença de energia entre um dado passo e o subsequente de  $1,0 \times 10^3$  kcal / mol<sup>1</sup>. Estes parâmetros são utilizados na literatura, tendo alcançados resultados compatíveis com os experimentais [84–87].

Após a realização da simulação de Dinâmica Molecular, as células de solvatação foram identificadas e selecionadas como pontos de partida de cálculos *ab initio*, como foram realizados no caso anterior: os cálculos TDDFT foram realizados nos reservatórios de solvatação considerando 30 estados excitados no mesmo conjunto de funcionais e bases mencionados anteriormente. É importante salientar que os cálculos também foram desenvolvidos com a ajuda de pseudo-potenciais [88, 89], usando os funcionais mencionados anteriormente e o conjunto de bases SSD. Vale a pena salientar que o uso de pseudo-potenciais reduz o tempo de execução das tarefas computacionais.

Para fins de comparação, as trajetórias com 30 moléculas de clorofórmio (ver Figura 3.4 – painel esquerdo), obtidas a partir de uma simulação MD, foram utilizadas para calcular os espectros de absorção através de um cálculo utilizando TDDFT com o

funcional CAM-B3LYP com conjunto de bases 6-31+G(d) para os primeiros 30 estados excitados (ver Figura 3.4 – painel direito). Isso foi realizado para entender a contribuição que as moléculas de clorofórmio podem ter nos espectros de absorção dos sistemas polímero-solvente investigados. Esse perfil de espectro de absorção, para as moléculas de clorofórmio, será discutido em detalhes juntamente com os resultados para os espectros de absorção dos complexos polímero-solvente. Todos os cálculos DFT e TDDFT são realizados usando o Pacote Gaussian 09 [77].



**Figura 3.4 –**Representação esquemática do sistema de clorofórmio cujas trajetórias foram obtidas por uma simulação de MD (painel esquerdo) e o seu espectro de absorção considerando os primeiros 30 estados excitados (painel direito)

### 3.4 Parametrização do funcional de DFT

Geralmente, a otimização de um funcional aplicado em um sistema específico significa que tal funcional obteve descrições teóricas de determinadas propriedades para essa classe de sistema. Contribuições podem ser encontradas na literatura sobre esta questão, principalmente quando as moléculas na configuração do estado fundamental são levadas em consideração [90-92]. Uma metodologia específica para a parametrização de funcionais tem sido aplicada com sucesso em sistemas de polímeros nos últimos anos [93]. Esta abordagem consiste em uma parametrização, introduzindo o parâmetro  $\omega$  no termo de troca do determinante Slater:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\omega r)}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r_{12}}, \quad (3.1)$$

onde o segundo e o terceiro termo representam as interações de curto e longo alcance, respectivamente. Promovendo variações no parâmetro  $\omega$ , é possível encontrar o melhor valor que otimize o funcional. No entanto, este procedimento não é trivial. É necessário o equivalente à Teoria de Koopman em TDDFT, ou seja, a energia do HOMO ( $\epsilon_H$ ) possuir valor contrário do potencial de ionização (IP):  $\epsilon_H = -IP$ .

A energia passa a ser escrita como uma função dependente de  $\omega$ , cabe, agora, encontrar o melhor valor desse parâmetro que a minimize. Considerando um sistema de  $N$  elétrons, pode-se descrever as equações abaixo:

$$J_{IP} = |\epsilon_H^\omega(N) + E_{gs}^\omega(N-1) - E_{gs}^\omega(N)| \quad (3.2)$$

e

$$J_{EA} = |\epsilon_H^\omega(N+1) + E_{gs}^\omega(N) - E_{gs}^\omega(N+1)|, \quad (3.3)$$

onde  $E_{gs}^\omega(N)$ ,  $E_{gs}^\omega(N-1)$  e  $E_{gs}^\omega(N+1)$  representam as energias da molécula contendo  $N$ ,  $N-1$  e  $N+1$  elétrons no estado fundamental (GS – ground state) respectivamente. Podemos combiná-las para descrevermos um parâmetro que une as duas equações e que deve ser minimizado, levando ao resultado final:

$$J_{GAP} = \sqrt{(J_{IP})^2 + (J_{EA})^2}. \quad (3.4)$$

Portanto, é possível ajustar a curva do  $J_{GAP}$  e minimizar a energia do *gap* ou simplesmente encontrar o  $J_{GAP}$  mínimo, conforme será apresentado neste trabalho. Portanto, um  $\omega$  mínimo, que representa o mínimo  $J_{GAP}$ , pode ser definido compondo um DFT otimizado para ser empregado nos cálculos das propriedades ópticas para um sistema particular. Neste trabalho, o funcional que será parametrizado para cada sistema é o OT-LC-BLYP (ou também conhecido como LC- $\omega$ BLYP). Essa parametrização foi realizada apenas para com foco nos polímeros que são objetos deste trabalho. Isto é importante por dois motivos: primeiro, quando pretende-se realizar uma comparação



entre as condições de solvatação, precisa-se ter certeza de que as diferenças de descrição consideram apenas a diferença no modo de solvatação, em vez de uma possível influência do parâmetro  $\omega$  nas moléculas dos solvente; em segundo lugar, ao proceder à otimização do funcional, identifica-se os melhores valores do parâmetro a serem aplicados em trabalhos futuros considerando estes polímeros sob a presença de qualquer outro solvente. A otimização do parâmetro  $\omega$ , através da equação (3.4), fornecerá os melhores valores para se estudar as propriedades optoeletrônicas do sistema de interesse.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados do desenvolvimento do trabalho provenientes dos processos de simulações e as comparações com os resultados experimentais.

### 4.1 Resultados e Discussões para os filmes finos de P3HT e N2200

Em colaboração com o departamento de Engenharia Elétrica da universidade de Brasília, procedeu-se inicialmente com a obtenção dos espectros de absorção UV-VIS dos filmes finos de P3HT e N2200 após o processo de *spin coating* e *annealing* descritos na seção 3.1. Maiores discussões sobre resultados que relacionam observados podem ser observados na referência [75]. Em nosso trabalho, esses dados são importantes para verificar a influência que o solvente promoveu no sistema. As bandas de absorção e as posições principais dos picos de absorção dos filmes finos do P3HT e do N2200 podem ser observados na figura 4.1 e na tabela 1. É possível observar que os dois polímeros possuem características de absorção de luz na região do ultravioleta e visível, sendo essa uma característica fundamental para aplicações em células solares orgânicas.

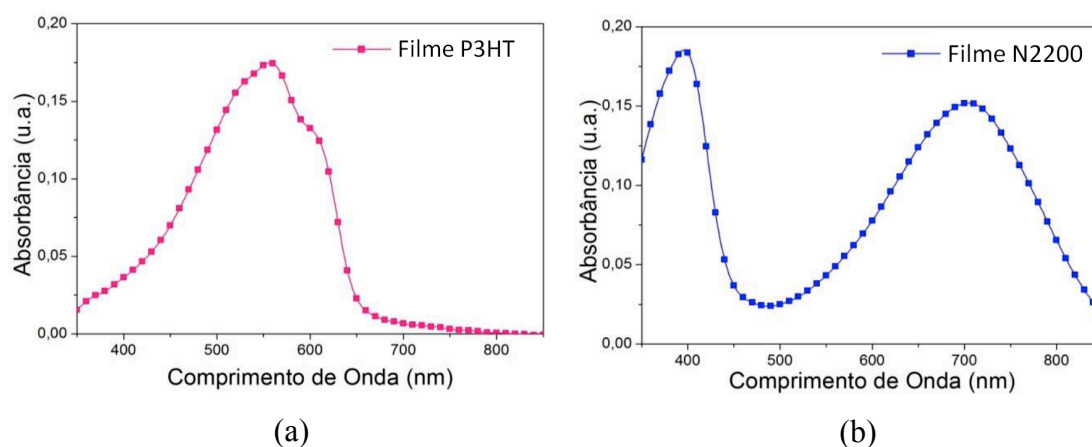
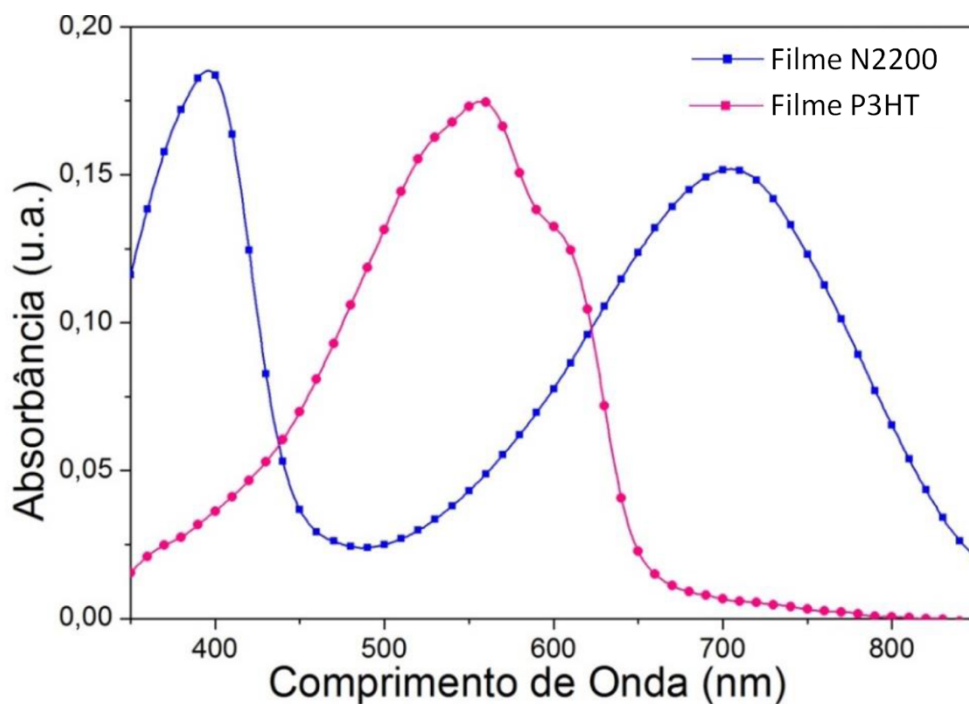


FIGURA 4.1 – Espectro de absorção dos filmes (a) P3HT e (b) N2200 feitos no Laboratório de Dispositivos e Circuitos Integrados (LDCI). Figura extraída e adaptada de [75].

**TABELA 1 – Dados experimentais dos espectros de absorção UV-VIS dos filmes finos de P3HT e N2200.**

Polímero	P3HT	N2200
Banda(s) de Absorção	350 – 600 nm	350-465 nm 477-850 nm
Posição do(s) pico(s) da Banda de Absorção	560 nm	397 nm 703 nm

Outra característica associada a esses polímeros é a de que, se unirmos os dois espectros de absorção, observa-se que as bandas de absorção se encaixam em três picos máximos em posições distintas, possibilitando uma ampliação da banda de absorção em caso de utilização dos dois polímeros como sendo polímeros doadores de uma camada ativa, sendo essa uma das justificativas para a escolha desses polímeros. Assim, construiu-se a figura 4.2 como sendo a superposição das figuras 4.1 (a) e (b) para demonstrar tal característica. Assim, o próximo passo das análises experimentais será a observação da influência do clorofórmio quando da sua utilização para solubilização dos polímeros P3HT e N2200.



**FIGURA 4.2 – Espectro de absorção dos filmes P3HT e N2200 juntos. Figura extraída e adaptada de [75].**

## 4.2 Resultados e Discussões para o sistema P3HT/N2200 solubilizados em Clorofórmio.

Seguindo as análises experimentais, foram obtidos os dados espectros de absorção UV-VIS das soluções de P3HT/N2200 solubilizados em clorofórmio conforme procedimentos da seção 3.1. Os espectros experimentais das soluções dos polímeros podem ser observados na figura 4.3 e na tabela 2. Como pode ser observado, os picos dos espectros tanto do P3HT quanto do N2200 sofreram deslocamentos para a região de maior frequência, essa característica é chamada de *blue shift*. Com respeito ao P3HT, verifica-se a existência de dois picos bem definidos próximo das posições de 262 nm e 434 nm. Enquanto que no N2200 é observada a existência de 3 picos nas posições de 255nm, 374nm e 685nm. Também é verificado, em ambos os espectros, o surgimento de um pico mais energético. O surgimento desse pico se deve às transições eletrônicas entre o polímero e o solvente. Dessa forma, fica evidente que um bom procedimento de simulação, no mínimo, deverá descrever o shift apresentado experimentalmente devido às interações com o solvente.

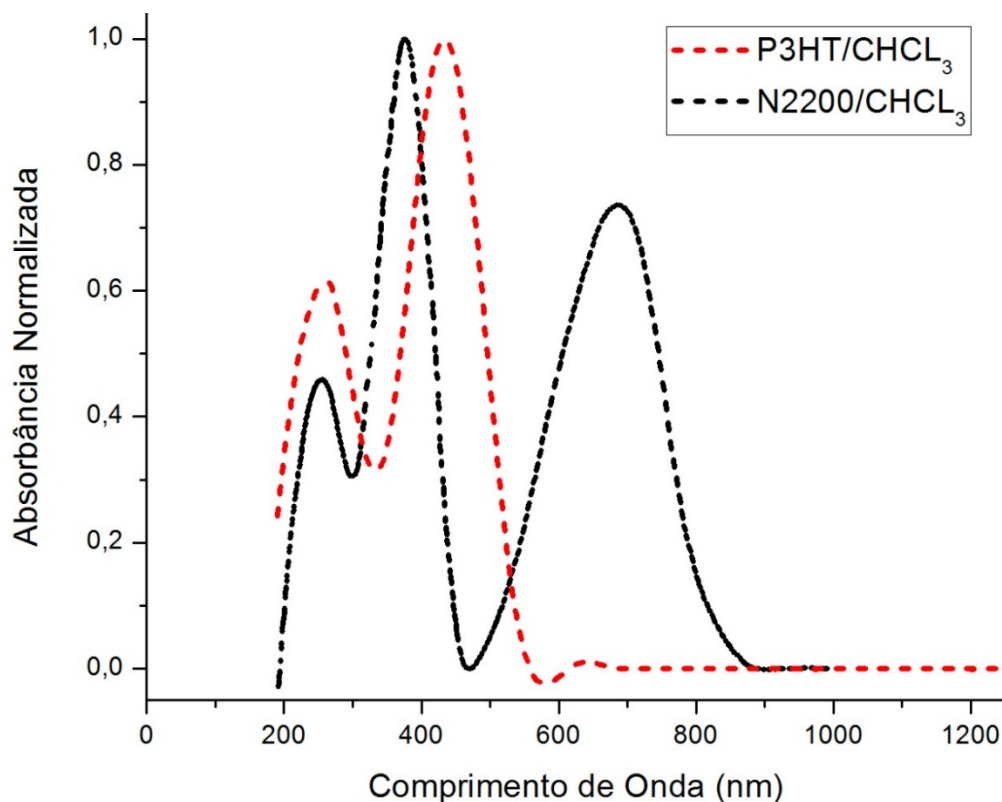


FIGURA 4.3 – Espectros experimentais dos sistemas P3HT/N2200 solubilizados em clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>)

**TABELA 2 – Dados experimentais dos espectros de absorção UV-VIS dos sistemas polímero-solvente.**

<b>Polímero</b>	<b>P3HT/CHCL<sub>3</sub></b>	<b>N2200/CHCL<sub>3</sub></b>
Banda(s) de Absorção	190 – 331 nm	194 – 300 nm
	331 – 544 nm	300 – 450nm
		480 – 845nm
Posição do(s) pico(s) da Banda de Absorção	262 nm	255nm
	434 nm	374nm
		685nm

O ponto de partida de nossas simulações de espectros de absorção foi o desempenho dos cálculos de TD-DFT para cada oligômero previamente otimizado considerado em nossa investigação. Ao construir um gráfico das energias do primeiro estado excitado como uma função do inverso de N, sendo N o número de ligações duplas no caminho conjugado conectando os dois átomos de carbono mais externos do oligômero, procedeu-se ao ajuste de Kuhn aos dados. Este ajuste fornece uma previsão teórica da energia de excitação do polímero correspondente. Os resultados desses ajustes podem ser observados na figura 4.4. Os ajustes de Kuhn aplicados ao P3HT e ao N2200 predizem que as energias do primeiro estado excitado devem estar em torno de 2,56 eV e 1,53 eV, respectivamente. Portanto, pode-se observar que há uma convergência para a energia de excitação. Nesse sentido, verificou-se que com 18 unidades de repetições para formação dos oligômeros o gap de energia está na região de convergência, pois o N é suficientemente grande tanto para o P3HT e o N2200. Assim, adotou-se esse tamanho do polímero para a realização dos cálculos computacionais.

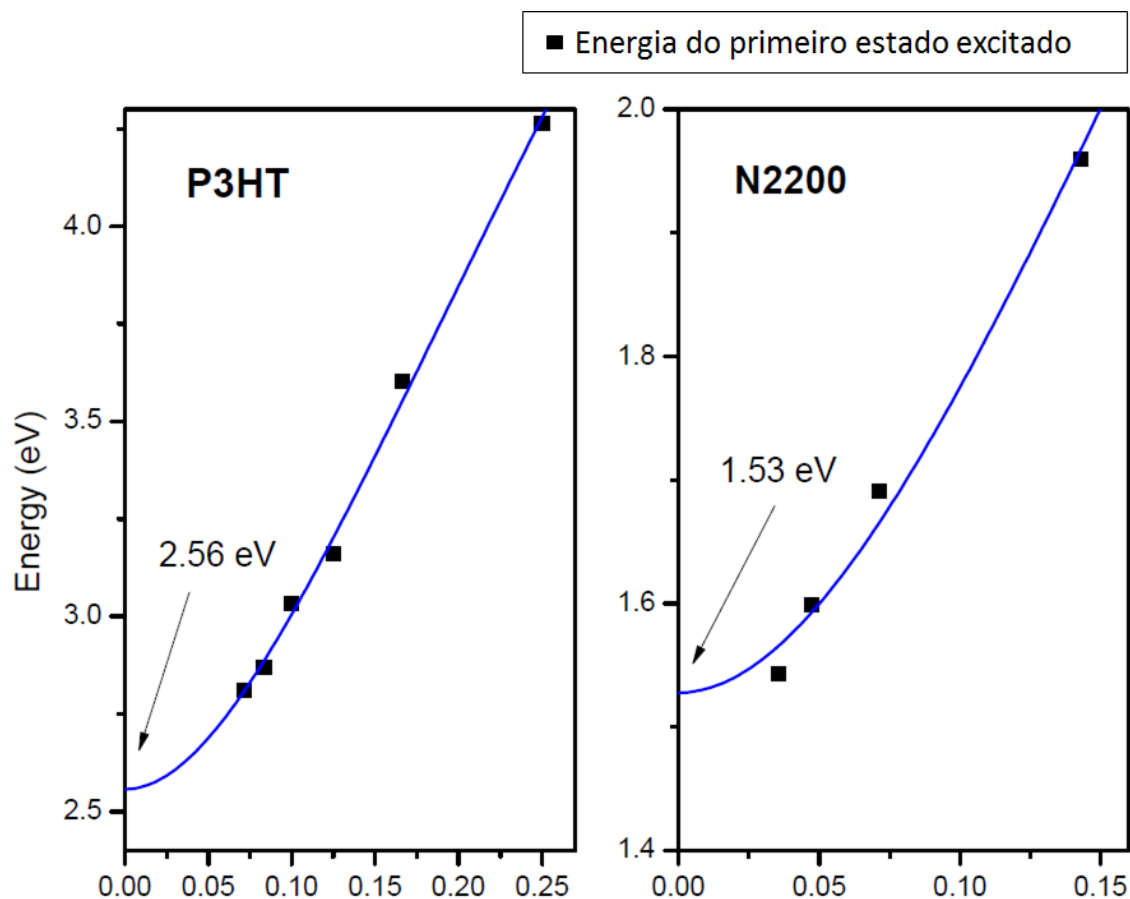


FIGURA 4.4 – Ajuste de Kuhn aplicado à série de oligômeros

Após a obtenção do número de repetições do oligômero, foi realizada a parametrização do funcional OT-LC-BLYP para o N2200 e o P3HT. Isso foi realizado seguindo o procedimento de obtenção do valor ideal de  $\omega$  que minimiza o  $J_{GAP}$ , conforme descrito no capítulo anterior. Esse procedimento produziu os seguintes valores para  $\omega$ : 0.1738 e 0.1580 bohr<sup>-1</sup>, para N2200 e P3HT, respectivamente. Estes são os valores que serão utilizados no desenvolvimento deste trabalho para obter os espectros de absorção de luz por meio de cálculos TDDFT.

A otimização de geometria foi realizada com a utilização do conjunto funcional e conjunto de base B3LYP/6-31+G(d). Os resultados obtidos são consistentes com aqueles amplamente divulgados na literatura, razão pela qual os cálculos adicionais com outros funcionais ou conjuntos de base não foram considerados [94]. Além disso, é importante considerar a mesma geometria ao longo do trabalho para que a análise comparativa permita isolar o efeito da metodologia de implementação de solvente, que é o objetivo principal do presente trabalho.

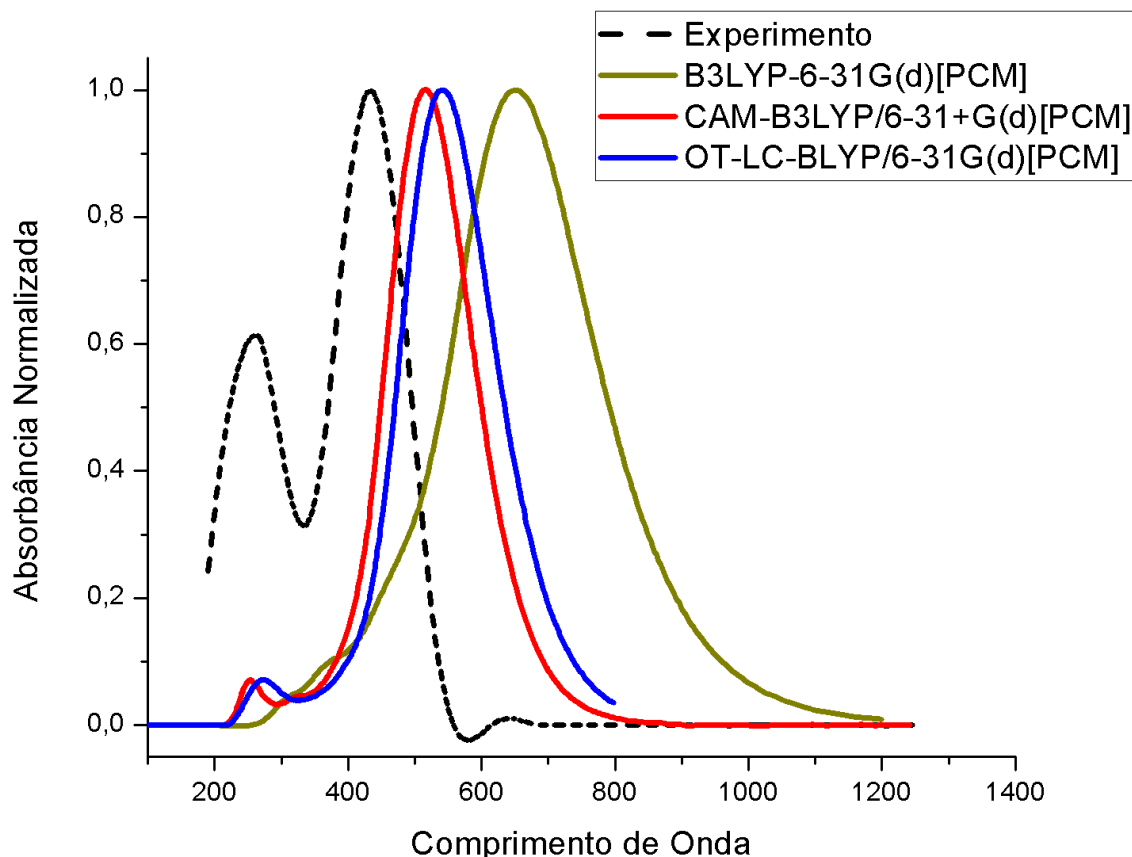
É importante destacar que os cálculos de TDDFT são realizados, por definição, com o congelamento dos núcleos dos átomos. Por essa razão, é esperado que a transição relacionada ao pico principal (pico de maior probabilidade de transição) seja descrito pelos cálculos teóricos, visto que este pico está relacionado a transição do estágio HOMO-LUMO dos elétrons da eletrosfera. Os demais picos experimentais podem ser explicados por efeitos vibrônicos, ou seja, o sistema molecular absorve a luz e essa absorção promove uma movimentação nuclear que por consequência altera a energia dos elétrons e dos núcleos. Portanto, esse efeito é impossível de ser reproduzido perfeitamente utilizando-se cálculos de DFT e por esse motivo, o objetivo de análise está diretamente ligado ao pico principal do espectro.

Do ponto de vista de DFT, os demais picos que não são os principais representam uma transição de elétrons mais internos, ou seja, elétrons que ocupam camadas abaixo do HOMO para camadas além do LUMO. Sendo assim, não faz sentido realizar comparações das intensidades dos picos teóricos via DFT com os experimentais. A única comparação de amplitude possível é com o pico principal visto que a absorbância é normalizada.

A transição representada pelo pico principal está relacionada a uma transição óptica, que se dá pela perturbação do elétron mais externo (mais energético) para o primeiro nível não ocupado (LUMO). Esse gap de energia é conhecido como gap óptico  $[E((eV))S_0 \rightarrow S_1]$ , que se difere do gap estrutural  $E_{GAP}(eV)$ , que é a resolução da equação de Schrödinger da parte eletrônica para uma determinada conformação (HOMO ou LUMO). O que importa a fim de comparar teoria com experimento, é exatamente a energia equivalente a esse gap óptico, ou seja, comparar as posições dos picos principais com essa energia de transição.

#### **4.2.1 Análise dos espectros de absorção do sistema P3HT/CHCl<sub>3</sub>**

Assim, para fins de observação de proposição de metodologia para descrição dos sistemas polímero-solvente, reproduziu-se os espectros de absorção obtidos experimentalmente para o sistema P3HT/clorofórmio, destacado nas Figuras 4.5 e 4.6, juntamente com os resultados teóricos considerados neste trabalho onde estão representados os resultados teóricos para os métodos de solvatação PCM e SSM respectivamente.



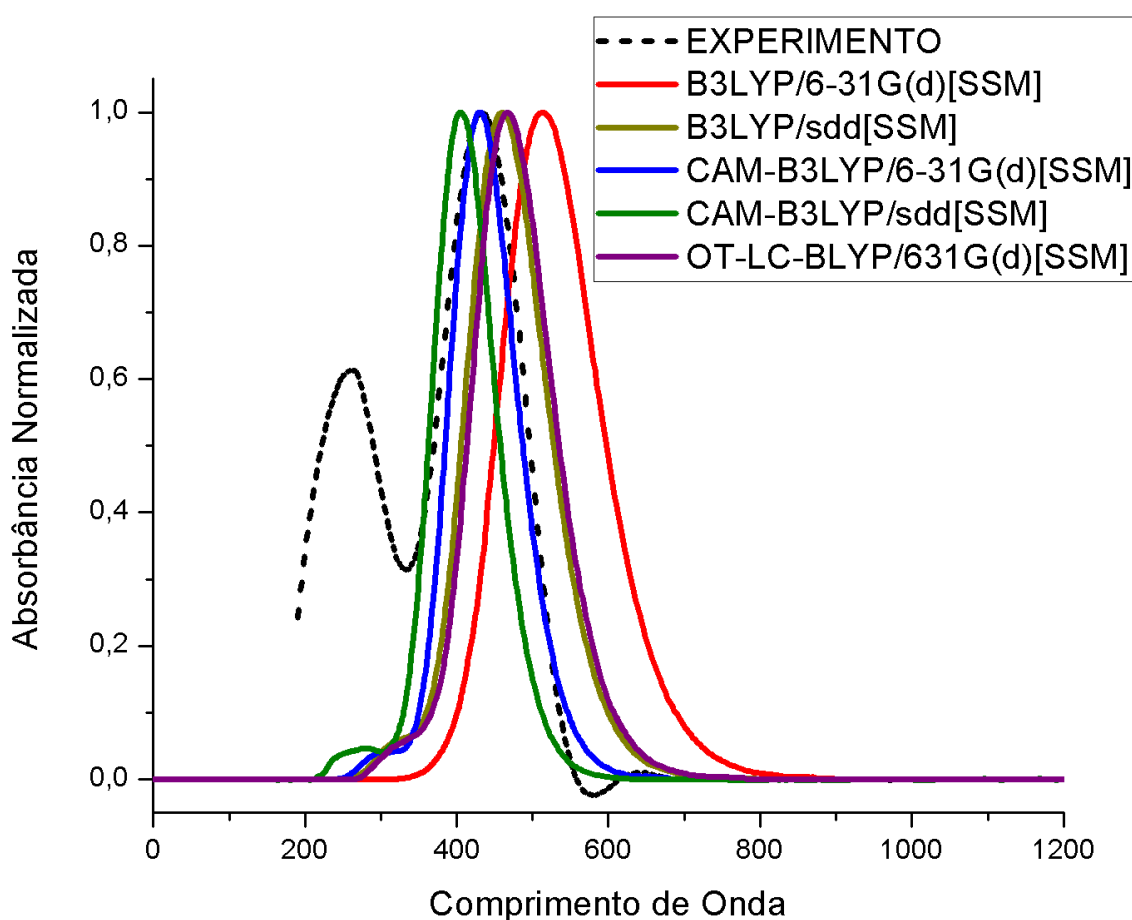
**FIGURA 4.5 – Espectros de absorção normalizados para o sistema P3HT / clorofórmio na abordagem PCM**

Em observação à figura 4.5, verifica-se que todos os gráficos obtidos pela abordagem PCM apresentam um *red shift* (deslocamento para o região de maior comprimento de onda) de mais de 120 nm em relação ao pico experimental menos energético (pico principal). Nesse sentido, percebe-se que a abordagem PCM não foi capaz de representar o *shift* do pico principal, mencionado anteriormente, quando da solubilização no clorofórmio. No entanto, por outro lado, pode-se argumentar que a tendência geral da curva (a forma da curva ou o *shape*) foi bem previsto para os funcionais CAM-B3LYP e o OT-LC-BLYP. Isso significa que, mesmo para os casos em que a posição dos picos não se adequa ao experimental, a tendência geral da curva ainda é preservada para esses funcionais na abordagem PCM.



Curiosamente, o pico mais energético (de menor comprimento de onda), localizado em cerca de 262nm, tem sua posição bem descrita pela abordagem PCM, principalmente quando consideramos os funcionais CAM-B3LYP e o OT-LC-BLYP, representando variações muito pequenas em relação ao espectro experimental. Em contraste, para o pico menos energético, a abordagem PCM não consegue descrever corretamente a sua posição em relação ao experimento.

Dessa forma, procedeu-se também aos cálculos com o método de solvatação por SSM para fins de verificação e comparação com os dados experimentais, onde os espectros obtidos estão representados na Figura 4.6.



**FIGURA 4.6 – Espectros de absorção normalizados para o sistema P3HT / clorofórmio na abordagem SSM.**

Em observação aos dados apresentados na figura 4.6, é possível verificar que a abordagem SSM conseguiu, para alguns funcionais, representar o *shift* observado experimentalmente no pico principal. Notavelmente, o método SSM, considerando o funcional CAM-B3LYP, cujos cálculos foram realizados utilizando a abordagem de todos

os elétrons (*All Electron*), apresentou o melhor desempenho para a posição do pico principal e também apresentou uma boa descrição no aspecto da banda de absorção nessa região (largura do pico) em relação aos dados experimentais.

De modo geral, podemos concluir que a abordagem SSM apresentou um desempenho superior ao do PCM para o polímero P3HT em solução de clorofórmio. Esta é uma possível evidência de que a abordagem MD / DFT possui condições de descrever melhor sistemas de polímeros-solventes com características físicas similares às do P3HT, dentre as quais podemos destacar a sua flexibilidade em comparação a outros polímeros. No entanto, um estudo mais aprofundado utilizando-se outros polímeros de características semelhantes é necessário para que essa afirmação seja comprovada.

As atribuições de seleção para os casos exibidos nas Figura 4.5 e 4.6 estão apresentadas na Tabela 3. Vale destacar que os valores entre parênteses na Contribuição do funcional/conjunto de base representado na Tabela 3 estão relacionados diretamente ao percentual de contribuição dos orbitais para a transição HOMO-LUMO e a condição de *força de oscilador* (um aspecto geral sobre força de oscilador pode ser observada no Apêndice A), que é um dos parâmetros de saída do software Gaussian 09.

**TABELA 3 –  $S_0 \rightarrow S_1$ : Energias de transição vertical, posições dos picos principais e contribuições orbitais do sistema P3HT /  $CHCl_3$**

<b>Contribuição do funcional/conjunto de base</b>	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$E_{GAP}(eV)$	$E((eV))S_0 \rightarrow S_1$
B3LYP/6-31+G(d) (SSM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (70.2/1.96)	4.61	1.81	2.80	2.41 (515.23nm)
CAM-B3LYP/6-31+G(d) (SSM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (65.5/1.81)	5.81	0.79	5.02	2.88 (431.32 nm)
HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (20.4) OT-LC-BLYP/6-31+G(d) (SSM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (65.8/1.71)	5.70	0.52	5.12	2.65 (468.70 nm)
HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (10.1) B3LYP/sdd (SSM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (70.3/1.77)	4.82	1.94	2.88	2.51 (494.29 nm)

– CAM-B3LYP/sdd (SSM) HOMO → LUMO (65.8/1.90)	6.05	0.96	4.09	2.98 (416.32 nm)
B3LYP/sdd (PCM) HOMO → LUMO (81.6)	5.02	2.12	2.90	2.42 (511.72 nm)
CAM-B3LYP/sdd (PCM) HOMO → LUMO (67.9)	6.32	1.12	5.20	2.43 (509.54 nm)

Para o funcional OT-LC-BLYP no âmbito da abordagem SSM, a diferença entre teoria e experiência considerando o pico menos energético é de cerca de 28 nm. Por outro lado, para a simulação realizada sob a abordagem PCM, com o mesmo funcional, os espectros de absorção apresentam uma diferença da ordem de 120 nm. Essa condição leva a uma possível evidência de que os polímeros flexíveis podem ter seus recursos ópticos atendidos adequadamente por um DFT parametrizado e, mais uma vez, que a metodologia SSM apresenta um desempenho mais adequado para esse tipo de sistema que a abordagem PCM. Esta conclusão pode ser obtida uma vez que o procedimento de parametrização funcional foi realizado com a ausência de efeitos dos solventes e, portanto, a diferença observada é exclusivamente do esquema empregado, em vez do próprio valor  $\omega$ . Finalmente, esses resultados nos levam a concluir que os efeitos de dispersão de energia são cruciais para este tipo de cálculo, que é uma condição física esperada, uma vez que as interações de van der Waals são predominantes [95] neste tipo de situação.

É necessário notar que as melhores descrições teóricas que correspondem à experiência nem sempre são obtidas utilizando cálculos sob todos os elétrons ao invés do uso de pseudo-potenciais. Para o espectro de absorção do complexo P3HT/clorofórmio, o uso de pseudo-potenciais leva a resultados tão bons quanto os cálculos com todos os elétrons. Como cálculos com pseudo-potencial são computacionalmente mais eficientes do que os de todos os elétrons, seu uso é preferível em tais casos. De fato, essa condição deve ser levada em consideração quando os cálculos envolvendo sistemas com um número substancial de átomos são necessários. A economia no tempo computacional observada na aplicação de pseudo-potenciais foi em cerca de 400% quando comparada aos correspondentes cálculos com todos os elétrons, sendo os resultados entre ambos muito similares. A semelhança nos resultados para essas diferentes abordagens pode ser verificada através da análise das energias dos orbitais moleculares mais energéticos ocupados (HOMO) e as menores energias dos orbitais moleculares não ocupados

(LUMO) (ver Tabela 4). Todos os resultados apresentados nesta tabela foram obtidos usando a abordagem SSM.

**TABELA 4 – Energias do Maior Orbital Molecular Ocupado (HOMO) e do Menor Orbital Molecular Não Ocupado (LUMO) obtidas usando diferentes funcionais**

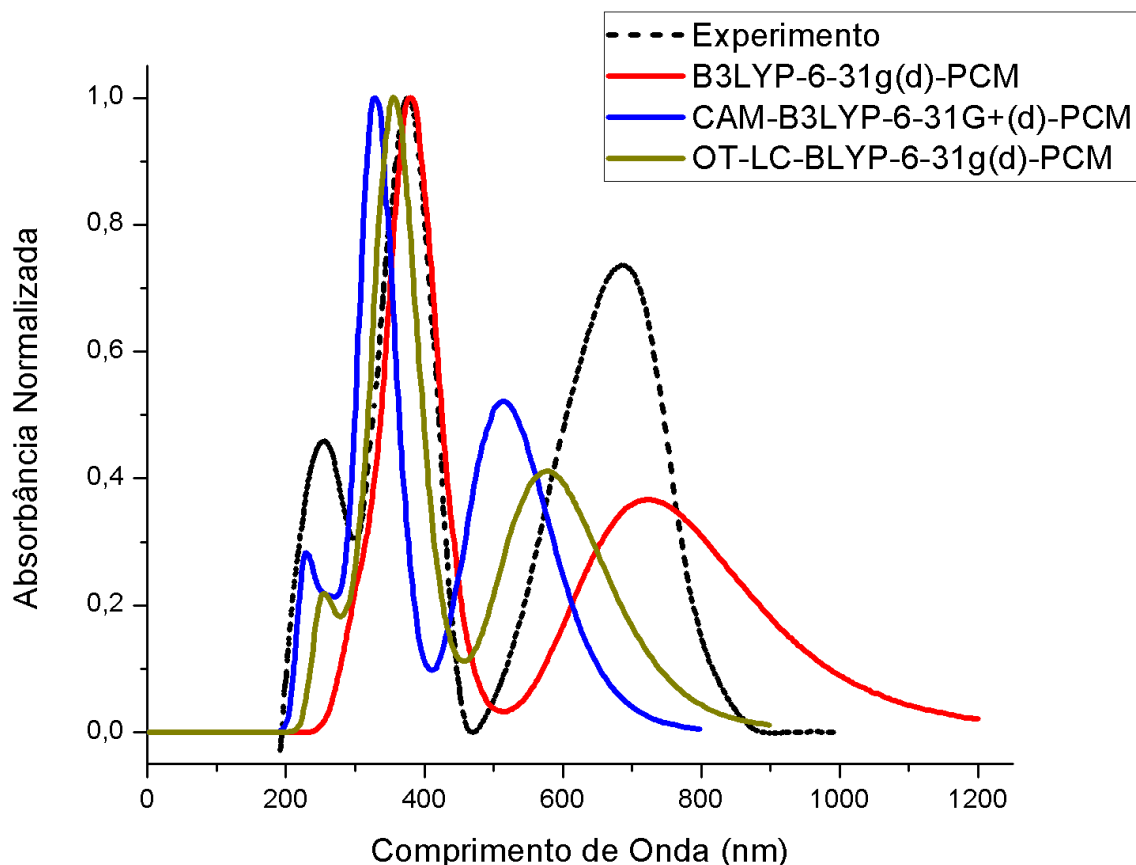
Funcional	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$E_{GAP}$ (eV)
B3LYP/631+G(d)	4,61	1,81	2,80
CAMB3LYP/631+G(d)	5,81	0,79	5,02
OT-LC-BLYP/6-31+G(d)	5,70	0,52	5,12
B3LYP(sdd)	4,82	1,94	2,88
CAM-B3LYP(sdd)	6,05	0,96	5,09

#### 4.2.2 Análise dos espectros de absorção do sistema N2200/CHCl<sub>3</sub>

Nessa etapa, foram realizados os cálculos computacionais para a obtenção dos espectros de absorção do complexo N2200 / clorofórmio, que poderão ser observados na Figuras 4.7 e 4.8. Os espectros de absorção UV-Vis para o complexo N2200 / clorofórmio foram calculados considerando os primeiros 30 estados excitados.

Com a realização de cálculos teóricos sob a abordagem PCM, foi possível construir a Figura 4.7. Como já dito anteriormente, a comparação entre resultados teóricos e experimentais tem foco no pico principal, pois ele representa as transições dos níveis *HOMO-LUMO*. Embora isso, o funcional OT-LC-BLYP conseguiu um bom desempenho na descrição da tendência geral da curva, visto que representou os três picos existentes no problema, com uma boa descrição da posição do pico mais energético e teve uma grande proximidade do pico de maior absorção (diferença de aproximadamente 20 nm). É possível verificar que o funcional CAM-B3LYP também representou os três picos do sistema, embora não havendo concordâncias com os dados experimentais. Assim, é possível verificar que a tendência geral da curva foi preservada, mas sem concordância

efetiva da posição dos picos, principalmente o experimental. Em contrapartida o funcional B3LYP foi capaz de melhor descrever o pico de maior absorção estando na posição 379 nm enquanto que o funcional OT-LC-BLYP representou o pico principal em 355 nm. Porém, é evidenciado que os três funcionais conseguiram descrever o *shift* do espectro de absorção observado experimentalmente.



**FIGURA 4.7 – Espectros de absorção normalizados para o sistema N2200 / clorofórmio na abordagem PCM.**

Notavelmente, há uma divergência entre o resultado obtido no sistema do P3HT, em que a abordagem SSM foi capaz de representar melhor as propriedades de absorção luminosa. Este fato sugere uma possibilidade de que diferenças estruturais entre os polímeros possam definir o tipo de abordagem a ser aplicada. Como observa-se nas estruturas moleculares, o polímero N2200 possui uma “espinha dorsal” rígida e que possíveis interações as moléculas do solvente são evitadas devido a sua natureza, assim, o nível de cálculo PCM pode representar um modelo para polímeros de estruturas mais rígidas. Evidentemente que para que tal evidência seja concretizada, é necessário um

estudo mais detalhado em outras estruturas que também possuam estruturas mais rígidas em sua composição.

Ainda com o objetivo de investigar a interação entre polímero e solvente, foram realizados cálculos com o método SSM para comparação com os dados experimentais, os quais podem ser observados na Figura 4.8.

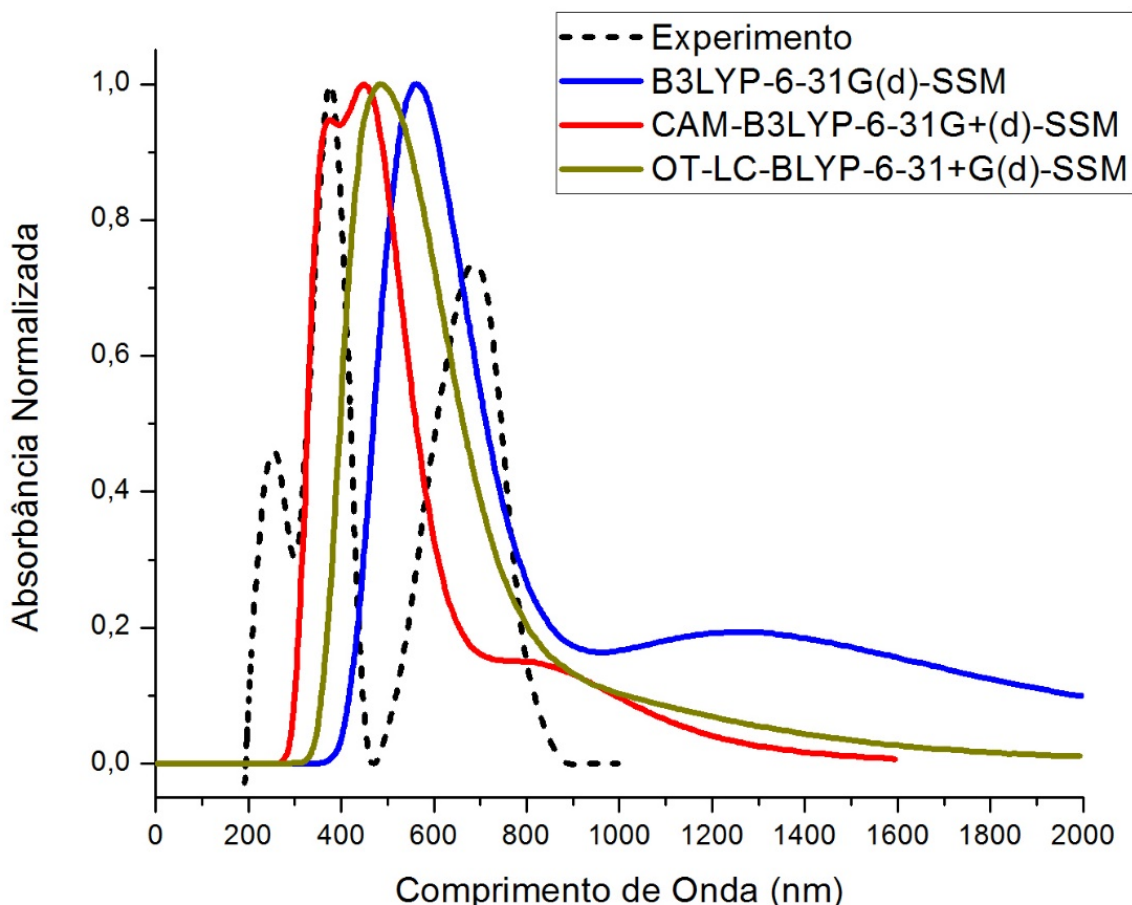


FIGURA 4.8 – Espectros de absorção normalizados para o sistema N2200 / clorofórmio na abordagem SSM.

Pode-se verificar através da Figura 4.8 que os cálculos da abordagem SSM, considerando todos os funcionais, geraram espectros que apresentam características de deslocamento para a região do vermelho em relação ao pico principal obtido experimentalmente considerando uma diferença de mais de 150 nm. Também se verifica que os espectros obtidos não foram capazes de descreverem os três picos do espectro experimental com clareza, ou seja, não há uma representação da tendência geral da curva. Esse comportamento leva a crer que a abordagem SSM pode não ser a melhor opção para a descrição de sistemas com polímeros rígidos, cabendo ainda ser ampliado o estudo para outros polímeros de propriedades físicas semelhantes.

Os cálculos PCM para propriedades ópticas podem ser a maneira de prosseguir com as investigações quando a interação com polímeros rígidos e solventes são consideradas. Mesmo para os cálculos pelo método PCM, o pico mais energético não possuiu uma boa descrição, tal questão também se dá pelas razões discutidas na seção 4.1. Em vez disso, a descrição do pico de maior absorção possui uma melhor representação do resultado experimental, apresentando um deslocamento para o azul de cerca de, no máximo, 50 nm em relação aos dados experimentais. Além disso, a tendência geral da curva foi melhor descrita usando o funcional parametrizado, como pode ser visto na Figura 4.7.

As atribuições de seleção para os casos exibidos nessa abordagem são apresentados na Tabela 5. Vale destacar que os valores entre parênteses na Contribuição do funcional/conjunto de base representado na Tabela 5 estão relacionados diretamente ao percentual de contribuição dos orbitais para a transição HOMO-LUMO e a condição de *força de oscilador*, que é um dos parâmetros de saída do software Gaussian 09, similarmente como na Tabela 3.

**TABELA 5 –  $S_0 \rightarrow S_1$ : Energias de transição vertical, posições dos picos principais e contribuições orbitais do sistema N2200 /  $\text{CHCl}_3$**

<b>Contribuição do funcional/conjunto de base</b>	$E_{HOMO}(eV)$	$E_{LUMO}(eV)$	$E_{GAP}(eV)$	$E(eV)S_0 \rightarrow S_1$
B3LYP/6-31+G(d) (SSM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (70.3/1.77)	5.65	3.38	2.27	1.94 (638.75nm)
-CAM-B3LYP/6-31+G(d) (SSM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (55.1/1.50)	5.80	2.522	3.28	2.30 (539.04 nm)
HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (20.7) OT-LC-BLYP/6-31+G(d) (SSM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (65.8/1.71)	5.59	1.89	3.70	2.26 (549.30 nm)
HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO (10.1) B3LYP/6-31+G(d) (PCM) HOMO $\rightarrow$ LUMO (68.9/1.32)	5.72	3.56	2.16	2.41 (515.23 nm)

-CAM-B3LYP/6- 31+G(d)(PCM) HOMO → LUMO (48.8/1.43)	5.72	2.32	3.40	2.64 (470.39 nm)
HOMO-1 → LUMO (31.4) OT-LC-BLYP/6-31+G(d) (PCM) HOMO → LUMO (71.3/1.44) HOMO-1 → LUMO (15.3)	5.47	1.94	3.53	2.65 (468.70 nm)



## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PROPOSTAS FUTURAS

Neste capítulo são apresentados as conclusões observadas relativas aos resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho provenientes dos processos de simulações e propostas futuras de trabalhos a serem desenvolvidos na utilização de polímeros orgânicos para produção de células solares orgânicas.

### 5.1 Conclusões

Conforme observado, os espectros experimentais do P3HT/N2200 em solução com clorofórmio apresentaram *blue shift* (deslocamentos para regiões mais energéticas) em comparação com os dados de seus filmes finos. Essas características puderam ser representadas em alguns processos de simulação.

Os resultados também apontaram o fato de que tanto os polímeros P3HT quanto os N2200 apresentam boa afinidade com o clorofórmio, devido à aparência de um pico ainda mais na região do ultra-violeta do espectro. Este pico só aparece quando este solvente está presente, auxiliando esses polímeros a absorverem luz nessa (região com grande valor de intensidade luminosa proveniente da fonte solar).

Também foi verificado que os espectros de absorção dos complexos N2200 / clorofórmio e P3HT / clorofórmio foram calculados teoricamente usando duas metodologias diferentes: DFT-PCM e método de solvatação (SSM / DFT). Os resultados foram comparados com medidas experimentais.

Ao analisar os espectros de absorção, conclui-se que os cálculos usando o funcional OT-LC-BLYP apresentaram melhor concordância com dados experimentais quando para descrição da posição do pico mais energético que surgiu nos espectros das soluções, o qual é devido a interação entre polímeros e solventes. Esse resultado demonstra quão sensíveis as simulações de propriedades ópticas podem ser descritas usando funcionais híbridos parametrizáveis.

Para o complexo P3HT / Clorofórmio, foi possível obter uma melhor descrição dos espectros ao combinar os cálculos de dinâmica molécula e DFT com utilização do método de célula de solvatação.

O complexo N2200, por outro lado, teve seu espectro melhor descrito pela técnica de solvatação PCM, que pode ser consequência de sua estrutura rígida, necessitando ainda de estudos mais detalhados para consolidação dessa evidência.

Finalmente, revelamos uma tendência fundamental relacionada aos cálculos utilizando pseudo-potenciais. Tanto o espectro de absorção como as energias orbitais HOMO / LUMO obtidas aplicando pseudo-potencial são semelhantes às obtidas com os funcionais tradicionais de DFT, mas são obtidos com um custo computacional muito menor.

Em suma, considerando o *shape* do espectro de absorção de UV-VIS e a posição dos picos, verificou-se que a abordagem SSM sob o funcional CAM-B3LYP foi a que melhor representou o sistema de solução do P3HT/CHCl<sub>3</sub>.

Em consideração ao sistema em solução do N2200/CHCl<sub>3</sub>, o funcional CAM-B3LYP na abordagem PCM foi o que melhor representou a posição do pico principal, enquanto que o funcional OT-LC-BLYP sob mesma abordagem obteve a melhor tendência geral da curva. Dos dados experimentais para os sistemas de P3HT e o N2200 determinou-se as posições de 434 nm e 375 nm, respectivamente, para os picos de maior absorção (picos principais). Os valores obtidos pelos processos de simulação foram de 431 e 355 nm para os picos principais dos sistemas P3HT e N200 em consideração aos sistemas de melhor representação da tendência geral da curva.

## 5.2 Propostas Futuras

Conforme apresentado, os polímeros P3HT e N2200 são possuem propriedades óticas que os tornam materiais promissores para construção de células solares orgânicas. Porém, ainda há muito a se estudar sobre tais polímeros. Dessa forma, abaixo são propostos estudos futuros seguindo na mesma linha de pesquisa:

- a) Caracterização da absorção luminosa de novos polímeros que possam ter maior eficiência na criação e dissociação de éxcitons do que o P3HT e o N2200.
- b) Estudos na utilização de sistema misto P3HT e N2200 como material doador da camada ativa para ampliação da largura da banda de absorção e possível melhor eficiência nesse processo.

- c) Dopagem dos polímeros P3HT e N2200 com materiais metálicos para verificação da influência da dopagem na transmissão eletrônica.
- d) Desenvolver e promover estudos nas heterojunções do P3HT/N2200 com fulereno e derivados, como o PCBM.

## Referências Bibliográficas

- [1] Karlsson, K. M. Design, synthesis and properties of organic sensitizers for dye sensitized solar cells. *KTH Royal Institute of Technology* 2011.
- [2] B. Kippelen, J.-L. Brédas. *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 251-261.
- [3] World Energy Outlook 2016. Disponível em: <<https://www.iea.org/bookshop/>> Acesso em 18 de maio de 2017.
- [4] Boyle, G. Renewable energy: power for a sustainable future. *Oxford University Press* 1996.
- [5] Becherel, A. E. Mémoire Sur les Effets Électriques Produits sous L'influence des Rayons Solaires. *Comptes Rendus des Séances hebdomadaires*. 1939, 9, 561-567.
- [6] Sears, Francis W., Mark W. Zemansky e Hugh D. Young, University Physics, 6ª edição, Addison-Wesley, 1983, pp. 843-4.
- [7] J.D. & E.S. Dana. New Haven. The American Journal of Science. 1880, p. 234.
- [8] Einstein, A. On a Heuristic Point of View Concerning the Production and Transformation of Light. *Annalen der Physik* 17. 1905, p. 132-148.
- [9] Scott Berkley. The fabrication and characterization of organic solar cells. Pomona College Senior Thesis:1-48, May 2009.
- [10] BELLIS, Mary. History: Photovoltaics Timeline. **Thoughtco**, 2017. Disponível em: <[http://inventors.about.com/od/timelines/a/Photovoltaics\\_2.htm](http://inventors.about.com/od/timelines/a/Photovoltaics_2.htm)>. Acesso em 18 de maio de 2017.
- [11] VICTORIA, C. The History of Solar Power. **Experience by Symplicity**, 2017. Disponível em: <<https://www.experience.com/advice/careers/ideas/the-history-of-solar-power/>>. Acesso em 10 de agosto de 2018.
- [12] Solar Energy. **International Energy Agency**, 2018. Disponível em: <https://www.iea.org/topics/renewables/solar/>>. Acesso em 10 de agosto de 2018.
- [13] Haynes, W. M. CRC handbook of chemistry and physics. *CRC Press* 2014.
- [14] Stephen D. Butz . Science of Earth Systems. 2002. [S.l.]: Cengage Learning.
- [15] Ohl RS. Light sensitive electric device. US Patent 240252, filed 27 March 1941.

- [16] Light-sensitive electric device including silicon. US Patent 2443542, filed 27 May 1941.
- [17] Alsema, E.A.; Wild - Scholten, M.J. de; Fthenakis, V.M.; Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options. *21st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Dresden, Germany, 2006.
- [18] Green, Martin A. The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2009; 17:183–189.
- [19] Liu M, Johnston MB, Snaith HJ (2013) *Nature* 501:395. doi:10.1038/nature12509.
- [20]. Burschka J, Pellet N, Moon SJ, Humphry-Baker R, Gao P, NazeeruddinMK, GrätzelM(2013) *Nature* 499:316. doi:10.1038/nature12340.
- [21] Jeon NJ, Noh JH, Kim YC, Yang WS, Ryu S, Seok SI (2014) *Nat Mat* 13:897. doi:10.1038/nmat4014.
- [22] Bach U, Lupo D, Comte P, Moser JE, Weissörtel F, Salbeck J, Spreitzer H, GrätzelM(1998) *Nature* 395:583. doi:10.1038/26936.
- [23] Hoppe H, Sariciftci NS (2011) *J Mater Resea* 19:1924. doi:10.1557/JMR.2004.0252
- [24] 6. Park SH, Roy A, Beaupre S, Cho S, Coates N, Moon JS, Moses D, Leclerc M, Lee K, Heeger AJ (2011) *Nat Phot* 19:1924. doi:10.1038/nphoton.2009.69.
- [25] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Hummelen, J. C.. *Plastic Sollar Cells*. *Adv. Funct. Mater.* 11 (1), 15 (2001).
- [26] Kaur a, N., Singhb, M., Pathakc, D., Wagner c, T., Nunzi d, J.M. Organic materials for photovoltaic applications: Review and mechanism. *Synthetic Metals* 190 (2014) 20–26; doi: 10.1016/j.synthmet.2014.01.022.
- [27] Feron, K., Belcher, W. J., Fell, C. J., Dastoor, P.C. Organic Solar Cells: [27] Understanding the Role of Förster Resonance Energy Transfer. *Int. J. Mol. Sci.* 2012, 13, 17019-17047; doi: 10.3390/ijms131217019.
- [28] Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics* 2012, 6, 153–161.
- [29] Nunzi, Jean-Michel. Organic Materials And Devices For Photovoltaic Applications. *Comptes Rendus Physique* 3(3):523-542, 2002. doi: 10.1007/978-94-010-0632-3\_11.

- [30] Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N.S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* 2007, 107, 1324–1338.
- [31] J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* 68(1996) 3120.
- [32] J.J.M. Halls, R.H. Friend, *Synth. Met.* 85 (1997) 1307.
- [33] Benatto, Leandro. Simulação do Processo Óptico em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos na Estrutura Heterojunção em Bicamada. 06/03/2015. 82. Dissertação – UFPR. Curitiba – PR.
- [34] Jang, Jum S., Kim, Hyun G. Lee, Jae S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis Today*. Volume 185, Issue 1. 2012, P. 270–277. doi: 10.1016/j.cattod.2011.07.008.
- [35] Tang, C. “2-layer organic photovoltaic cell,” *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 48, pp. 183–185, 1986.
- [36] L.L. Chua, J. Zaumseil, J.F. Chang, E.C.W. Ou, P.K.H. Ho, H. Sirringhaus, R.H. Friend, *Nature* 2005, 434, 194.
- [37] S.M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill, New York, 1988.
- [38] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, D. Meissner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.* 2002, 385, 113.
- [39] A. Mozer, N.S. Sariciftci, *C. R. Chimie* 2006, 9, 568.
- [40] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 2003, 93, 3693.
- [41] Freisinger, Birger. Investigation of P3HT/PCBM Particle-Based Solar Cells. 10/05/2013. 168. Dissertação Johannes Gutenberg-Universität. Schwäbisch Hall, Alemanha.
- [42] Kroto, H. W., Heath, J. R., O’Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E., 1985, C60: Buckminsterfullerene *Nature*, 318, pp.162-163.
- [43] Diwan, Parag, and Bharadwaj, Ashish, 2005, The nanoscope, *Encyclopedia of Nano science and Nanotechnology*, Vol. 1, pp. 250-276.
- [44] B.C. Yadav\* and Ritesh Kumar. Structure, properties and applications of fullerenes. *International Journal of Nanotechnology and Applications*. Volume 2, Number 1 (2008), pp. 15–24.

- [45] Brédas JL, Norton JE, Cornil J, Coropceanu V (2009) *Acc Chem Res* 42(11):1691. doi:10.1021/ar900099h.
- [46] Grancini G, Maiuri M, Fazzi D, Petrozza A, Egelhaaf HJ, Brida D, Cerullo G, Lanzani G (2013) *Nat Mat* 12:29. doi:10.1038/nmat3502.
- [47] Brédas JL (2014) *Science* 343:492. doi:10.1126/science.1249230.
- [48] Li G, Zhu R, Yang Y (2012) *Nat Phot* 6:153. doi:10.1038/nphoton. 2012.11.
- [49] Kim JY, Lee K, Coates NE, Moses D, Nguyen TQ, Dante M, Heeger AJ (2007) *Science* 317:222. doi:10.1126/science.1141711.
- [50] Peet J, Kim JY, Coates NE, Ma WL, Moses D, Heeger AJ, Bazan GC (2007) *Nat Mat* 6:497. doi:10.1038/nmat1928.
- [51] Salleo, A.; Kline, R. J.; DeLongchamp, D. M.; Chabinyc, M. L. *Adv. Mater.* 2010, 22, 3812.
- [52] Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat. Mater.* 2013, 12, 1038.
- [53] Spano, F. C.; Silva, C. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014, 65, 477.
- [54] Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat Mater* 2013, 12, 1038.
- [55] Liu, C.; Wang, K.; Hu, X.; Yang, Y.; Hsu, C.-H.; Zhang, W.; Xiao, S.; Gong, X.; Cao, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 12163.
- [56] Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Labban, A. E.; Tassone, C. J.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J.; Beaujuge, P. M.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, n/a.
- [57] Veenstra, S. C.; Loos, J.; Kroon, J. M. *Prog. Photovolt.* 2007, 15, 727.
- [58] Zhao W, Ye L, Zhang S, Yao H, SunM, Hou J (2015) *J Phys Chem C* 119:27322. doi:10.1021/acs.jpcc.5b09575.
- [59] Wang W, Yuan J, Shi G, Zhu X, Shi S, Liu Z, Han L, Wang HQ, Ma W (2015) *ACS Appl Mater Interfaces* 7:3994. doi:10.1021/am506785k.
- [60] Yuan J, Ma W (2015) *J Mater Chem A* 3:7077. doi:10.1039/c4ta 06648k.

- [61] Liu SY, Jung JW, Li CZ, Huang J, Zhang J, Chen H, Jen AKY (2015) *J Mater Chem A* 3:22162. doi:10.1039/c5ta06639e.
- [62] Tsunashima Y (1992) *Polym J* 24:433. doi:10.1295/polymj.24.433.
- [63] Anbukarasu P, Sauvagea D, Elias A (2015) *Scient Repor* 5:17884. doi:10.1038/srep17884.
- [64] Eisberg, R. M., Resnick, R., *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos e Partículas*, Editora Campus, 1979.
- [65] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, New York, 1989.
- [66] I. Levine. *Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New Jersey, 1975.
- [67] P. Hohenberg and W. Kohn: *Inhomogeneous Electron Gas*. *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871.
- [68] W. Yang e R. G. Parr. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press. 1989.
- [69] Reimes, J., Cai, Z. L., Bilić, A., Hush, N. S. *The Appropriateness of Density Functional Theory for the Calculation of Molecular Electronics Properties*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2003, 1006, (1), 235-251.
- [70] Mulliken, R. S. *Molecular compounds and their spectra*. II. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, (3). 811-824.
- [71] Cuevas, G. *Introducción a la Química Computacional*. Fonde de Cultura Econômica. 2003.
- [72] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988).
- [73] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr. *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [74] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 120, in press.
- [75] SILVA, P. P. de B. *Célula Fotovoltaica Orgânica de Heterojunção de Poli(3-Hexiltiofeno) (P3HT) E P(NDI20D-T2) (N2200): Preparação E Caracterização*. 2016. Dissertação. Faculdade de Tecnologia – Universidade de Brasília, Brasília.



- [76] Cossi M, Barone V, Cammi R, Tomasi J (1996) Chem Phys Lett 255:327. doi:10.1016/0009-2614(96)00349-1.
- [77] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- [78] Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG, Chem J (2009) Phys B 113:6378.
- [79] Hadad A, Azevedo DL, Caetano EWS, Freire VN, Mendonça GLF, Neto PL, Albuquerque EL, Margis R, Gottfried C (2011) J. Phys Chem C 115:24501. doi:10.1021/jp2066277.
- [80] Martínez L, Andrade R, Birgin EG, Martínez JM (2009) J Comput Chem 30:2157. doi:10.1002/jcc.
- [81] Martínez L, Martínez JM (2003) J Comput Chem 24:819.
- [82] Casewit CJ, Colwell KS, Rappe AK (1992) J Am Chem Soc 114:10035. doi:10.1021/ja00051a041.
- [83] Rappe AK, Casewit CJ, Colwell KS, Goddard III WA, Skiff WM (1992) J Am Chem Soc 114:10024. doi:10.1021/ja00051a040.
- [84] Guo Y-N, Lu X, Weng J, Leng Y (2013) J Phys Chem C 117:5708. doi:10.1021/jp310088e.
- [85] 27. Wang Q, Duan WH, Liew KM, He XQ (2007) Appl Phys Lett 90:033110. doi:10.1063/1.2432235.
- [86] 28. Wang M-H, Guo Y-N, Wang Q, Zhang X-S-Y, Huang J-J, Lu X, Wang K-F, Zhang H-P, Leng Y (2014) Chem Phys Lett 599:86. doi:10.1016/j.cplett.2014.03.024.

- [87] 29. Monteiro FF, Azevedo DL, da Silva EC, Ribeiro Jr LA, de Almeida Fonseca AL (2015) Chem Phys Lett 636:62. doi:10.1016/j.cplett.2015.07.025.
- [88] Zhang Y, Zhang J, Tse K, Wong L, Chan C, Deng B, Zhu J (2016) Scient Rep 6:20055. doi:10.1038/srep20055.
- [89] Bobbitt NS, Chelikowsky JR (2016) J Chem Phys 144:124110. doi:10.1063/1.4943970.
- [90] Peach MJG, Helgaker T, Salek P, Keal TW, Lutnas OB, Tozer DJ, Handy NC (2006) Phys Chem Chem Phys 8:558. doi:10.1039/B511865D.
- [91] Livshits E, Baer R (2007) Phys. Chem Chem Phys 9:2932. doi:10.1039/B617919C.
- [92] Vydrov OA, Scuseria GE (2006) J Chem Phys 125:234109. doi:10.1063/1.2409292
- [93] Stein T, Kronik L, Baer R, Amer J (2009) Chem Soc 131:2818. doi:10.1021/ja8087482.
- [94] Theoretical and experimental study of low band gap polymers for organic solar cells, A. Dkhissi, F. Ouhib, A. Chaalane, Roger C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, P. Iratc, J. Desbrieresa and C. Pouchana, Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, **14**, 5613–5619).
- [95] Bevan MA, Petris SN, Chan DYC (2002) Langmuir 18:7845. doi:10.1021/la020308z.
- [96] M. Linares, D. Beljonne, J. Cornil, K. Lancaster, J.-L. Brédas, S. Verlaak, A. Mityashin, P. Heremans, A. Fuchs, C. Lennartz, J. Idé, R. Méreau, P. Aural, L. Ducasse, F. Castet. J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 3215-3224.
- [97] J.-L. Brédas and G. B. Street, Acc. Chem. Res. 18, 309 (1985). 12.
- [98] J.-L. Brédas, AIP Conference Proceedings 1419, 55 (2013).
- [99] BIOVIA. Materials Studio. Disponível em: <<http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>>. Acesso em 10 de agosto de 2018.
- [100] X. Guo, N. Zhou, S. J. Lou, J. Smith, D. B. Tice, J. W. Hennek, R. P. Ortiz, J. T. L. Navarrete, S. Li, J. Strzalka, L. X. Chen, R. P. H. Chang, A. Facchetti and T. J. Marks, Nature Photonics, 2013, 7, 825-833.

## APÊNDICE A

Nesse apêndice são apresentados os resultados e demais considerações relacionadas ao trabalho apresentado XVIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica – SBQT 2015, sob o título de *Modeling Polymer/Fullerene Heterojunctions: A Case Study for the Interfaces PTPD3T/PCBM and PBTI3T/PCBM*. Publicado na Revista de Processos Químicos, ISSN 1981-8521, Ano 9, nº 18, página 94-96.

### A.1 Modelagem de Heterojunções de Polímero-Fulereno

Como verificaremos mais adiante, através de um sistema orgânico ideal formado por moléculas orgânicas, formando dímeros, pode ser utilizado para caracterizar as estruturas moleculares, os intervalos de bandas de energia e os estados de separação de carga, aplicando-se métodos computacionais de dinâmica molecular e DFT. Além disso, compreender o caráter excitônico, analisando as propriedades do dipolo elétrico, é crucial para estabelecer novas formas de estudar a dissociação do éxciton [47, 96–98]. Tais características podem servir como um guia para futuros estudos visando aumentar a eficiência de conversão de energia do efeito fotovoltaico aplicado em células solares orgânicas.

Dessa forma, modelos de dímeros de maior complexidade foram considerados para estudo. No entanto, o ponto de partida dos métodos de simulação computacional apresenta uma configuração ideal de uma interface Doador-Aceitador (D-A) composta pelas moléculas PTPD3T e/ou PBTI3T acoplados a moléculas de C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub> (PCBM), como se fossem caldas, para investigar as variações de energia em um menor grau de detalhes. Os polímeros foram submetidos a testes de validação do campo de força. Cálculos de dinâmica molecular foram realizados no programa Materials Studio, *BIOVIA Inc.* [99]

Em um segundo momento, utilizando o software Gaussian 09 [77], o momento dipolar molecular induzido foi calculado em sistemas isolados dos polímeros para estimar os níveis de teoria por cálculos quânticos-químicos utilizando o método DFT (funcional B3LYP). O mesmo procedimento foi aplicado na cauda C<sub>60</sub> e C<sub>70</sub>.

Resultados experimentais mostram que o fenômeno empilhamento  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  stacking) ocorre em regiões formadas por estruturas similares àquelas estudadas em

polímeros [100]. Primeiramente, dois sistemas de polímeros isolados (PTPD3T e PTBI3T) foram construídos. A Figura A.1 fornece uma visão deles em dois filmes finos. As estruturas foram submetidas a procedimentos de otimização de geometria.

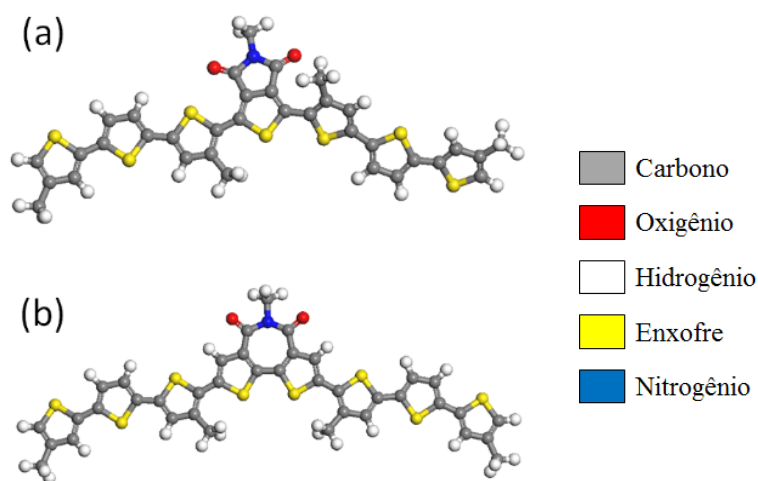


Figura A.1 – Polímeros PTPD3T (a) e PTBI3T (b).

Para fins de validação do campo de força e do modelo, uma microrregião do polímero PTBD3T foi construída. Ela é formada por duas folhas do polímero que foram submetidas à dinâmica molecular por um tempo de 30ns usando o campo de força Universal. A partir dos resultados da dinâmica molecular, as duas camadas permaneceram conectadas por uma interação de longo alcance entre elas. Este fato é relevante, pois valida o uso do sistema e do campo de força, mostrando que o fenômeno empilhamento  $\pi$ - $\pi$  também ocorre na simulação do processo. A Figura A.2 representa o último momento do método da dinâmica molecular e validação do modelo.

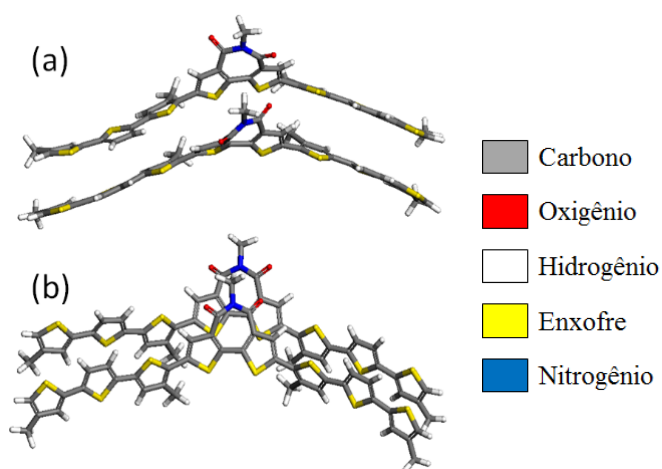


Figura A.2 – Diferentes ângulos de visão da micro região dos pentacenos após o processo de dinâmica molecular.

Após essa validação, outras duas estruturas também foram construídas, PC60BM e PC70BM, que podem ser vistas na Figura A.3. Elas também foram submetidas a processos de otimização de geometria.

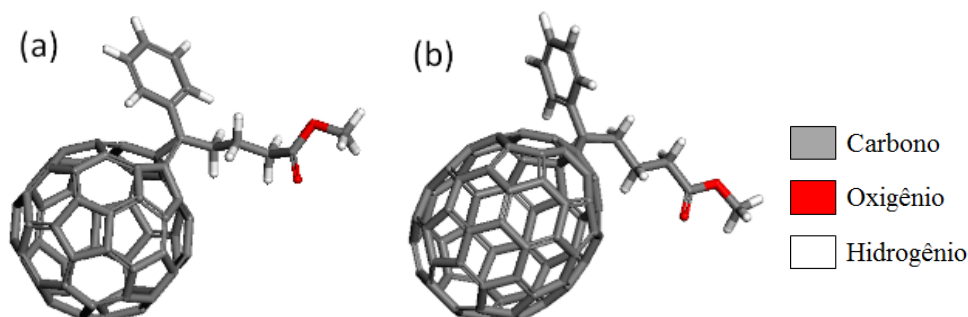


Figura A.3 – Estruturas do PC60BM (a) e PC70BM (b).

A molécula DRCN7T também foi escolhida para ser submetida em alguns testes de simulações, pois possui alguns resultados empíricos interessantes.

## A.2 Momento de Dipolo e Força de Oscilador

Destaca-se que, classicamente, a energia da radiação incidente está intimamente relacionada ao campo elétrico que realizará a transição da carga. A energia de interação de um sistema de partículas carregadas e um campo elétrico  $\mathbf{E}$  é dado por:

$$U = -\vec{E} \cdot \vec{\mu}, \quad (\text{A.1})$$

onde o momento de dipolo  $\mu$  é considerado como sendo

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (\text{A.2})$$

Em termos quânticos, o valor esperado de energia é dado por:

$$\langle U \rangle = \int \psi_n^* (-\vec{E} \cdot \vec{\mu}) \psi_n \partial \tau, \quad (\text{A.3})$$

De modo geral, o comprimento de onda da luz usada em espectroscopia eletrônica é muito maior que o tamanho molecular (500nm para o comprimento de onda da radiação e 1nm para os tamanhos das moléculas). Assim, é possível assumir que a magnitude do campo elétrico é constante ao longo do comprimento da molécula e escrevemos a energia como sendo:

$$\langle U \rangle = -\langle \mu \rangle \cdot E, \quad (\text{A.4})$$

onde

$$\langle \mu \rangle = \int \psi_n^* \vec{\mu} \psi_n \partial \tau. \quad (\text{A.5})$$

Em outras palavras, a força de interação entre a distribuição de cargas e um campo elétrico depende do momento de dipolo da distribuição de carga.

Também é possível obter uma transição para o momento de dipolo entre dois diferentes estados. Assim, utiliza-se o momento de dipolo de transição ao invés do momento de dipolo convencional. Ele é útil para determinar se as transições são permitidas sob a interação do dipolo elétrico. O momento de dipolo de transição entre dois estados é dado pela expressão

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \vec{\mu} \psi_i \partial \tau. \quad (\text{A.6})$$

Na espectroscopia, a força de oscilador é uma quantidade adimensional para expressar a força de transição (probabilidade de transição) entre um estado fundamental e um nível excitado. Assim, quanto maior for a força de oscilador, maior será a probabilidade de ocorrência de transição de nível dos elétrons do átomo ou molécula. Assim, a força do oscilador é diretamente proporcional ao quadrado do momento de dipolo de transição:

$$f \propto |\mu_{fi}|^2 \quad (\text{A.7})$$

Dessa forma, a obtenção de valores relativos da força de oscilador podem demonstrar os momentos de dipolo de transição de um material a fim de se verificar quais são as transições mais prováveis dos elétrons de um átomo ou molécula.

### A.3 Resultados e Discussões das Heterojunções de Polímero-Fulereo

Nas quatro estruturas levantadas na seção A.1, cálculos e simulações computacionais foram realizados usando DFT (funcional B3LYP) que permitiram obter os momentos dipolos de cada unidade, que são mostrados na Tabela A.1.

**Tabela A.1 – Momentos de Dipolo para as estruturas PTPD3T, PTBI3T, PC60BM e PC70BM após cálculos em DFT.**

Estrutura	Momento de Dipolo		
	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
<b>PTPD3T</b>	-1.8932518	1.1092229	-0.2560705
<b>PTBI3T</b>	-0.0072081	2.5723123	0.187208
<b>PC60BM</b>	1.3026876	0.2402921	-0.0795589
<b>PC70BM</b>	1.1435207	1.3755452	1.0676037

Os resultados obtidos para a molécula DRCN7T usando algumas funções da DFT são exibidos na Tabela A.2 abaixo:

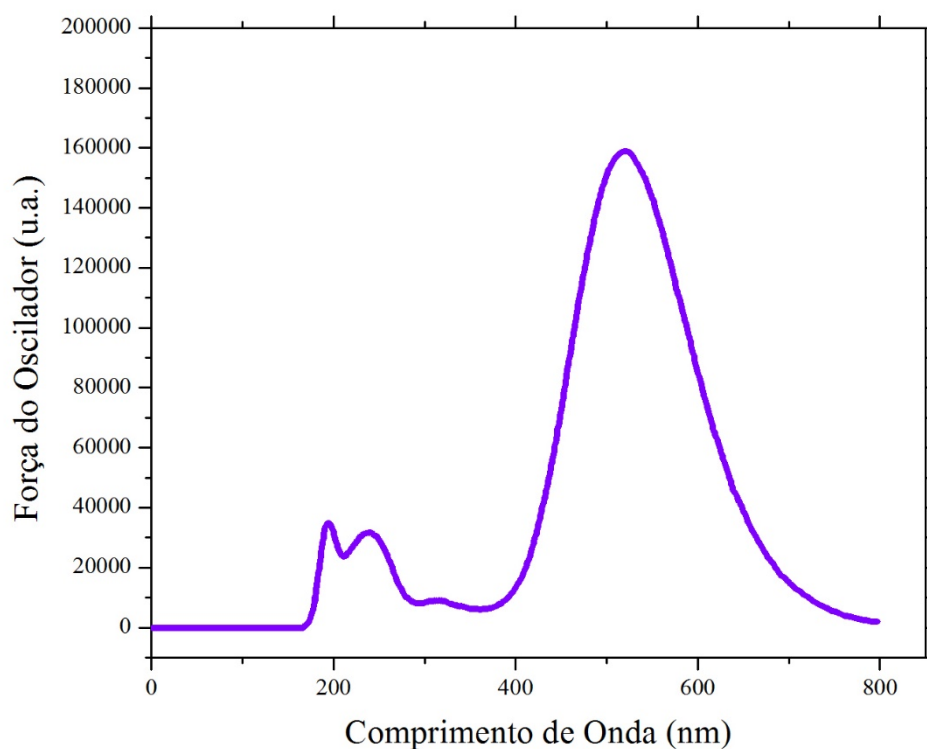
**Tabela A.2 – Momentos de Dipolo para a estrutura molecular DRCN7T após cálculos em DFT para diferentes funcionais.**

Funcional	Momento de Dipolo		
	$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
<b>AM1</b>	-1.8932518	1.5435603	2.7927398
<b>RHF/6-31(g,d)</b>	-1.7985048	1.3280912	3.0849345
<b>B3LYP/6-31(g,d)</b>	-1.4859125	1.3363148	2.9478954
<b>HCTH/6-31(g,d)</b>	-1.4504613	1.4047973	3.0905935

Os valores encontrados para o momento dipolar com a utilização do funcional B3LYP / 6-31 (g, d) estão mais alinhados com os valores empíricos.

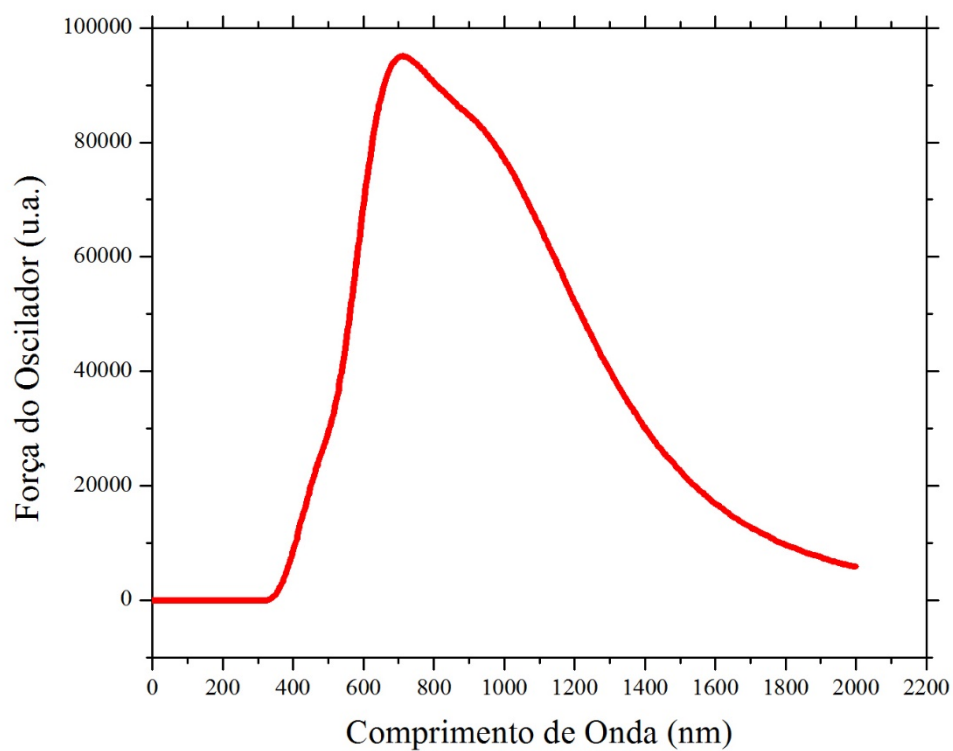
Assim, foram realizadas simulações para obtenção dos espectros de absorção de uma única molécula e para um filme fino do DRCN7T, os quais podem ser observados na figura A.4 e A.5 respectivamente.

O espectro da molécula DRCN7T, observado na Figura A.4 demonstra que a absorção luminosa ocorre principalmente na faixa do visível (aproximadamente de 400nm a 750nm). No entanto, quando se considera um filme fino, em que pode ser observado na Figura A.5, a absorção ocorre em uma faixa que se estende da região do visível ao ultravioleta. Vemos, portanto, que o comportamento da absorção de um filme fino possui diferenças em relação a absorção de uma única molécula, muito disso está relacionado às novas interações intermoleculares existentes no filme fino que alteram os valores dos níveis de energia do sistema e permitem novas transições que não existiam quando se tratava apenas de uma única molécula.



**Figura A.4 – Espectro de Absorção de uma Molécula de DRCN7T.**





**Figura A.5 – Espectro de Absorção de um Filme Fino de DRCN7T.**