

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Hugo Santos Silva

*Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos
emissores de luz*

Uberlândia
2012

Hugo Santos Silva

*Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos
emissores de luz*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond

Doutora em Física - UFU

Uberlândia

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU , MG, Brasil

S586t Silva, Hugo Santos, 1990-
2012 Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos
 emissores de luz / Hugo Santos Silva. - 2012.
 190 f. : il.

Orientadora: Raigna Augusta da Silva Zadra Armond.

Dissertação (mestrado) i Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Semicondutores orgânicos - Teses. 3. Funcionais de densidade - Teses. I. Armond, Raigna Augusta da Silva Zadra. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

*À minha mãe, pela guerreira que sempre foi
e por me mostrar que a vida sem amor e sem
equilíbrio não passa de uma sequência sem sen-
tido de dias.*

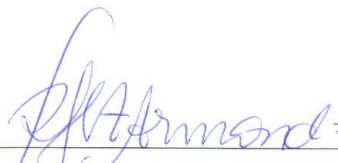
Hugo Santos Silva

“Transporte Eletrônico em Sistemas Semicondutores Orgânicos Emissores de Luz”

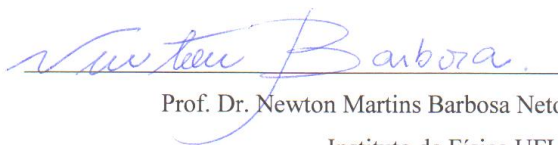
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 06 de agosto de 2012.

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond – Orientadora
Instituto de Física/UFU



Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto
Instituto de Física UFU



Prof. Dr. Mário Sérgio Carvalho Mazzoni
Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG

Resumo

Nesse texto, as propriedades estruturais e eletrônicas de compostos semicondutores orgânicos derivados de calcogenofeno-dialcóxifenileno são estudadas por Teoria do Funcional da Densidade com correções semi-empíricas. A estrutura eletro-óptica dos compostos cujo calcogênio varia entre Enxofre, Selênio e Telúrio é determinada para duas arquiteturas moleculares de cadeia principal diferentes e é entendida como parâmetro determinante para a compreensão das propriedades de transporte eletrônico por essas estruturas. Com isso, uma forte dependência do transporte é associada com a estrutura eletrônica estática, sendo a estrutura eletrônica dinâmica determinada a fim de comprovação de modelos. Também são estudadas as influências do ramo lateral solubilizante na morfologia dos filmes e as propriedades de condução associadas. Uma análise via interações quânticas dentro do formalismo do funcional da densidade é desenvolvido para avaliar a relação entre arquitetura molecular e estrutura eletrônica e considerações baseadas em Teoria de Grupo são feitas sobre as arquiteturas alvo, cujas simetrias são associadas às dependências energéticas dos orbitais de interesse. Com esses conceitos, uma nova geometria de célula fotovoltaica é proposta e semi-desenvolvida, onde todas essas influências benéficas podem ser pronunciadas a fim de desenvolver dispositivos com maior eficiência de conversão excitônica em arquiteturas híbridas orgânicas-inorgânicas.

Palavras-chaves: semicondutores orgânicos, modelagem molecular, transporte eletrônico, telurofenos.

Abstract

In this text, the structural and electronic properties of organic semiconductor compounds derived from chalcogenophene-dialkoxyphenylene are studied by Density Functional Theory with semi-empirical corrections. The electro-optical structure of the compounds whose chalcogene varies among Sulfur, Selenium and Tellurium is determined for two distinct backbone molecular architectures and it is understood as a key-parameter to the comprehension of the properties of electronic transport on these structures. Moreover, a strong dependency of transport on the static electronic structure is developed, when the dynamic electronic structure is only determined for model comprovation. The influences of lateral branches on the morphology and associated conduction properties are also studied. An analysis based on the quantum interactions within density functional framework was carried out in order to evaluate the relation architecture-electronics and considerations based on Group Theory are performed on the target geometries, whose symmetry are associated to the energetic dependencies of interesting orbitals. With these concepts, a novel photovoltaic cell geometry is proposed and semi-developed, where all the beneficial influences can be highlighted so that high-efficiency excitonic conversion devices can be developed based on organic-inorganic hybrid architectures.

Keywords: organic semicondutores, molecular modelling, electronic transport, tellurophenes.

Nota do Autor

A modelagem molecular realizada neste trabalho pode, às vezes, não corresponder ao rigor e especificidade comumente encontrados na literatura de Física da Matéria Condensada. Por muitas ocasiões foi preferida a análise qualitativa à quantitativa, em harmonia com qualidade de resultados, custo computacional e disponibilidade de recursos para realização desse projeto. Modelos semi-empíricos e aproximativos são utilizados com frequência e é entendido que isto não invalida os resultados aqui obtidos. O autor deste trabalho percebe que tais aproximações fazem com que algum rigor quantitativo seja perdido, mas ainda destaca que esse trabalho tem por objetivo ser qualitativo, o que não vem a ser uma justificativa para os métodos utilizados. Vez ou outra, por mais que o rigor seja implícito, ao contrário do caso da descrição de sistemas perfeitamente cristalinos ou inorgânicos, entende-se que a descrição dos semicondutores orgânicos, em *bulk*, à temperatura ambiente e com interações diversas pede que mais parâmetros sejam incluídos na modelagem para uma boa descrição, o que encarece em demasiado o cálculo. A descrição quantitativa é essencial a novos modelos mas não é essa a abordagem pretendida pelo autor ao longo desse trabalho. Por vezes, também, esse texto suprime a demonstração de formalismo Físico-Matemático que é esperado para um texto de Física e é preferível, por mais que possa tornar a leitura mais cansativa, a (re-)explicação dos conceitos subentendidos. Essa é uma escolha pessoal e independente baseada na crença de que um livro (ou algo tão parecido a um) serve ao menos a uma pessoa: a seu autor, para que ele possa manter o que um dia já pensou/leu de forma organizada. Ao leitor futuro, sugestões são amavelmente aceitas via o endereço eletrônico *hsansilva@gmail.com*, enquanto que lhe seja pedido as desculpas necessárias pela, ora ou outra, linguagem quase prolixa ou demasiado repetitiva.

Agradecimentos

Os agradecimentos são muitos; graças a Deus, causa primária e criador de todas as coisas, visto que muitas foram as ajudas que já recebi. Aos meus pais, por terem sido minha formação: minha mãezinha, que hoje habita a casa do Pai, por ter me ensinado o significado da palavra LUTA e meu pai, homem que persevera a cada dia em ajudar o próximo e melhorar-se como pessoa. A todos os meus amigos que insistem em gostar de mim mesmo nos dias em que nem eu me suporto (incluo aqui todos aqueles que eu não hesito em ajudar assim como aqueles que sentem o mesmo por mim). À Isadora, por essa ligação transcendental que temos. Não posso deixar de fora todos aqueles que não deixam de ser minha base, como a Janice, Tereza, Jack e Jana e, claro, aos meus irmãos, M. Aparecida e Felipe.

Ao Grupo de Espectroscopia de Materiais, por ter me ensinado conceitos como profissionalismo, ciência, amizade, afeto, compreensão, entre tantos outros valores. De maneira específica, não é possível não citar os nomes do Gustavo (O Meliante), Silésia (A Feia), Maurício (Muris), Therézio (Zé-Bunitim)...

Aos alunos de IC, cuja *gentileza* em fazer o café *diariamente* é notável. À Marcela 1, Marcella 2, Daiane, Valdinei, Estácio.

À Marcia, por não só sorrir comigo, mas por me dar ombro, apoio, atenção, palavras e mãos amigas nos momentos que mais precisei. Ser uma de minhas “mães” além de ser minha correspondente bancária internacional.

À Sandra, grande companheira, irmã desde outras existências, que lê meus pensamentos à distância e sabe como me passar uma mensagem de quem eu não ouviria de mais ninguém.

À Profa. Raigna, minha orientadora, uma das inúmeras “mães” que tenho, amiga, conselheira, companheira na minha caminhada, pela amizade que estabelecemos, puxões de orelha quando necessário e também quando não. Por pôr-me em sua lista de preocupações e depositar confiança. Por me orientar não só no que (eu penso que) desenvolvo como Ciência, mas por me ensinar a ser também um Profissional.

Ao Prof. Alexandre Marletta, pela amizade, companheirismo e por me olhar com olhos paternais, por me ensinar a ver além de números e papéis, ver pessoas, potenciais. Enxergar o mundo de um modo mais escalar e menos vetorial e por tanto me quebrar galhos, arbustos, árvores inteiras...

Ao Prof. Newton Barbosa Neto, pela grande amizade e otimismo depositado em mim.

Ao Prof. Mário Mazzoni, por ter se tornado um grande amigo e entusiasta, além de mais do que coorientador. Por me socorrer no meu desespero “teórico”.

Agradecimentos recorrentes também à Profa. Andrea Antunes e à Andréia Santiago: “seguraram legal”.

À École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, ENSCM, e a Equipe Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés, AM₂N, em Montpellier, França, por terem me acolhido com paciência e ter me mostrado a necessidade de flexibilização de visões quando se trata do mundo nano; a me tirar das equações e dos formalismos. Em especial, aos Profs. Jean-Pierre Lère-Porte e Françoise Serein-Spirau, por terem me acolhido como um filho, assim como o Prof. Thibaut Jarrosson, que me ensinou um pouco de síntese orgânica do zero. A eles, o meu obrigado por me ensinar um pouco de Química (e muita Física) em uma língua híbrida de Francês-Inglês. Agradecimento também aos alunos da École, principalmente François e Achraf, que fizeram de tudo para me entender quando o máximo de Francês que eu falava era “Merci” e “Bonjour” (e mesmo depois que eu já sabia mais frases mas mesmo assim continuava incompreensível), pela paciência, cafés, *raclettes*, cervejas, comida árabe, me ensinar a jogar totó e “mãozinhas” no laboratório de Química.

À Université de Pau et des Pays de l’Adour, UPPA, e ao Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l’Environnement et les Matériaux, IPREM, e ao grupo de Chimie Physique do Prof. Jean-Marc Sotiropoulos, em Pau, França, que também me acolheu como seu aluno em seu laboratório e que me ensinou um pouco do estudo de estado excitado teoricamente. O meu obrigado também ao Prof. Patrice Bordat, por me ensinar um pouco de Dinâmica Molecular Clássica e me ensinar Mecânica Estatística na prática.

Ao Instituto de Física que abrigou-me cientificamente durante minha formação acadêmica até então.

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e UFU pelo apoio financeiro e de pessoal, por pagarem a bolsa e nos permitir desenvolver pesquisa científica de qualidade nesse país recém industrializado.

Ao leitor, que se por algum motivo chegou aqui, espero que este texto lhe seja útil para algo.

A Ciência, a Filosofia e a Religião, em momento algum, separadas estão. Pelo contrário, são elas três modos diferentes de entender o mesmo princípio. Não duelam entre si, não entram em desacordo e não são paradoxais. Somos nós, pobres humanos, analfabetos ainda na linguagem do Universo, que fazemos traduções erradas, com nossos poucos vocabulários, do que só os nossos olhos não ouvem e nossos ouvidos não vêem. Hume, ao dizer que só existe aquilo que é perceptível pelos sentidos, lançou o pensamento da humanidade vindoura ao lamaçal da razão que Descartes outrora cavou. Olhar o mundo com os olhos de uma luneta e pelos resultados de uma calculadora é tão grosseiro como dar giz de cera a uma criança e exigir-lhe o teto da capela Cistina.

Sem Religião e Filosofia, a Ciência é papel embolado e engavetado; sem Ciência, a Religião e a Filosofia são conversas de embriagados. Sem Filosofia, a Religião só serve para livrar-nos do “inferno”. Sem Religião, a Filosofia enche prateleiras empoeiradas. Fé sem razão, é crença no poder do Trovão, do Raio e do Sol como deuses e de tantas outras coisas que a televisão não permite esquecer. Fé raciocinada é pura, cristalina como a água que, quando bem analisada, nunca substância simples é.

Ensinando aos homens, eles aprendem. Porém, não nos cabe, mortais por nascença, aprender sobre as coisas que à imortalidade pertence. Porque homens sois, e não deuses. Mesmo que, em algum lugar por aí, mal interpretado e não bem compreendido dizeis que deuses sois. Mas de fato, quando afunila-se o pensamento, apenas amai-vos, instruir-vos e sorrir bastam.

Sêneca, Petrônio, Alguém-nos-Salmos, JC (o Cara), Gabriel Delanne, Alan Kardec e mais alguém de quem não me lembro o nome.

Sumário

Lista de Figuras	14
Lista de Tabelas	19
1 Introdução e Síntese da Bibliografia Fundamental	23
1.1 Um Pouco de História...	23
1.2 Física de Semicondutores Orgânicos	26
1.2.1 Excitações Eletrônicas em Semicondutores	30
1.2.2 Propriedades Ópticas de Moléculas Conjugadas	33
1.2.3 Transporte Eletrônico em Moléculas Conjugadas	36
1.2.4 Influência da Arquitetura Molecular nas Propriedades Eletro-ópticas	40
1.3 Eletrônica Orgânica e Física de Dispositivos Semicondutores Orgânicos	42
1.3.1 Junção Metal-Semicondutor Orgânico	43
1.3.2 Junção Semicondutor Orgânico-Semicondutor Orgânico em Interfaces Fotovoltaicas	44
1.3.3 Arquitetura Molecular, Interações Interfaciais e Transporte	46
2 Metodologia	50
2.1 Moléculas Semicondutoras Emissoras de Luz	50
2.1.1 Dialcóxifenileno com Tiofeno	50
2.1.2 Dialcóxifenileno com Selenofeno	54
2.1.3 Dialcóxifenileno com Telurofeno	55
2.2 Determinação de Estrutura Eletrônica	56
2.2.1 Estrutura Eletrônica Estática	57

2.2.2	Estrutura Eletrônica Dinâmica	67
3	Resultados I - Validação e Aplicação de Modelos: Do Enxofre ao Telúrio	75
3.1	Moléculas com Enxofre: Revisão da Síntese e Propriedades Macromoleculares	75
3.1.1	Moléculas do tipo TP	77
3.1.2	Moléculas do tipo TPT	78
3.1.3	Estrutura Morfológica Resultante	80
3.2	Novas Estruturas I - Moléculas com Selênio: Proposta de Síntese dos Com- postos Modelos	83
3.3	Novas Estruturas II - Moléculas com Telúrio: Proposta de Síntese dos Compostos Modelos	84
3.4	Propriedades Eletrônicas da Cadeia Principal - Validação e Previsão	88
3.4.1	Estrutura Eletrônica Estática - Simulação e Experimento	89
3.4.2	Estrutura Eletro-óptica - Simulação e Experimento	95
4	Resultados II - Aplicações Discutidas	112
4.1	Caráter Metálico e Influência de Níveis Profundos	112
4.2	Migração de Cargas para Estruturas Aceitadoras	129
4.3	Novas Arquiteturas Inteligentes de Fotovoltaicos	140
5	Interpretação Compreensiva dos Resultados	148
6	Considerações Finais	162
	Referências Bibliográficas	165
A	Dispositivos Fotovoltaicos	178
B	Ensaio de Citotoxicidade dos Compostos Propostos	180
C	Equação de Transporte de Boltzmann	182

D	Parâmetros de Simulação Computacional	186
E	Parâmetros Experimentais	188

Lista de Figuras

1.1	Formação da estrutura π -conjugada e respectivo diagrama de níveis.	28
1.2	Principais tipos de semicondutores orgânicos.	29
1.3	Diagrama de mobilidade excitônica ilustrada para o caso de polímeros conjugados com uma distribuição normal de segmentos conjugados.	32
1.4	Diagrama de Jablonski indicando os processos ópticos em função da ocupação e configuração eletrônica.	34
1.5	Diagrama de excitações eletrônicas correlacionadas com os respectivos processos. E_{Rel} e E_{Dis} correspondem, respectivamente, às energias de relaxação não-radiativa e dissipação por ativação de fônons. $\Delta\epsilon$ corresponde ao deslocamento Stokes, descrito no texto.	35
1.6	Esquema de condução em uma banda de energia.	37
1.7	Energias de estabilização de moléculas orgânicas em <i>bulk</i>	39
1.8	Evolução das arquiteturas das células fotovoltaicas.	46
1.9	Estrutura de níveis de energia em um dispositivo fotovoltaico de junção do tipo doador-aceitador.	47
2.1	Heterociclo tiofênico.	51
2.2	Proposta de aumento de rendimento dos politiofenos.	52
2.3	Estrutura cristalina lamelar dos copolímeros Poli(TP).	53
2.4	Moléculas TP e TPT.	54
2.5	Moléculas SP e SPS.	55
2.6	Moléculas TeP e TePTe.	56
3.1	Esquema de síntese da unidade conjugada fenilênica para posterior acoplamento cruzado com outras unidades conjugadas.	76

3.2	Esquema de síntese do copolímero conjugado do tipo TP.	78
3.3	Esquema de síntese do copolímero conjugado do tipo TPT.	78
3.4	Esquema de síntese da propagação dos oligômeros conjugados do tipo TPT.	79
3.5	Determinação da estrutura morfológica via Elipsometria de Emissão.	82
3.6	Funcionalização do heterociclo selenofênico.	83
3.7	Rota de síntese para o polímero Poli(SP) e oligômeros do tipo SPS.	84
3.8	Rota de síntese para o polímero Poli(PS).	84
3.9	Rota de síntese para oligômeros do tipo SP.	85
3.10	Rota de síntese do heterociclo conjugado telurofeno.	86
3.11	Rota de síntese para estanilização do anel telurofênico.	87
3.12	Rota de síntese para os oligômeros do tipo TeP.	87
3.13	Rota de síntese para os oligômeros do tipo TePTe e do polímero Poli(TeP).	87
3.14	Rota de síntese para o polímero do tipo Poli(TePTe).	88
3.15	Energética Sistemática para TP e TPT.	91
3.16	Energética Sistemática para SP e SPS.	92
3.17	Energética Sistemática para TeP e TePTe.	93
3.18	Estrutura otimizada do composto-modelo de parametrização da estrutura óptica SL128G.	96
3.19	Espectro de Absorção do composto modelo SL128G, usado como validação dos métodos teóricos.	97
3.20	Espectros experimentais de absorção e emissão, em estado sólido (filme) e “fase gasosa” (solução pouco concentrada) dos polímeros resultantes de TP e TPT, sob as mesmas condições experimentais.	99
3.21	Estrutura geral de um polímero derivado de TP com variação de braço lateral linear.	100
3.22	Espectros de absorção em estado sólido de um polímero derivado de TP com variação do braço lateral. Para atribuição da legenda, vide texto. . . .	101
3.23	Espectros de absorção calculados para as estruturas estudadas.	103

3.24	Espectros de Infravermelho calculados, comparando a influência do calcogênio nos modos vibracionais.	109
4.1	Variação local da carga sobre os sítios atômicos para as moléculas de base tripla em função do calcogênio, para $n=4$	113
4.2	Mapeamento para $n=1$ das moléculas de base tripla.	113
4.3	Cargas de Mulliken para as espécies carregadas.	115
4.4	Mapeamento na estrutura de três anéis dos índices atômicos, para $n=4$. . .	116
4.5	Densidade de Estados Projetada (PDOS).	120
4.6	Densidade de Estados (DOS).	121
4.7	Densidade de corrente arbitrária estimada pela integração direta da densidade de estados com aplicação de condições de normalização.	122
4.8	Densidade de corrente arbitrária estimada pela integração direta da densidade de estados sem aplicação de condições de normalização.	122
4.9	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ H - 1\rangle$ para os calcogenofenos estudados.	125
4.10	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ H\rangle$ para os calcogenofenos estudados.	126
4.11	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ L\rangle$ para os calcogenofenos estudados.	127
4.12	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ L + 1\rangle$ para os calcogenofenos estudados.	128
4.13	Estruturas químicas para o PCBM e para as moléculas PCBM grafitizadas por um fenileno e com as cadeias luminescentes.	131
4.14	Espectros de absorção calculados para os compostos fulleróides grafitizados dentro do formalismo TDDFT/B3LYP/3-21G*.	133
4.15	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira para o composto PCBM, usado como modelo de estrutura aceitadora.	135

4.16	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ H - 1\rangle$ para o composto PCBM e a grafitação resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePTe.	136
4.17	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ H\rangle$ para o composto PCBM e a grafitação resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePTe.	137
4.18	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ L\rangle$ para o composto PCBM e a grafitação resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePTe.	138
4.19	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ L + 1\rangle$ para o composto PCBM e a grafitação resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePTe.	139
4.20	Célula fotovoltaica ideal de rede interpenetrante.	141
4.21	Molde microestruturado polimérico a fim de se criar as torres condutoras usando nanotubos como fios quânticos de percolação.	143
4.22	Perfil lateral do molde.	144
4.23	Fenômenos ópticos de difração e interferência na estrutura dopada com nanotubos de carbono.	144
4.24	Remolde microestruturado polimérico a fim de se criar as torres condutoras usando nanotubos como fios quânticos de percolação.	145
4.25	Estrutura que indica o possível alinhamentos dos nanotubos de carbono dentro das torres condutoras do remolde.	146
4.26	Micrografia de força atômica de (a) fase e (b) topografia em detalhe para uma única torre, indicando o possível alinhamento dos <i>bundles</i> de nanotubos de carbono.	147
5.1	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ H - 1\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.	153
5.2	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ H\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.	154

5.3	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ L\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.	155
5.4	Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $ L + 1\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.	156
B.1	Mapeamento da superfície de energia potencial para o anel telurofênico em função da distância de equilíbrio do átomo de Telúrio e do solvente, dentro do modelo polarizável COSMO.	181

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste dos dados de Elipsometria via uma série de Fourier truncada, que garante a unicidade dos resultados obtidos.	82
3.2	Máximos de absorção e deslocamento em relação ao experimental para o composto modelo SL128G.	98
3.3	Parâmetros de ajuste das formas funcionais da energia de <i>gap</i> em função do tamanho da cadeia, tipo de arquitetura e espécie calcogenofênica.	105
3.4	Estimativas das energias de ligação excitônica dentro do formalismo (TD)DFT para as estruturas estudadas.	107
4.1	Potenciais de Ionização e Afinidades Eletrônicas para n=4.	117
4.2	Estabilidades termodinâmicas das moléculas estudadas para estados transportadores.	118
4.3	Energética das moléculas grafitizadas de PCBM com calcogenofenos. São apresentados também as energias dos orbitais de fronteira e a energia de <i>gap</i> DFT, não corrigidas.	131
5.1	Contribuições de troca e correlação da energia total para estruturas bem conhecidas pela literatura. São apresentados também as energias dos orbitais de fronteira e a energia de <i>gap</i> DFT, não corrigidas.	149
5.2	Contribuições de troca e correlação da energia total para as estruturas estudadas e propostas neste texto.	150
5.3	Contribuições de troca e correlação da energia total para estruturas heterogêneas em relação aos anéis calcogenofenos. São apresentados também as energias dos orbitais de fronteira e a energia de <i>gap</i> DFT, não corrigidas, assim como os mesmo resultados para as estruturas homogêneas.	152

Lista de Abreviaturas

AE - Afinidade Eletrônica

AM1 - Método Semi-empírico Austin 1

AM2N - Equipe *Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés*

AO - Absorção Óptica

B1LYP - Funcional Becke de um parâmetro por Lee, Yang e Parr

B3LYP - Funcional Becke de três parâmetro por Lee, Yang e Parr

BZ - Zona de Brillouin

C - Correlação Eletrônica

C60 - Fulereo

CI - Interações de Configurações

CIS - Interações de Configurações Simples

Cl - Cloro

CNT - Nanotubo de Carbono

DFT - Teoria do Funcional da Densidade

DOS - Densidade de Estados

ENSCM - École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

FTO - Óxido de Estanho dopado com Flúor

FWHM - Largura à meia-altura

GaAs - Arseneto de Gálio

Ge - Germânio

GEM - Grupo de Espectroscopia de Materiais

GGA - Aproximação do Gradiente Geral

H - Hidrogênio - Próton livre

HF - Hartree-Fock

HFS - Funcional do tipo Hartree-Fock-Slater

HK - Hohenberg-Kohn

HOMO - Orbital Molecular mais alto ocupado

HOMO-1 - Penúltimo Orbital Molecular mais alto ocupado

I - Iodo

Im - Imidazol - 1,2-bis-metil-imidazol

INEO - Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica

INFIS - Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia

IPREM - Institut Pluridisciplinaire de Recherche de l'Environnement et des Matériaux
 IR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho
 ITO - Óxido de Estanho dopado com Índio
 Ixt - Corrente por Tempo
 IxV - Corrente por Tensão
 J - Relativo ao Teorema de Janak
 K - Relativo ao Teorema de Koopmanns
 KS - Kohn-Sham
 LDA - Aproximação da Densidade Local
 LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido
 LUMO - Orbital Molecular mais baixo desocupado
 LUMO+1 - Segundo Orbital Molecular mais baixo desocupado
 MEH-PPV - poli(2-metóxi-5-etil-hexilóxico-1,4-fenileno-vinileno)
 MWNT - Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas
 Na - Sódio
 NBO - Orbital Ligante Natural
 NEGF - Funções de Green de Não-equilíbrio
 O - Oxigênio
 O3LYP - Funcional Cohen e Handy de três parâmetro por Lee, Yang e Parr
 OFET - Transístor de Efeito de Campo Orgânico
 OLED - Dispositivo Diodo Emissor de Luz Orgânicos
 OPV - Célula Fotovoltaica Orgânica
 P3AT - poli(3-alkyl-tiofeno)
 PBE0 - Funcional Perdew, Burke e Ernzerhof híbrido de um parâmetro
 PCBM - Metil-éster de ácido butírico de fenil-C61
 PDOS - Densidade de Estados Projetada
 PEDOT - Poli(3,4-etilenedióxitiofeno)
 Ph - Fenil
 PI - Potencial de Ionização
 PL - Fotoluminescência
 PM6 - Método semi-empírico paramétrico 6
 PPV - Poli(1,4-fenileno-vinileno)
 PSS - Poli(estireno-sulfonado)

PTV - Poli(1,4-tiofeno-vinileno)

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

S - Enxofre

S - Fator de Huang-Rhys

Se - Selênio

Si - Silício

SP - 1-Selenofeno-(2,5)-bis-metóxi-1-fenileno

SPS - 1:1''-Selenofeno-(2,5)-bis-metóxi-1,4-fenileno

SPTe - 1-Selenofeno:1''-Telurofeno-(2,5)-bis-metóxi-1,4-fenileno

SWNT - Nanotubo de Carbono de Parede Simples

TDDFT - Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo

Te - Telúrio

TeP - 1-Telurofeno-(2,5)-bis-metóxi-1-fenileno

TePTe - 1:1''-Telurofeno-(2,5)-bis-metóxi-1,4-fenileno

Th - Tiofeno

Tl - Tálho

TP - 1-Tiofeno-(2,5)-bis-metóxi-1-fenileno

TPS - 1-Tiofeno:1''-Selenofeno-(2,5)-bis-metóxi-1,4-fenileno

TPT - 1:1''-Tiofeno-(2,5)-bis-metóxi-1,4-fenileno

TPTe - 1-Tiofeno:1''-Telurofeno-(2,5)-bis-metóxi-1,4-fenileno

TZVP - Base Zeta Tripla Polarizada de Alrich

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

UPPA - Université de Pau et des Pays de l'Adour

VC - Voltametria Cíclica

vdW - van der Waals

X - Interação de Troca

XHF - Porcentagem da Interação de Troca exata de Hartree-Fock

ZINDO - Método de Sobreposição Diferencial Negligenciada Intermediária na parametrização de Zerner

ZINDO/S - Método de Sobreposição Diferencial Negligenciada Intermediária na parametrização de Zerner com parâmetros espectroscópicos

1 Introdução e Síntese da Bibliografia Fundamental

Este capítulo traz uma Introdução contextualizada do que vai ser discutido nessa dissertação. Traz também os Objetivos, Justificativas e Motivação baseados no desenvolvimento da Eletrônica Orgânica e suas aplicações em dispositivos flexíveis. São introduzidos rapidamente os materiais e métodos utilizados, mas eles são encontrados na sua totalidade no Capítulo II. É indicado ao leitor leigo bibliografias de divulgação científica especializadas no tema¹, servindo esse capítulo apenas como delimitador de assuntos a serem tratados.

1.1 Um Pouco de História...

Com a invenção do transistor em meados do século passado, semicondutores inorgânicos como Silício e Germânio assumiram um papel de destaque na eletrônica sobre os metais, dominantes até então. Esse fato, que impulsionou a substituição da eletrônica de válvulas por dispositivos de estado sólido, iniciou um desenvolvimento científico e tecnológico que culminou com a microeletrônica de semicondutores inorgânicos no final do século XX.

Agora, na segunda década do século XXI, presenciamos uma nova evolução da eletrônica que só é possível a partir do desenvolvimento e entendimento de uma nova classe de materiais, comumente chamados de *Semicondutores Orgânicos*. O progresso que se tem obtido nesse campo de pesquisa é liderado pela expectativa de produzir novas aplicações antes impossíveis com os semicondutores inorgânicos, como dispositivos emissores de luz flexíveis e de grande área [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8], circuitos integrados impressos de baixo custo ou células fotovoltaicas plásticas [9, 4] a partir desses materiais. Com isso, deu-se início a uma *corrida da nanotecnologia*, procurando dominar as propriedades desses materiais orgânicos a fim de torná-los comercializáveis, além de toda

¹Sítio da Inovação Tecnológica: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/index.php>

Sítio do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO): <http://www.ifsc.usp.br/ineo/>

Sítio do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES-UNICAMP): <http://lqes.iqm.unicamp.br/>

a motivação científico-fundamental no estudo de como a Física e a Química colapsam-se e/ou degeneram-se no mundo submicroscópico.

De fato, muito mito cerca o assunto e as possíveis capacidades da nanotecnologia, em especial os semicondutores orgânicos, o que divide a comunidade científica entre os que acreditam que muito *merchandising* é feito sobre as possíveis aplicações desses materiais e que talvez bem limitadas sejam as realizações práticas; e aqueles que acreditam que não estamos nem próximos de dominar completamente as propriedades desses compostos híbridos de Carbono. Nesse texto, argumentos serão fornecidos a ora corroborar o primeiro ponto, assumindo que deficiências existem, mas ora indicar quais são os pontos, em uma classe muito restrita de materiais a que esse estudo se destina, que podem ser melhorados de forma a rumar ao domínio das propriedades elétricas e ópticas desses materiais num futuro não muito distante.

Antes disso, no entanto e estritamente falando, é por bem dizer que os semicondutores orgânicos não são tão novos assim. Os primeiros estudos da condutividade a claro e escuro em cristais de antraceno datam do começo do século passado ([10] e referências a partir) . Mais tarde, disparados pela descoberta da eletroluminescência nos anos 60 [11, 12], cristais moleculares foram intensivamente estudados por vários pesquisadores para verificar os limites de aplicação desses materiais assim como entender suas propriedades eletrônicas [13], dinâmica de estado excitado [14], transporte [15], etc.

Contudo, a demonstração de que os processos de eletroluminescência em semicondutores orgânicos não é uma simples extensão dos processos já conhecidos que ocorrem nos inorgânicos mostrou que vários outros mecanismos físicos e químicos precisam ser estudados antes da real aplicação (eficiente) desses dispositivos recém-concebidos. Assim como acontece com qualquer descoberta científica e tecnológica com *potencial* de aplicação prática, muito esforço é demandado a fim de contornar as aparentes falhas e a falta de domínio sobre esses fenômenos, muitos ainda não conhecidos. A isso, soma-se toda a infinidade de arranjos moleculares permitida aos orgânicos e como elas podem influenciar e alterar propriedades eletrônicas, ópticas e elétricas e o comportamento e rendimento ambiental. Com isso, um leque quase infinito de opções é aberto ao estudo dessa nova área de pesquisa, abrangendo Física e Química Básica e Aplicada (e suas variantes), passando por entendimento de propriedades morfológicas, por exemplo, que antes eram preocupações apenas de Engenheiros Mecânicos e de Materiais.

Esses “entraves”, se assim podem ser chamados os pontos que ainda impedem a não-existência de células fotovoltaicas dobráveis à venda nas lojas, podem ser ilustrados pelo fato de que nem densidade de corrente alta, nem geração de luz e nem estabilidade suficientes puderam ainda ser obtidas a partir dos orgânicos. Pouco a pouco, com contribuições vindas de todas as partes do mundo, em grupos cada vez mais heterogêneos trabalhando nesses temas, pontos vêm sendo elucidados acerca de como garantir a entrada desses materiais em escala industrial.

Os principais obstáculos nos dispositivos orgânicos podem ser condensados, principalmente, em: alta tensão de operação em consequência da espessura dos cristais, na escala de micrômetro e milímetro, junto com as dificuldades na formação e deposição desses cristais de forma controlada e com a impressão de contatos ôhmicos o suficiente para injeção de carga eficiente na matriz orgânica.

Baseado nisso, desde os anos 70, têm sido relatadas sínteses de sucesso de polímeros conjugados com dopagem e estrutura controlada, o que estabeleceu a segunda classe principal dos semicondutores orgânicos (os primeiros foram os cristais moleculares) e laureou o Nobel de Química a três cientistas em 2000 pela descoberta da condutividade polimérica do poliacetileno dopado [16] (Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa). Por serem mais processáveis e controláveis que os cristais orgânicos, os polímeros conjugados se mostraram mais propícios à aplicação industrial e tecnológica ao passo que também abriram novo leque de fenômenos químico-físicos e físico-químicos a serem estudados.

Ainda assim, o interesse em semicondutores orgânicos não-dopados foi revisto nos anos 80 devido a demonstração de uma célula fotovoltaica eficiente incorporando uma heterojunção orgânica de materiais condutores do tipo p e n , assim como a primeira fabricação de sucesso de transístores de filme fino a partir de polímeros conjugados e oligômeros. O principal ímpeto, no entanto, veio da demonstração de diodos eletroluminescentes de alta-performance a partir de filmes moleculares evaporados a vácuo e também de polímeros conjugados [17].

Desde então até a comercialização de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light-Emitting Devices*), que foi possível só recentemente, depois de três décadas de pesquisas e trabalhos especializados em uma pequena fatia do mercado asiático, em sua grande maioria, resta ainda a questão de estabilidade e qualidade de ima-

gem a ser resolvida e, dentro de uma visão progressista, esses dispositivos iniciais estão para o real potencial dos materiais orgânicos conjugados assim como televisores à válvula, preto-e-branco estão para as atuais 50" LCD de Alta Resolução a preços acessíveis. Outras aplicações de semicondutores orgânicos incluem circuitos impressos de transístores, diodos e capacitores, flexíveis e baratos, janelas eletrocromicas e também células fotovoltaicas de área grande, que são esperadas para um futuro próximo como alternativa sustentável e solução energética. Particularmente, esse trabalho têm enfoque nas propriedades de materiais orgânicos visando aplicação em células fotovoltaicas, identificando as características eletrônicas e de transporte requeridas e correlacionando-as com os parâmetros moleculares do grupo de moléculas estudadas. Essa visão ficará mais clara com as seções subsequentes.

Por fim, nesse trabalho, as propriedades eletrônicas ópticas e de transporte de moléculas conjugadas derivadas de heterociclos calcogênicos e dialcóxifenileno são avaliadas por abordagem teórica, de simulação computacional e análise experimental variada visando estabelecer os parâmetros de arquitetura molecular determinantes nos processos de transporte eletrônico nas estruturas poliméricas correspondentes. Essas moléculas de baixo peso molecular são usadas, na maior parte desse trabalho, como situações-modelo e portadoras de propriedades físico-químicas extrapoláveis às moléculas completamente conjugadas poliméricas, por um modelo chamado Modelo de Oligômero. Por mais que muito enfoque ora possa ser dado às propriedades ditas ópticas, entende-se que determinar os mecanismos de transporte necessita antes da determinação da estrutura resolvida pelas propriedades ópticas e com isso, nesse texto, um enfoque especial também é dado a essa peculiaridade, tendo em vista que qualquer fenômeno intrínseco do material só pode ser monitorado pela sua assinatura espectroscópica.

1.2 Física de Semicondutores Orgânicos

Como mencionado na seção anterior, existem duas classes predominantes de semicondutores orgânicos: materiais de baixo peso molecular (cristais orgânicos, oligômeros, porfirinas, corantes e cristais líquidos) e polímeros. Ambos possuem em comum um sistema eletrônico π -conjugado formado a partir de orbitais p_z de átomos de Carbono hibridizados sp^2 .

Quando comparadas às ligações σ^2 , as ligações π são significadamente mais fracas e apresentam geometria perpendicular ao plano da cadeia formado pelas ligações σ . Transições eletrônicas entre “auto-estados” (leia-se orbitais) ligantes (π) e anti-ligantes (π^*) são permitidas por regras de seleção de simetria e paridade e possuem energia de excitação da ordem de 1,5 a 3 eV, o que leva à absorção de luz na faixa do visível.

A energia de excitação dessas moléculas possui uma dependência não-linear com o comprimento de conjugação [18], ao que é chamado o tamanho em que a alternância entre ligações simples (hibridização sp^3) e duplas (hibridização sp^2) ocorre de forma ininterrupta na cadeia conjugada. A forma funcional dessa dependência, considerando moléculas lineares que quando polimerizadas formam “fios quânticos” com confinamento eletrônico unidimensional, pode ser deduzida a partir de modelos simples, em que citamos 1) o modelo de osciladores harmônicos quânticos [19, 20], unidimensionais, de mesma frequência, acoplados e 2) o modelo de um elétron preso em poço de potencial unidimensional [18] cuja largura é o segmento de conjugação. Os dois modelos falham no limite de segmentos de conjugação pequeno, quando o raio de éxciton fica maior do que o tamanho do confinamento, onde efeitos de Muitos-Corpos começam a ser importantes: o efeito de “*squeezing*” (literalmente, do inglês: compressão) do éxciton³, que modificam a dependência funcional e incorporam novos fatores.

Uma diferença importante entre essas duas classes de materiais semicondutores orgânicos é a forma com que eles são processados em filmes finos. Enquanto as moléculas pequenas são usualmente depositadas a partir de fase gasosa por sublimação ou evaporação, os polímeros conjugados podem ser processados apenas a partir da solução de seu precursor ou do produto final, sendo transferido ao substrato por, por exemplo, deposição rotativa (*spin-coating*) [17]. Além disso, o crescimento controlado de cristais moleculares organizados é possível por técnicas semelhantes à epitaxia molecular, além das recentemente controladas técnicas de impressão por micro-contato, por exemplo, o que ainda é assunto de discussão e desenvolvimento; e essa técnica será retomada nos capítulos seguintes.

²O que determina se uma ligação química é π ou σ é a simetria da função de onda a operações de simetria. Ligações σ pertencem ao grupo de simetria σ , por isso o nome, enquanto que ligações π pertencem ao grupo C_ϕ

³N.A.: Pede-se ao leitor calma nesse momento. Por mais que esses parágrafos sejam bastante diretos, eles servem àqueles que não terão paciência (leia-se tempo, ou vice-versa) ou tempo para ler as seções posteriores, onde esses termos e fenômenos são explicados com maior detalhamento.

Para ilustração, as Figuras 1.1 e 1.2⁴ apresentam, respectivamente, a formação da estrutura eletrônica π -conjugada em uma molécula de eteno, em que é possível visualizar a simetria da função de onda assim como a esquematização por diagrama de níveis de energia dessas ligações; e alguns exemplos de semicondutores orgânicos de diversas subclasses, como as porfirinas, oligômeros, polímeros conjugados, corantes e outras moléculas mais complexas alótropos de Carbono, como as estruturas fulleróides, nanotubos de Carbono e grafeno.

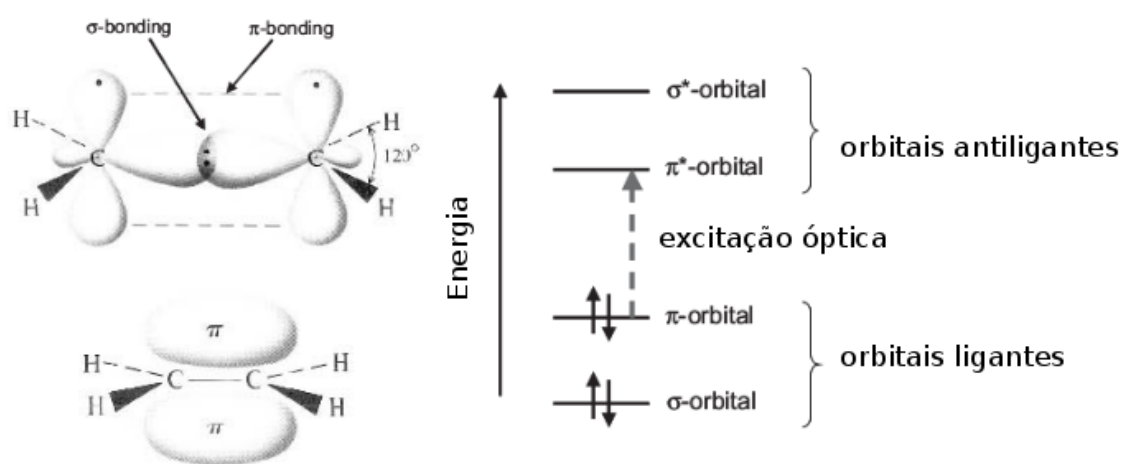


Figura 1.1: Formação da estrutura π -conjugada e respectivo diagrama de níveis.

A natureza das ligações nos semicondutores orgânicos é fundamentalmente diferente dos seus análogos inorgânicos. Cristais moleculares orgânicos são regidos por ligações de van der Waals (vdW), o que implica em uma interação intermolecular consideravelmente mais fraca do que a covalente de semicondutores como Si, Ge ou GaAs [17]. As consequências disso são diretamente notadas nas propriedades mecânicas e termodinâmicas, como dureza reduzida e ponto de fusão mais baixo do que os inorgânicos. Ainda mais, isso implica em uma delocalização muito menor das funções de onda eletrônicas entre as moléculas da vizinhança, o que tem implicações diretas nas propriedades ópticas e de transporte. A situação em polímeros é um pouco diferente desde que a morfologia das cadeias poliméricas pode melhorar as propriedades mecânicas, sem, contudo, modificar substancialmente o caráter de fraca interação entre cadeias laterais [14].

Antes de continuar com essa introdução e passar às propriedades eletrônicas específicas desses materiais conjugados, é interessante delimitar o uso de algumas nomen-

⁴Reproduzidas de *Physics of Organic Semiconductors*, Editado por W. Brütting, Editora Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

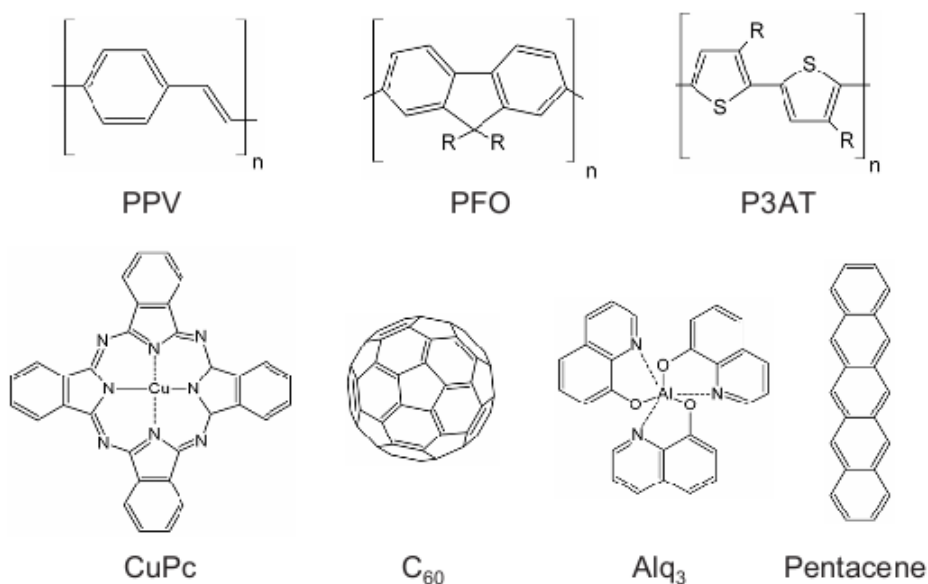


Figura 1.2: Principais tipos de semicondutores orgânicos: polímeros conjugados (PPV - *poly(1,4-phenylene-vinylene)*, PFO - *polyfluorene*, P3AT - *poly(3-alkyl-thiophene)*), ftalocianicas e porfirinas (CuPc - *Cu-phthalocyanine*), fulleróides (C₆₀), complexos (Alq₃ - *tris(8-hydroxyquinoline)aluminium*) e cristais orgânicos (Pentaceno).

claturas nesse trabalho. Termos aqui usados como “semicondutores”, “bandas”, “fônons”, “energia de *gap*”, “energia de Fermi”, entre outros, que são termos definíveis estritamente a partir do caráter cristalino de cristais inorgânicos, que permite o uso do Teorema de Bloch para a função de onda eletrônica e vibracional, sujeitas ao confinamento da rede com condição periódica de contorno, não são formalmente apropriados para uso em moléculas finitas, sem definição de rede recíproca. De fato, seria mais apropriado o emprego dos termos “estrutura com condução dependente de dopagem”, “orbitais”, “vibrações quantizadas”, “hiato de energia entre orbitais de fronteira”, “potencial químico”, respectivamente. Porém, por razões históricas e convencionais, opta-se por usar a nomenclatura dos inorgânicos às moléculas orgânicas e é pedido que o leitor não se deixe pensar que o uso dos termos é inescrupuloso, e sim que o é consciente.

Tendo isso delimitado, as propriedades ópticas dessas moléculas podem ser estudadas a seguir com maior rigor e detalhamento.

1.2.1 Excitações Eletrônicas em Semicondutores

É interessante introduzir aqui um formalismo breve de descrição das excitações eletrônicas em sólidos, de um ponto de vista bastante fundamental e não-ortodoxo. Com isso, espera-se que o uso de conceitos aqui desenvolvidos ao longo de todo o texto torne-se mais acessível ao leitor, tendo em vista que a notação utilizada nem sempre pode coincidir com a da literatura.

Do ponto de vista de Física do Estado Sólido [21], um éxciton é definido como uma semi-partícula que representa um *defeito* pontual portador de excitação eletrônica. Assim, em um sólido, uma espécie iônica excitada é chamada de *éxciton de Frenkel*. Por um processo ressonante, a excitação eletrônica pode migrar entre os íons do sólido sem que eles necessariamente troquem de posição, o que dá mobilidade ao éxciton de Frenkel. A descrição da estrutura eletrônica de um cristal que contém um éxciton necessita de uma superposição de estados quânticos, na qual é igualmente provável a localização dessa semi-partícula em qualquer dos íons da rede. Mas, de fato, essa semi-partícula é melhor entendida se colocada mais como uma manifestação complexa da estrutura de bandas do que um defeito cristalino. Um ponto de vista diferente consiste em identificar que, após uma excitação de um elétron da banda de valência de um isolante para a sua banda de condução, a energia da banda de valência pouco é modificada com a *retirada* desse elétron, tendo em vista que, pela periodicidade da densidade eletrônica, os elétrons de Bloch são deslocalizados (a energia do nível muda com $N_0^{-1} - (N_0 - 1)^{-1}$, sendo N_0 o número total de elétrons, o que faz ser insignificante). Com isso, o primeiro nível excitado tem uma energia exatamente igual a energia de *gap*, com as devidas trocas de referenciais.

Com um processo de despopulação da banda de valência e população da banda de condução com portadores, surge no sistema uma energia Coulombiana menor que zero não negligenciável que estabiliza o sistema por uma energia negativa. É possível modelar brevemente essa interação entre os elétrons e os buracos como uma interação do tipo átomo de Hidrogênio, com as modificações de que a massa reduzida do sistema agora é basicamente consistente com a massa do elétron, tendo em vista que:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_{proton}} + \frac{1}{m_e} \approx \frac{1}{m_e} \quad (1.1)$$

Seja então um sólido cristalino submetido a esse processo de inversão popula-

cional de modo tal que os níveis sejam pouco modificados por esse processo. Assumindo que a excitação tem um raio de corte da interação a_{ex} que seja muitas vezes maior do que o parâmetro de rede a do sólido ($a_{ex} \gg a$). Na visão do átomo hidrogenóide, o parâmetro de rede a é entendido como o raio de Bohr do primeiro estado ligado.

As modificações das constantes são tais que a carga elétrica em um meio de constante dielétrica ε é “amortecida” de forma a:

$$e^* = \frac{e^2}{\varepsilon} \quad (1.2)$$

E a massa efetiva m^* , em função da massa do elétron e do buraco, é:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.3)$$

Que representa agora a massa reduzida do sistema. Com essa construção conceitual, o raio de excitação fica definido explicitamente como:

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2}{m^* e^*} = \varepsilon \frac{m_e}{m^*} a_0 \quad (1.4)$$

Ou, retornando aos termos do sólido cristalino:

$$a_{ex} = \varepsilon \frac{m_e}{m^*} a_0 \quad (1.5)$$

A essas excitações eletrônicas, com interação entre os elétrons e os buracos, dá-se o nome de *éxcitons de Mott-Wannier* e tem como assinatura espectroscópica a absorção de radiação em energia ligeiramente menor do que a energia de *gap* do sólido, devido à ligeira modificação nos níveis causadas pelo rearranjo induzido pela interação Coulombiana.

De fato, os éxcitons de Frenkel e de Mott-Wannier apresentam dois extremos do mesmo fenômeno físico-químico: enquanto que os primeiros são localizados na escala atômica, por mais que sejam dotados de mobilidade ressonantes entre íons adjacentes (é um nível iônico excitado), o segundo é uma excitação mais complexa que envolve uma interação da excitação com a sua rede e entre o próprio elétron e respectivo buraco (excitação deslocalizada intra-interagente).

Sólidos com energia de *gap* e massa efetiva pequenas, assim como alta constante dielétrica, satisfazem facilmente às condições desse modelo, que é o caso dos semicondutores orgânicos (assim como dos inorgânicos). Assim, via esse formalismo é possível explicar a mobilidade de portadores excitados por vários segmentos conjugados, com perda de coerência de polarização da luz emitida, por exemplo, em sólidos semicondutores amorfos orgânicos. Em cristais orgânicos organizados, por hora, os éxcitons são melhores classificados como de Frenkel.

Esse modelo falha claramente no limite em que ocorre o fenômeno de *squeezing*, ou seja, para oligômeros muito pequenos, com pouca dispersão dos níveis, o que pode ser acompanhado pela largura de linha do espectro de absorção dos compostos, definindo um certo limiar, possivelmente arbitrário, que classifica moléculas lineares muito pequenas.

Com a licença do leitor de adiantar um adendo teórico relevante ao Capítulo seguinte, essa mobilidade espacial dos portadores de carga excitados em polímeros conjugados é elegantemente descrita por um modelo de transferência ressonante entre poços quânticos acoplados, cujas auto-energias são definidas pelo confinamento eletrônico determinado pelo tamanho do segmento conjugado. Assumindo esse tamanho por n , após uma excitação via absorção óptica, a deslocalização excitônica ocorre com essa transmissão ressonantes para os segmentos de menor energia de *gap*, ou seja, de maior n . No maior segmento, no entanto, a relaxação é puramente via decaimento radiativo, ocorrendo o processo de emissão óptica, estudado com maior rigor no capítulo seguinte.

A Figura 1.3 descreve esse fenômeno [8].

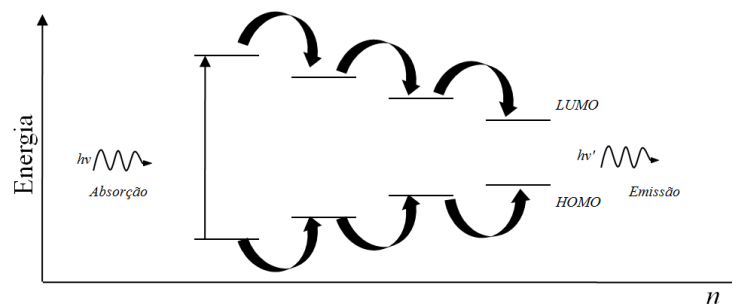


Figura 1.3: Diagrama de mobilidade excitônica ilustrada para o caso de polímeros conjugados com uma distribuição normal de segmentos conjugados.

1.2.2 Propriedades Ópticas de Moléculas Conjugadas

Devido ao fato da deslocalização eletrônica fraca entre moléculas adjacentes, em primeira ordem, os espectros de absorção óptica e fotoluminescência de sólidos moleculares são bastante similares à fase gasosa e em solução (desconsiderando efeitos solvatocrômicos) [17]. Em particular, as vibrações intramoleculares são determinantes nos espectros de estado sólido e esses modos vibrônicos podem ser resolvidos até mesmo a temperatura ambiente e em solução (no caso de oligômeros e polímeros).

Como uma consequência dessa fraca deslocalização eletrônica, os semicondutores orgânicos cristalinos têm duas peculiaridades importantes se comparados aos inorgânicos: uma é o fato de que existem estados de *spin* muito bem definidos (singleto e tripleto) como em moléculas isoladas, o que tem consequências importantes na fotofísica desses materiais [14]. A segunda é que os éxcitons são usualmente localizados em uma molécula e têm, portanto, uma energia de ligação típica de 0,5 a 1 eV, o que caracteriza uma barreira de energia a ser superada antes de que um par elétron-buraco seja formado em um célula fotovoltaica, por exemplo. No caso de polímeros, essas energias são relativamente menores mas ainda assim decisivas para o rendimento final dos dispositivos.

Os processos de transições verticais são ilustrados pelo Diagrama de Jablonski, apresentado na Figura 1.4. É interessante comentar sobre a competitividade entre os processos fotofísicos que ocorrem durante a excitação óptica. Quando excitado à *banda de condução* (orbital mais baixo desocupado - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - *LUMO*), o elétron pode acoplar com modos normais de vibração da molécula, ativando fônons em um processo dissipativo, em maior grau, e de defasagem, em menor grau. Esse acoplamento entre elétron e fônon é mensurado via o Fator de Huang-Rhys (S) [22, 23, 24], calculado a partir do ajuste gaussiano⁵ dos espectros de absorção ou emissão via Teoria de Transição Intermediada de Franck-Condon, que também pode mostrar consequências nas propriedades de transporte do semicondutor orgânico, como será discutido em breve. Processos de transporte intermediado por fônons encontram-se ainda no começo dos estudos e têm sido indicados como responsáveis por fenômenos como Resistência Diferencial Negativa [25], por exemplo⁶. No entanto, fônons que se acoplam com níveis opticamente

⁵Dentro de um modelo que assume que a emissão ou absorção de luz é um processo ressonante entre dois níveis cujas energias obedece uma distribuição gaussiana, de acordo com a desordem molecular e polarização de estado sólido.

⁶Esse é um *hot topic* e encontra-se em aberto ainda.

ativos podem não ser os mesmos que se acoplam com os níveis de transporte e é um tema a ser discutido nessa dissertação.

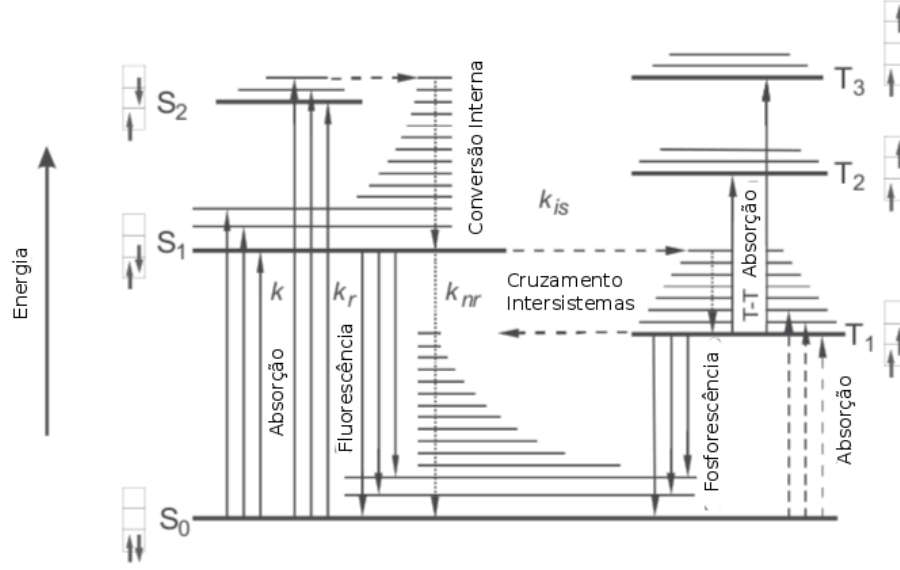


Figura 1.4: Diagrama de Jablonski indicando os processos ópticos em função da ocupação e configuração eletrônica.

Os tempos de vida dos processos ópticos diagramados por Jablonski também variam bastante de um para o outro, o que pode ser associado com uma competitividade entre eles. Acoplamento elétron-fônon têm um tempo de vida associado de 10^{-15} s, enquanto que a própria recombinação óptica tem tempo de vida de 10^{-12} s e o cruzamento inter-sistema $S_1 \rightarrow T_1$ (estado de *spin* singleto para tripleto) de 10^{-9} s [14]. Assim, os processos dissipativos intermediados por fônons são dominantes nos processos ópticos dessas estruturas orgânicas e entende-se que, sendo os níveis ópticos os mesmos responsáveis também pela condução, sejam esses processos de acoplamento também decisivos para as propriedades de transporte desses compostos.

Não obstante, os processos eletrônicos descritos pelo Diagrama de Jablonski apresentam uma atividade óptica que se correlaciona via a Figura 1.5, onde é possível identificar o surgimento de uma banda óptica devido a um processo fotofísico de forma mais clara.

A formação do par elétron-buraco fotoinduzida (fotoluminescência) possui um análogo elétrico, que é a formação de um par conjugado por injeção de elétrons na banda de condução do semicondutor orgânico pelos eletrodos. Esse processo, de eletroluminescência, possui rendimento quântico limitado superiormente tendo em vista que apenas

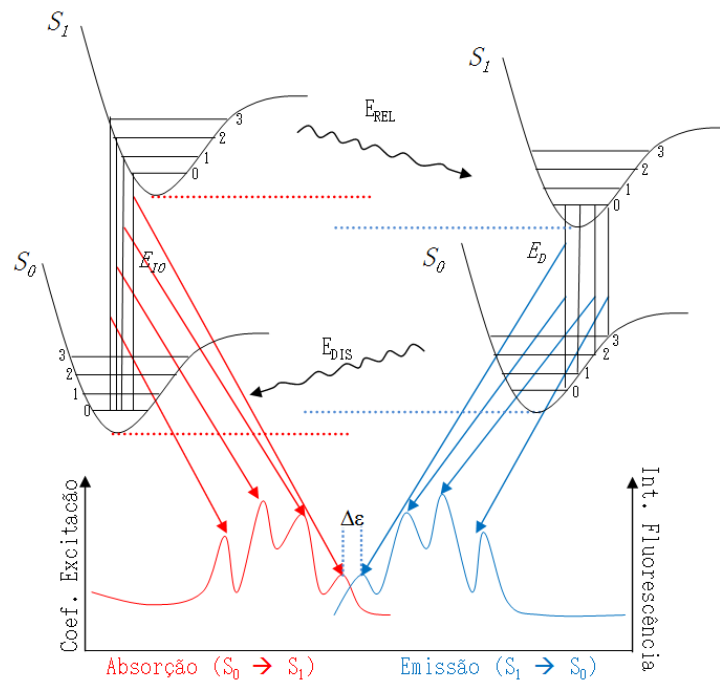


Figura 1.5: Diagrama de excitações eletrônicas correlacionadas com os respectivos processos. E_{Rel} e E_{Dis} correspondem, respectivamente, às energias de relaxação não-radiativa e dissipação por ativação de fônons. $\Delta\epsilon$ corresponde ao deslocamento Stokes, descrito no texto.

25% (ou menos que isso) [14] dos éxcitons são criados com estado de *spin* associado tal que permita a recombinação por regra de seleção de momento angular. Por conta dessa característica (eletroluminescência), ao conjunto de propriedades ópticas e suas correlações com propriedades elétricas via a estrutura eletrônica da molécula conjugada, dar-se-á o nome, doravante, de **propriedades eletro-ópticas** e assim serão referenciados quaisquer comentários posteriores ao tópico.

1.2.3 Transporte Eletrônico em Moléculas Conjugadas

Antes de abordar o transporte eletrônico em moléculas conjugadas, é interessante tratar globalmente de que forma esse fenômeno ocorre em função da estrutura de bandas de um sólido cristalino, a fim de montar um esquema de analogias, posteriormente.

No espaço recíproco, os elétrons em um sólido cristalino são distribuídos em função de sua energia, respeitando o Princípio da Exclusão de Pauli. Assim, no limite em que o número de elétrons N é muito maior que a unidade, para um sistema de dimensionalidade d , a população eletrônica para um determinado vetor de onda cristalino $\vec{k}$ determina uma esfera d -dimensional conhecida como *Esfera de Fermi*, levando em consideração a função de distribuição de *Fermi-Dirac* [26].

Por uma análise semi-clássica, um campo elétrico externo $\vec{E}$ aplicado no sólido caracteriza uma força que age sobre os elétrons, representada por uma variação temporal do momento, de forma:

$$\frac{d(\hbar\vec{k})}{dt} = -e\vec{E} \quad (1.6)$$

Assim, a dinâmica da onda de matéria dos elétrons é continuamente afetada pela interação com os átomos do cristal.

O efeito do potencial cristalino encontra-se no fato de que o vetor de onda da Equação 1.6 é o momento cristalino e não o momento real; e a relação entre eles é dada pela função que determina a estrutura de bandas $\epsilon(\vec{k})$. Quando este campo é aplicado, um elétron modificará continuamente o seu momento cristalino, de acordo com a Equação 1.6, na ausência de colisões. Quando o elétron atinge o topo da banda de valência (parte convexa), sua velocidade, dada pela derivada da banda, começa a diminuir. Assim, quando o elétron atinge o ponto de máximo $\vec{k}$, a velocidade de grupo vai a zero. Em uma

banda simples, isso acontece na borda da Zona de Brilloun (BZ - *Brilloun Zone*), como mostrado na Figura 1.6. Como o efeito do campo continua, $\vec{k}$ passa da borda da zona e a sua velocidade agora é reversa e como ele é definido dentro da rede recíproca, considera-se que ele entra novamente na BZ pelo lado oposto. Então, o momento do cristal, na presença de um campo homogêneo e constante, produz oscilações na BZ, correspondendo às Oscilações de Bloch no espaço real [26].

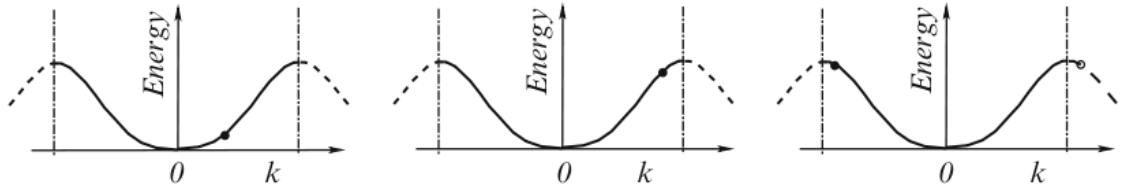


Figura 1.6: Esquema de condução em uma banda totalmente preenchida (esquerda e centro) e de uma banda cujo portador foi promovido à condução, permitindo que haja um divergente total da carga na borda da BZ.

Qualquer banda eletrônica, por possuir simetria de reversão temporal, é invariante à inversão do momento do cristal. Sendo uma função par desta grandeza, seu gradiente é ímpar e, portanto, a velocidade não é simétrica à reversão temporal. Assim, se todos os estados da banda estão ocupados por elétrons, o momento total do cristal e, consequentemente a densidade de corrente (dependente da velocidade), são mutuamente nulos. Na presença do supra-definido campo elétrico, os elétrons da banda de valência mudam continuamente seu momento e, ao atingirem a borda da banda, entram novamente, fazendo com que o fluxo total de injeção de portadores seja nulo.

Agora, se uma banda é parcialmente preenchida, $\vec{k}$ muda de acordo com a Equação 1.6 e os elétrons agora estão sujeitos a colisões, o que tende a restaurar a condição de equilíbrio. A distribuição eletrônica no espaço $\vec{k}$ se torna assimétrica, distorcendo a esfera de Fermi de d dimensões. Esse fenômeno resulta em uma corrente líquida que flui pelo sistema, de um eletrodo a outro. Essa característica da estrutura de bandas é o que caracteriza os metais.

Os semicondutores, por mais que possuam uma banda de valência preenchida, a desordem térmica é capaz de excitar elétrons para a banda de condução, tendo em vista a largura de energia proibida entre essas duas bandas é da ordem de $k_B T$, com k_B , sendo a constante de Boltzmann, consoante com a distribuição de Fermi-Dirac. Pelo Princípio

de Conservação da Carga, essa termoexcitação deixa uma partícula portadora de carga positiva na banda de valência, chamada de *buraco* h^+ (do inglês *hole*). Essa quasipartícula interage com a estrutura eletrônica de maneira diferente a dos elétrons e possui massa efetiva diferente. A concentração de portadores elétrons ou buracos, assim como a massa efetiva em cada uma de suas bandas de transporte (banda de valência para o buraco e banda de condução para o elétron) determina o caráter do semicondutor, se é do tipo p ou do tipo n .

De forma geral, o fenômeno de transporte, por ser caracterizado como um processo Mecânico Estatístico de Não-Equilíbrio, pode ser descrito pela Equação de Transporte de Boltzmann, assumindo que existe um fluxo de densidade de probabilidade eletrônica não-nulo que interage com o sistema, cabendo determinar qual a forma dessa função densidade de probabilidade a partir de algumas considerações. Tratar o problema de transporte a partir desse formalismo é bastante interessante e rico em sentido físico, mas foge do escopo desse trabalho. A fim de que seja um guia físico que demonstre a riqueza do problema, uma rápida discussão de como essa equação pode ser resolvida encontra-se no Apêndice C.

Quando se trata de sólidos orgânicos, no entanto, o transporte de elétrons e buracos, do ponto de vista macroscópico, ocorre via estados moleculares iônicos, ou seja, de modo a criar um buraco, um elétron é removido para formar um cátion M^+ a partir de uma espécie neutra M . Esse defeito eletrônico pode então se mover de uma molécula para outra por *hopping*. De forma análoga, criar um estado de carga negativo M^- também é possível, porém com estabilidade termodinâmica bem diferente da contraparte, na maioria das vezes. Em polímeros, estes estados de carga são chamados de *pólarons*, que possuem mobilidade inter- e intra-cadeias [21]. Quando comparado com moléculas isoladas em fase gasosa, estes estados iônicos são estabilizados no sólido pelas energias de polarização, levando a um esquema de níveis de energia como na Figura 1.7 [26, 17].

O transporte, no caso específico de polímeros, por bandas também ocorre, assim como nos semicondutores inorgânicos, porém, por mais que a mobilidade dentro de uma região π -conjugada seja alta, o elétron precisa pular de uma cadeia para outra por um processo de *hopping*. Dessa forma, para moléculas pequenas, esse é o único método de transporte, enquanto que para polímeros, o transporte entre bandas também aparece, mas de forma conjunta com a presença de barreiras de potencial para saltos eletrônicos, ou seja por migração de cargas [18, 1].

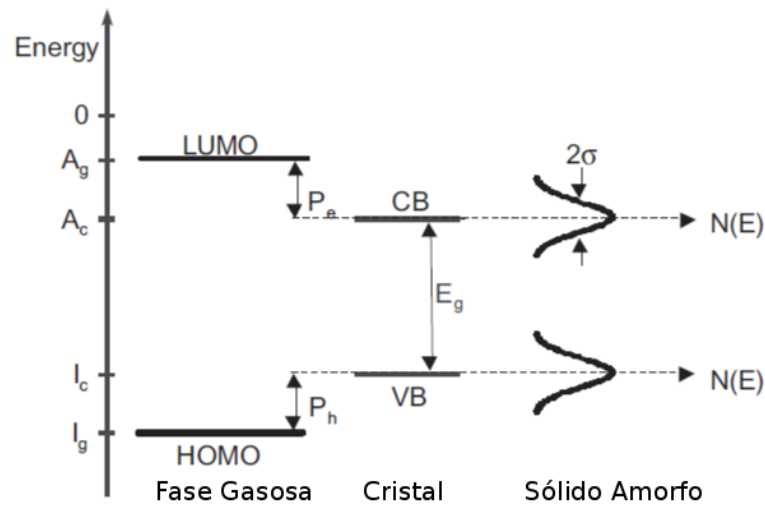


Figura 1.7: Níveis de energia de uma molécula isolada, de um cristal molecular e de um sólido amorfo, no limite de um polímero. Devido às energias de polarização P_h e P_e , os estados carregados são estabilizados no cristal. E_g é a energia de *gap* de uma partícula isolada, sendo relevante para a geração de portadores de carga, enquanto E_{opt} (não mostrado) é a energia de *gap* óptico medida por absorção e luminescência. A essa diferença, atribui-se a energia de ligação do éxciton, que corresponde ao deslocamento espectral conhecido como *Stokes' shift*.

A mobilidade nesse tipo de sólidos orgânicos é consideravelmente diminuída pela presença de armadilhas, chamadas de *traps*, que podem aprisionar os portadores de cargas, sendo aquelas caracterizadas por defeitos estruturais, principalmente, que criam níveis intra-*gap*, meta-estáveis [27, 28, 29, 30, 31].

Quando polímeros conjugados são comparados com esses sólidos orgânicos formados a partir de moléculas pequenas, por mais que um polímero seja a repetição quase-infinita de moléculas pequenas, a condutividade, na maior parte das vezes, não é consequência imediata da termo-excitação, como discutido anteriormente. A criação de estados iônicos é necessária também principalmente para aqueles cuja energia de *gap* é maior que aproximadamente 2,23 eV (energia média disponível do espectro eletromagnético visível). A própria descoberta da condutividade dos polímeros conjugados, em meados dos anos 70, por Heeger e colaboradores, deu-se no poliacetileno dopado com Iodo, o que gerou estados de carga negativa móveis (pólarons negativos) nas cadeias poliméricas, com condutividade da ordem dos metais. Com isso, com menores energias de *gap* e energia de HOMO mais próxima do nível de vácuo, permite estimar um maior rendimento de transporte de cargas para esses materiais, ao longo de outros parâmetros como a estabilidade termodinâmica do processo de dopagem também. Alterar, assim, essas energias, monitorando-as pelas alterações de arquitetura e de grupos doadores/aceitadores (vide seção seguinte) é um tópico que deve ser extensivamente detalhado de forma a obter dispositivos orgânicos com condutividades macroscópicas cada vez maiores [32].

1.2.4 Influência da Arquitetura Molecular nas Propriedades Eletro-ópticas

Determinar não somente a estrutura eletrônica de um composto, como também de que forma ocorrem os processos de absorção, migração e recombinação de portadores excitados claramente *resume* grande parte de toda a pesquisa na área dos orgânicos. O desenho de arquiteturas moleculares eficientes e com o controle desses processos Físico-Químicos passa, necessariamente, pelas etapas de estudo dos grupos ativos eletronicamente, dos que são ativos mecanicamente (entende-se por aqueles responsáveis por fornecerem propriedades mecânicas de suporte e solubilidade aos produtos resultantes) e pela factibilidade de síntese.

Muitas das vezes, as propriedades do conjunto não são aproximadamente ad-

vindas da soma de seus componentes, resultando em materiais de difícil manipulação e inviáveis de purificação, contaminação, etc. Por conta disso, é almejado pelo profissional de pesquisa e desenvolvimento de Materiais o conhecimento de como a combinação de grupamentos químicos pode resultar em compostos com determinadas propriedades de interesse.

Manipular as propriedades eletro-ópticas inclui, principalmente, manipular os grupos doadores e retiradores de elétrons da cadeia eletronicamente ativa. Se um grupo se encaixa na primeira ou na segunda categoria não vem ao caso e ao escopo⁷, mas é interessante entender semi-classicamente de que forma eles atuam.

Se um grupo injeta elétrons no segmento opto-eletronicamente ativo, isso induz um aumento da densidade eletrônica nessa região (principalmente da região deslocalizada), levando a um maior número de estados disponíveis para que ocorram transições assim como um maior número de portadores. Os elétrons são assim “injetados” por conta de, energeticamente, ser preferencial a *localização*⁸ sobre o segmento conjugado do que no seu grupo de origem (o nível é mais profundo). Assim, o elétron é estabilizado e ganha maiores *graus de liberdade*.

Em grupos aceitadores, a dinâmica é inversa, mas regida pelo mesmo raciocínio. O orbital molecular onde o elétron agora se encontra deve oferecer uma condição de menor energia do que naquele que ele se encontrava. Isso garante que evidenciar o caráter doador/aceitador de um grupo é evidenciar de que forma os seus níveis de energia são relacionados com o da molécula acoplada. Grupos doadores em um conjunto de moléculas pode ser considerado como aceitador em outro [33, 34, 35].

Ainda no processo de injeção de elétrons, por ser o mais comum nas moléculas conjugadas que possuem níveis mais profundos do que os dos grupos acoplados, as transições ópticas são *comumente*⁹ deslocadas para menores energias, tendo em vista que existe mais estados disponíveis acessíveis. O HOMO se aproxima do nível de vácuo, indicando um potencial de ionização menor da molécula. A luminescência pode sofrer um alarga-

⁷O que pode ser encontrado em livros de Físico-Química/Químico-Física.

⁸Pede-se ao leitor que em momento nenhum cogite que essa discussão é absoluta. As palavras aqui usadas são *mecânica-quanticamente* inapropriadas mas por ser o pensamento humano clássico necessitado de analogias clássicas, elas são vistas como a melhor forma de discutir o tópico. Ao leitor cabe a responsabilidade de levar isso em consideração.

⁹O que precisa de precaução para se afirmar.

mento espectral como também a forma de linha é profundamente sensível ao grupo que está acoplado à molécula, cujos modos vibracionais acoplem com esse número maior de modos eletrônicos, o que aumenta a probabilidade de que isso ocorra. Assim, o aumento da densidade de portadores na molécula também pode induzir um aumento da probabilidade de decaimento não-radiativo intermediado por fônons. Da mesma forma, por possuir uma densidade de portadores maior, a condutividade e mobilidade da molécula também podem ser relativamente maiores, mas a seção de choque em função de cada grupo ainda é uma questão em aberto e que tem sido vastamente estudada recentemente.

A nível de exemplificação, grupos derivados de (tio-)éteres, halogênicos ou alquílicos são considerados como injetores, enquanto os derivados de (iso-)ciano e nitrogenados são aceitadores. Isso pode ser evidenciado, por exemplo, quando se calcula a estrutura eletrônica básica da molécula e, via a análise das cargas de Mulliken, percebe-se que o grupo alcóxico acoplado à cadeia conjugada possui uma densidade de carga consideravelmente menor do que outros similares entre cadeias puramente saturadas, como nos braços solubilizantes. De certa forma, esse fato estabiliza a molécula e a protege de ataques mais severos à estrutura conformacional e química, ao passo que em regiões que não são tão *blindadas* eletronicamente são facilmente modificadas. Esse estudo é vasto e tem como principal aplicação o desenvolvimento de sensores de radiação e partículas ionizantes, por exemplo, como pode ser facilmente observado nas referências [36, 37, 38, 39, 40, 41, 31].

1.3 Eletrônica Orgânica e Física de Dispositivos Semicondutores Orgânicos

Para o desenvolvimento de dispositivos semicondutores orgânicos, alguns parâmetros eletrônicos são extremamente importantes e, por isso, merecem destaque nessa linha de abordagem tomada. Tanto as regiões de interface como a própria arquitetura molecular, no que concerne a escolha do arranjo de grupos químicos entre si, são parâmetros a serem ajustados e grande enfoque tem sido dado justamente quando esses dois problemas se unem; qual problema pode ser chamado *Arquitetura Molecular e Interações Interfaciais*, que correlaciona quais são as melhores estruturas moleculares e de que forma elas interagem com os eletrodos e com elas próprias, a fim de diminuir as barreiras resistivas e ainda assim permitir morfologia de filme fino eficiente. Para isso, as sub-seções a seguir

se destinam, cuja divisão é apropriada para o estudo sistematizado que se desenvolve ao longo desse texto.

1.3.1 Junção Metal-Semicondutor Orgânico

A qualidade do contato metal-semicondutor orgânico, na interface com os eletrodos, é uma parte primordial da Física de Semicondutores, orgânicos ou não. Esses contatos podem ser agrupados em dois tipos: (1) contatos ôhmicos e (2) contatos Schottky ou retificantes. Um contato essencial para boa performance de um dispositivo deve ser o mais próximo possível do contato ôhmico [42, 40].

Sendo assim, essa região de interface desempenha papel preponderante na performance do dispositivo orgânico, tendo em vista que é responsável pela injeção e fluxo de cargas na matriz semicondutora. Do ponto de vista fotovoltaico, esse parâmetro, a qualidade do contato elétrico no eletrodo, é o segundo principal fator para perda de eficiência, sendo seguida somente pela morfologia do filme fino.

De modo a obedecer as condições de equilíbrio termodinâmico, na formação da interface, os potenciais químicos se alinham, em cujo processo ocorre migração espontânea de cargas passível de localização espacial. No entanto, até pouco tempo foi ignorada nas abordagens de simulação e caracterização a formação de uma camada superficial nessas interfaces que apresenta um dipolo elétrico induzido por esses mecanismos, o que mostra a evidente falha em assumir um nível de vácuo nessas interfaces, por mais que seja um procedimento ainda muito usado, mesmo neste texto, por sua simplicidade.

Além disso, não só o conhecimento das barreiras de potencial entre o sólido orgânico e o metal é de grande importância, a físico- e químio-adsorção podem afetar significativamente a performance do dispositivo, como discutido em mais detalhes na seção seguinte. Ainda mais, tem sido mostrado que a ordem e a orientação das moléculas orgânicas podem também desempenhar papel crucial na eficiência e tem sido mostrado que as características do dispositivo são dependentes da anisotropia das propriedades de transporte da camada orgânica. Esse é um resultado recente que mostra, para os processos ópticos, que a interface metálica tem um efeito de “travamento” dos modos vibracionais da camada orgânica com uma “penetração” sensível até 75 nm do filme. Esse resultado, aliado com outro [43], também recente, que mostra que a eficiência de fotoluminescência é dependente da polarização do eletrodo entre determinadas faixas de

temperatura corroboram o fato de que, para o transporte, esse tipo de influência deve ser ainda mais estudada em sistemas que tendam a modelos mais realísticos, como por Dinâmica Molecular de campos reativos parametrizados via *ab initio*.

Em outro escopo, para fios quânticos moleculares, que servem de modelo para o comportamento em *bulk*, existe um consenso de que é necessário um grupamento químico que sirva de “ponte” entre a molécula π -conjugada e o eletrodo metálico. Têm sido propostos os usos de grupos tiol, amino e piridina, principalmente. Os primeiros, por quimio-adsorverem sobre Ouro (um dos principais eletrodos estudados) e, por isso, apresentar uma ligação forte com esse metal, têm sido fontes de especulações sobre a validade de aplicação tendo em vista que a energia de ligação $S - Au$ consegue ser mais alta do que a energia de ligação entre os próprios átomos de Ouro. Além disso, eles induzem um rearranjo estrutural da superfície do eletrodo e são relativamente instáveis ambientalmente, devido à formação de dímeros do tipo $-S - S-$ [36]. No caso dos grupos amino, têm se mostrado que a possibilidade de formação de amidas metálicas é muito baixa e quase improvável e que o par de elétrons desemparelhados do Nitrogênio, por localizarem sobre o eletrodo, aumentam a condutividade profundamente. As piridinas só recentemente foram propostas como forma de diminuir ao máximo a interferência da molécula sobre o eletrodo, além da facilidade de síntese e estabilidade ambiental, se comparado com os anteriores.

Nesse âmbito, vale-se deixar como referência futura ao leitor as bibliografias de Sheng S. Li, em *Semiconductor Physical Electronics*, pela editora Springer, 2006, em que o tópico é fortemente estudado para o caso dos inorgânicos. Para semicondutores orgânicos, um guia básico é *Physics of Organic Semiconductors*, editado por W. Brütting, pela editora Wiley-VCH, 2005.

1.3.2 Junção Semicondutor Orgânico-Semicondutor Orgânico em Interfaces Fotovoltaicas

De forma geral, a maioria dos dispositivos semicondutores orgânicos são baseados em uma junção entre dois tipos distintos de materiais (ambos semicondutores), um que seja doador de elétrons (transportador de buracos) (chamado simplesmente de Doador - D , com caráter nucleofílico) e outro que seja aceitador de elétrons (transportador de elétrons) (chamado de Aceitador - A , com caráter eletrofílico). Os do tipo D têm um potencial

de ionização pequeno (ricos em elétrons e facilmente oxidados) e os do tipo *A* uma alta afinidade eletrônica (deficientes em elétrons e facilmente reduzidos)[44]. Essa junção é ativa principalmente para a produção de células fotovoltaicas e assemelha-se à junção $p - n$ dos dispositivos semicondutores inorgânicos.

É na interface entre esses dois materiais que a maior parte dos fenômenos eletro-ópticos de interesse ocorrem [45, 46, 40, 47, 48, 41, 49], principalmente a dissociação excitônica, no caso dos fotovoltaicos. Isso é porque um potencial de junção interna (conhecido como *built-in potential*) é criado devido ao desequilíbrio entre os potenciais químicos do doador e do aceitador. Esse potencial deve possuir energia da ordem de centenas de meV¹⁰ a fim de dissociar os éxcitons criados no seio do semicondutor opticamente ativo que migrou até essa região pelos canais de condução ou simplesmente por meios difusionais.

A integração entre essas duas camadas, chamada de heterojunção dispersa, aumenta a probabilidade de um éxciton encontrar uma região de dissociação como essa e então ser capaz de atingir os eletrodos, fornecendo corrente ao circuito externo. A Figura esquemática 1.8 apresenta a evolução das geometrias desse tipo de dispositivo fotovoltaico, em que a última, considerada como ideal, está sendo desenvolvida atualmente em parceria com Dr. Maurício Foschini e é alvo de estudo no Capítulo 5.

De uma perspectiva do dispositivo, os passos envolvidos no processo de dissociação excitônica são mensuráveis por duas quantidades: a corrente de curto-circuito J_{SC} e a tensão de circuito aberto V_{OC} , que exigem um balanço ideal para um alto desempenho. J_{SC} depende diretamente da eficiência quântica externa e pode ser associada com as eficiências dos processos moleculares e à nanoescala, principalmente do processo difusional. Os fatores que determinam V_{OC} , por outro lado, são um pouco mais difíceis de definir e aparentemente têm sido correlacionados pela literatura por serem proporcionais à diferença energética entre o potencial de ionização do doador e a afinidade eletrônica do aceitador [33, 32]. Dentro do panorama do Teorema de Koopmans, essa grandeza é então proporcional à diferença entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador. Assim:

$$V_{OC} \propto E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A \quad (1.7)$$

¹⁰Ou seja, maior do que a energia de ligação via Coulomb que mantém o par elétron-buraco junto, além de superar outras barreiras de conformação estrutural, em segunda ordem.

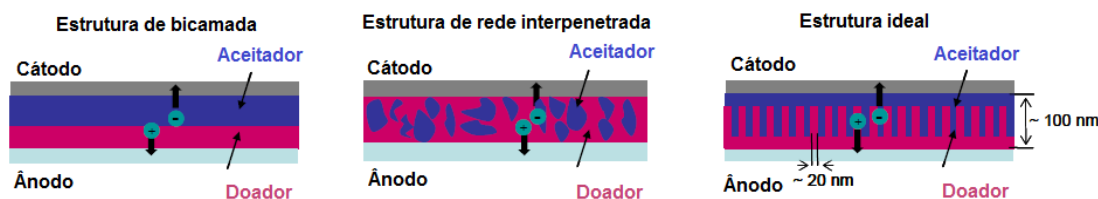


Figura 1.8: Esquema de evolução das células fotovoltaicas em função da interface: a estrutura de bicamada é uma junção $p - n$ semicondutora clássica, com reduzida área de contato; a estrutura de heterojunção dispersa visa aumentar a área de contato entre os materiais doadores e aceptadores mas possui prejuízos e dificuldades ao controle da morfologia da célula; e a estrutura chamada de ideal, consiste-se numa rede interpenetrante auto-organizada, com regularidade global e caráter local amorfo, com arquitetura que propicia à condução e o transporte de cargas. Um modelo dessa estrutura puramente orgânica de alta-regularidade espacial é desenvolvido no Capítulo final deste texto.¹²

De forma esquemática, esse processo é identificado pela Figura 1.9, onde são mostrados os processos de excitação eletrônica, migração de cargas e recombinação que ocorrem nas interfaces com os eletrodos. Elétrons são representados por círculos cheios enquanto buracos por círculos vazios; $h\nu$ representa a energia do fóton absorvido enquanto Φ é a função trabalho do metal usado como cátodo. O parâmetro ϵ_{DA} quantifica a altura da barreira de energia que deve ser trabalhada entre o doador e o aceitador de elétrons na heterojunção.

Com isso mostrado, a título de conhecimento geral, o Apêndice A apresenta um panorama geral do descobrimento, evolução e caracterização de sistemas fotovoltaicos.

1.3.3 Arquitetura Molecular, Interações Interfaciais e Transporte

A morfologia de interface entre semicondutores orgânicos é definida pela estericidade das cadeias polares e apolares formadoras na matriz π -conjugada e da interação com o aceitador e os eletrodos. Além disso, fatores como agregação e homogeneidade do filme são preponderantes para uma boa formação de junção e do contato e são fortemente ligados às características dos ramos solubilizantes, dos solventes utilizados e da técnica de deposição do filme. O material usado como injetor de carga mais comum, o PCBM, possui um ramo alifático que proporciona sua solubilidade em solventes orgânicos comuns e possibilita a

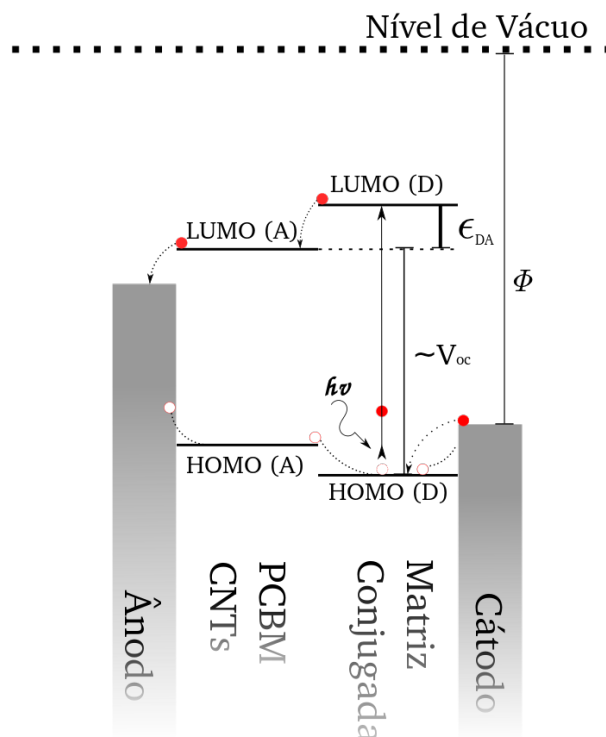


Figura 1.9: Estrutura de níveis de energia em um dispositivo fotovoltaico de junção do tipo doador-aceitador.

interação que maximiza a área de contato com a matriz conjugada. Os ramos laterais da matriz conjugada devem evitar que se forme um retículo cristalino de longo alcance no *bulk* do filme via a presença de ramos de volumes estéricos grandes, como os derivados de 2-etil-hexil e iônicos, como o cloreto de imidazol, sulfonato de Potássio/Sódio, sais de hexafluorofosfato, entre outros, que diminuem a agregação e difusão tridimensional de portadores excitados, que diminui, proporcionalmente, a probabilidade de recombinação e/ou dissociação.

Para o ânodo, a fim de melhorar a injeção de portadores e a morfologia da interface tendo em vista a maior rugosidade superficial do óxido semiconductor quando comparada com o metal, é costume utilizar uma camada do compósito PEDOT:PSS (poli(3,4-etileno-dióxítiofeno):poli(estireno-sulfonado)) entre o óxido de Estanho dopado com Índio ou com Flúor (ITO/FTO) e a matriz ativa. Essa interface, com devido tratamento térmico, tem como função diminuir a impedância da interface orgânico-inorgânico, assim como aumentar o fluxo de corrente. Estudos recentes também mostram que essa interface é imprescindível para se obter comportamentos eletrônicos puros, com liberdade vibracional dos modos configuracionais da molécula. Via uma análise do acoplamento vi-

brônico dentro dos espectros de emissão, Therézio e colaboradores [50] puderam mostrar que uma boa camada de PEDOT:PSS aliada com uma espessura de filme superior a 75 e inferior a 125 nm parece ser a mais conveniente para aplicações de emissão e captação de luz [51, 52, 53].

Uma via alternativa de como se valer dessa propriedade do compósito de PEDOT:PSS é apresentada no Capítulo Final desse trabalho, assim como alternativas para aumentar a dissociação e coleção de cargas no eletrodo metálico, baseado em uma nova metodologia orgânico-inorgânico.

Segundo Braun e colaboradores [40], a natureza da interação orgânico-inorgânico é dependente da arquitetura molecular e determina regimes de interação distribuídos em:

- Moléculas π -conjugadas e polímeros sobre superfícies metálicas ou orgânicas passivadas interagem fracamente via adsorção física e possível transferência inteira de carga via tunelamento.
- Moléculas π -conjugadas em superfícies metálicas limpas não-reativas interagem com uma intensidade média via adsorção química fraca e possível transferência de carga parcial.
- Moléculas π -conjugadas em superfícies limpas reativas de metais interagem intensamente via químio-adsorção forte, ligações covalentes entre a molécula e o metal e transferência de carga parcial ou total.
- Moléculas π -conjugadas com momentos de dipolo intrínseco e grupos ancorantes sobre superfícies metálicas limpas sofrem uma químio-adsorção muito intensa, com ligações covalentes em sítios específicos da molécula e do metal, com transferência parcial e total de cargas e formação de um dipolo de superfície.

Dessa forma, o desenho molecular, principalmente do ramo lateral, é capaz de definir de que modo ocorre a interação molécula-eletrodo ou molécula-óxido condutor e, nesse trabalho, a diferença da reatividade do ramo lateral é estudada por comparação entre um ramo apolar, linear, um ramo apolar estérico-volumoso e um iônico, polar, volumoso; quando mantidas iguais as cadeias principais conjugadas. Assim, é identificado direto do perfil condutivo as propriedades de injeção de cargas em função dessas interações.

Com isso, pode-se dizer que nesses sistemas orgânicos-inorgânicos, os orbitais moleculares discretos da matriz ativa se misturam com o contínuo de estados dos eletrodos que cria um cenário energético único e que é sensivelmente modificado pela química das arquiteturas moleculares da matriz orgânica. O transporte de energia e a conversão nesses materiais híbridos e dispositivos são definidas por essas interfaces. Uma abordagem para estudar essa região do dispositivo é olhar os menores blocos constituintes híbridos, ou seja, a junção de uma única molécula com os contatos inorgânicos e, assim, a condutância de uma única junção molecular tem o potencial de indicar quais os mecanismos de transferência de carga que são preferenciais; assim quais são as regiões moleculares mais sensíveis à mobilidade eletrônica. Compreender esses fatores permite desenvolver outros tantos materiais mais eficientes por Engenharia Molecular Reversa.

2 Metodologia

Pertencendo ao campo da Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio, as teorias de transporte são baseadas em pontos de vista, a princípio, e não em um conjunto de equações [54]. Cada um desses pontos de vista contribui um pouco para o entendimento da condução elétrica. Não diferente ocorrerá nesse trabalho, no qual um ponto de vista da arquitetura molecular conjugada é entendido a partir das propriedades eletro-ópticas. Em particular, grande parte do que aqui é desenvolvido deve-se ao crescimento e validade do método DFT, tanto na sua formulação de estado fundamental como de flutuações dinâmicas em transporte, que permite o estudo ab initio de sistemas moleculares, cristalinos, superfícies e interfaces a um custo computacional razoável e definido mediante às necessidades de precisão do cálculo. Porém antes, são apresentados os materiais de estudo.

2.1 Moléculas Semicondutoras Emissoras de Luz

Dentre as mais diversas formas possíveis de se arranjar estruturas carbonosas π -conjugadas, as que são estudadas nesse trabalho são aquelas definidas pela co-adição de fenileno-1,4-di-*R*-éter[55] modificado, onde *R* é um radical alquílico qualquer, e calcogenofeno, podendo o calcogênio ser Enxofre (S) [55, 56, 57, 58], Selênio (Se) [59, 60, 61, 62] ou Telúrio (Te) [63, 64, 65, 66, 59]. A estrutura geral dessas moléculas, de dois ou três anéis [67] na estrutura básica, são apresentadas na Figura 2.4, para o caso com Enxofre. As moléculas calcogenadas com Oxigênio não são estudadas tendo em vista que a literatura [20, 60] já reporta a não eficácia desses compostos para aplicação em eletrônica orgânica, devido as altas energias de *gap* e pobre propriedades eletroquímicas.

2.1.1 Dialcóxifenileno com Tiofeno

Dentre as moléculas orgânicas condutoras de interesse, aquelas derivadas de tiofeno (Figura 2.1) são umas das mais estudadas devido, principalmente, à estabilidade ambiental e eletroquímica que apresentam, além de cromismo mediante diversos parâmetros [55].

Os seus derivados poliméricos, os politiofenos, são estudados desde meados dos

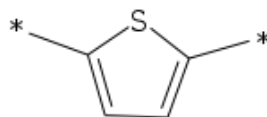


Figura 2.1: Heterociclo tiofênico.

anos 80, visto que são relativamente fáceis de sintetizar, tanto por rotas totalmente químicas, como por eletroquímica, por exemplo. A partir desse heterociclo calcogênico, existem ainda os derivados poli(tiofeno-vinileno) (PTV) [61] e os poli(3-alkil-tiofenos) (P3AT) ([16] e referências a partir), ambos extremamente estudados a fim de aplicações tecnológicas. Esses últimos, por sua vez têm se mostrado bastante apropriados para aplicação em dispositivos opto-eletrônicos orgânicos [7], tendo em vista sua maior solubilidade em solventes orgânicos providenciada pela grafitização da cadeia principal pelos ramos alquílicos [68]. Uma das características mais interessantes desses derivados é justamente a capacidade de cromismo [69], ou seja, alteram drasticamente sua cor dependendo das condições ambientais em que se encontram, devido à temperatura (termocromismo) [44], solvente (solvatocromismo) [70] e potencial aplicado (eletrocromismo) [71, 55, 72], o que os habilita principalmente para aplicações em sensores, como tem sido extensivamente estudado pela literatura, inclusive pela Profa. Débora Balogh, do Instituto de Física de São Carlos, USP, e por tantos outros grupos no Brasil.

No entanto, os politiofenos apresentam um rendimento quântico de fotoluminescência e, consequentemente, de eletroluminescência relativamente baixo [68] ($\approx 1-3\%$) devido, principalmente, à difusão tridimensional excitônica propiciada pela cristalinidade local [73] das cadeias poliméricas, além da probabilidade de cruzamento inter-sistemas. Por algum tempo, esses materiais tiveram sua aplicação em dispositivos emissores de luz desencorajada tendo em vista essa característica.

Algumas alternativas têm sido propostas para contornar essa baixa eficiência quântica em processos luminescentes e uma delas é a copolimerização deles com monômeros fenilênicos [68, 55], o que produziria polímeros conjugados baseados no politiofeno, mantendo suas propriedades elétricas e de estabilidade ambiental tanto em estado neutro como dopado, ao passo que as suas propriedades ópticas seriam aumentadas consideravelmente. Essa abordagem acoplada à grafitização do anel tiofênico é capaz ainda de fornecer boa solubilidade aos polímeros resultantes, o que é essencial para as propriedades emissivas. Essa abordagem foi primeiramente proposta por Heeger e colaboradores [68] e

gera polímeros cuja cadeia principal tem a estrutura apresentada na Figura 2.2.

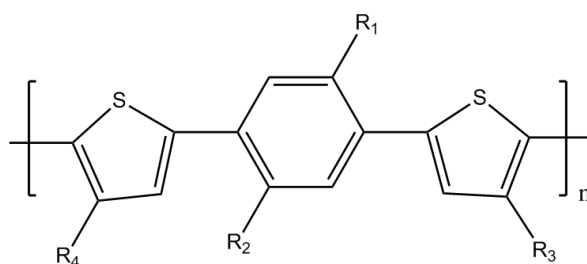


Figura 2.2: Proposta de aumento de rendimento dos politiofenos.

Contudo, nessa abordagem, além de ainda assim produzir polímeros com baixa eficiência quântica de emissão, os grupamentos conectados ao anel tiofênico induziam fortes interações estéricas entre as cadeias, propiciando a cristalização e grandes ângulos de torção. Uma leve modificação da estrutura apresentada na Figura 2.2 permitiu que, retirando os grupos R3 e R4, e deixando somente grupos alcóxicos conectados ao anel fenilênico, o rendimento de emissão pode chegar a 74% (de fotoluminescência). Isso pode ser atribuído a ausência de um efeito de volume estérico excludente pelos ramos laterais do tiofeno, que induzem altos ângulos torcionais na cadeia conjugada [74, 75].

A partir desses resultados, foi sintetizado pela primeira vez em 1998, copolímeros do tipo tiofeno-fenileno, solúveis em solventes orgânicos, capazes de formar filmes sobre substratos e ainda assim com excelentes propriedades eletroquímicas, foto-físicas e de transporte, como têm sido demonstrado pela produção de dispositivos fotovoltaicos, emissores de luz e transístores. Interessante ressaltar que a síntese dessas moléculas com acoplamento tiofeno (T) e fenileno (P - do inglês *phenylene*) (TP) é realizada pelas rotas organometálicas de acoplamento cruzado catalisada por Paládio, desenvolvidas por Heck (EUA), Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki (Japão). Essa rota, ganhadora do prêmio Nobel de Química de 2010.

Por hora, no entanto, convém se ater à cristalinidade dessas moléculas estudada por difração de Raios-X. Sabe-se que as propriedades físicas e de aplicação de polímeros conjugados é altamente dependente do grau de cristalinidade [53, 52, 76] e observa-se que altas condutividades com dopagem são obtidas para materiais altamente organizados. Ao contrário, altos rendimentos quânticos de fotoluminescência e, conseqüentemente, de eletroluminescência exigem uma baixa cristalinidade, a fim de se evitar a difusão tridimensional de éxcitons e confinar unidimensionalmente a mobilidade dos portadores.

A ordem estrutural de P3AT, estudada por difração de Raios-X demonstram que, para amostras régio-regulares que contém apenas ligações cabeça-cauda, os padrões de raios-X são consistentes com estruturas lamelares bem organizadas que distanciam uma cadeia principal da outra apenas pelo ramo alquílico da cadeia. A distância de espaçamento entre as cadeias de P3AT depende do tamanho da cadeia alquílica e da sua interdigitalização. Os copolímeros do tipo TP apresentam alta régio-regularidade, assim como os derivados de PT e apresentam padrões de raios-X similares a esses. O difratograma típico desses materiais apresenta um pico intenso e bem-definido para ângulos pequenos ($2\theta = 4^\circ$), significando uma distância de espaçamento D de aproximadamente 22 Å, pela Lei de Bragg, e um pico largo próximo de $2\theta = 23^\circ$, o que indica uma distância para estaqueamento da ordem de 3,8 Å com uma larga dispersão em torno desse valor médio. Esse comportamento de empacotamento pode ser identificado na Figura 2.3 [55].

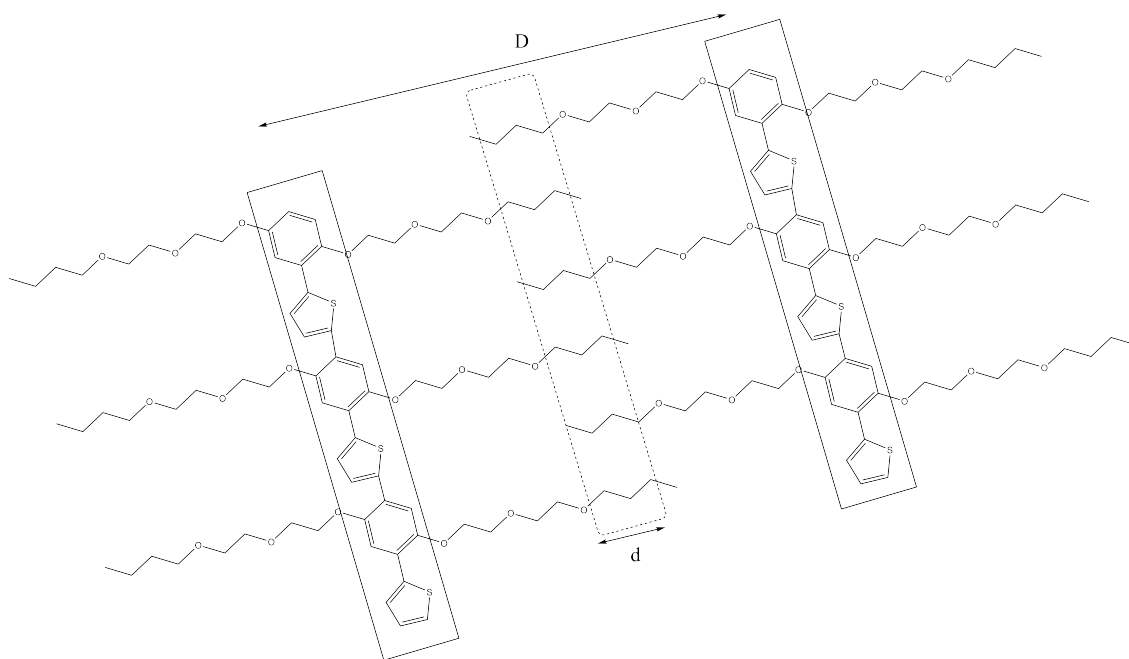


Figura 2.3: Estrutura cristalina lamelar dos copolímeros Poli(TP).

Assim, a estrutura de Estado Sólido dessas estruturas é semi-cristalina, com fases lamelares [55] definidas pelas interações entre os grupos alquílicos terminais do ramo dialcóxico. A distância d inter-cadeias pode ser alterada pelo tamanho e volume estérico do braço lateral, assim como a solubilidade do polímero em solventes aquosos pode ser proporcionada pela introdução de grupos carregados nos ramos laterais. Moléculas pequenas dessas estruturas (seus monômeros e oligômeros) podem apresentar uma maior cristalinidade devido ao fato de que as interações não-covalentes entre cadeias vizinhas

podem ser maiores que as forças de repulsão estéricas, no entanto, fica assim claro que é possível alterar essas propriedades pela alteração do ramo lateral, principalmente, com grupos carregados, como será apresentado para um tipo especial de moléculas dessa classe. Dessa forma, é possível controlar a cristalinidade local, favorecendo as propriedades eletro-ópticas, assim como obter uma homogeneidade global para propriedades de transporte de *bulk*.

Mais recentemente, uma variante dessas estruturas foi sintetizada pelo Dr. Thibaut Jarrosson, da École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, França, em que o anel fenilênico é colocado entre dois anéis tiofênicos, tendo agora a estrutura base três anéis. Essa abordagem permite que o caráter eletrônico das estruturas resultantes se aproxime mais às do politiofeno, devido à presença de dois anéis desse tipo acoplados quando ocorre a polimerização. Algumas outras propriedades interessantes também surgem dessa abordagem e serão tratadas no capítulo seguinte. A Figura 2.4 apresenta a estrutura básica dessas moléculas, aqui designadas TP e TPT.

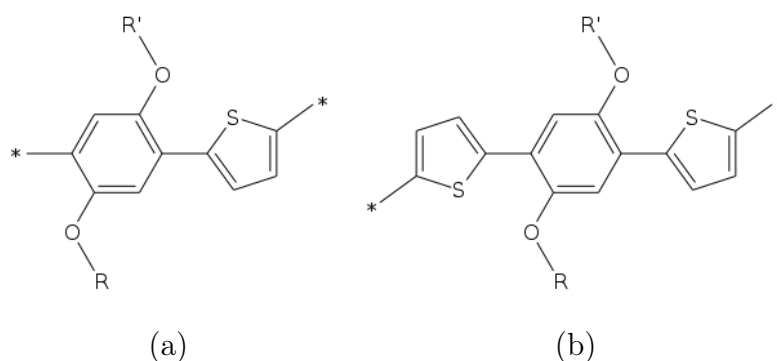


Figura 2.4: Moléculas monoméricas, oligoméricas ou poliméricas (dependendo da quantidade de unidades repetidas) derivadas de tiofeno-fenileno de estrutura (a) mono-heterocíclica (TP) e (b) bi-heterocíclica (TPT). R, R' = alquil modificados, podendo ser diferentes.

2.1.2 Dialcóxifenileno com Selenofeno

Da mesma forma, estruturas similares podem ser construídas variando-se o calcogênio do heterociclo. Trocando o Enxofre (S) por Selênio (Se), é possível obter estruturas que sejam tão estáveis quanto àquelas, porém com menor energia de *gap* [61] e variação da energética de HOMO e LUMO, cuja manipulação é uma abordagem capaz de criar estruturas cada vez mais adaptáveis aos dispositivos que se destinam, maximizando propriedades ópticas e

injeção de cargas [60]. Essa diminuição da energia de *gap* é atribuída por esses autores como sendo responsável pela diminuição da aromaticidade do heterociclo selenofênico.

O Selênio possui um raio de van der Waals [77] ligeiramente maior que o do Enxofre, assim como uma menor afinidade eletrônica. Além do mais, desde que os selenofeno possui um potencial de oxidação menor que o tiofeno, os polímeros que possuam essa estrutura fundamental são, provavelmente, mais fáceis de se dopar do que os análogos tiofênicos [61].

Iwatsuki [61], para o poli(selenofeno-1,4-vinileno), obteve uma condutividade de 330 S.cm^{-1} com dopagem com Iodo, muito maior do que a obtida para o análogo com Enxofre (220 S.cm^{-1}). Onoda e colaboradores [61, 78], para outros derivados, comparando as mesmas estruturas variando o calcogênio por Oxigênio, Enxofre e Selênio, obteve para esse último as maiores condutividades e as menores energias de *gap*.

Da mesma forma, são propostas aqui as estruturas do tipo SP e SPS (Figura 2.5), análogas àquelas com Enxofre, porém, agora, com Selênio, cuja síntese e propriedades serão estudadas no Capítulo seguinte.

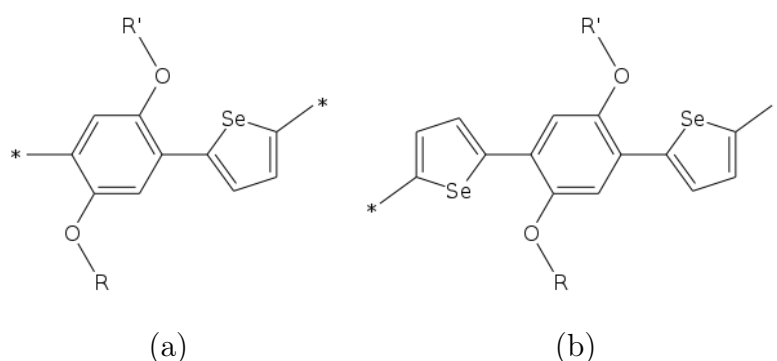


Figura 2.5: Moléculas monoméricas, oligoméricas ou poliméricas (dependendo da quantidade de unidades repetidas) derivadas de selenofeno-fenileno de estrutura (a) mono-heterocíclica (SP) e (b) bi-heterocíclica (SPS). R, R' = alquil modificados, podendo ser diferentes.

2.1.3 Dialcóxifenileno com Telurofeno

Seguindo o mesmo pensamento, inserir um calcogênio mais pesado supostamente deve aumentar o caráter metálico das moléculas, por inserir estados ocupados superficiais na estrutura de bandas, além de se esperar energias de *gap* menores. O próximo calcogênio

da Tabela Periódica, o Telúrio, só bem recentemente (desde 2009) têm sido estudado para aplicações eletrônicas orgânicas e a síntese dos compostos tem sido recentemente bem controlada [65, 66].

A síntese do heterociclo e a reação de acoplamento por Stille tem sido estudada pelos professores Daniel Sweat e Chad Stephens, do Departamento de Química e Física, Augusta State University, Augusta, Geórgia, Estados Unidos e pelos brasileiros Cristiano Rhoden e Gilson Zeni, da UNIFRA e UFSM, ambos em Santa Maria, Rio Grande do Sul. As condições de síntese dos telurofenos devem ter uma reatividade maior, para conseguir o ataque e acoplamento necessários, com um rendimento significativo. A Química Organo-metálica têm nos heterociclos uma grande fonte de novos desafios ainda a serem superados, que podem trazer boas alternativas para aplicações físicas, incluindo possíveis resultados de supercondutividade [64].

Consoante, originalmente são aqui propostas as estruturas do tipo TeP e TePTe (Figura 2.6), análogas às anteriores, porém, agora, com Telúrio, cuja proposta de síntese e propriedades serão estudadas no capítulo seguinte.

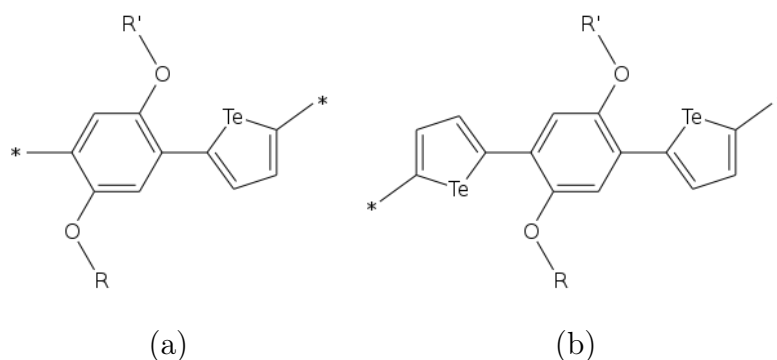


Figura 2.6: Moléculas monoméricas, oligoméricas ou poliméricas (dependendo da quantidade de unidades repetidas) derivadas de telurofeno-fenileno de estrutura (a) mono-heterocíclica (TeP) e (b) bi-heterocíclica (TePTe). R, R' = alquil modificados, podendo ser diferentes.

2.2 Determinação de Estrutura Eletrônica

A determinação da Estrutura Eletrônica Estática depende, antes, da determinação da geometria de equilíbrio das moléculas estudadas. A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) permite que as propriedades eletrônicas sejam obtidas

a partir da análise da densidade eletrônica, estabelecendo, pelos Teoremas de Hohenberg-Kohn [79] e Kohn-Sham [80], a dependência funcional da energia com essa variável. Resolver a estrutura eletrônica a partir da densidade eletrônica é um processo bem mais fácil de se resolver fisicamente, matematicamente e computacionalmente do que resolver a função de onda multieletrônica acoplada, por exemplo, ou permite resultados bem mais acurados do que usar o formalismo de campo médio, do tipo Hartree-Fock [81]. A geometria então é um problema “simples” de incluir o Teorema de Hellmann-Feynman [82] na avaliação auto-consistente da energia.

Enquanto isso, o seu análogo dependente do tempo (TDDFT - *Time-Dependent Density Functional Theory*) permite estudar a estrutura eletro-óptica a partir do Teorema de Runge-Gross [83], que generaliza o Teorema de Hohenberg-Kohn: enquanto HK estabelece que um potencial define unicamente uma densidade local, Runge-Gross estabelece que a validade é estendida também para o domínio temporal, ou seja, um potencial dependente do tempo define unicamente uma densidade local dependente do tempo equivalente. Resolvendo essas equações de forma auto-consistente, as propriedades de estado excitado nos limites lineares podem ser obtidas com razoável precisão [84].

2.2.1 Estrutura Eletrônica Estática

Acredita-se que o leitor já conheça, em algum nível, a Teoria do Funcional da Densidade fazendo completamente desnecessário a redemonstração aqui do seu surgimento e formalismo, o que já é feito pela literatura especializada, assim como revisto e comentado exhaustivamente em várias dissertações e teses, inclusive em português. Ao leitor interessado, é recomendada a referência [82].

Aqui são feitas apenas algumas considerações que não foram ainda encontradas em um único local.

1. O termo *ab initio*, que classifica o DFT, talvez não é o mais apropriado para metodologias de simulação aplicadas a moléculas orgânicas. Cálculos de primeiros princípios são aqueles que não envolvem parâmetros experimentais ou semi-empíricos de forma a descrever resultados de sistemas em equilíbrio termodinâmico com o meio ambiente. O método DFT, no seu formalismo básico e essencial, com funcionais de troca e correlação do tipo LDA (*Local Density Approximation*) ou GGA

(*Generalized Gradient Approximation*) pode ser assim classificado, mas quando se trata de aplicação em moléculas orgânicas, o uso de funcionais de troca e correlação parametrizados se torna bem mais atrativo (chamados de funcionais híbridos, por misturarem termos LDA, GGA e de troca de HF) e, por introduzem parâmetros semi-empíricos no cálculo, faz com que o método perca esse caráter *ab initio*.

2. Ainda mais, sabendo que o método DFT não possui termo energético que descreva interações de longo alcance, como interação de van der Waals (vdW) [85], a introdução de parâmetros semi-empíricos no cálculo é possível desde 2006 [86, 87] a fim de descrever essas interações. Essa parametrização é devida a Stefan Grimme, que estudou vastamente uma grande classe de moléculas orgânicas e inorgânicas cuja estrutura e energética é regida pelas interações vdW e foi capaz de introduzir energias de interação entre diversos átomos a partir de espectroscopia eletrônica e métodos *ab initio* de referência. Essa parametrização, junto com os funcionais híbridos, assegura a alguns autores classificar o método DFT, atualmente, com um método de Hamiltoniano Efetivo, e o autor deste trabalho compartilha esse pensamento, chamando de métodos *ab initio*, principalmente, aqueles que possuam apenas aproximações físico-matemáticas no desenvolvimento de seu formalismo, como o método Hartree-Fock, Coupled-Cluster ou Teoria da Perturbação de Møller-Plesset.

Estrutura Conformacional

Ao contrário do método Hartree-Fock, que monta uma função de onda total do sistema, o método DFT baseia-se na densidade eletrônica local, cujas interações quânticas de Muitos-Corpos são definidas pelos operadores de troca e correlação, enquanto a interação coulombiana é uma interação de dois corpos e é inserida na parte estática do hamiltoniano. Nas representações mais básicas desses operadores, a interação é regida pela densidade eletrônica n no ponto $\vec{r}_a$ para o elétron a ($n(\vec{r}_a)$) (para a aproximação LDA) como também pelo seu gradiente $\nabla(\vec{r}_a)$, para o caso da aproximação GGA. Com isso, interações não-locais e não-covalentes, como a interação de van der Waals, não são descritas dentro desse nível de teoria, cabendo à inserção de parâmetros semi-empíricos para tal, conforme feito por Stefan Grimme, a ser discutido a seguir.

Esse tipo de interação é o resultado de um balanço entre as interações eletrostáticas e de troca-repulsão e controlam a estrutura de grande parte das moléculas

orgânicas com grupamentos polares, influenciando também no empacotamento em cristais, formação de agregados, sistemas *guest-host*, orientação de moléculas em superfícies ou em filmes moleculares, etc. Uma forma pragmática de resolver o problema da não-tratabilidade dessas interações dentro do formalismo DFT é inserir um potencial empírico da forma C_6R^{-6} à energia DFT usual, em que R são as distâncias interatômicas e C_6 os coeficientes dispersivos. Esse tratamento foi proposto por Stefan Grimme, em 2004, e publicado no periódico *Journal of Computational Chemistry* [87].

Esse tipo de interação (vdW) exerce pouca ou nenhuma influência na energética do sistema (desde que não induza ângulos diedros significativos na cadeia principal), mas é preponderante na determinação da polaridade da cadeia, tendo em vista que o momento de dipolo varia consideravelmente com diferenças nas estruturas que concernem essas interações. Com isso, os efeitos de estado sólido a partir da preparação com solventes de diferentes polaridades podem ser fortemente modificados, ora favorecendo umas conformações em face a outras [88].

Essa discussão é importante a fim de montar um panorama de um dos maiores fatores que regem a classe das moléculas estudadas nesse texto. As moléculas calcogenofeno-co-dialcóxifenileno apresentam uma interação não-covalente entre o calcogênio e o átomo de Oxigênio com energia da ordem de $2,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, para quando o calcogênio é Enxofre. Essa interação, chamada de *ponte de sulfeto* é responsável pela torção helicoidal que a cadeia sofre e por acomodar o *stress* induzido pela conjugação π [23]. Assim, dentro do *framework* da Teoria do Funcional da Densidade, somente utilizando essa correção, é possível determinar a variação desse importante parâmetro da estrutura conformacional, e, conseqüentemente, eletrônica, que é a *torção diedral*. Ao mesmo nível de teoria, para o Selênio, essa interação é consideravelmente maior, o que leva a uma maior planaridade das cadeias. Validações foram realizadas e o método DFT corrobora os resultados obtidos por *Natural Bonding Orbital - NBO* [55].

Energética Sistemática

Por ser um método baseado no *Princípio Variacional*, a Teoria do Funcional da Densidade não garante as exatas autoenergias dos estados que não sejam o estado fundamental do sistema. Assim, para cada nível eletrônico que não seja aquele do estado de menor energia, haverá sempre um erro intrínseco do método na determinação das energias de excitação.

No entanto, a metodologia acerta a forma da dispersão das bandas, no limite de estado sólido, e a discrepância do valor da energia do nível excitado calculado em relação ao real é constante independente da energia. Corrigir assim a estrutura de bandas é um método conhecido por Operador Tesoura, ou *scissors operator*, e tem função de deslocar todas os níveis da banda de condução por um δE conhecido, determinado a partir de análises físico-matemáticas, semi-empírica ou pode até mesmo ser uma correção experimental (valendo-se da referência para determinação da dispersão de energia, que muda de método para método).

Agora, determinar essa correção para sistemas finitos já não é tão simples. Para resolver esse problema, algumas abordagens têm sido tomadas pela literatura, das quais podem ser listadas:

1. Uso de metodologias que não se baseiem no Formalismo direto de Kohm-Sham, como Hartree-Fock ou Teoria da Perturbação de Muitos Corpos com Funções de Green (GW);
2. Uso de Interação de Configurações (CI - *Configuration Interactions*), assumindo que o estado excitado é determinado por uma expansão linear a partir das autofunções do estado fundamental e as de estado excitado;
3. Uso de métodos semi-empíricos, com inclusão de parâmetros adicionais no cálculo de estrutura eletrônica, que podem ser valores numéricos para integrais de sobreposição de um ou múltiplos centros, parâmetros de sobreposição em função do par de átomos ligados, modelo de solvatação de meio contínuo, modelo de solvatação de meio discreto, entre outros;

Quando se é possível realizar uma parametrização dos resultados de estrutura eletrônica por simulação a partir de um resultado experimental de ponto simples, assim como se faz a calibração de um termômetro a gás, por exemplo, é possível determinar com exatidão a discrepância entre simulação e experimento e, assim, aumentar a capacidade do modelo de realizar previsões experimentais. Um modelo desse tipo pode ser encontrado na referência [23], que servirá de base para algumas considerações aqui feitas.

No entanto, ainda é interessante avaliar, dentro do formalismo DFT, a participação, e a interpretação física, dos operadores de troca e correlação na energética total

das moléculas estudadas. Estudar a participação dessas contribuições puramente quânticas no comportamento macroscópico do sistema via sua energética é uma prática que permite determinar e alimentar com parâmetros modelos capazes de gerir novas moléculas especificadamente desenhadas.

A energia de troca de um sistema (X) [81, 89], também chamada de *exchange*, é uma grandeza puramente quântica e existe graças à indistinguilidade dos elétrons. Mediante à interação de Coulomb, a energia de interação de dois elétrons é dada pela energia coulombiana média do sistema e um termo que aparece devido ao Princípio da Exclusão de Pauli sobre a função de onda do par eletrônico. Graças à sobreposição das funções de onda eletrônicas nos sistemas atômicos e, dentro da aproximação LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - Combinação Linear de Orbitais Atômicos), moleculares, o orbital associado ao i -ésimo elétron pode ser, por ora, ocupado pelo j -ésimo elétron do sistema molecular. Esse “intercâmbio” reduz a energia do sistema e pode ser interpretado fisicamente, a nível clássico, como o quão sobrepostos estão os orbitais moleculares e o quão delocalizada ou comprimida em uma região está a nuvem eletrônica. No formalismo de Hartree-Fock, essa energia é calculada *exatamente* e traz algumas vantagens e desvantagens ao método. Sua interpretação é tal que quanto maior, mais indícios da localização das funções de onda eletrônicas enquanto nada pode dizer exatamente sobre a concentração de portadores.

Já a energia de correlação (C) [81, 89] advém diretamente da interação coulombiana multi-interagente da nuvem eletrônica, que faz com que o movimento de um elétron seja correlacionado com o movimento de todos os outros elétrons que compõem a nuvem eletrônica do sistema. Em sistemas orgânicos, a participação dessa energia é muito pequena mas pode ser entendida dentro do mesmo escopo que a energia de troca: fornece informações de quão localizada está a nuvem eletrônica do gás de elétrons π da cadeia conjugada e esses conceitos são profundamente usados no Capítulo 5.

De forma geral, as seguintes características da energética emergem mediante a escolha do tratamento¹ do sistema quântico:

- Métodos HF sofrem [88] de uma *sobre-localização* da função de onda de estado

¹No que se refere a calcular a energia de troca exatamente ou de forma aproximada; e tratar de forma alguma ou tratar aproximadamente, que é o que ocorre, respectivamente, no método Hartree-Fock e DFT, respectivamente.

fundamental, afetando profundamente a energética do sistema e fornecendo valores discrepantes para as energias de *gap*, principalmente. Isso leva a uma descrição errônea de propriedades importantes como potenciais de oxidação e redução e as próprias excitações eletrônicas.

- Métodos DFT sofrem de uma *sobre-delocalização* [88] da função de onda de estado excitado, quando calculada dentro do formalismo Dependente do Tempo, por conta da auto-interação eletrônica que pode ser inserida da não eficaz descrição pelos funcionais energéticos da troca e da correlação eletrônica. Atualmente, os funcionais híbridos, que incluem uma parte da energia de troca de HF, conseguem descrições substancialmente mais acuradas e esse problema tem sido severamente reduzido, principalmente, com a inclusão dos funcionais de troca com correções de longa distância.

Com isso estabelecido, as formas de se determinar a estrutura eletro-óptica podem ser estudadas.

Estrutura Eletro-óptica

Absorção: Estudar a estrutura eletrônica que ativa as propriedades ópticas visíveis de tais compostos semicondutores orgânicos consiste-se, basicamente, na previsão computacional das transições eletrônicas que ocorrem na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR). Para isso, um hamiltoniano que leva em consideração as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo é construído e resolvido a partir de Teoria da Perturbação Dependente do Tempo, principalmente, levando em consideração um hamiltoniano de perturbação dado por um campo elétrico oscilante que quebra a degenerescência dos orbitais.

A determinação do hamiltoniano independente do tempo, ou não perturbado, é tal que varia de método para método. Dentro do formalismo mais conceitualmente básico, o ZINDO/S², as integrais de troca centradas em dois átomos são iguais a um parâmetro espectroscópico e que depende apenas dos dois átomos e da distância entre eles. As funções de onda de estado excitado são determinadas pelo método CI, de Interação

²Parametrização espectroscópica de Zerner do método semi-empírico INDO. Nessa parametrização, as integrais de dois centros são consideradas iguais a um parâmetro espectroscópico que só depende das duas espécies atômicas e da separação entre elas.

de Configurações (*Configuration of Interactions*), que assume que elas podem ser escritas como combinações lineares entre as funções de estado fundamental e as próprias do estado excitado. Com uma permutação eficiente, os autovalores desses estados excitados são encontrados por solução auto-consistente enquanto os módulos dos coeficientes da expansão determinam as taxas de transição entre esses estados que são misturados. Com isso, uma função espectral pode ser escrita e o espectro de absorção UV-VIS-NIR pode ser obtido pelo envelopamento gaussiano ou lorentziano das transições calculadas [1].

Dentro do formalismo da Teoria da Densidade Dependente do Tempo, o método CI atua sobre as funções de onda de Kohn-Sham construídas a partir da densidade eletrônica dependente do tempo, via Teorema de Runge-Gross. As taxas de transição são determinadas pela mesma função espectral válida em primeira ordem para efeitos lineares somente. No ponto de vista do formalismo básico, não existem diferenças profundas, enquanto que o método TDDFT ainda demanda o emprego de um funcional de troca e correlação que bem descreva o estado excitado. A aproximação em ordem zero é considerar que a forma funcional da troca e da correlação é mantida no estado excitado e isso fornece resultados razoáveis para a grande parte das aplicações.

Por se tratar de um processo ressonante entre dois níveis energéticos discretos, ou duas bandas dispersas, no caso de polímeros, a absorção óptica por um cromóforo pode ser modelada por um oscilador harmônico forçado amortecido, dentro do modelo de Lorentz. A anarmocidade pode ser corrigida substituindo o potencial parabólico por um potencial de Morse e assim fica entendido que esse processo físico-químico é regido pela solução do problema de osciladores harmônicos, cuja solução analítica é uma função lorentziana. Para o caso quântico, a solução lorentziana continua válida e, por este modelo, entende-se que tanto a *convolução* como *deconvolução* de um espectro de absorção devem ser feitas por meio dessas funções.

Em contrapartida, alguns autores afirmam que os espectros de absorção devem ser convoluídos/deconvoluídos por funções gaussianas, que é solução do modelo físico que trata uma distribuição estatística gaussiana dos níveis ressonantes absorvedores. Para o caso de polímeros, a deconvolução espectral gaussiana é capaz de fornecer a contribuição, via a largura à meia altura das funções de ajuste (FWHM - *Full-Width at Half-Maximum*), e a dispersão dos segmentos absorvedores a partir da distribuição de segmentos conjugados. Entendo que o comportamento das amostras em estado sólido ou solução é dispersivo, estatístico e, portanto, gaussiano, mesmo que a solução do modelo físico seja lorentziana,

convencionou-se usar aqui o envelopamento das transições eletrônicas calculadas por funções gaussianas ao invés de lorentzianas.

A diferença no envelopamento é puramente conceitual, no entanto, para maior comparação com resultados experimentais, faz-se necessário a convolução gaussiana, porém entende-se que esse é um recurso usado *apenas* para facilitar a comparação com o experimento. No caso da deconvolução, mesmo que os picos deconvoluídos por gaussianas ou lorentzianas coincidam, o autor desse trabalho entende que as duas deconvoluções devem ser feitas de modo a distinguir dois fenômenos físico-químicos diferentes: a deconvolução gaussiana, para estudar a dispersão dos níveis ressonantes e a deconvolução lorentziana dentro de cada distribuição gaussiana dessas a fim de avaliar as energias médias desses níveis.

* * *

Emissão: Por outro lado, o decaimento dos níveis excitados, a luminescência³, por mais que seja um processo ressonante e, portanto, descrito pelo modelo de Lorentz, deve ter sua (de)convolução atentada. No caso de semicondutores orgânicos, que apresentam uma dispersão dos níveis ressonantes, o éxciton, quando criado, migra pelos cromóforos e decai naquele de menor energia de *gap*, no modelo de poços quânticos, que ajusta bem as cadeias poliméricas. Com isso, a forma espectral da luminescência carrega informações não só do nível emissor, como também de todo o processo migratório da excitação eletrônica e, por isso, o caráter lorentziano é de longe suprimido pela forma gaussiana do processo. Com isso, a deconvolução espectral da luminescência carrega mais informações quando realizada por gaussianas, mas entende-se que dentro da curva principal ainda é interessante realizar uma deconvolução lorentziana para avaliar a dispersão das *energias*.

Metodologias de simulação dos espectros de luminescência são análogas às de absorção, porém implementados em um número menor de códigos. Da mesma forma, TDDFT [84] também pode ser usada no cálculo das funções espectrais no processo de decaimento, assim como métodos semi-empíricos. No entanto, no estado excitado, existe uma probabilidade maior e uma consequente maior sensibilidade da forma de linha a

³Que pode ser opticamente ou eletricamente induzido, correspondendo, respectivamente, à fotoluminescência e à eletroluminescência

acomplamentos vibrônicos [90], que dissipam energia de excitação eletrônica na forma de vibrações da rede em modos quantizados (“fônons”).

Esse acoplamento desempenha papel fundamental na compreensão da dinâmica de estado excitado e pode ser estimado de maneira bastante elegante pelo formalismo de *Franck-Condon*, com função espectral dada pelas taxas de transição dentro do da Regra de Ouro de Fermi. Esse formalismo consiste-se em calcular a taxa de transição entre dois níveis quânticos via Teoria da Perturbação Dependente do Tempo. O hamiltoniano do sistema não-perturbado é descrito por um hamiltoniano de elétrons não-interagentes do tipo SSH (Su, Schieffer e Heeger) [18] enquanto que o hamiltoniano perturbativo é de interação radiação-matéria com quantização do potencial vetor magnético.

O hamiltoniano SSH H_{SSH} é descrito por um termo puramente eletrônico H_e , um termo puramente nuclear H_{ph} , denominado *fonônico*⁴ e um termo que acopla os dois primeiros H_{e-ph} , dentro da aproximação adiabática e de Born-Oppenheimer, tratando uma ocupação térmica dos fônons descrita pela estatística de Boltzmann no limite clássico. Tem-se, assim:

$$H_{SSH} = H_e + H_{ph} + H_{e-ph} \quad (2.1)$$

Em que o termo nuclear H_{ph} é puramente clássico, elástico e translacional, com a imposição de que o núcleos não podem assumir a mesma coordenada espacial. Unidimensionalmente, os termos eletrônicos e de acoplamento são, para o i -ésimo elétron, de coordenada *spinorial* σ e coordenada espacial u :

$$H_e = -t \sum_{i,\sigma} (c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma}) \quad (2.2)$$

$$H_{e-ph} = - \sum_{i,\sigma} \alpha_x (u_{i,x} - u_{i+1,x}) (c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma}) \quad (2.3)$$

Aqui, t é a integral de sobreposição do modelo de Hückel, $c, c^\dagger$ são os operadores de aniquilação e criação, respectivamente, e α é uma constante de acoplamento unidimensional entre os núcleos atômicos e o sítio eletrônico [18].

⁴*Fonônico* é relativo à descrição dos fônons e pode ser considerado um neologismo ou introdução indevida do termo em inglês.

Considerando que os núcleos variam lentamente as coordenadas normais de vibração durante a transição eletrônica, a aproximação adiabática permite que os elementos de matriz dos níveis vibracionais e eletrônicos dos níveis ressonantes sejam desacoplados. Esta aproximação estabelece que durante as transições eletrônicas, uma mudança de um nível vibracional para outro é mais provável de ocorrer se as duas funções de onda vibracionais se sobrepõem. Ou seja, é um complemento da aproximação de Born-Oppenheimer com o adendo de que se a molécula sofre uma transição vibracional junto com a transição eletrônica, o novo nível vibracional deve ser instantaneamente compatível com as posições nucleares e o momento do nível vibracional da molécula no estado original [83].

Ainda assim, classicamente, o princípio de Franck-Condon estabelece que uma transição eletrônica ocorre com maior probabilidade sem que os núcleos alterem as coordenadas espaciais, mesmo que exista uma transição vibracional. Essas transições, conhecidas como *verticais* são intermediadas pelo acoplamento entre os níveis eletrônicos e vibracionais via o fator vibrônico de *Huang-Rhys* S_ν . Esse fator determina a quantidade de energia dissipada por quantum de energia de fônon [24, 90].

Assim, a função espectral I_{12} entre dois níveis ressonantes 1, 2, com momento de dipolo de transição $\vec{\mu}_{12}$ é determinada pela solução do produtório integral:

$$I_{12}(\omega) = \frac{2\pi a_m \omega^3}{3c\hbar} |\vec{\mu}_{12}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(it(\omega_{12} - \omega) - \frac{d^2 t^2}{2}\right) \prod_{\nu} G_{\nu}^*(t) dt \quad (2.4)$$

Em que a_m descreve o efeito do meio, c é a velocidade da luz no vácuo e $\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$ é a diferença de energia entre os estados eletrônicos localizados LUMO e HOMO do segmento emissor; d é o parâmetro que descreve a inomogeneidade da forma de linha espectral gaussiana.

A função de acoplamento $\prod_{\nu} G_{\nu}^*(t)dt$ é conhecida como integral de Franck-Condon e define-se por:

$$\prod_{\nu} G_{\nu}(t) = \exp\left[\sum_{\nu=1}^N S_{\nu}(1 + 2\bar{n}_{\nu}) - (1 + \bar{n}_{\nu})\exp(it\omega_{\nu}) - \bar{n}_{\nu}\exp(-it\omega_{\nu})\right] \quad (2.5)$$

Em que $\bar{n}_{\nu}$ é a distribuição estatística de Bose-Einstein do ν -ésimo modo vibrônico.

Esse formalismo é resolvido dentro de uma rotina Fortran 90 e é capaz de determinar a estrutura eletro-óptica e estimar a vibrônica, como mostrado por R. A. Silva e colaboradores [24], recentemente, para uma das moléculas estudadas nesse trabalho. Em [23], pode-se encontrar um exemplo em que o fator S foi usado como um parâmetro capaz de acompanhar a influência de alterações estruturais na estrutura eletrônica e de que forma essas modificações podem acomodar novos estados portadores de carga.

2.2.2 Estrutura Eletrônica Dinâmica

Em estudos de transporte, interessa-se as propriedades de condução do sistema em estudo. Para o limite nanoscópico, onde as variáveis quânticas ainda regem o fenômeno, o transporte é um *problema estatístico de não-equilíbrio global* e, por isso, a Mecânica Estatística clássica pode não fornecer a descrição desejada da situação. Além disso, estudando a corrente, não se pode ignorar os estados iniciais do sistema, pois eles carregam informações cruciais às propriedades de transporte, desde que as equações que regem são equações diferenciais parciais temporais acopladas [54].

Quando o sistema acoplado aos eletrodos encontra-se fechado, sem interação com o meio externo e na ausência de campos, a energia claramente é conservada e a dinâmica de um sistema assim é determinística, avaliada pelo Teorema de Poincaré. No entanto, ao aplicar uma *bias* ao sistema, essa determinação é quebrada e entra-se num estado de desequilíbrio global, delimitando a dinâmica de um sistema infinito que é intrinsecamente irreversível e possui um número de estados que cresce exponencialmente com a entropia [54].

Nessa seção, algumas considerações serão feitas de que forma é possível estudar a corrente em estruturas semicondutoras, tanto do ponto de vista computacional (escala nanoscópica) como do ponto de vista experimental, em escala mesoscópica e macroscópica. Do ponto de vista computacional, uma breve introdução do uso das Funções de Green de Não-Equilíbrio (NEGF - *Non-Equilibrium Green's Functions*) com DFT é apresentada e o formalismo é deixado como referência. Além disso, rápidas considerações quânticas sobre o processo de medida da corrente são feitas, a fim de desenhar uma linha que supostamente delimita o transporte clássico do quântico. Essa abordagem é mais conceitual do que prática [91].

Observáveis Quânticas de Corrente e a Incoerência da Medida

A um primeiro nível, a observável quântica que fornece informações da corrente é justamente o *operador de corrente*. O operador de corrente $\hat{I}$ é construído a partir do operador densidade de corrente $\hat{\vec{j}}$ e a demonstração aqui seria extremamente repetitiva do que está muito bem descrito por Di Ventra [54]. De forma geral, dada uma superfície S , o operador de corrente é definido como⁵:

$$\hat{I} = \int_S d\vec{S} \cdot \hat{\vec{j}}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

Esse operador tem, em geral, um espectro de auto-soluções com uma componente discreta

$$\hat{I}|\Psi_{I_0}\rangle = I_0|\Psi_{I_0}\rangle \quad (2.7)$$

Com os estados $|\Psi_{I_0}\rangle$ pertencendo ao espaço de Hilbert do sistema e satisfazem uma condição de ortonormalidade.

Esses estados discretos correspondem a correntes confinadas tais como as induzidas por campos magnéticos em anéis condutores (chamadas de correntes persistentes). Mas, na maioria das vezes, e particularmente para os casos de interesse nanotecnológico, o operador $\hat{I}$ tem um espectro contínuo:

$$\hat{I}|\Psi_{I_I}\rangle = I_I|\Psi_{I_I}\rangle \quad (2.8)$$

Que são estados não-quadrado-integráveis e, portanto, não pertencem ao espaço de Hilbert. A condição de “ortonormalidade” é escrita, ao invés:

$$\langle \Psi_I | \Psi_{I'} \rangle = \delta(I - I') \quad (2.9)$$

Cuja interpretação estatística depende do fato de que apenas *autodiferenciais*⁶

⁵De maneira alternativa, é possível definir uma superfície S que engloba apenas um dos eletrodos. Assim, o operado de corrente é definido como o negativa da taxa de variação do número de elétrons no volume V delimitado por essa superfície.

⁶Walter Greiner, em *Quantum Mechanics - An Introduction*, define autodiferenciais como um grupo de ondas especial que tem uma extensão finita no espaço e que desaparece no infinito e, por isso, podem ser

podem ser construídas a partir desses estados (ao contrário de autovalores). Pronunciadamente, os estados

$$|\Psi_{\delta I}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\delta I}} \int_I^{I+\delta I} dI |\Psi_I\rangle \quad (2.10)$$

Com δI sendo um pequeno intervalo do contínuo de corrente, são quadrado-integráveis e pertencem, portanto, ao espaço de Hilbert. Eles satisfazem a condição de ortonormalidade [54] e uma consequência desse fenômeno é que a medida da corrente, que fornece um valor no contínuo, é *sempre* afetada por um erro intrínseco, mesmo que o aparato de medida não introduza qualquer outro erro e, obviamente, o aparato de medida é afetado pelo seu próprio erro interno. Dessa forma, uma medida no contínuo fornece uma combinação linear de estados em uma determinada faixa de valores dentro do espectro e a complicação disso é que a determinação da corrente em nanossistemas fica sujeita às flutuações desse intervalo. Também, não é possível saber a evolução temporal de todos os graus de liberdade e apenas algumas grandezas macroscópicas que podem ser conhecidas por médias de maneira estatística. Não só por isso, mas como uma das consequências, não é possível determinar a condutividade de sistemas nanoscópicos, por exemplo.

Estados de Não-equilíbrio por Semi-partículas Portadoras de Carga

A solução do problema de transporte do ponto de vista computacional pode ser considerada para um sistema do tipo $EE-RE-ED$, em que EE e ED designa, respectivamente, os eletrodos semi-infinitos esquerdo e direito e RE designa a região espalhadora que é a molécula cujas propriedades serão determinadas. A região determinada por RE e pelos respectivos contatos com os eletrodos é chamada de região do dispositivo RD , cuja determinação tem profundas complicações no cálculo dos “autovalores” de corrente, conforme já foi discutido.

A solução desse problema de não-equilíbrio de condições de contorno abertas vistas analogamente a estados ligados. A normalização desses estados reduz-se, no infinito, à normalização da função δ de Dirac. Matematicamente, para um problema de autovalores $\hat{L}\Psi(x, L) = L\Psi(x, L)$, em que L é definido com unidades de comprimento, as autodiferenciais do operador $\hat{L}$ são:

$$\Delta\Psi(x, L) = \int_L^{L+\Delta L} \Psi(x, \tilde{L}) d\tilde{L}$$

dá-se via as Funções de Green de Não-Equilíbrio (NEGF), cujo operador densidade pode ser construído a partir da solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham. A necessidade de que as condições de contorno sejam abertas é para que os autoestados possam portar corrente. Assim, fazendo uso da equação de Lippmann-Schwinger[ref], quando o estado quântico não-perturbado da RE em contato com o eletrodo 1 é $|\phi_1\rangle$, o estado que se propaga de 1 para 2 é $|\psi_1\rangle$:

$$|\psi_1\rangle = |\phi_1\rangle + G^r V |\phi_1\rangle \quad (2.11)$$

Por mais que o leitor acredite que demasiado seja comentado (e re-comentado) nesse texto, faz-se necessário dedicar algumas linhas ao entendimento dessa equação, pois nela consiste-se todo o problema de transporte do ponto de vista mais fundamental. O estado $|\psi_1\rangle$ é o estado da região de espalhamento em contato com o eletrodo 1 que se propaga pela molécula até o eletrodo 2. Esse estado é dito perturbado e essa perturbação é gerada pelo potencial V , que é o hamiltoniano que acopla a região do dispositivo aos contatos e que carrega a informação da diferença de potencial químico estabelecida entre EE e ED , ou seja, a tensão aplicada no dispositivo (*bias*). A função de Green retardada (que é Determinística e responde ao Teorema de Poincaré, ao contrário da avançada) é dita como *propagador* da informação, responsável por propagar a perturbação de 1 a 2. Assim, o estado perturbado é descrito, de forma bem parecida à Teoria da Perturbação, ao estado não-perturbado $|\phi_1\rangle$ mais uma pequena contribuição desse mesmo estado, que só existe por conta da perturbação. É necessário ressaltar que o limite de validade dessa equação é tal que V seja sempre muito menor do que o Hamiltoniano total H do sistema.

A função de Green, a ser determinada, é construída explorando a equação de Dyson, da Teoria Quântica de Campos. A densidade total de estados fora do equilíbrio pode ser expressada em termos das densidades parciais de estados que se propagam de 1 para 2, e vice-versa. A consideração-chave é assumir que os estados $|\psi_1\rangle$ originam-se profundamente no contato 1 onde estão em equilíbrio com o potencial químico μ_1 . Similarmente para o outro contato, a densidade total ρ desses estados que se propagam pela RE é:

$$\rho = \int_{-\infty}^{+\infty} dE [d_1(E)f(E - \mu_1) + d_2(E)f(E - \mu_2)] \quad (2.12)$$

Em que $f(E - \mu_i)$ é a distribuição de Fermi-Dirac para o eletrodo com potencial químico μ_i . Se as expressões para a corrente forem obtidas diretamente a partir do formalismo NEGF⁷, a expressão 2.12 é equivalente. A ligação com as funções de Green de Keldysh é obtida quando as equações 2.11 e 2.12 são combinadas a fim de determinar d_1 e d_2 [25].

Com isso, após um formalismo trabalhoso, é possível chegar na expressão para o cálculo da corrente I , dada por:

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) (f(E - \mu_{EE}) - f(E - \mu_{ED})) \quad (2.13)$$

Para uma *bias* estabelecida entre EE e ED . $T(E)$ é a função de transmitância, dada pela probabilidade de que um elétron *tunele* de um eletrodo ao outro passando pela região espalhadora é dada por:

$$T(E) = Tr[\Gamma_E G^r(E) \Gamma_D G^a(E)] \quad (2.14)$$

Em que G^r e G^a são as funções de Green retardada e avançada, respectivamente, e Γ_E e Γ_D as relações de interação entre as auto-energias nos contatos. A interpretação dessa equação diz que a função transmitância é dada pela contribuição dos estados puros que se propagam do eletrodo esquerdo via propagador retardado (G^r) até o eletrodo direito via o propagador avançado (G^a).

No limite $V \rightarrow 0$ e $T \rightarrow 0$, em que T é a temperatura, é assumido um regime linear, com valor médio $T(\bar{E})$ em uma pequena região de integração de 2.13, fornecendo, finalmente:

$$I \rightarrow \frac{e}{h} T(\bar{E}) (\mu_L - \mu_R) = \frac{e^2}{h} T(\bar{E}) V \quad (2.15)$$

Como a condutância G de um sistema submetido a uma diferença de potencial V entre os terminais é definida como:

⁷O que está extremamente bem feito na literatura nacional de Frederico D. Novaes, Antônio J. R. da Silva e A. Fazzio, *in Brazilian Journal of Physics*, **36**, 3A, Setembro de 2006. Nessa referência os autores relatam o desenvolvimento de uma pacote computacional brasileiro (TranSampa) capaz de realizar tais simulações utilizando a matriz densidade construída pelo pacote SIESTA. Atualmente, F. D. Novaes é colaborador interno de desenvolvimento do pacote TranSiesta.

$$G = \frac{I}{V} \quad (2.16)$$

Agora, quando $V \rightarrow 0$, pode ser reescrita da forma:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_F) \quad (2.17)$$

Em que o fator 2 conta para a degenerescência de *spin*. A expressão acima considera um único canal de condução. Para mais canais, é necessária a introdução de um fator que multiplique a densidade de canais ativos nessa faixa de energia via uma função densidade.

Antes de passar à próxima sub-seção, é interessante chamar a atenção do leitor a um fato que pode ter passado despercebido. O título dessa seção, *Estados de Não-equilíbrio por Semi-partículas Portadoras de Carga* não corresponde totalmente ao que foi aqui desenvolvido. De fato, por mais que o transporte (os estados de não-equilíbrio) em estruturas moleculares finitas seja por semi-partículas portadores de carga, como os pólarons, tais estados não são tratados pelo formalismo DFT-NEGF. No entanto, ainda não se sabe se é uma boa aproximação considerar um polaron que se desloca sobre a cadeia e que salta entre elas ao mesmo nível de uma perturbação que apenas se propaga de um eletrodo a outro, passando pela molécula. Mesmo que esse último método leve em consideração processos dissipativos, defasagem e de perda de coerência (apresentados a seguir), é bem provável que a deformação do *retículo amorfo* gerada pelos pólarons não tenha suas influências pronunciadas no cálculo da corrente. Além disso, o acoplamento elétron-fônon precisa ser melhor discutido, sendo que não há consenso na literatura se os modos vibrônicos acoplantes com níveis ópticos são os mesmos que acoplam com níveis transportadores.

Como o leitor já deve ter percebido, por vezes, este trabalho gera mais dúvidas do que elucida problemas, mas a sistematização feita até aqui é útil ainda a trabalhos futuros, onde metodologias acopladas como GW, Monte-Carlo e DFT podem ser associadas para estimar as propriedades que surgem a partir dos estados de não-equilíbrio por semi-partículas portadoras de carga.

Processos Competitivos de Recombinação, Defasagem e Dissipação das Semi-partículas Transportadoras

De forma geral, as teorias de transporte são sintetizadas por dois pontos de vista, a saber [54, 26]:

1. A corrente elétrica é uma consequência de um campo elétrico externo aplicado: o campo é a causa e a corrente é a resposta a esse campo.
2. O fluxo de corrente é determinado pelas condições de contorno nas superfícies da amostra. O fluxo de portadores incidentes no contorno da amostra, auto-consistentemente, gera uma quantidade de portadores nas superfícies ou no seu interior. Um campo elétrico inhomogêneo é então gerado e, assim, o campo é uma consequência do fluxo de portadores.

Ao primeiro ponto de vista, pertencem os modelos clássicos de condutividade de *Drude* (Drude, 1900), o formalismo de *Kubo* (Kubo, 1959) e a equação de *Boltzmann* (Boltzmann, 1872). Ao segundo, pertence a abordagem de *Landauer* (Landauer, 1957). Nesse texto, os processos de transporte são entendidos dentro do primeiro ponto de vista, quando é feita uma abordagem semi-clássica do processo de transporte nesses materiais, enquanto o segundo ponto de vista é responsável pela descrição dos estados de não-equilíbrio dentro do formalismo das funções de Green. O ponto de vista de Landauer é particularmente descrito por considerar a condutância como dependente da inhomogeneidade do potencial químico ao longo da molécula, descrito pela Equação 2.17.

Dentro desses pontos de vista, por mais que não seja possível definir a grandeza *resistividade* a nível molecular, é interessante comentar de onde emergem os fenômenos resistivos, ou a resistência macroscópica, que é caracterizada como a mudança do momento dos elétrons transportadores via colisões com outros elétrons e com a rede, que podem ser *elásticas* ou *inelásticas*. Nas primeiras, o momento relaxa mas a energia da partícula simples é conservada, enquanto que nas segundas, tanto a energia como o momento sofrem relaxação. Dessa forma, um *tempo de relaxação elástica* pode ser definido como o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas que só mudam o momento e conservam a energia, ou seja, é o tempo necessário para o sistema alcançar um equilíbrio local. Esse é o caso de espalhamento por uma impureza rígida, por exemplo [92].

Para esses sistemas elásticos, é comum atribuir o nome de *transporte de fase coerente*, do fato de que se a energia de partícula simples é conservada, então a fase da função de onda dependente do tempo correspondente tem um comportamento oscilatório simples, com frequência constante, sem perda ou ganho de fase. Mas isso é, claramente, uma idealização e processos de espalhamento que modificam a energética da partícula sempre estão presentes, mesmo que em menor participação. Por isso, o transporte eletrônico é dito sempre *incoerente*. Então, um *tempo de relaxação de energia* ou *inelástico* τ_E é definido como o tempo médio entre dois eventos sucessos espalhadores sucessivos que modificam a energia [92].

Também é costumário definir os *processos de defasagem*, em que a fase muda, sem modificar a energia profundamente. Esse é o caso das sondas de tensão e corrente inseridas no sistema, que acabam, a um certo ponto, induzindo uma fase na função de onda eletrônica, cujo tempo associado τ_ϕ é definido como o tempo entre dois eventos de espalhamento sucessivos que mudam apenas a fase da função de onda. Se ele é maior do que o tempo que o elétron leva para atravessar a amostra, então o transporte pode ser aproximado como coerente [92, 54].

3 Resultados I - Validação e Aplicação de Modelos: Do Enxofre ao Telúrio

Nesse capítulo são desenvolvidos os conhecimentos iniciais das arquiteturas moleculares estudadas, utilizando aquelas derivadas de tiofeno-fenileno como base e validação de modelos que permitem a extrapolação e a proposta de síntese de moléculas análogas baseadas em selenofeno- e telurofeno-fenileno. A síntese das primeiras é revista, assim como suas propriedades macromoleculares e de estrutura eletrônica, que são estudadas por simulação computacional e métodos experimentais.

3.1 Moléculas com Enxofre: Revisão da Síntese e Propriedades Macromoleculares

A síntese desses compostos é do tipo organometálica de acoplamento cruzado de Stille [72], catalizado por Paládio, cujos rendimentos são altos quando comparados com outros acoplamentos, como o intermediado por Magnésio do tipo Grignard. No entanto, antes de chegar nessa etapa da síntese, a unidade fenilênica precisa ser preparada a fim de possuir os ramos laterais adequados a cada tipo de aplicação, cujos mecanismos não se baseiam necessariamente nos acoplamentos cruzados. A título de exemplificação, a Figura 3.1 apresenta as três etapas necessárias do esquema de síntese de uma unidade fenilênica simétrica, cujos dois ramos laterais substituintes são iguais. Unidades assimétricas não são tratadas aqui.

A modificação do ramo lateral (R) é possível via a modificação do álcool primário de partida *Etapa 01*, tendo em vista que essa reação parte da hidroquinona atacada por uma base forte em meio reagente agressivo, que reage com o tosilato de alquila empregado, onde o radical alquila é o braço lateral desejado. Os álcoois de partida, na formação do tosilato de alquila correspondente, podem ser 2-etil-hexanol, octanol, decanol, 1-cloro-decanol, di(etil-oxi)- n -butanol, entre outros tantos comerciais¹.

¹O acoplamento cruzado posterior dessa unidade fenilênica não precisa ser necessariamente com uma unidade tiofênica, que é regido pelo acoplamento de Stille. Acoplamentos podem ser realizados com

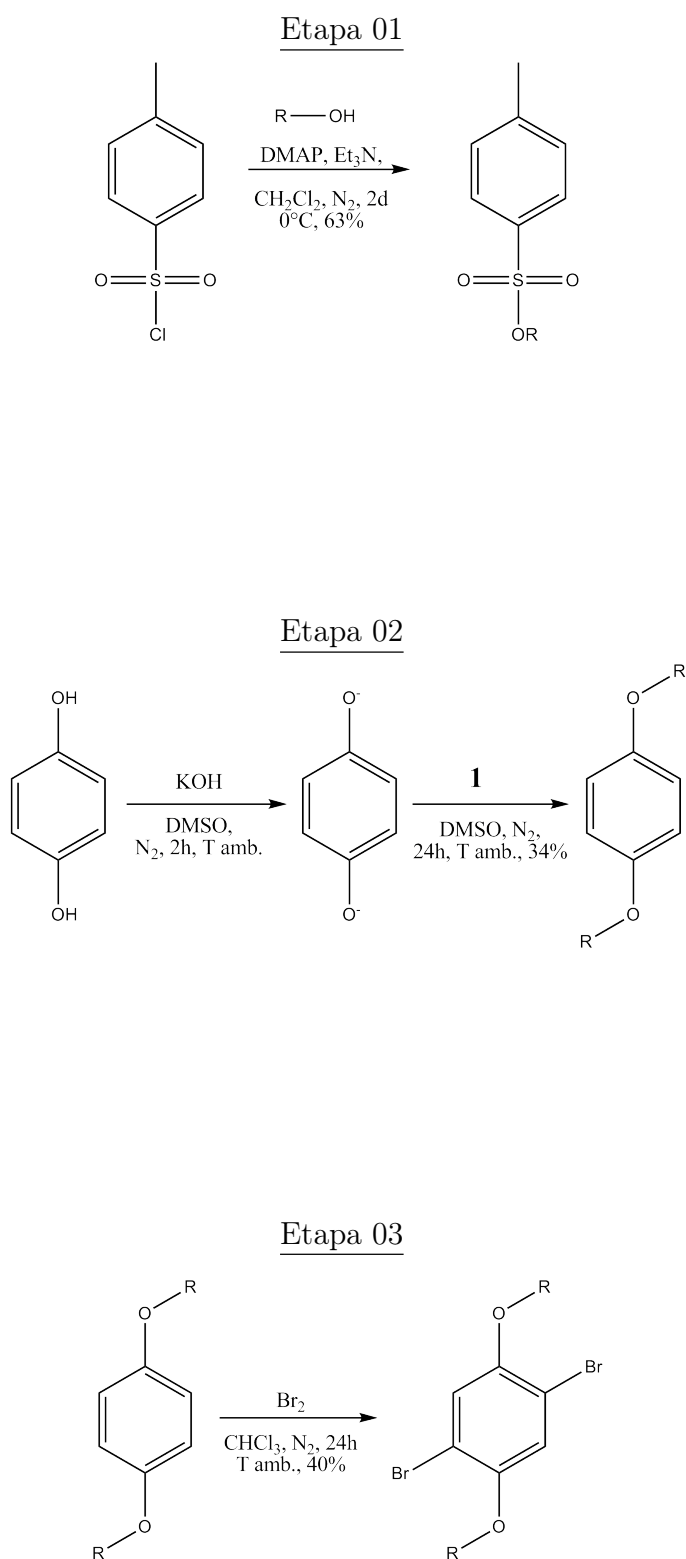


Figura 3.1: Esquema de síntese da unidade conjugada fenilênica para posterior acoplamento cruzado com outras unidades conjugadas.

A bromação nas posições 1,4 é dirigida pelas substituições alcóxicas que se encarregam, junto com o solvente aprótico apolar, de aumentar a reatividade dessas posições, deixando-as mais susceptíveis à substituição nucleofílica.

Essas rotas de acoplamento são bastante interessantes e são responsáveis pela ligação entre átomos de Carbono, estáveis e de baixa reatividade. Nessas rotas, esses átomos se encontram sobre um átomo de Paládio (Pd) (que também pode ser Níquel (Ni)), o que permite que a reação prossiga. Um dos reagentes é preparado com halogênios e o outro com um metal de transição, como Estanho (Sn) ou Zinco (Zn). O halogênio retira elétrons do átomo de carbono a que está ligado e então, deficiente de elétrons, esse Carbono acopla-se ao Paládio, naturalmente rico em elétrons. O Carbono agora retira elétrons do Paládio, que agora é o elemento com deficiência na nuvem eletrônica. O Carbono ligado ao metal de transição é rico em elétrons e portanto liga-se ao Paládio; assim, os dois Carbonos são acoplados, deixando livre o átomo de Paládio e formando um Halogeneto de Metal de Transição como co-produtos da reação. A escolha do halogênio utilizado é de tal forma que respeite a ordem de reatividade $I \gg OTf > Br \gg Cl^2$.

Após sintetizados, os materiais (tanto as moléculas pequenas, oligoméricas, como os polímeros) têm suas estruturas confirmadas por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e de Carbono (^1H e ^{13}C RMN); peso molecular determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC); estrutura cristalográfica estudada por difração de Raios-X (XRD); estrutura eletrônica determinada por voltametria cíclica (CV), absorção óptica (AO) e fotoluminescência (PL); enquanto a estrutura vibracional e vibrônica determinada por Absorção de Infravermelho (IR) e Espalhamento Raman.

3.1.1 Moléculas do tipo TP

A rota de síntese do polímero a partir dessa unidade básica consiste na reação entre 2,5-bis-(tributil-estanol)-tiofeno com 1,4-dibromo-2,5-bis-alcóxi-fenileno, em uma mistura 1:1 (v/v) de tetrahidrofurano (THF) com dimetilformamida (DMF), destilados e peneirados molecularmente, utilizando como catalisador o tetra(trifenil-fosfato) de Paládio

átomos de Carbono de hibridização *sp*, por exemplo, resultando em compostos de cadeia principal rígida e de energia de *gap* reduzida devido à irrotacionalidade da tripla ligação e da consequente indução de um caráter quinônico do segmento conjugado. Esse tipo de reação é denominada acoplamento de Sonogashira.

²O ânion *OTf* (trifato) é também conhecido como *pseudo-halogênio* por suas propriedades eletrônicas similares àqueles da família 7A.

($Pd(PPh_3)_4$) (Ph = radical fenila). A reação apresenta rendimento variando de 84 a 90%. Esta rota está simplificada na Figura 3.2.

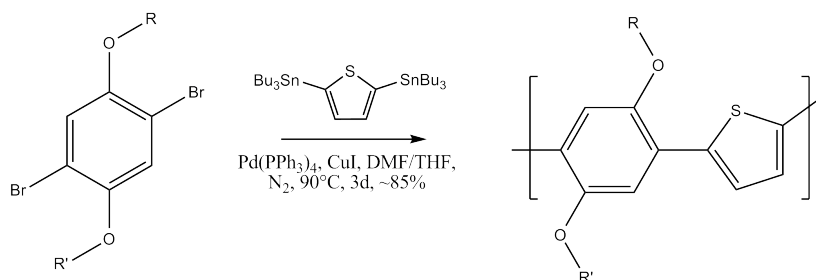


Figura 3.2: Esquema de síntese do copolímero conjugado do tipo TP.

Para produção de oligômeros, é necessário reduzir a funcionalidade dos reagentes de partida, de forma a ter uma reação com produtos de tamanho controlado. Uma rota é valer-se de dois equivalentes de 2-tributil-estanil-tiofeno e um equivalente de 1-bromo-2,5-bis-alcóxi-fenileno. Depois do acoplamento realizado, realizar uma “estanilização” do Carbono 2 do anel tiofênico e uma “bromação” do Carbono 4 do anel fenilênico. Assim, o acoplamento pode ser realizado novamente e sucessivamente até o tamanho da cadeia desejado.

3.1.2 Moléculas do tipo TPT

A rota de síntese do polímero consiste-se em reagir 2,5'-bis-(tributil-estanil)-bis-tiofeno com 1,4-dibromo-2,5-bis-alcóxi-fenileno, nas mesmas condições citadas para os compostos do tipo TP. A rota é apresentada na Figura 3.3.

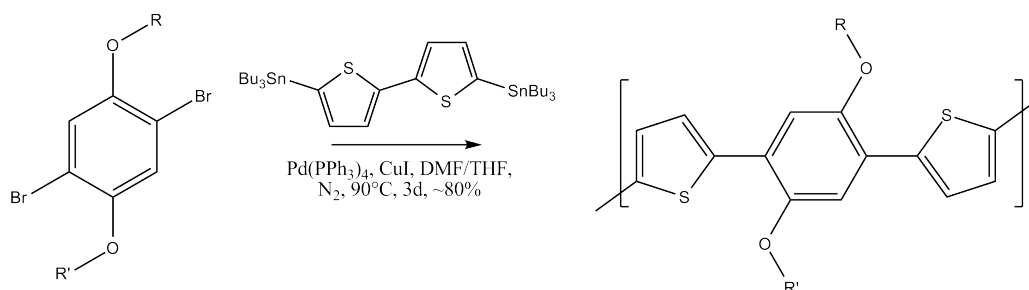


Figura 3.3: Esquema de síntese do copolímero conjugado do tipo TPT.

Na produção de moléculas de baixo peso molecular, a rota deve ser alterada profundamente, sendo mais fácil do que na síntese dos análogos do tipo TP. A Figura 3.4

apresenta uma generalização dessa rota, em três etapas, que envolve, após o acoplamento, um ataque com uma base forte para ativação dos sítios laterais com funções estaniladas, o que permite que novos acoplamentos ocorram.

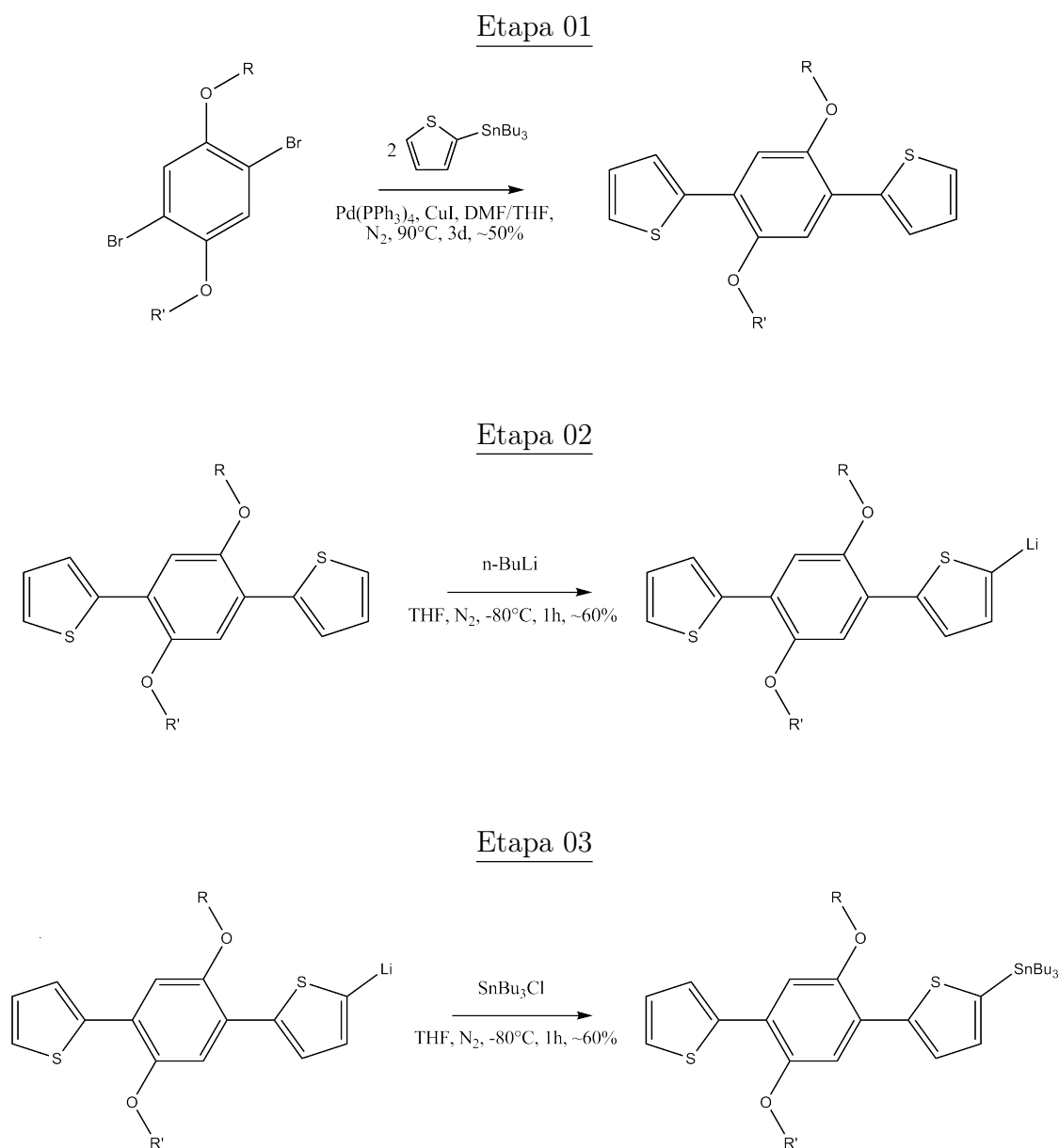


Figura 3.4: Esquema de síntese da propagação dos oligômeros conjugados do tipo TPT.

Alguns detalhes devem ser observados quanto à essa rota de síntese: as Etapas 2 e 3 são realizadas em conjunto, sem mudança de reator e a esse passo é dado o nome de *transmetalização*, pela introdução do metal de transição diretamente no segmento conjugado ao final da reação. O reagente *n*-butil-lítio é conhecido como uma superbase, instável à atmosfera ambiente, precisando ser estabilizado em alcanos. Além disso, a metalização com Lítio pode ocorrer nas duas pontas da cadeia, ocorrendo estatisticamente

com maior frequência em uma só ponta, dependendo da quantidade equivalente entre os reagentes. Após a transmetalção, o reator consistirá de uma mistura entre o composto final da Etapa 3, um composto análogo com bi-substituição metálica, entre outras impurezas. A separação entre os compostos metalados é via coluna de permeação em sílica por *flash*, usando um gradiente de solvatação polar/apolar constituído de uma proporção a se determinar de diclorometano/ciclohexano, via cromatografia de permeação em Sílica gel.

Outro ponto a destacar é que o acoplamento seguinte pode ser dado por uma unidade TBT que foi submetida a uma bromação ou iodação unilateral do anel tiofênico, de maneira similar à Etapa 2 da Figura 3.1. A separação entre a substituição halogênica uni ou bilateral é dada pelo mesmo tipo de coluna. Além disso, a substituição na posição 2,5 dos anéis tiofênicos é regida pelo átomo de Enxofre, que se encarrega de deixar essa região deficiente de cargas, aumentando a reatividade para ataque nucleofílico.

3.1.3 Estrutura Morfológica Resultante

Um importante parâmetro para a determinação das propriedades de transporte é a estrutura morfológica dos filmes finos, como levantado no Capítulo 1. O Capítulo 2 apresentou considerações acerca da influência do ramo lateral da cadeia no empacotamento das moléculas poliméricas do tipo TP e mostra que essa estrutura é propícia a uma interdigitação e semi-cristalinidade de curto alcance, o que é mostrado pelos difratogramas (não apresentados). No entanto, são escassas as possibilidades de inferir a influência desse parâmetro na estrutura eletrônica de modo geral, sendo que por simulação computacional o cálculo é restringido à cadeia conjugada. Por Dinâmica de Monte-Carlo alguns autores propoaram modelos recentes mas nada ainda que possa levantar parâmetros mais profundos, como a estimativa do raio de coerência dos portadores excitados, como deduzido no Capítulo 1.

Nesse contexto, as propriedades resultantes das disposições das moléculas são estudadas por **Elipsometria de Emissão**, uma técnica que não foi descrita no Capítulo anterior, mas que se baseia nas medidas de fotoluminescência com seletividade da polarização da emissão da amostra. Com uma análise matemática rigorosa por trás, um formalismo foi proposto por George G. Stokes, em 1852, a fim de decompor a luz em quatro observáveis que fossem capazes de fornecer todas as informações sobre o estado de polarização de um campo. Esses observáveis seriam as bases de um eixo de coordenadas no espaço dos estados de polarização e determinam um espaço, denominado de Poincaré,

sendo uma dessas quatro grandezas uma norma entre as três primeiras. Esses observáveis, chamadas de *Parâmetros de Stokes* (S_0 , S_1 , S_2 e S_3)³, caracterizam a morfologia da amostra a partir da absorção de uma luz monocromática polarizada e a decomposição da luz emitida. Muitos trabalhos têm explorado essa técnica e indica-se ao leitor interessado explorar as bibliografias posteriores à [93].

Nesse contexto, é definível o parâmetro *grau de polarização* P , dado pela relação 3.1.

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (3.1)$$

Esse parâmetro é capaz de acompanhar o quanto da luz emitida é polarizada, sendo a excitação polarizada. Ou seja, ele é um parâmetro que consegue acompanhar, em amostras supostamente amorfas, a migração dos portadores excitados que perdem coerência da luz nesse processo. Portadores que não migram, quando excitados com luz polarizada, emitem luz polarizada na mesma direção, enquanto que a migração de carga induz uma decoerência intrínseca que pode ser levada em analogia para o transporte e aferir sobre a ordem molecular e a influência da morfologia nas propriedades eletro-ópticas e eletrônicas.

Com isso, a princípio, as duas arquiteturas moleculares, de dois e três anéis, quando polimerizadas, tiveram essa estrutura morfológica avaliada em filme fino. Para isso, foram preparadas soluções equimolares em uma mistura de 1:1 (v/v) dos solventes THF/ CHCl_3 , de modo a induzir uma solvatação homogênea para ambas. Foram então depositados sobre substratos iguais de quartzo, por *spin-coating* com mesma velocidade angular, tempo e volume de deposição e condições atmosféricas.

Assim, a Figura 3.5 foi obtida com excitação linear em 405 nm, cujos parâmetros obtidos pelo ajuste são apresentados na Tabela 3.1.

Do ajuste, obtém-se que o grau de polarização P para as amostras de poli(TP)

³ S_0 indica a intensidade total de luz emitida, S_1 a intensidade total de luz linearmente polarizada horizontal ou verticalmente, S_2 a intensidade total de luz linearmente polarizada $\pm 45^\circ$ e S_3 a intensidade total de luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda.

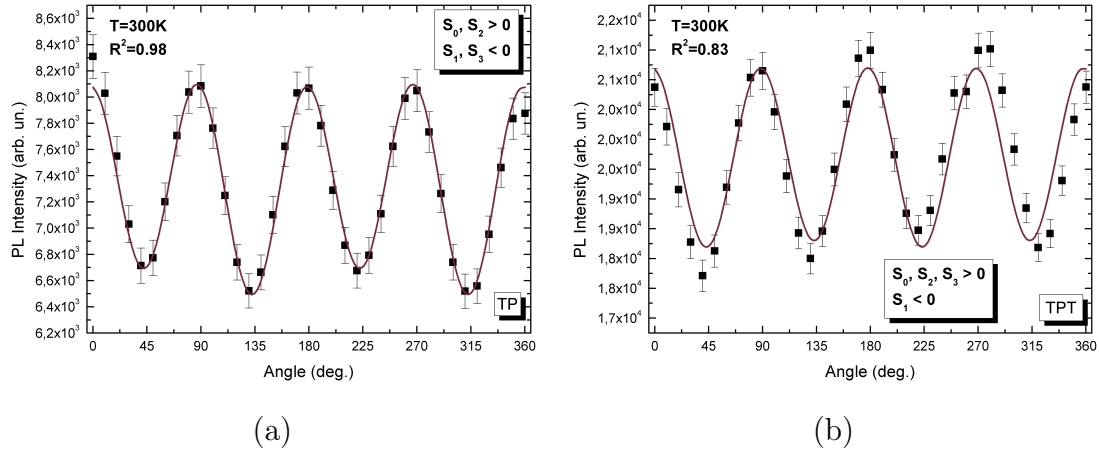


Figura 3.5: Curvas de Elipsometria de Emissão para (a) poli(TP) e (b) poli(TPT), medidas a partir de filmes preparados sob às mesmas condições. Vide texto sob a preparação.

	S_0	$\frac{S_1}{S_0}$	$\frac{S_2}{S_0}$	$\frac{S_3}{S_0}$	P
Poli(TP)	13210,71	-0,22	0,04	-0,01	0,22
Poli(TPT)	36522,97	-0,16	0,02	0,00	0,16

Tabela 3.1: Parâmetros de Stokes obtidos a partir do ajuste dos dados de Elipsometria via uma série de Fourier truncada, que garante a unicidade dos resultados obtidos.

e poli(TPT) são, respectivamente, de $\approx 23\%$ e $\approx 16\%^4$, o que evidencia uma decoerência maior para as estruturas de três anéis do que para as de duas e indica que a mobilidade do portador excitado é maior para as moléculas TPT. É válido lembrar que, para essas amostras, o braço lateral é o mesmo, ou seja, um do tipo 3-O-Butil, como indicado no Capítulo 2, que é a estrutura que proporciona melhor interdigitação da cadeia polimérica em estado sólido, favorecendo a migração de cargas e cristalinidade de curto alcance.

Com braços laterais idênticos mas com variação da cadeia principal é possível identificar de prontidão o empacotamento ao qual essas estruturas estão submetidas. Para aplicações fotovoltaicas, ao contrário das aplicações eletroluminescentes, é interessante que o material sofra um empacotamento vertical mais pronunciado, assim como semi-cristalinidade local que permita a difusão excitônica, que é garantido, principalmente, pela planaridade da cadeia principal. Desses resultados evidencia-se que, para esse fim, as moléculas de base tripla são mais indicadas, sob o ponto de vista morfológico. Experimentalmente, esse fato não foi contestado, tendo em vista o não alinhamento dos

⁴Resultados válidos à temperatura ambiente.

níveis com os outros elementos necessários à célula. Baseado nisso, modificações mais sutis que mantenham essa propriedade benéfica de planaridade e agregação são propostas a fim de fazer engenharia de níveis, com maximização de propriedades morfológicas. São apresentados então os resultados de previsão de propriedades espectroscópicas para estruturas similares com alteração do calcogênio.

3.2 Novas Estruturas I - Moléculas com Selênio: Proposta de Síntese dos Compostos Modelos

A síntese das estruturas, oligoméricas ou poliméricas, baseadas no anel selenofênico, partem do fato de ser esse heterociclo comercial e amplamente distribuído⁵.

Partindo desse heterociclo, usando como recebido, a sua (bi-)funcionalização é descrita na Figura 3.6:

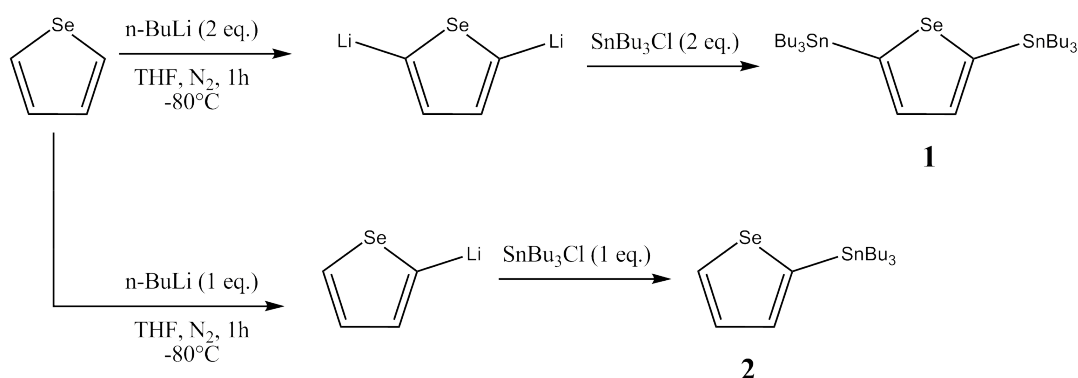


Figura 3.6: (Bi-)Funcionalização do heterociclo selenofênico com tributil-estânila à partir de um ataque com um nucleófilo forte e posterior reação de troca.

Com o ciclo metalado, as reações de acoplamento, conforme já descritas para os análogos tiofênicos, podem ocorrer catalizadas por Paládio e co-catalizadas por iodeto de Cobre. A Figura 3.7 apresenta a rota para a síntese do polímero Poli(SP) e do oligômero SPS. A propagação dos oligômeros é possível de maneira análoga à rota usada para os TPTs.

⁵De fato, esse composto foi adquirido para que um composto modelo do tipo SPS fosse sintetizado, mas, por motivos alheios à participação do autor, a síntese não pode ser realizada. Tal substância é comercializada, por exemplo, pela *Sigma Aldrich*TM, representada em Uberlândia pela Orbital Materiais Químicos Ltda. A cotação de mercado de 5g do composto é avaliada em R\$ 800,00, aproximadamente.

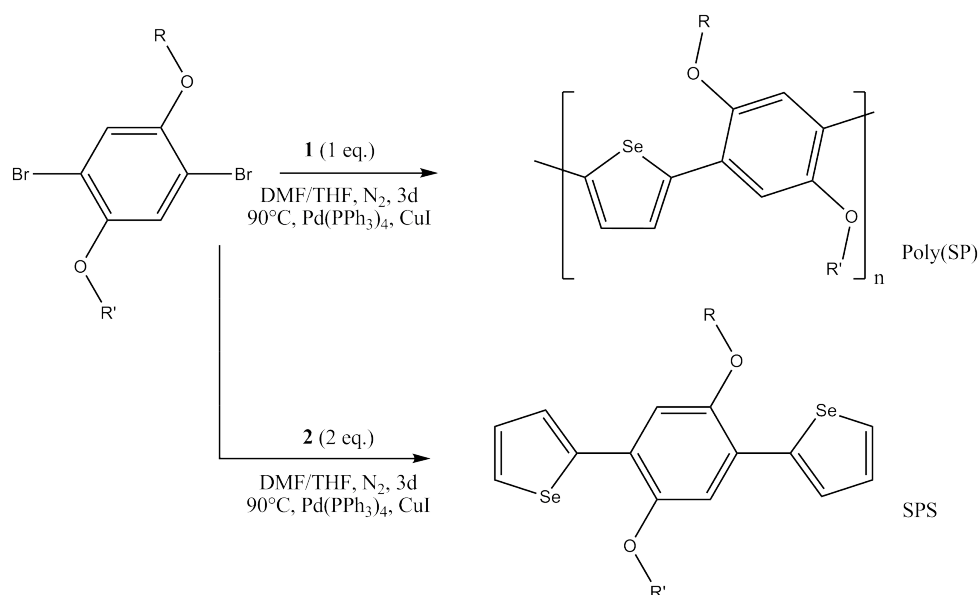


Figura 3.7: Rota de síntese para o polímero Poli(SP) e oligômeros do tipo SPS.

A Figura 3.8 e 3.9, apresentam, respectivamente, a rota de síntese para o polímero Poli(SPS) e do oligômero SP. A propagação do oligômero, contanto que mais difícil que dos análogos de três ciclos na base, também é possível por rota similar.

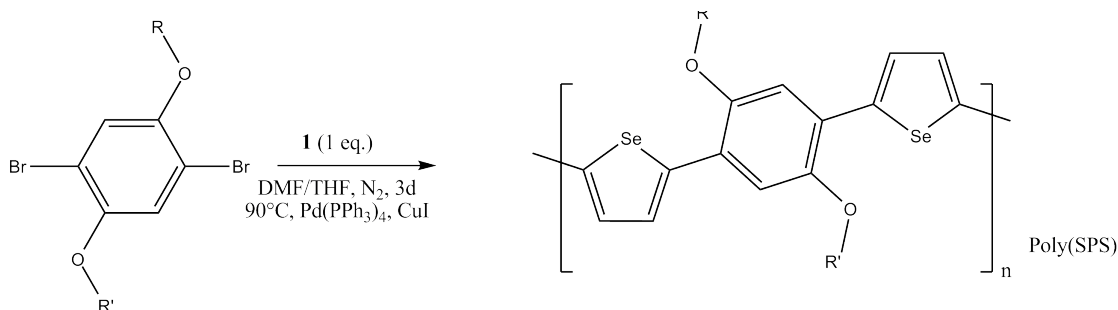


Figura 3.8: Rota de síntese para o polímero Poli(SPS).

3.3 Novas Estruturas II - Moléculas com Telúrio: Proposta de Síntese dos Compostos Modelos

Como o heterociclo telurofeno não é disponível comercialmente, para a síntese dos compostos propostos, a síntese desse anel é antes requisitada. Aqui é reproduzida a síntese de sucesso e simples, em várias etapas, que pode ser encontrada na literatura [65, 66] a

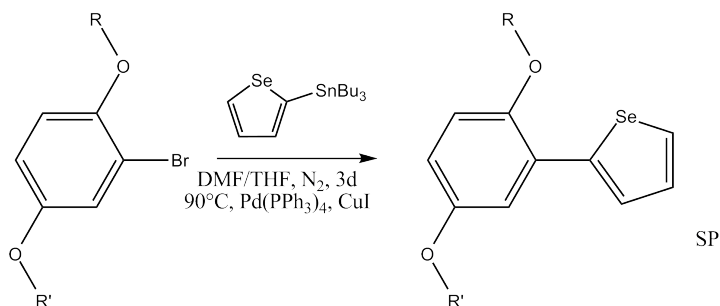


Figura 3.9: Rota de síntese para oligômeros do tipo SP.

partir do metal purificado⁶.

Chad e colaboradores [65] reportam o desinteresse pertinente à literatura por esse heterociclo, tendo em vista que compostos e novas rotas de síntese do anel não tem sido propostas e estudadas desde a década de 70. Hogg [77], que disserta sobre a Química dos heterociclos calgênicos, comparando-os, destaca o pouco interesse dado aos compostos baseados nesse metal, devido, principalmente, à sua reatividade e dificuldade de manipulação. No entanto, no atual estado da arte, propõe-se esses compostos conjugados luminescentes com essa unidade básica, que indicam que suas propriedades podem ser modificadas com maior facilidade do que com os análogos selenofênicos e tiofênicos. Isso é devido ao fato, principalmente, de que o Telúrio é no mínimo 2,5 vezes mais sensível a modificações de seu ambiente químico do que o Selênio e muitas vezes mais que o Enxofre. Isso indica que a influência na cadeia π -conjugada por esse elemento pode ser variada lentamente de acordo com pequenas modificações intrínsecas e extrínsecas da estrutura, principalmente devido ao controle do grau de aromaticidade do heterociclo assim formado e de outras variáveis quânticas mais profundas que explorem a simetria molecular, por exemplo.

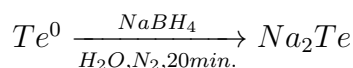
A síntese também é composta de três etapas, sendo que a segunda é feita quase que concomitantemente com a primeira. A fim de obter íons de Telúrio reativos, a primeira etapa consiste-se de uma oxidação com $NaBH_4$, altamente eletrofílico. Essa etapa é rápida, exotérmica e necessita ser resfriada por um banho de gelo fundente com cloreto de Sódio. Assim, um sólido avermelhado é formado, sensível a Oxigênio. Via uma conexão sob Nitrogênio, a Etapa 2 ocorre em outro reator, e o composto formado **1** incorpora-se lentamente à solução aquosa inorgânica via a rampa de N_2 . Metanol

⁶Da mesma forma, o valor por 100g de Telúrio em pó, com alta área de contato (de maior reatividade), é estimado em R\$ 1400,00.

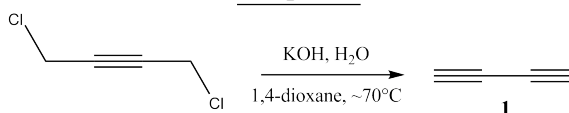
é adicionado conforme necessário para facilitar a mistura do composto orgânico à fase inorgânica (Etapa 3), com leve aquecimento. Após o final de duas horas, a mistura reacional é submetida a uma destilação, com ponto de ebulição de aproximadamente 120°C .

Uma rota alternativa à destilação, é fazer uma bromação no anel e depois uma redução com NaHSO_3 , com extração da fase orgânica com *n*-pentano, lavado com solução de NaCl saturado e seco com NaSO_4 e MgSO_4 . Essa rota tem um rendimento menor, de aproximadamente 37 %.

Etapa 01



Etapa 02



Etapa 03

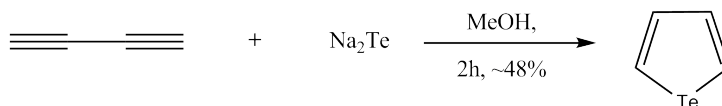


Figura 3.10: Rota de síntese do heterociclo conjugado telurofeno.

Com o heterociclo sintetizado, a síntese dos oligômeros e polímeros conjugados é possível por rotas análogas ao caso do selenofeno. A Figura 3.11 mostra a possibilidade de metalação do anel. Assim, os oligômeros do tipo TeP são sintetizados via 3.12.

E, partindo do composto anel mono (**2**) ou bi-estanilado (**1**), os compostos Poli(TeP) e o oligômero TePTe podem ser obtidos via 3.13:

E, finalmente, para o polímero Poli(TePTe), a rota segue a bis-conjugação do anel telurofênico, com posterior estanilização e só então a reação de acoplamento cruzado via 3.14:

Tendo revisto extensivamente essa possibilidade de síntese, é avaliado a seguir às propriedades eletrônicas dos compostos resultantes.

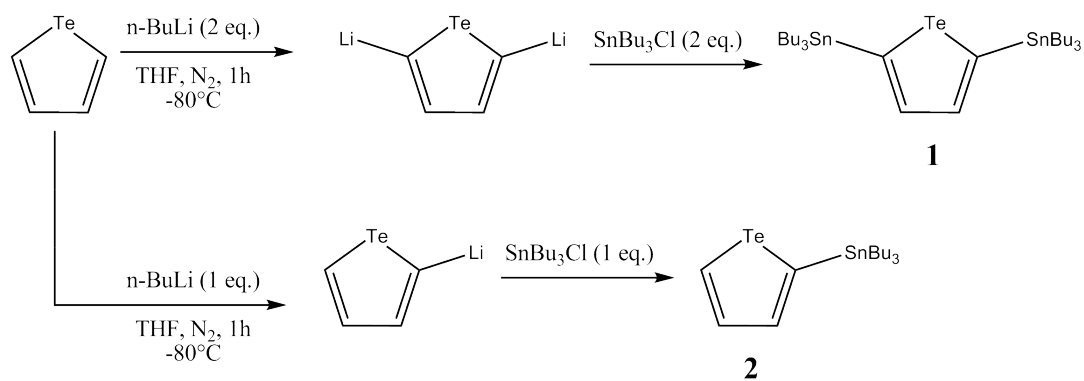


Figura 3.11: Rota de síntese para estanilização do anel telurofênico.

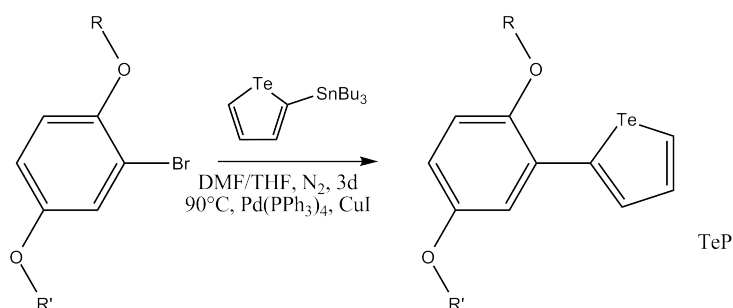


Figura 3.12: Rota de síntese para os oligômeros do tipo TeP.

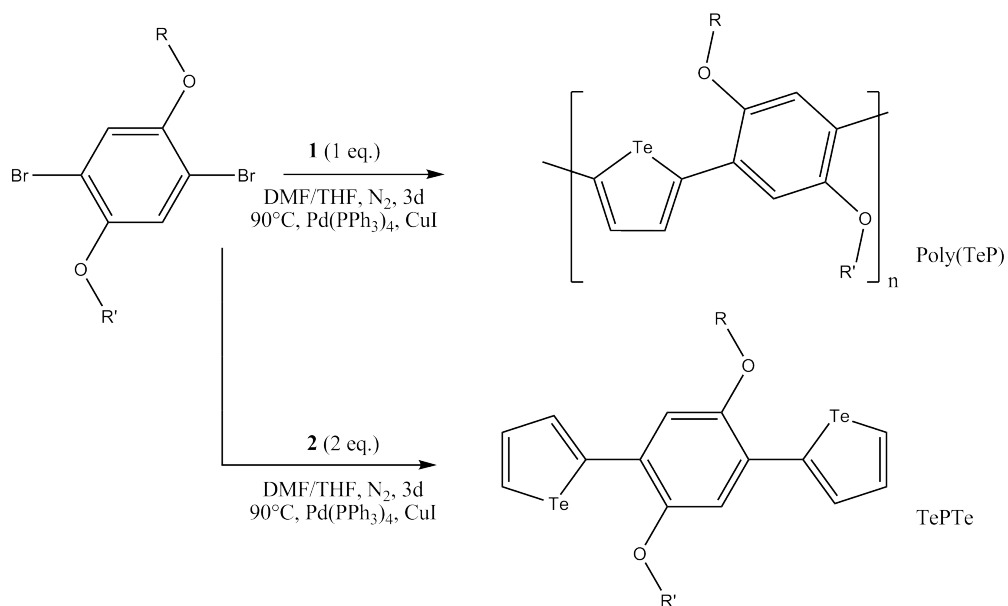


Figura 3.13: Rota de síntese para os oligômeros do tipo TePTe e do polímero Poli(TeP).

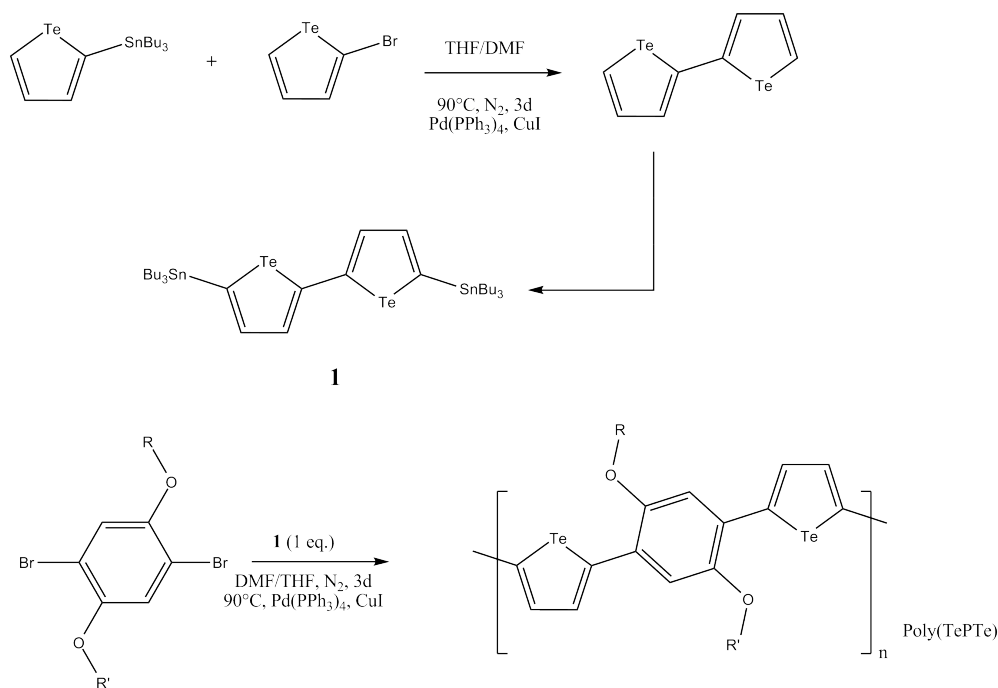


Figura 3.14: Rota de síntese para o polímero do tipo Poli(TepTe).

3.4 Propriedades Eletrônicas da Cadeia Principal - Validação e Previsão

As moléculas tiofênicas têm sua estrutura eletrônica determinada a fim de servir como base para a previsão das propriedades espectroscópicas das selenofênicas e telurofênicas. Cálculos e análises experimentais são aqui apresentados por esse motivo.

Essas moléculas são conhecidas por serem fortemente planares, o que é atribuído às interações não-covalentes entre o calcogênio e os átomos de Oxigênio da cadeia lateral [55]. A interação é tão maior quando se vai do Enxofre ao Telúrio, tendo em vista o maior raio de vdW que aumenta nessa direção da Tabela Periódica. Essa planaridade é ainda maior para as moléculas de três anéis, que contrabalançam as interações da cadeia, controlando a taticidade da molécula, o que reduz fortemente o momento de dipolo nessa classe. Esse fato tem assinatura como assinatura físico-química a preferência em solubilidade dessas moléculas em solventes mais apolares.

Como já dito, a planaridade é associada com as propriedades morfológicas, como analisada por Elipsometria de Emissão. É válido repetir que, para aplicações fotovoltaicas, quanto mais planar é a cadeia, mais fortes são as interações $\pi - \pi$, levando a uma maior mobilidade excitônica [53, 52]. Essa característica não é indicada, no entanto,

para aplicações em dispositivos eletroluminescentes, que dependem de uma recombinação e não de uma dissociação dos portadores excitados. Esse aspecto, de migração dos portadores, pode ser avaliado também pela Fotoluminescência do material que consegue indicar, de forma relativa, se é maior ou menor a migração dos portadores pelo material, indicado pela intensidade de emissão. Quando comparados em estado sólido ou solução, as moléculas de base tripla, em relação às de base dupla (com calcogênio sendo Enxofre), apresentam uma intensidade de emissão bem menor do que as outras. Esse fenômeno indica uma menor taxa de recombinação e uma migração tridimensional dos portadores excitados [6].

Baseado nesse argumento, existe um indicativo, então, de que as moléculas de base tripla constituídas de Selênio ou Telúrio apresentem resultados fotovoltaicos mais interessantes do que aquelas obtidas baseadas em Enxofre, ainda mais com o rearranjo de níveis que é assim obtido. Detalhes maiores do casamento dessas propriedades são encontrados no Capítulo seguinte.

No entanto, a visível redução da energia de *gap* que será apresentada a seguir com a variação do calcogênio e da arquitetura de anéis não pode ser associada imediatamente a essa maior planaridade. Esse é um resultado que vai de encontro ao que é comumente assumido na literatura e, portanto, esse tópico é motivo de estudo nesse e nos dois próximos capítulos.

3.4.1 Estrutura Eletrônica Estática - Simulação e Experimento

Ao leitor apressado, pular essa análise em nada prejudica o entendimento das seções seguintes.

A configuração energética dessas moléculas foi analisada dentro do formalismo DFT e HF a fim de verificar como o arranjo da cadeia principal influencia nos níveis de energia. Vários funcionais DFT foram utilizados para verificar a influência dos efeitos quânticos de Muitos-Corpos de troca e correlação, sendo essa abordagem usada de forma a variar a porcentagem de cada operador desses dentro do Hamiltoniano do sistema. Esses funcionais são os clássicos LDA e GGA (versão PBE), o primitivo HFS (do tipo Hartree-Fock-Slater, sem contribuição de correlação e com uma troca de Hartree-Fock), os híbridos de um parâmetro PBE0 e B1LYP e os híbridos de três parâmetros O3LYP e B3LYP.

A fim dessa primeira comparação (assim como para o cálculo dos modos vibracionais ativos no infravermelho, apresentado a seguir), as estruturas foram otimizadas com a ressalva de que mantenham suas cadeias principais planares, o que mimetiza os efeitos de estado sólido [75, 33]. Para o caso das moléculas do tipo TPT, SPS ou TePTe, isso é trivial, tendo em vista que a configuração de menor energia é justamente a planar. Para as moléculas de dois anéis, as pontes de sulfeto não são totalmente contrabalanceadas e a estrutura de menor energia não é planar e sim semi-helicoidal. Para planarizar essa estrutura e evitar que as geometrias resultantes sejam pontos de sela, a taticidade do anel tiofênico foi dirigida de forma a mimetizar aquela das moléculas do tipo TPT, o que resulta em mínimos locais de energia, cujos modos vibracionais possuem frequências reais. Essa abordagem é validada pelo fato de a taticidade interferir suavemente na estrutura eletrônica correspondente, salvo quando ângulos diedros altos são induzidos [88]. Sabe-se daí que o momento de dipolo total, consequência direta do arranjo de cargas, é um parâmetro muito sensível a essas configurações, e ele foi acompanhado de modo a garantir que essas diferenças não fossem sentidas na energética de HOMO-LUMO.

Mais a frente, visto uma mudança de escopo, a estrutura é permitida de relaxar para mínimos globais, respeitando a taticidade original do composto, dentro de um único funcional.

As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 a seguir apresentam a energética dos níveis HOMO-LUMO e da Energia de *gap* calculada dentro desses formalismos citados, em função do inverso do número de anéis conjugados da cadeia oligomérica, para as moléculas tiofênicas, selenofênicas e telurofênicas, respectivamente. Por não estarem incluídos efeitos excitônicos na descrição do estado excitado, nenhuma saturação é observada e o ajuste pode ser feito com função hiperbólica normalmente. Além disso, por mais que o LUMO seja mal-descrito dentro do formalismo DFT, mediante o uso do operador tesoura, a tendência é constante e permite a análise apresentada.

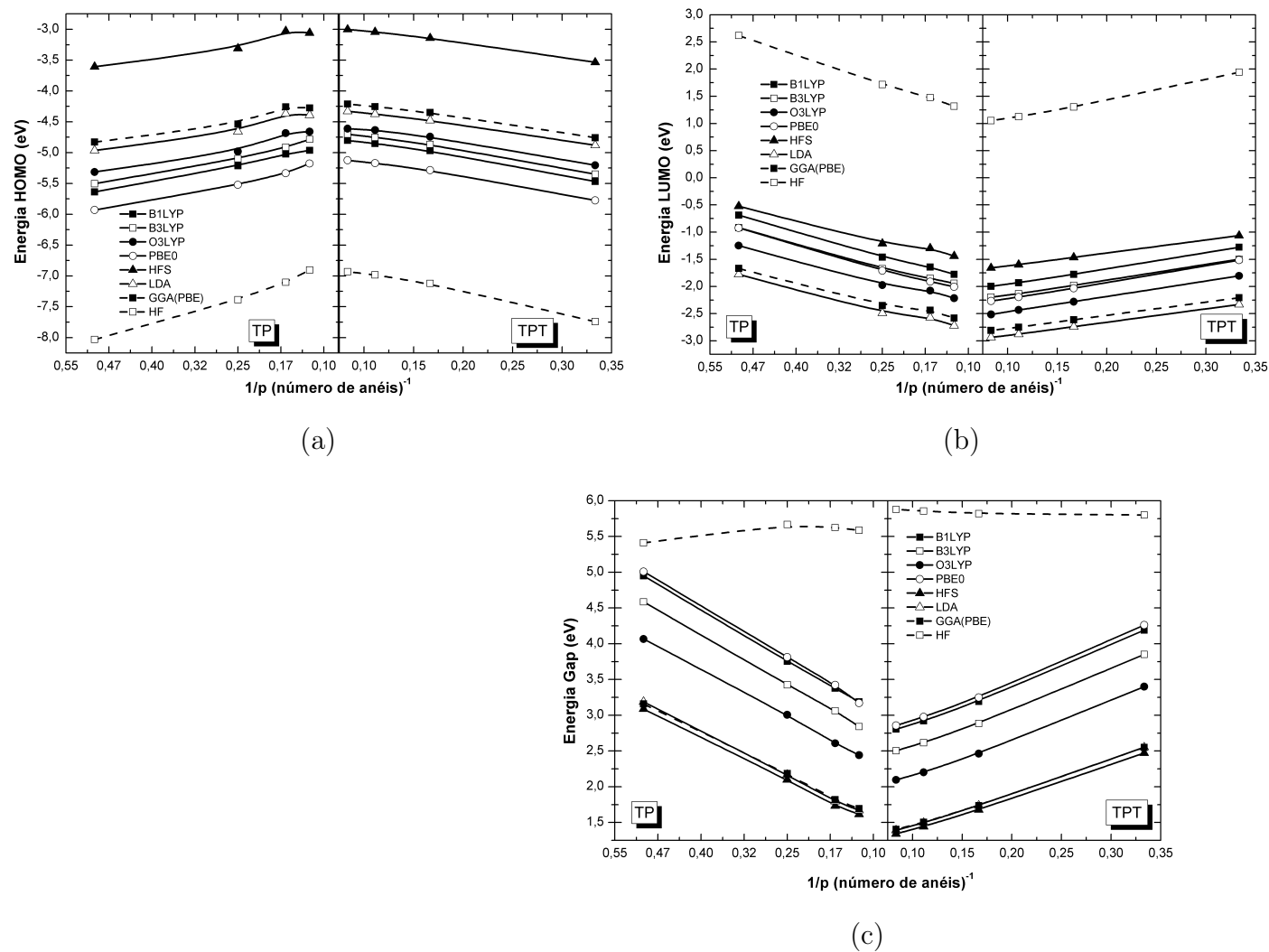


Figura 3.15: (a) Energia de HOMO; (b) Energia de LUMO e (c) Energia *degap* em função do inverso do número de anéis da cadeia para as moléculas TP e TPT via DFT e HF.

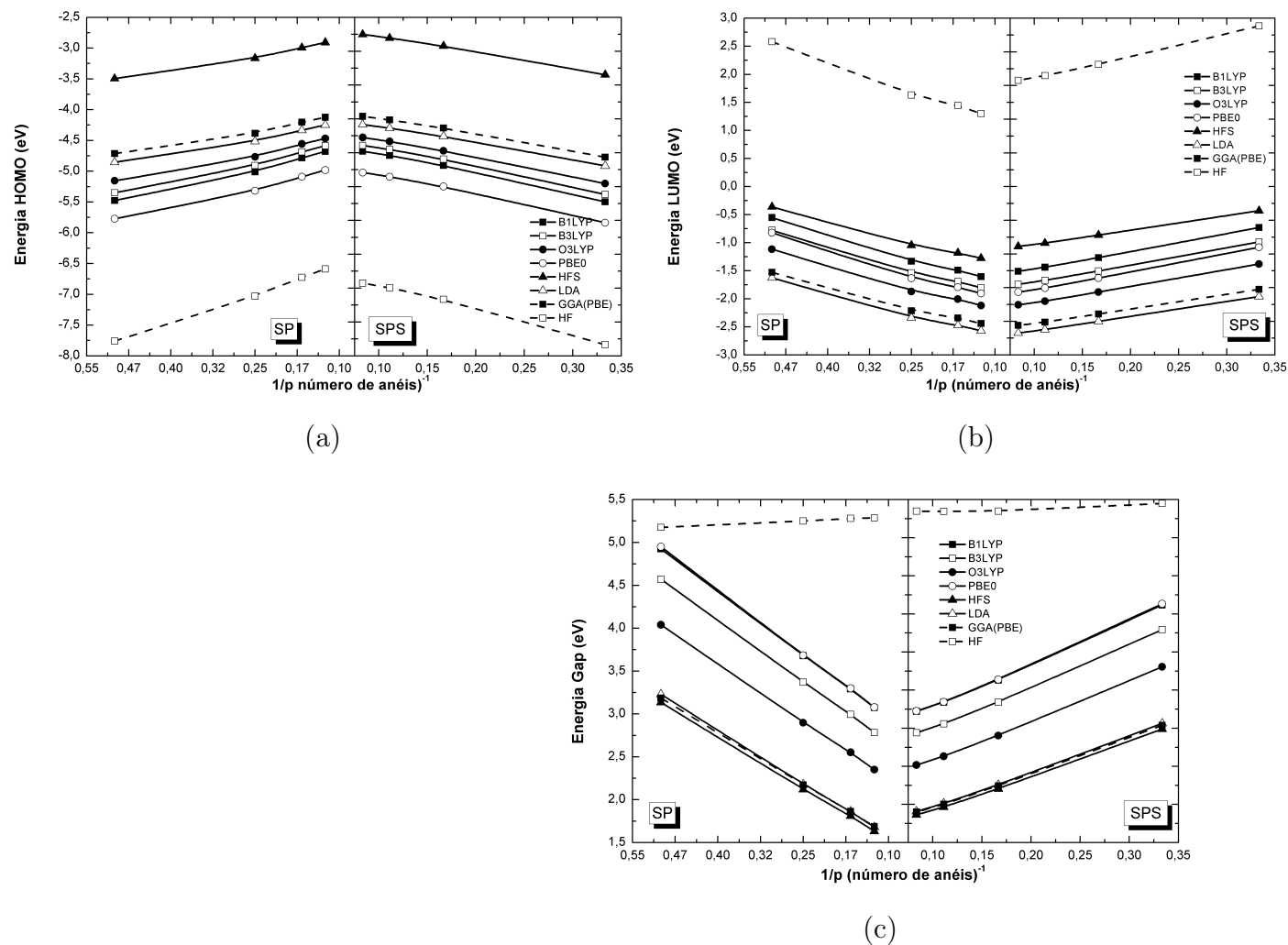


Figura 3.16: (a) Energia de HOMO; (b) Energia de LUMO e (c) Energia de *gap* em função do inverso do número de anéis da cadeia para as moléculas SP e SPS via DFT e HF.

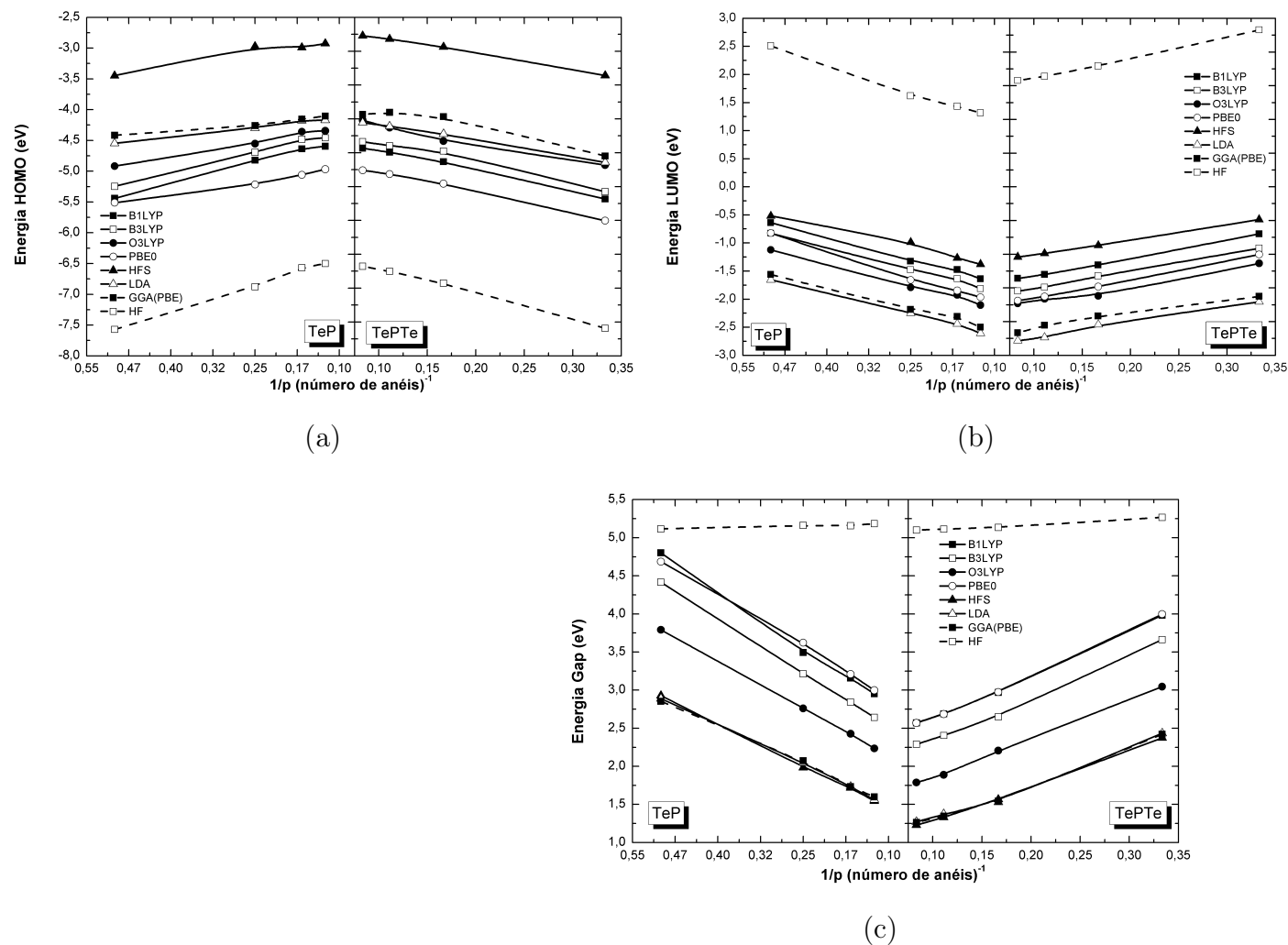


Figura 3.17: (a) Energia de HOMO; (b) Energia de LUMO e (c) Energia de *gap* em função do inverso do número de anéis da cadeia para as moléculas TeP e TePTe via DFT e HF.

Com essa extensiva verificação da energética configuracional desses compostos, pode-se verificar:

- A sobre-localização da função de onda do tipo Slater no método de Hartree-Fock, cuja energia de *gap* varia muito pouco com o aumento linear da cadeia conjugada, que não influencia em nenhum comportamento de delocalização crescente da nuvem eletrônica.
- A delocalização da nuvem eletrônica, avaliada pelos níveis HOMO-LUMO e pela energia de *gap* é dependente da contribuição da troca de Hartree-Fock, dentro dos funcionais de troca e correção da densidade funcional [88]. Com isso, vê-se que o funcional B3LYP, por exemplo, com 20% de XHF (notação doravante usada para *exchange* de Hartree-Fock), apresenta uma boa descrição das propriedades energéticas, em uma espécie de valores médios entre os outros funcionais.
- Por mais que a taxa de decaimento da energia de *gap* com o inverso do tamanho da cadeia seja a mesma para as duas classes de moléculas, o ponto inicial é distinto entre elas, sendo menor para aquelas de base tripla, independente do tamanho da cadeia. Esse parâmetro parece mudar de acordo com o caráter metálico maior induzido pelo acoplamento entre dois anéis tiofênicos consecutivos em detrimento à disposição equivalente deles entre anéis fenilênicos.
- De maneira análoga, o LUMO, por ter o mesmo comportamento, indica-se como o responsável por aquele que sofre a energia de *gap*, enquanto os HOMOs parecem possuir as mesmas energias nos limites de moléculas infinitas, para ambas as classes de moléculas.

Por conta disso, revalidando resultados da literatura, o funcional B3LYP foi escolhido para a descrição das propriedades que são desenvolvidas ao longo desse trabalho. Além do mais, outras propriedades de interesse calculadas por essa metodologia são exploradas no Capítulo seguinte.

3.4.2 Estrutura Eletro-óptica - Simulação e Experimento

Validação de Métodos de Determinação de Estado Excitado

Nesse ponto, a estrutura eletro-óptica é determinada via absorção óptica na região do UV-VIS, que correspondem às transições entre os orbitais HOMO-LUMO (e vizinhos), de interesse prático. Para essas moléculas baseadas no anel tiofênico, esse estudo pode ser realizado a partir do conhecido método semi-empírico ZINDO/S, utilizando Interações de Configurações (CI) de forma a descrever as autofunções e os seus respectivos autovalores de estado excitado, assim como as taxas de probabilidade de transição para esses estados a partir do estado fundamental. Para as moléculas baseadas nos outros calcogênios, essa abordagem já não é mais possível pela ausência de parametrização das integrais de *overlap* desses átomos com os outros da molécula. Para contornar esse problema, o método DFT dependente do tempo (TDDFT) teve sua aplicabilidade validada pelo método semi-empírico e pelo apelo experimental de um oligômero conhecido.

Contudo, determinar o estado excitado dentro do formalismo TDDFT possui ainda algumas dificuldades intrínsecas ao tema: por mais que a forma exata da troca e da correlação dentro do formalismo da densidade seja desconhecida para o estado fundamental, sendo necessário o emprego de aproximações e parametrizações que validem os resultados perante dados experimentais, ainda mais impreciso é assumir que a forma funcional dessas contribuições quânticas é invariante frente à uma excitação. Mesmo assim, essa é a abordagem padrão tomada com sucesso pela literatura.

Assim, a estrutura óptica determinada por DFT depende em assumir que a densidade eletrônica agora é uma função, além de configuracional, também temporal e, com isso, precisa ser tratada nesse espaço também. Aproximando que os funcionais mantêm-se válidos também para o estado excitado, fica a aproximação de que as coordenadas normais do sistema molecular variem lentamente com a excitação, dada pela aproximação de Born-Oppenheimer. Da mesma aproximação sofrem os métodos semi-empíricos, com a diferença de que os parâmetros de integrais de sobreposição introduzidos reproduzem bem o comportamento de moléculas bem conhecidas experimentalmente.

Como também, para cada classe de sistema estudado é interessante realizar antes uma variação dos funcionais de troca e correlação antes de escolher por um único. Essa validação inclui também o cálculo por outros métodos semi-empíricos e por diferentes

métodos de intercâmbio dos *spin*-orbitais de estado fundamental e excitado. Esse procedimento foi aqui realizado com um oligômero do tipo tiofeno-fenileno, de cinco anéis, sintetizado por S. Lois [94], que já foi utilizado com sucesso para uma parametrização similar anteriormente [23]. Via essa molécula, determina-se o melhor método para estudo da estrutura eletro-óptica e assim todas as moléculas podem ser tratadas pelo mesmo patamar de confiabilidade teórico.

Essa estrutura-modelo, chamada de SL128G [94, 23], mostrada na Figura 3.18, tem a geometria completamente determinada por DFT, com funcional B3LYP, base TZVP e interações de longo alcance vdW. Com isso, a partir da extensa análise dos funcionais feita na seção anterior, os espectros de absorção foram calculados via diferentes métodos, a saber: TDDFT com funcionais B3LYP e PBE0, base TZVP, CIS; ZINDO/S com CIS e ZINDO/S com CI. Esse procedimento permite determinar se os resultados obtidos por um método de Muitos-Corpos concorda bem com o experimento ou com os métodos semi-empíricos baseados em Campo Médio, além de verificar as diferenças entre as interações de configurações simples e múltiplas.

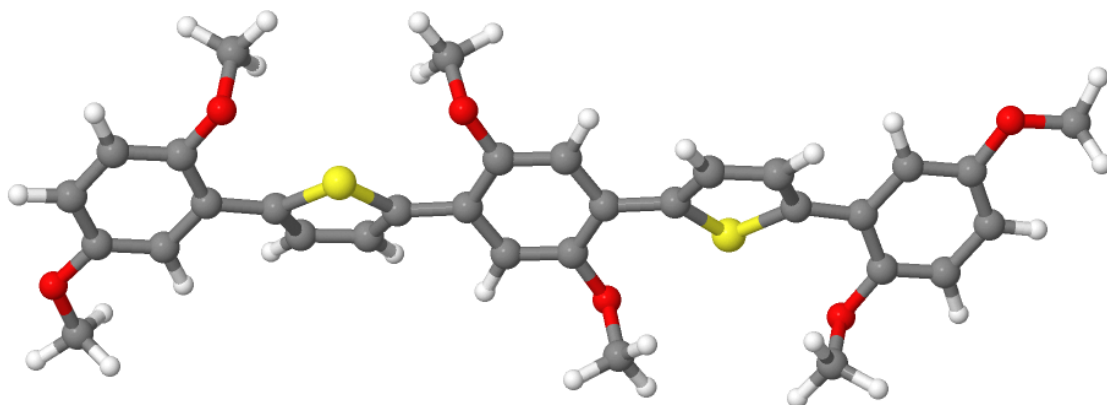


Figura 3.18: Estrutura otimizada do composto-modelo de parametrização da estrutura óptica SL128G.

A Figura 3.19 apresenta os espectros de absorção calculados por esse métodos, com envelopamento gaussiano homogêneo no espaço das energias e constante com FWHM igual a 0,125 eV. Esse valor foi escolhido de forma a descrever bem toda as bandas do espectro com largura suficiente para serem comparadas com o experimental e deste o *background* não-ressonante foi subtraído baseado em Teoria Eletromagnética.

Dessa comparação, a Tabela 3.2 resume os comprimentos máximo de absorção (λ_{max}) do composto, atribuído à banda delocalizada e as diferenças de cada método em

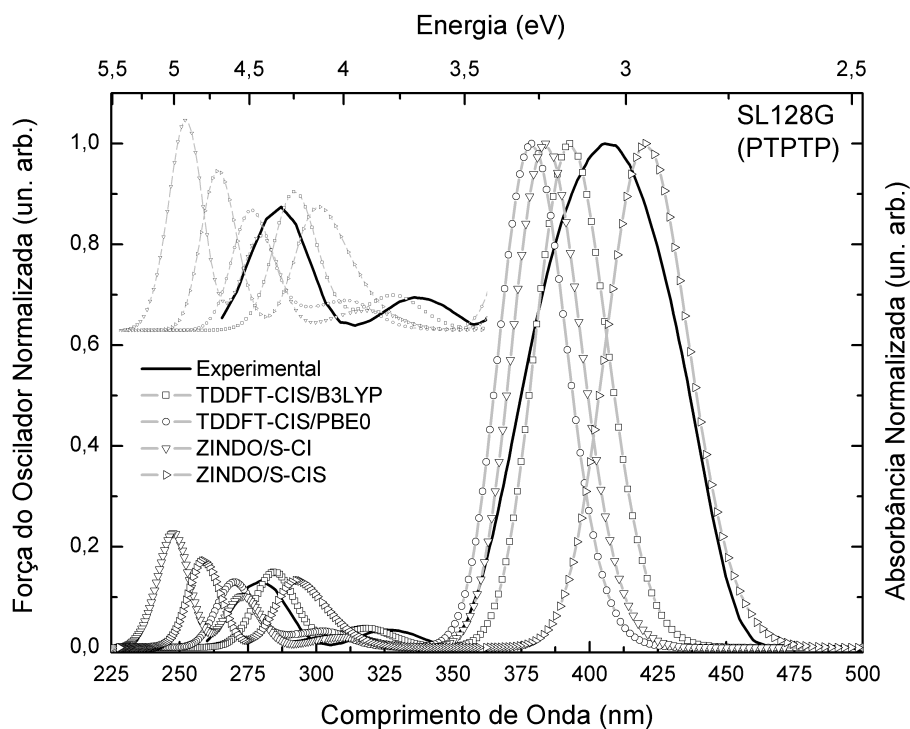


Figura 3.19: Espectro de Absorção do composto modelo SL128G, usado como validação dos métodos teóricos.

relação ao dado experimental. Vale lembrar que esse foi medido em solução de baixíssima concentração em solvente THF, a fim de que seja o mais próximo possível dos resultados de fase gasosa.

Dos espectros, observa-se que o método TDDFT-B3LYP é o que descreve a banda delocalizada com maior precisão em relação ao experimental, enquanto a relação de intensidades e posições das bandas localizadas já não é tão precisa. O método análogo com funcional PBE0 já consegue descrever bem essas bandas localizadas, enquanto que a banda delocalizada é prejudicada, sofrendo um deslocamento hipsocrômico em relação ao experimental. Esse fenômeno pode ser atribuído à participação do operador de troca de Hartree-Fock nesses dois funcionais baseado no conhecimento de que as soluções das funções de onda de Hartree-Fock (do tipo Slater) sofrem de uma sobre-localização, o que representa energias superiores às reais. O funcional PBE0 tem uma contribuição de 25% da energia de troca exata de HF, enquanto o funcional B3LYP tem uma representação menor, de 20%. Com isso, pelo primeiro funcional, as autofunções sofrem uma maior localização em comparação com o segundo, tendendo a uma descrição mais acurada dos orbitais que justamente são localizados e levando as soluções dos orbitais delocalizados para maiores energias (menores comprimentos de onda). Além disso, o funcional B3LYP, por conter

Método	λ_{max}	δ_{exp}
Experimental	406	-
ZINDO/S-CI	381	25
ZINDO/S-CIS	421	-15
TDDFT/CIS-B3LYP	393	13
TDDFT/CIS-PEB0	379	27

Tabela 3.2: Máximos de absorção e deslocamento em relação ao experimental para o composto modelo SL128G.

parâmetros de ajuste aos potenciais de ionização de moléculas orgânicas experimentais, conta com isso a seu favor na boa descrição das energias de transição eletrônica.

Já os métodos semi-empíricos, diferenciados apenas pelo método de interações de configurações, por mais que completamente baseados em parâmetros experimentais, ainda assim não descrevem o espectro com tamanha fidelidade, mostrando que por mais que sirvam de estimativa pelo baixo-custo computacional, os seus resultados precisam ser avaliados com maior cautela, precisando de correções mais drásticas das transições.

Sendo assim, o método a ser utilizado é TDDFT/CIS-B3LYP, pela confiabilidade também já descrita pela literatura [19], salvo comprimentos de conjugação pequenos.

Estudo de Estado Excitado

Tendo isso determinado, as estruturas propostas podem agora ser estudadas completamente por TDDFT/CIS-B3LYP. Antes disso, a Figura 3.20 apresenta a comparação entre os espectros experimentais das estruturas tiofênicas polimerizadas, ditas poli(TP) e poli(TPT), medidas em solução nas mesmas condições do composto SL128G e em filme fino. A partir desses espectros é possível inferir a evidente diferença das energias de *gap* entre as moléculas de base dupla e de base tripla, no limite da molécula infinita, quando em solução, comportamento esse que é sentido na absorção e na luminescência. Em estado sólido, no entanto, o mesmo não é visto: as bandas de absorção e luminescência se sobrepõem para as duas estruturas, indicando processos ópticos similares, entre eles, um visível acoplamento elétron-fônon com resolução espectral aparente na absorção óptica.

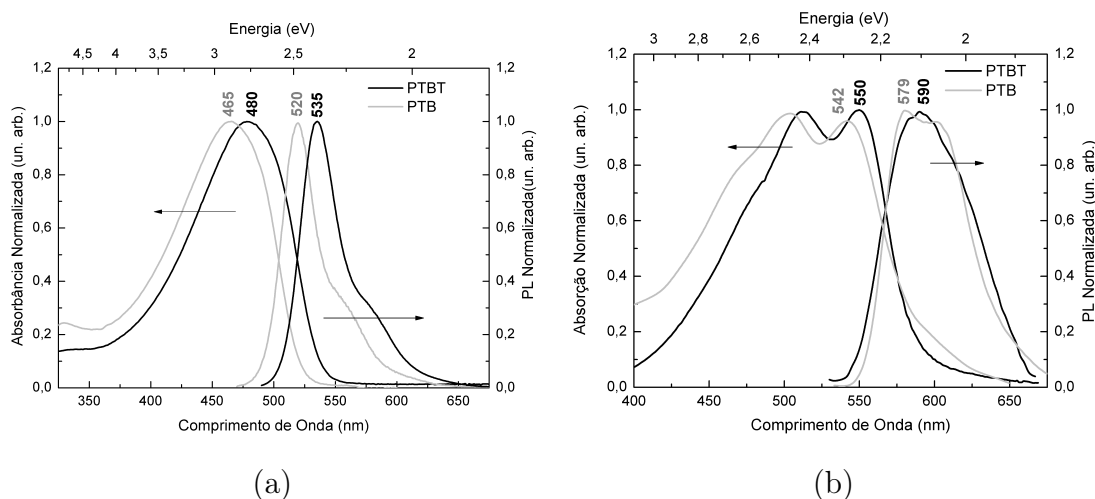


Figura 3.20: Espectros experimentais de absorção e emissão, em estado sólido (filme) e “fase gasosa” (solução pouco concentrada) dos polímeros resultantes de TP e TPT, sob as mesmas condições experimentais.

No entanto, a forma de linha da absorção [23], em estado sólido, ainda fornece outros indícios sobre a estrutura eletrônica do material: a largura espectral é uma correlação direta com um alargamento dos níveis eletrônicos ressonantes, responsáveis pela absorção de luz, a partir das energias de polarização em estado sólido, efeito que já foi discutido no Capítulo 1⁷. Com isso em mente e com os espectros apresentados na Figura 3.20 pode-se perceber uma largura de linha maior para o composto polimérico derivado de TP, em relação ao similar derivado de TPT. A estrutura espectral é similar, consistida de três bandas ressonantes com resolução vibrônica idêntica, o que demonstra serem idênticos também os processos de acoplamento dos níveis eletrônicos com níveis vibracionais. Ainda mais, sabendo que pela ausência de contrabalanço entre as torções da cadeia principal no caso das moléculas TP, dadas pelas pontes de sulfeto, o momento de dipolo eletrônico é consideravelmente maior para essas moléculas; e as energias de polarização ainda induzem uma banda pouco expressiva e muito dispersa, em baixa energia, centrada próximo de 600 nm. Essa banda é ausente para o composto de TPT, tendo em vista que a polarização do *bulk* é bem menor para este. Esse fato corrobora a previsão de estrutura eletrônica que atribui momentos de dipolo até duas ordens de grandeza maior para as

⁷A polarização intrínseca dada pelos momentos de dipolo do material é resultado da forma na qual as cargas são arranjadas sobre a estrutura conjugada. Ela exerce um efeito de campo elétrico interno na amostra, capaz de quebrar degenerescências e alargar a distribuição de energias dos níveis ressonantes, pela quebra de simetria dos orbitais. Esse fenômeno é conhecido para o caso de Campo Magnético sob o nome de Efeito Zeeman, enquanto que o análogo Elétrico mais imediato é o Efeito Stark, que explica, a partir da quebra de degenerescências, as transições eletrônicas possíveis em um átomo hidrogenóide.

moléculas de base dupla, em relação às suas contra-partes.

Quando a estrutura principal é mantida enquanto varia-se o ramo lateral, outra correlação pode ser induzida do caráter eletrônico em estado sólido: a largura de linha espectral também fornece informações do grau de agregação entre as moléculas [55]. Esse é um resultado que é estritamente conectado com o quão juntas estão as cadeias poliméricas. Moléculas muito próximas fazem com que os níveis absorvedores sofram um alargamento gaussiano em energia, induzindo um alargamento similar nas transições eletrônicas, conforme é destacado no Capítulo 1. Em filmes mais ordenados, cujas moléculas são mais afastadas, os espectros possuem uma largura de linha menor, demonstrando uma maior “definição” das energias dos níveis absorvedores. Com a cadeia principal idêntica, sendo um poli(TP), mas com variação do ramo lateral de acordo com a Figura 3.21, a Figura 3.22 apresenta os espectros de absorção em estado sólido, comprovando que o braço lateral 3-O-Butil é o que apresenta melhor ordem morfológica quando mantida a cadeia principal.

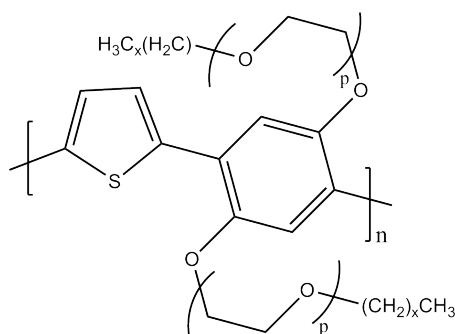


Figura 3.21: Estrutura geral de um polímero derivado de TP com variação de braço lateral. Nesse caso, pode assumir os valores de $p=0, 1$ ou 2 (o que resulta nos acrônimos 1O, 2O ou 3O) e x com valores de $x=0, 1, 2$ e 3 (resultando em Me, Et, Prop e Bu, respectivamente). Dessa forma, quando se diz braço lateral 3OBut, refere-se à estrutura $p=2$ e $x=3$.

Como também, o deslocamento dos máximos dos espectros de absorção quando em solução e em filme são capazes de indicar o ganho em planaridade e empacotamento molecular obtido a partir da mudança de estado físico. O ganho em planaridade traz um ganho em conjugação e isso induz um comportamento condutor mais eficiente e apropriado para aplicações fotovoltaicas. Dessa forma, por mais que este tenha sido indicado pela literatura como um “vilão” das propriedades de formação e dissociação de portadores fo-

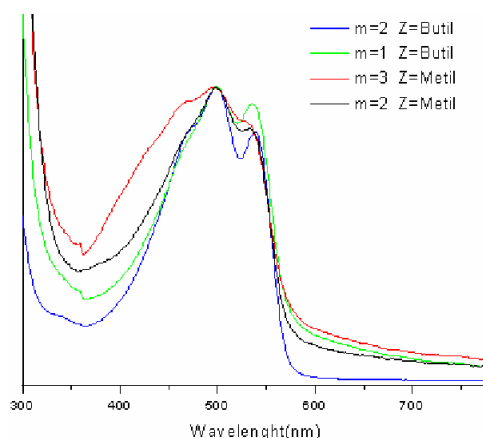


Figura 3.22: Espectros de absorção em estado sólido de um polímero derivado de TP com variação do braço lateral. Para atribuição da legenda, vide texto.

togerados, o estaqueamento das moléculas é de grande importância para as características de condutividade e de mobilidade de cargas da cadeia polimérica e isso só foi reconhecido muito recentemente pela literatura (ainda nesse mesmo mês de escrita desse texto) [52]. Para os derivados poliméricos de TP, com essa estrutura de ramo lateral, o deslocamento é tal que resulta em um ganho energético de 0,38 eV, enquanto o mesmo valor é de 0,33 eV para as derivadas de TPT. Isso indica que o ganho de planaridade é maior para aquelas derivadas de TP, mas não é indicativo de que o comportamento em estado sólido é tão mais expressivo para aplicações fotovoltaicas, já que não se pode esquecer que naturalmente as moléculas de base tripla já possuem uma planaridade superior às de base dupla: ou seja, pouca modificação da estrutura conformacional é obtida quando se muda de estado físico para as estruturas de TPT.

Dos espectros de luminescência é visível que a primeira réplica vibrônica, dada pela segunda banda em intensidade do espectro, é idêntica na forma de linha para as duas estruturas, quando em “fase gasosa”. Ora, esse argumento será utilizado ainda nesse Capítulo quando se tratar nos modos dissipativos entre as duas classes de moléculas, indicando que se a seção de choque dos portadores de carga em movimento fosse dependente apenas da dissipação por modos vibracionais, que essas estruturas são compatíveis nesse parâmetro. Já em estado sólido, o acoplamento vibrônico com o modo vibracional de 1100 cm^{-1} (esse aspecto é apresentado com mais detalhes na seção final desse Capítulo) é tão mais intenso do que o acoplamento com os modos do anel tiofênico, para as moléculas derivadas de TP. Para as outras, a intensidade desse modo cai em detrimento a um

outro de menor energia, responsável pelos acoplamentos dentro do anel calcogenofênico. O ajuste desses espectros não é aqui apresentado [23, 24].

Por último, vale destacar o comportamento do deslocamento de Stokes para esses espectros. Esse deslocamento é entendido como a distância pela qual estão separados os máximos da absorção e da emissão do composto que, quando entendido dentro do que foi apresentado no Capítulo 1, indica a energia perdida pelos portadores ao migrarem para as cadeias de maior segmento de conjugação para então se recombinarem.

Ou seja, de maneira indireta, essa energia sinaliza quais são os “caminhos” encontrados pelos portadores durante a migração pela matriz conjugada, não trazendo informações diretas sobre a ativação de modos dissipadores, por exemplo. É interessante destacar que, tanto em solução quanto em filme, as duas moléculas são condizentes nesse parâmetro, com energias de 0,28 eV e 0,14 eV, respectivamente, nesses dois estados físicos. Claramente, em estado sólido, possivelmente devido à ordem estrutural, os portadores excitados perdem menos energia na difusão pelo seio do material. Aliado novamente aos dados da elipsometria que, por indicar a decoerência de polarização da luz emitida, percebe-se que os mesmos indícios são obtidos, tendendo a interpretar que na matriz de Poli(TBT) a migração e difusão dos portadores excitados são mais eficientes, tanto em estado sólido como em “fase gasosa”. Seria isso mais uma consequência de um comportamento mais metálico pelas moléculas de base tripla?⁸

Nesse ponto então, se as transições ópticas forem modeladas pelo formalismo apresentado, comparando, agora, de maneira geral, todas as moléculas estudadas, obtêm-se espectros como os apresentados pelas Figuras em 3.23.

Disso, percebe-se claramente que a forma espectral é preservada entre os espectros calculados e medidos, enquanto que as diferenças entre os dois tipos de arquiteturas são bem mais complexas. Podem ser ressaltadas:

1. O deslocamento sensível dos espectros de absorção em função do aumento do número atômico do calcogênio, chegando a variar aproximadamente 100 nm para as moléculas de base dupla e 200 nm para as de base tripla.
2. No espaço das energias, os deslocamentos dos máximos do espectro entre as estruturas de base dupla e de base tripla no limite de cadeia infinita ($n=4$) não é constante

⁸Leitor: Tome um café nesse ponto. A resposta (e mais questionamentos) vem no Capítulo seguinte.

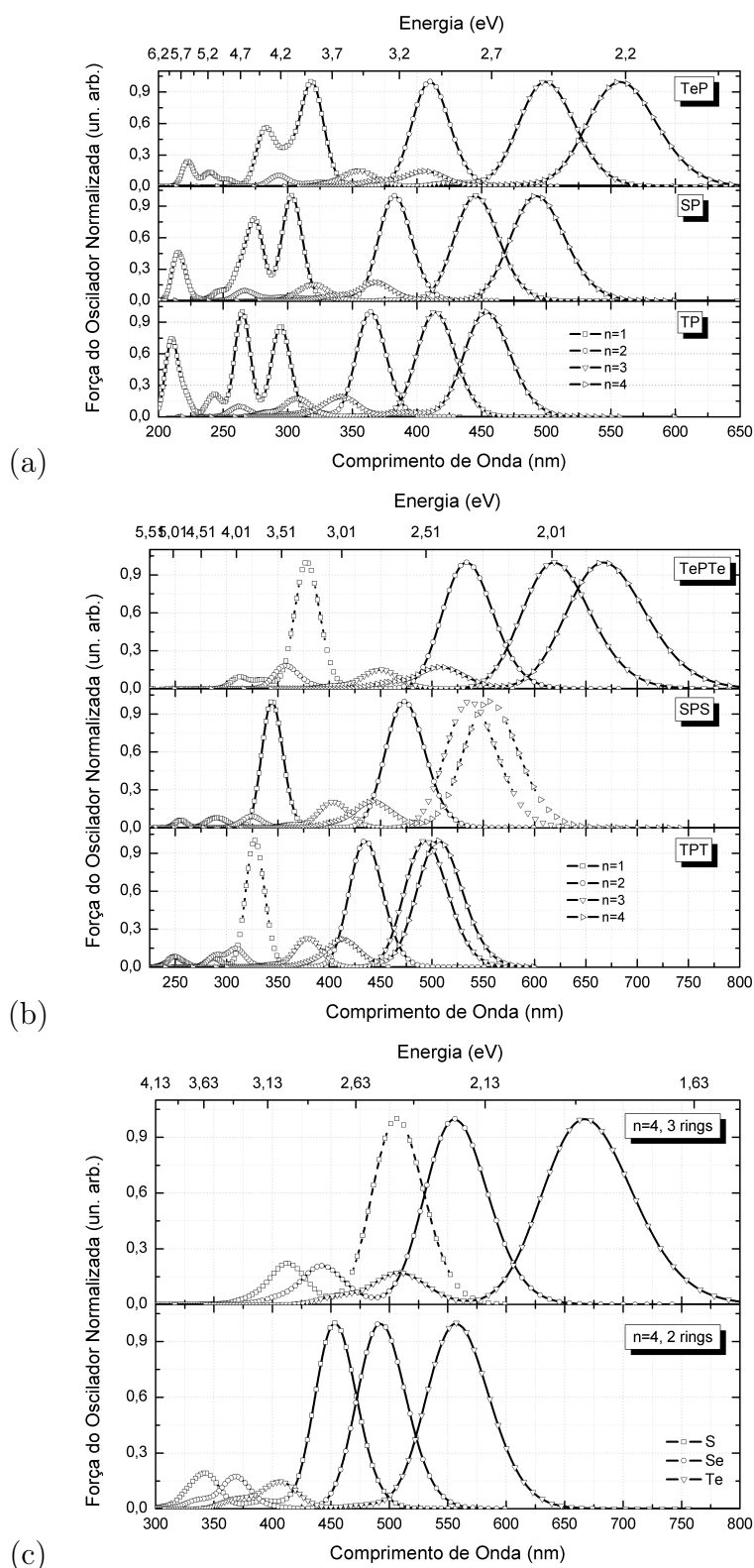


Figura 3.23: Espectros de absorção calculados dentro do formalismo TDDFT/B3LYP na base TZVP para as estruturas de dois e três anéis na base, com variação do calcogênio. Para a figura (c), apresenta-se a comparação direta entre os calcogênios para moléculas com $n=4$.

em função do calcogênio. Enquanto para as moléculas tiofênicas esse deslocamento é de, aproximadamente, 0,26 eV, para as selenofênicas é de 0,37 eV e 0,34 eV para as telurofênicas. Isso é um representativo de que as propriedades eletrônicas são beneficiadas pela presença do Selênio, em primeiro lugar, e do Telúrio em segundo, em detrimento do Enxofre.

3. Claramente com combinação e intercâmbio entre essas moléculas, partindo de oligômeros a polímeros, consegue-se varrer *todo* o espectro visível, chegando no infravermelho próximo. Somente com moléculas tiofênicas, as possibilidades são bem menores. Dessa forma, explorando as propriedades de cada calcogenofeno, é possível desenvolver blendas poliméricas que, acoplando derivativos dos três átomos, permitem aliar absorção em extensa faixa óptica e propriedades de transporte, mantendo uma morfologia molecular similar, o que proporciona melhores interações fotovoltaicas [74].

A partir de então, é possível propor formas funcionais que descrevam a energia de *gap* **óptico** em função do comprimento da cadeia estudada, do tipo da cadeia e do calcogênio, podendo fazer Engenharia Molecular Reversa para determinação de comprimentos efetivos para ajuste fino das energias de excitações. Dentro da parametrização ZINDO/S-CI, essa forma funcional, para as moléculas do tipo TP é definida, via um trabalho anterior [23], pela Equação 3.2:

$$E_{gap} = \left(2.69 + \frac{1.89}{p - 0.06} \right) \pm 0.10 eV \quad (3.2)$$

Onde a quantidade p descreve a quantidade de anéis conjugados da cadeia, independente de serem fenilênicos ou tiofênicos. Maiores descrições de como se chegou a essa forma funcional são encontradas na referência [23, 19]. Com isso em mente, desprezando o parâmetro de correção de p e assumindo uma condição de linearização, onde $p^* = p^{-1}$, as energias de *gap* óptico e eletrônico (via TZVP/B3LYP) foram ajustadas pela forma funcional:

$$E_{gap} = (\alpha + \beta p^*) \quad (3.3)$$

Cujos parâmetros α e β são apresentados na Tabela 3.3.

	α (DFT) (eV)	β (DFT) (eV)	α (TDDFT) (eV)	β (TDDFT) (eV)
TP	2,62	3,83	2,35	3,79
SP	2,34	4,07	2,10	4,07
TeP	1,94	4,49	1,78	4,31
TPT	2,31	4,88	1,95	5,48
SPS	2,05	5,00	1,71	5,63
TePTe	1,66	5,06	1,37	5,71

Tabela 3.3: Parâmetros de ajuste das formas funcionais da energia de *gap* em função do tamanho da cadeia, tipo de arquitetura e espécie calcogenofênica.

Disso percebe-se que, no limite da cadeia infinita, as moléculas de tripla base de fato possuem energia de *gap* menor (parâmetro α) do que aquelas de base dupla, um comportamento que independe do comprimento de conjugação. Associando o parâmetro β a um parâmetro que mede diretamente a influência do tamanho da cadeia para essas energias, enquanto o parâmetro α traz informações sobre as propriedades intrínsecas do arranjo molecular independe de qualquer confinamento, as seguintes evidências podem ser levantadas:

- No limite da molécula infinita, observando o parâmetro α (DFT), as moléculas de tripla base possuem energia de *gap* eletrônico 0,3 eV menor do que as de dupla base, comportamento esse que independe do calcogênio e então é função somente do arranjo da cadeia principal.
- No mesmo limite, para a energia de *gap* óptico (α em TDDFT), essa diferença é de 0,4 eV, comportamento esse que também independe do calcogênio. Com isso, evidencia-se que no limite de molécula infinita, apenas o arranjo molecular da cadeia principal é responsável por determinar essa energia de excitação eletrônica.
- Por fim, com esse estudo sistemático, moléculas derivadas podem ser propostas para aplicação fotovoltaica seguindo uma parametrização como a que aqui foi apresentada. Ainda mais, com a tabulação desses parâmetros de ajuste, é possível correlacionar de forma mais sistemática estrutura-propriedades, permitindo que seja possível estabelecer uma engenharia molecular reversa para aplicação fotovoltaica.

Um ponto interessante é o fato de que as energias de *gap* óptico, no limite da cadeia infinita, diferenciam-se das eletrônicas sistematicamente em função do calcogênio e do tipo da cadeia principal. Esse parâmetro é, por vezes, entendido como a **energia de ligação do éxciton**, cuja magnitude é definida como a diferença entre a energia de *gap* de separação de cargas e a energia de *gap* óptico do estado 1Bu, o que já foi extensivamente estudado no passado e é ainda controverso e de grande interesse na literatura [75]. Estritamente falando, essa definição é apenas aplicada para oligômeros de cadeia longa, tendo em vista que para oligômeros pequenos a energia de *gap* de separação de cargas é menor do que a energia de excitação do estado 1Bu. A energia de *gap* de carga é definida como a energia para criar um elétron mais a energia de criar um buraco, quando os dois não interagem, ou seja, quando a separação é infinita. No limite de cadeia longa, isso pode ser garantido como sendo a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, ou seja, associado ao *gap* eletrônico, quando calculado pelo método DFT. Ainda mais, esse estado 1Bu representa a energia de excitação vertical do estado fundamental para o primeiro estado excitado permitida por regra de seleção de dipolo elétrico. Nesse caso, na tentativa de mimetizar o comportamento em *bulk*, essa energia foi aproximada pelo máximo do espectro de absorção calculado por TDDFT, por mais que não seja a primeira transição, mais é a transição mais expressiva entre os estados excitados permitida por dipolo elétrico.

Em dispositivos fotovoltaicos, é interessante que essa energia de ligação seja pequena, o que facilita e promove uma separação rápida de cargas, enquanto que para dispositivos eletroluminescentes, uma energia de ligação excitônica maior é requerida, para aumentar a probabilidade de aniquilação radiativa entre os pares elétron-buraco. A melhor alternativa para estimar essa energia de ligação seria levar em consideração estados de agregação molecular dados pelo empacotamento em estado sólido, usando condições periódicas de contorno. No entanto, sabe-se que os níveis eletrônicos HOMO-LUMO seguem uma tendência que pode ser descrita por uma função monotônica que expressa a sua variação com o grau de empacotamento entre moléculas vizinhas. Não levando isso em consideração, as energias estimadas para moléculas isoladas serão ligeiramente superiores do que as reais, mas com um comportamento idêntico. Dessa forma, é atribuída à energia de ligação do éxciton (E_b) justamente a diferença entre os parâmetros α , que descrevem as energias de *gap* no limite da molécula infinita e isolada. Esses valores são apresentados na Tabela 3.4.

Estrutura	E_b (eV)
TP	0,27
SP	0,24
TeP	0,16
TPT	0,36
SPS	0,34
TePTe	0,29

Tabela 3.4: Energia de ligação do éxciton estimada de forma indireta dentro do formalismo da densidade funcional dependente e independente do tempo. É válido lembrar que essas energias estão super-estimadas, mas espera-se que a tendência seja constante. A estimativa é de que o erro intrínseco, comparado com o que é esperado experimentalmente, é de uma ordem de grandeza. O Leitor deve então usar essa Tabela puramente para avaliar a tendência do comportamento estudado.

Observa-se que a variação do calcogênio reduz, de fato, a energia de ligação do éxciton, enquanto que o preço pago pela modificação da arquitetura da cadeia principal de dois para três anéis na base é o aumento dessa energia, mas que segue uma relação análoga com a mudança do calcogênio também. Tão mais, esse mapeamento geral permite induzir outras modificações que explorem essas propriedades eletrônicas benéficas: com arquiteturas intermediárias, com uma base diferente, enquanto se usa de Telúrio como calcogênio, por exemplo, permitiria desenvolver materiais novos com energia de ligação de éxciton apropriada para maiores rendimentos fotovoltaicos. Utilizar-se disso para dispositivos eletroluminescentes também é completamente viável.

Com isso, existe um indicativo que tanto o heteroátomo como a arquitetura molecular influenciam em efeitos excitônicos, mesmo que não sejam tratados explicitamente e convém, agora, adentrar dentro de outros mecanismos de interesse do perfil eletrônico, óptico e condutor desses materiais.

* * *

De modo a garantir que as geometrias estudadas sejam pontos de mínimo e não pontos de sela, as frequências vibracionais são calculadas a fim de verificar a existência de

modos puramente reais. Não diferente foi realizado aqui, mas é interessante apresentar, nesse ponto, os espectros de absorção na região do Infravermelho, calculados durante essa busca configuracional inicial. Eles mostram os deslocamentos de bandas importantes do espectro, cujos modos influenciam diretamente na forma de linha dos espectros de emissão em solução e em estado sólido, que são devidos, principalmente, à alteração da massa do heteroátomo calcôgeno.

Segundo R. A. Silva e colaboradores [24], para o Poli(TB), o espectro de luminescência à baixa temperatura em estado sólido apresenta resolução espectral que permite a deconvolução em bandas vibrônicas induzidas pelos acoplamentos dos níveis excitados com cinco “fônons” diferentes, cujos números de onda são 1600, 1350, 1100, 700 e 270 cm^{-1} , sendo esse último um modo acústico. A atribuição desses modos é advinda de espectroscopia Raman, via comparação com outros materiais similares e é tal que eles representam, respectivamente, os modos de respiração do anel fenilênico; o modo de deformação do grupo (CH) e os de respiração simétricos do anel tiofênico; o modo de estiramento do grupo (CO) e de rotação (CH) do anel fenilênico; os modos respectivos às ligações do tipo éter -O-CH₃; e um modo acústico.

Por conta disso, pela identificação desses modos no espectro de Infravermelho calculado é possível identificar de que forma eles são deslocados com a mudança do heteroátomo. A Figura 3.24 apresenta esses modos calculados, envelopados com lorentzianas conforme descrito pelo Apêndice D. Dele, podem ser identificados todos esses modos que correspondem aos do ramo óptico⁹. O modo em 1600 cm^{-1} , ativo para as moléculas de base dupla e tripla, é praticamente inalterado em forma e intensidade relativa. O modo em 1350 cm^{-1} talvez é o mais sensível à modificação do heteroátomo, tendo em vista que é um modo do anel calcogenofênico, de fato. Ele desloca para maiores energias conforme varia-se do Enxofre ao Telúrio. Esse comportamento é esperado, tendo em vista que a massa reduzida do sistema agora é maior. O modo em 1100 cm^{-1} , identificado dentro da região hachurada na extrema direita, é praticamente inalterado em forma e intensidade, tendo em vista também que corresponde a um modo do anel fenilênico. É notável, no

⁹Leitor: Lembre-se que existem deslocamentos nos números de onda dos modos vibracionais quando eles são determinados por espectroscopia Raman e por absorção no Infravermelho. Além disso, vale lembrar que a primeira técnica é bem mais seletiva aos modos vibracionais, tendo em vista que exige uma variação da polarizabilidade molecular nas coordenadas moleculares com a aplicação do campo elétrico oscilante da luz. O Infravermelho pede apenas que exista um momento de dipolo intrínseco na molécula. Para esses modos, eles são ativos nas duas técnicas.

entanto, as modificações induzidas no modo próximo a 700, indicado por uma das setas, que sofre variação inhomogênea em forma e intensidade relativa, que pode ser devido às interações não-covalentes entre o calcogênio e o Oxigênio que ficam mais intensas conforme se aumenta o raio de van der Waals do calcogênio e pode induzir um travamento do modo típico de éter, deslocando-o para maiores energias, tendo em vista que a “constante de mola” do sistema aumenta. O modo destacado pela área hachurada central é devido a vibrações do anel fenilênico também, que se mantém inalteradas, porém com sensibilidade maior para as moléculas de base dupla, possivelmente devido às maiores interações não-covalentes nessa configuração.

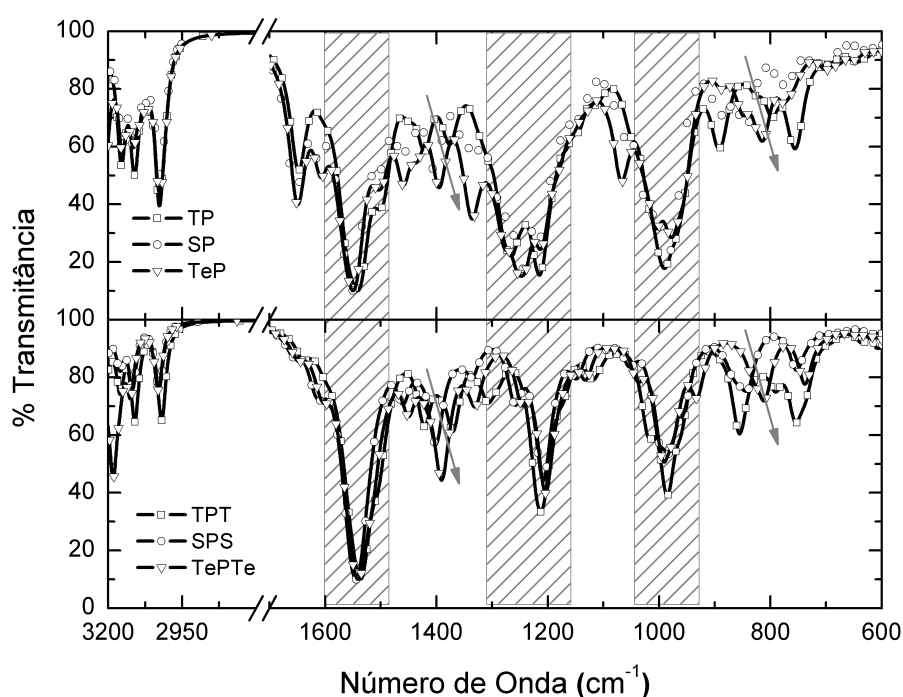


Figura 3.24: Comparação entre os espectros de Infravermelho calculados para as duas arquiteturas com a variação do calcogênio. Para identificação dos modos, vide texto.

Dessa análise, permite-se verificar que os modos que acoplam com os estados excitados que são deslocados pela alteração do heteroátomo são justamente aqueles devido aos seus respectivos anéis. As bandas sofrem deslocamentos progressivos que obedecem analogias clássicas para interpretação em termos da massa reduzida e da constante de mola.

Em solução, os espectros de emissão possuem resolução vibrônica que permite distinguir apenas dois desses modos: o de 1100 e o de 700 cm^{-1} [24]. Com isso, espera-se que os espectros de emissão das moléculas ainda não sintetizadas sofram um alargamento

da banda ressonante da segunda réplica de fônon, no limiar final do espectro. Essa banda tem contribuição em intensidade muito baixa e, por isso, não deve representar profundas modificações na dinâmica de relaxação não-radiativa em estado excitado. Ainda mais se, por ora, considera-se que os modos vibracionais que acomplam com os níveis eletrônicos acessíveis a excitações ópticas são os mesmos modos que acoplam-se com os níveis transportadores, espera-se também que esses modos capazes de induzir decoerência e defasagem da função de onda de não-equilíbrio que se propaga pela molécula atuem apenas como um leve alargamento “espectral” dessa propriedade e não representem modos dissipativos mais ativos do que os que já ocorrem para as moléculas construídas com Enxofre.

Obviamente essas considerações feitas em último são quase suposições, tendo em vista que a seção de choque de transporte do heteroátomo pouco tem relação com a dissipação por modos vibracionais, sendo que eles são apenas um dos fatores que contribui para a determinação desta grandeza. Pensando que seja então esta seção de choque determinada unicamente pelos modos vibracionais, ela será dependente do momento que o fônon transfere ao elétron quando eles colidem (ou vice-versa). Fônons com números de onda próximos, com uma pequena dispersão de energia, possuem momentos equivalentes que obedecem uma dispersão de mesma forma.

Sendo assim, no panorama geral, um elétron com momento $\vec{k}$ que colide com um fônon de momento $\vec{q}$ é espalhado de forma que seu novo momento é $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$. Se esse fônon sofre um deslocamento em número de onda $\delta\bar{\nu}$, no espaço dos momentos, o deslocamento do momento é o mesmo ao menos de uma constante multiplicativa α . Com isso, esse elétron hipotético de momento $\vec{k}$, ao colidir com esse fônon que sofreu um deslocamento $\delta\bar{\nu}$ será espalhado para um estado de momento $\vec{k}'' = \vec{k} + \vec{q} + \alpha\delta\vec{q}$ que, supostamente, é equivalente ao estado com momento $\vec{k}$ desde que a relação de dispersão do momento seja constante, ou seja, exista uma total simetria translacional da função de onda vibrônica no espaço dos momentos, o que nem sempre é verdade. Para modos ópticos, no entanto, como esses modos são, nas proximidades do centro da Zona de Brillouin¹⁰ (próximo do

¹⁰N. A.: Leitor, não se esqueça de que estamos tratando de moléculas *finitas* e que, por isso, não possuem uma rede recíproca definida nos termos usuais. Esse formalismo, válido para os semicondutores inorgânicos, foi estendido aqui para os orgânicos por falta de recursos outros que supram essa lacuna teórica. No entanto, ao leitor mais rigoroso, é válido pensar em uma Transformação Discreta de Fourier que permite, por ora, uma determinação momentânea de uma rede recíproca também, *ria-se*, finita. Dessa forma, esses termos aqui utilizados não perderiam sua validade conceitual.

ponto Γ) (o que equivale dizer: no limite de baixas energias, ou seja, baixas tensões de operação ou baixas intensidades luminosas), a relação de dispersão calculada pelo Modelo Harmônico é praticamente constante, o que valida em certo ponto essa hipótese de não-modificações profundas dos processos de dissipação dos portadores de carga em função da alteração do calcogênio. Novamente, esse modelo foi construído sobre a hipótese de ordem zero de que a seção de choque é uma função única das colisões elásticas com a rede [92].

Com essa discussão, é finalizada os tópicos acerca da determinação da estrutura eletrônica e eletro-óptica.

4 Resultados II - Aplicações Discutidas

4.1 Caráter Metálico e Influência de Níveis Profundos

Obviamente a remodelação da cadeia conjugada nesse tipo de molécula leva a novas redistribuições da densidade de carga sobre os átomos de interesse. Ao mesmo passo, o rearranjo para um única estrutura tendo em vista a modificação de um átomo por outro de mesma valência (com a variação do calcogênio) não é tão óbvio. Esse fato, de forma direta, pode ser associado à eletronegatividade do heteroátomo mas só esse motivo não é capaz de explicar as variações deduzidas pela lógica.

Para sanar esse problema, propriedades moleculares mais profundas precisam ser examinadas, como a influência sob os orbitais moleculares de níveis atômicos que agora são preenchidos, onde antes eram desocupados. Com isso, por interações multipolares, por exemplo, os orbitais *d* do calcogênio, variando do Enxofre, pelo Selênio ao Telúrio, pode interagir com os átomos do anel calcogenofeno nas posições 2 e 5, levando a um rearranjo da densidade local. Outro efeito associado ao caráter eletrônico, mas fora desse contexto, é a interação de vdW com o grupo alcóxico próximo, o que entra em outro escopo [59].

Evidenciando isso, para as moléculas de base tripla, com uma única unidade, a Figura 4.1 apresenta a variação da carga líquida calculada pela partição de Mulliken¹ para as posições atômicas da cadeia conjugada. O mapeamento dos rótulos é apresentado pela Figura 4.2.

Observa-se que um aumento do número atômico do calcogênio resulta em um aumento da densidade de carga sobre as posições 2 e 5 do anel fenilênico, sobre as quais estão grafitizados os braços laterais. A redistribuição de cargas sobre o segmento é tão mais pronunciada para o Telúrio do que na comparação entre o Selênio e o Enxofre.

¹A carga de Mulliken pode ser interpretada de maneira minimalista como a probabilidade de encontrar um elétron em um determinado sítio, sendo então uma função discreta sobre os átomos do sistema. Assim: $q_M(\vec{r}_a) = |\Psi \vec{r}_a|^2 e$. De outra forma, essa mesma função pode ser entendida como o somatório dos módulos quadráticos dos coeficientes de expansão dos orbitais atômicos centrados nesse átomo na combinação linear para formação dos orbitais moleculares.

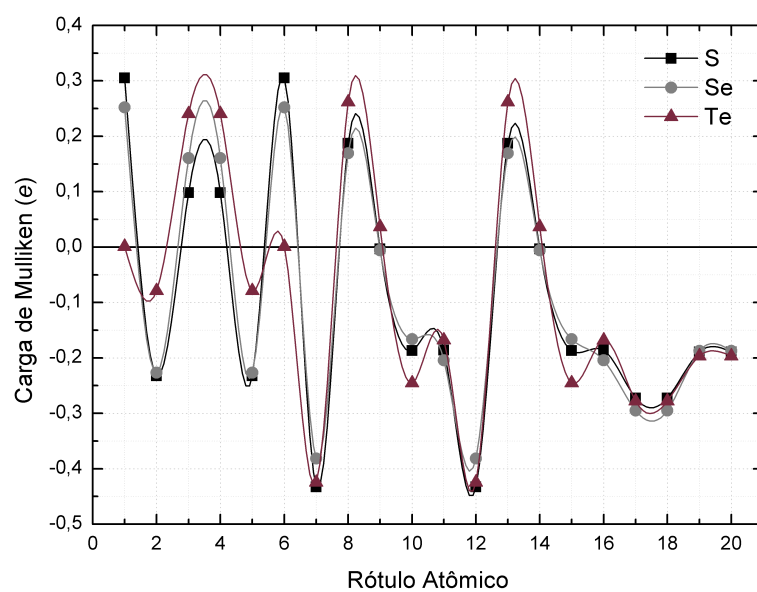


Figura 4.1: Variação local da carga sobre os sítios atômicos para as moléculas de base tripla em função do calcogênio, para $n=4$.

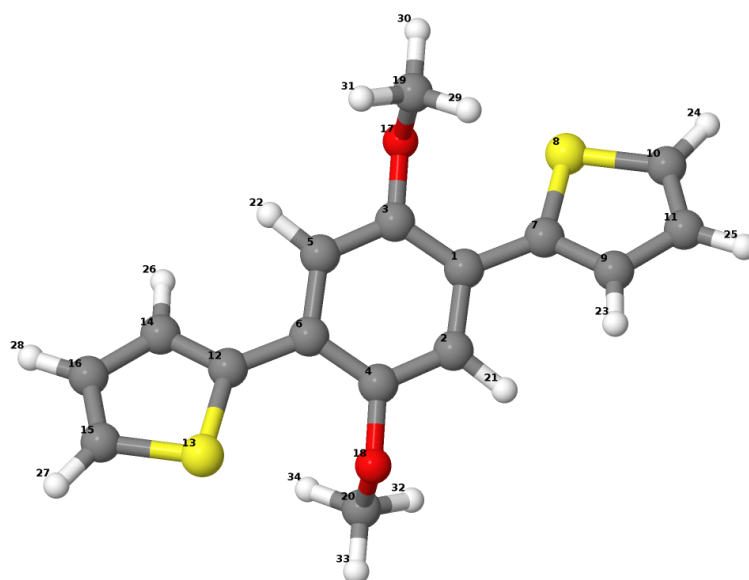


Figura 4.2: Mapeamento para $n=1$ das moléculas de base tripla.

Interessantemente o Telúrio anula a distribuição de cargas sobre a posição 1 e 4 do anel fenilênico, redistribuindo-a para os átomos vizinhos. Isso pode ser associado a um efeito bastante interessante: por possuir um raio de van der Waals maior (ou seja, uma nuvem eletrônica mais volumosa) o Telúrio interage mais fortemente com o Oxigênio da cadeia lateral, diminuindo levemente o caráter doador desse grupo na cadeia levando a uma concentração de cargas no átomo de Carbono imediatamente vizinho [23].

Também é apresentado na Figura 4.3 a mesma variação sob as condições de uma dopagem do tipo p ou n , representadas pela oxidação e pela redução das moléculas estudadas². Os estados de carga oxidados são representados por $(N-1)$ elétrons na cadeia conjugada, enquanto os reduzidos são dados por $(N+1)$. A Figura 4.4 traz de que forma os índices devem ser interpretados.

Ora, a carga é praticamente nula e independente do calcogênio nas posições 1 e 4 do anel fenilênico, independentemente da condição de dopagem. Além disso, para Selênio e Telúrio, as cargas extras são mais pronunciadamente acomodadas no calcogênio, enquanto para Enxofre as cargas extras são acomodadas ao longo de toda a cadeia.

Com isso, percebe-se claramente que existe uma ligeira inversão para a capacidade de portar estados de carga entre as moléculas tiofênicas e as outras calcogenofênicas. Ou seja, enquanto as tiofênicas possuem uma distribuição da densidade de cargas maior nos heterociclos enquanto neutras do que enquanto dopadas, as selenofênicas e telurofênicas concentram nesses heteroátomos uma parte da carga adicional, liberando a cadeia do estresse eletrônico provocado pelo processo de dopagem. Tendo em vista que esse processo é diretamente associado com a densidade eletrônica em torno do calcogênio, atribui-se que com uma densidade maior nessa região, as cargas adicionais tendem a se concentrar mais facilmente também nessa região, principalmente e evidentemente, as positivas.

Dentro da mesma abordagem são calculados os Potenciais de Ionização (PI) e Afinidades Eletrônicas (AE) dessas moléculas pelo Teorema de Janak. Essas propriedades, calculadas dentro desse cenário, são representadas pelas diferenças entre as energias totais entre o estado com desequilíbrio de cargas e o estado fundamental, sendo o primeiro mais ou menos um elétron. A diferença entre essas energias, quando ocorre a permissão de que a molécula relaxe a sua geometria no processo *redox*, fornece uma estimativa mais

²São apresentados apenas os resultados para $n=4$, na intenção de que os resultados mimetizem o comportamento condutor de polímeros.

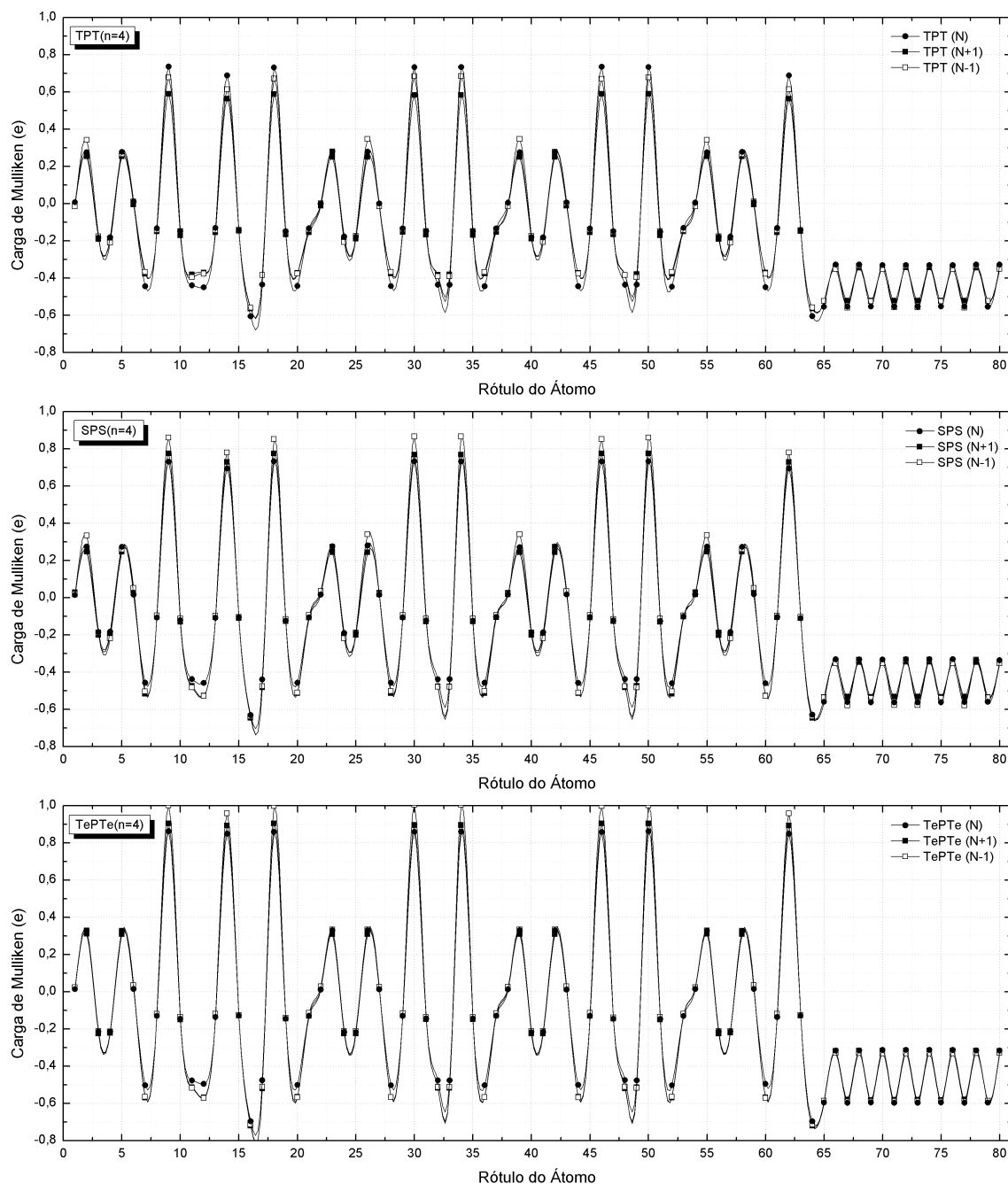


Figura 4.3: Cargas de Mulliken para as estruturas de tetraméricas de três anéis em função do estado de carga e do calcogênio. Para essa análise, os átomos de Hidrogênio foram suprimidos e as linhas são puramente para guia de olhos.

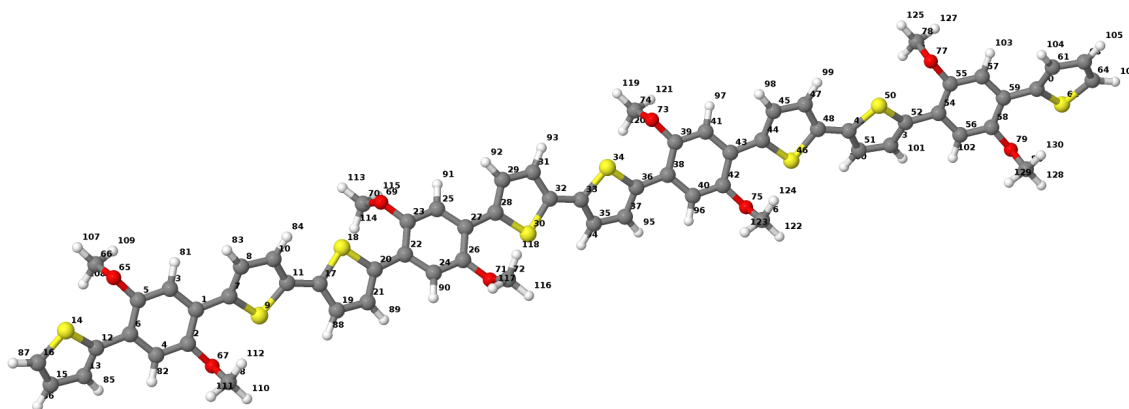


Figura 4.4: Mapeamento na estrutura de três anéis dos índices atômicos, para $n=4$.

realística das energias de oxidação e redução que levem em consideração os relaxamentos estruturais inevitáveis ao processo. Essa abordagem diferencia bruscamente daquela dada pelo Teorema de Koopmanns que, mesmo não sendo válido para as energias DFT, assume que PI e AE são dados pelos módulos das energias de HOMO e LUMO, respectivamente. Dessa forma, mesmo mantendo em mente essa restrição, comparar os dois resultados para PI e AE nos permite identificar se existe, para uma molécula em detrimento de outras, uma diferença muito grande dessas energias que seja dependente da conformação molecular. Assim, pode-se extrair a informação de quais são aquelas estruturas que respondem e necessitam mais fortemente de acomodarem os estados transportadores com profundas modificações estruturais. Essa comparação é apreciada pela Tabela 4.1, quando $n=4$ ³ [88].

Ainda mais, pela avaliação entre essas energéticas, é possível extrair também a estabilidade termodinâmica dos processos de transporte de carga, baseados no formalismo que é apresentado no Capítulo 1 desse texto. É de se esperar que a estabilidade termodinâmica seja uma função direta do tamanho da cadeia para os estados ditos transportadores: ou seja, quanto maior o segmento conjugado, mais “graus de liberdade da função de onda total” para acomodar os estados de deficiência ou excesso de elétrons na cadeia. Além do mais, pelo conhecimento prévio da literatura [95], espera-se que a estabilidade termodinâmica seja tão maior para o comportamento transportador intrínseco do material, se do tipo p ou do tipo n . Para apenas as moléculas com $n=4$, novamente,

³Quando esses resultados são graficados, é possível identificar um início de regime de saturação para as moléculas com $n=4$, identificando que esse tamanho da molécula já é capaz de descrever as propriedades em fase “gasosa” de cadeias poliméricas.

	PI (J) (eV)	PI (K) (eV)	AE (J) (eV)	AE (K) (eV)
TP	3,97	4,89	1,99	1,72
SP	3,59	4,64	2,05	1,70
TeP	4,24	4,20	1,44	1,63
TPT	3,59	4,87	2,85	1,97
SPS	2,96	4,62	3,00	1,92
TePTe	3,82	4,21	2,21	1,97

Tabela 4.1: Potenciais de Ionização (PI) e Afinidades Eletrônicas (AE) calculadas dentro do Teorema de Janak (J). A título de comparação, é apresentado uma análise conceitual pelo Teorema de Koopmanns (K), mantendo a ressalva da sua não-validade dentro das energias DFT.

as estabilidades dos estados transportadores são apresentadas na Tabela 4.1.

Desse ponto de vista, pode-se perceber que as moléculas tiofênicas sofrem modificações estruturais muito mais visíveis diante um processo de dopagem e, conseqüentemente, de condução. Esse fato pode estar estritamente correlacionado com a conformação torcida que as cadeias de TP-TPT assumem quando neutras, que são planarizadas a fim de acomodar os novos estados condutores, enquanto as moléculas derivadas de Selênio e Telúrio, por serem naturalmente mais planares, sofrem uma menor modificação estrutural-morfológica diante os processos de condução [53].

Desses dados, conseguimos extrair que as moléculas de base tripla são intrinsicamente mais metálicas do que aquelas de base dupla (em média 48% mais estáveis) tendo em vista a maior estabilidade termodinâmica para estados dopados, ou seja, condução real de elétrons. Além do mais, com PIs maiores e AE também maiores, essas moléculas apresentam um forte afinidade pelos portadores em relação às outras moléculas de base dupla. Esse caráter “metálico” maior é interessante por corroborar com a análise eletro-óptica discutida no capítulo anterior: os espectros de absorção em função do grau de conjugação é deslocado para menores energias quando comparados para os das moléculas de base dupla sob a mesma avaliação e o mesmo ocorre com os espectros de luminescência. As moléculas de base dupla são intrinsicamente melhores condutoras de buracos, como pode ser visto dos valores das estabilidades.

	$ E(N)-E(N+1) $ (kcal.mol ⁻¹)	$ E(N)-E(N-1) $ (kcal.mol ⁻¹)
TP	45,83	91,51
SP	47,36	82,79
TeP	33,26	97,77
TPT	65,79	82,78
SPS	69,14	68,28
TePTe	50,92	87,97

Tabela 4.2: Estabilidades Termodinâmicas entendidas como a diferença entre a energia total do estado neutro, com N elétrons, menos a energia total do estado de carga alterado, com N+1 ou N-1 elétrons, dadas em kcal.mol⁻¹. Com isso é possível identificar claramente a preferência pela condução de buracos (estados com N-1 elétrons) para todas a classe de moléculas estudadas, tendo em vista que a dopagem resulta num ganho de energia pelo sistema.

Quando analisado sob o ponto de vista da variação dos calcogênios o comportamento condutor dessas moléculas é tal que para condução de buracos, as moléculas com Selênio têm “rendimento” menor do que tanto as com Enxofre ou com Telúrio, sendo esse último mais estável do que o Enxofre. Para o transporte de elétrons, mesmo que desfavorável globalmente em relação ao de buracos, a preferência dessas moléculas selenofênicas é maior do que as outras. Quando analisando essa tendência em comparação com os potenciais de ionização e afinidades eletrônicas nota-se uma coerência desses comportamentos frente aos processos *redox* inerentes à condução nessas estruturas orgânicas.

Ora, nesse ponto surge um empasse do quão apropriadas são essas moléculas para aplicação fotovoltaica: notoriamente as moléculas de base dupla apresentam estabilidades termodinâmicas para transporte de buracos superiores às de base tripla, enquanto estas são mais planares que as primeiras, propriedade que é muito visada para manter a cristalinidade local e dissociação excitônica. Esse panorama indica que estruturas que acoplem essas duas propriedades são um caminho para aliar as duas situações, como a incorporação do Telúrio nas cadeias de base dupla. Isso tudo mantendo uma arquitetura molecular e interações cofaciais similares e coerentes [52].

Do ponto de vista de Ciência Fundamental, como será discutido com maior

rigor à frente, é interessante encontrar estruturas de energia de *gap* muito pequena, com luminescência no infravermelho mas com potenciais de ionização tais que permitam sua manipulação ambiental, a fim de estudos, principalmente, na área de Raman Ressonante. Um estudo desse porte permite desvendar mais acerca das propriedades eletrônicas mais fundamentais dos modos vibracionais, como a sua dependência em energia com a simetria dos modos, o que é utilizado no Capítulo seguinte.

* * *

Outro ponto de destaque é o fato de que a distribuição eletrônica dos calcogênios é dominada pela presença dos orbitais *p* semi-preenchidos e, no Selênio e Telúrio, a presença de um e dois, respectivamente, orbitais *d*, conhecidos por serem responsáveis por fenômenos de ordem magnética e transições ópticas em metais terras-raras, por exemplo. No entanto, nos calcogênios eles são orbitais totalmente preenchidos e que por isso pouca influência devem exercer sobre a nuvem eletrônica das moléculas. Por mais que sua energia seja menor do que as dos orbitais *p* de algumas camadas, na aproximação do orbital molecular, apenas os orbitais de valência, de fato, participam das propriedades eletrônicas. Mesmo assim, nas Figuras 4.5, podem ser evidenciadas as participações dos orbitais na densidade eletrônica e verificado que nas regiões próximas ao nível de Fermi nenhuma influência é percebida desses orbitais, sendo todas as propriedades ópticas e elétricas regidas por aqueles outros semi-preenchidos.

Observe que nessa demonstração da densidade de estados projetada condições periódicas de contorno foram assumidas e note que para os átomos calcogenóides foram plotados também as contribuições dos respectivos orbitais *p* semi-preenchidos em detrimento com a projeção sobre todos os orbitais desse átomo, mostrando que não existe contribuição na janela de condução de elétrons mais ligados como aqueles pertencentes aos orbitais *d*, no caso do Selênio e Telúrio.

O perfil condutor dessas moléculas pode ser estimado diretamente pela Densidade de Estados Total, que é então apresentada em mais detalhes na Figura 4.6. O fechamento da região de energias proibidas é evidenciado via a subtração do nível de Fermi de cada estrutura e é apresentado apropriadamente com na Densidade de Estados Projetada. Observa-se também que, se levado em consideração um erro sistemático constante do DFT em estimar a energia de LUMO, a influência da troca do calcogênio e da arquitetura influencia nas propriedades de estado fundamental (HOMO), evidenciando

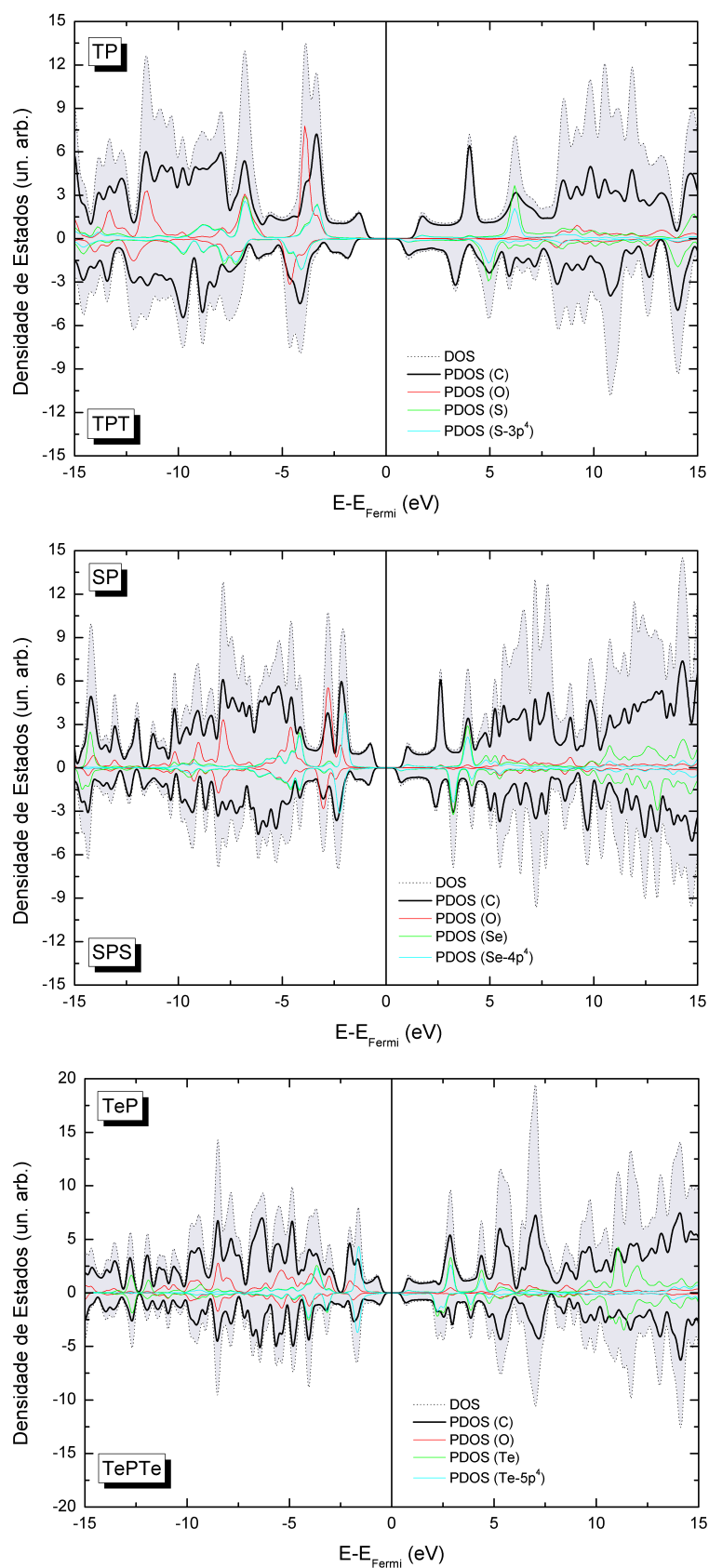


Figura 4.5: Densidade de Estados Projetada sobre cada átomo das moléculas estudadas.

que o caráter doador crescente é evidenciado pelas energias mais próximas do nível de vácuo desse orbital, o que também é explicado pela abordagem via Teoria de Grupos, no Capítulo final desse texto.

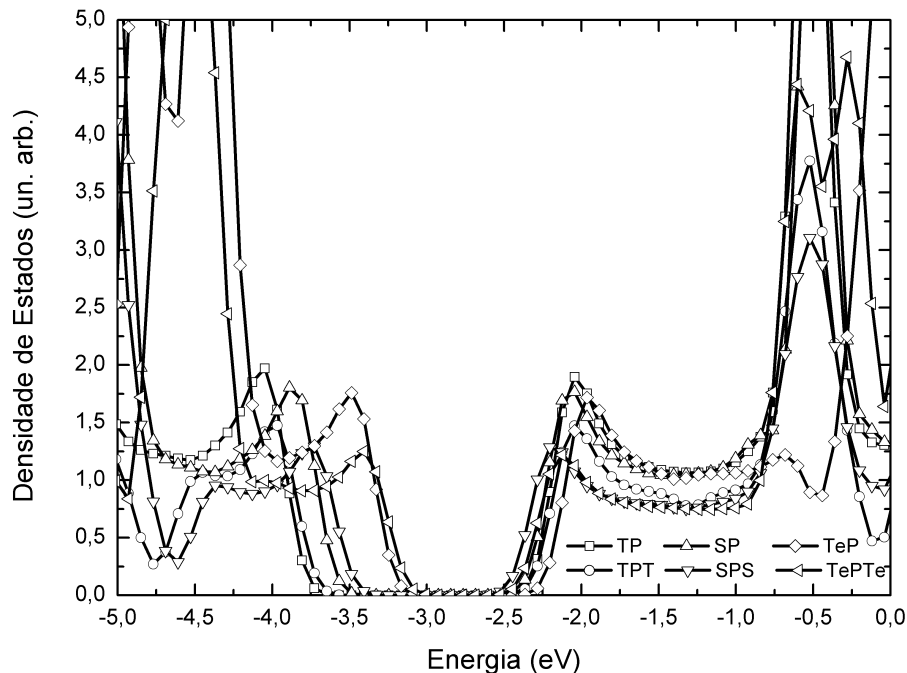


Figura 4.6: Densidade de Estados Total das moléculas estudadas.

A partir do formalismo apresentado no Capítulo 2, a menos de constantes estatísticas, a integração da função densidade de estados no espaço das energias fornece uma estimativa do perfil transportador da corrente em função da tensão de *bias*, via a curva do número de estados⁴. Essa aproximação leva, obrigatoriamente, em questão o equilíbrio dos potenciais químicos entre as moléculas e seus eletrodos fictícios, o que justifica a subtração do nível de Fermi da densidade de estados de cada estrutura antes da integração direta. Pelo caráter estimativo, os eixos cartesianos foram suprimidos, assim como a identificação das estruturas, sendo a escala de integração usada a mesma das densidades de estados projetadas, na Figura 4.5. Essas curvas, apresentadas na Figura 4.7 não possuem diferença apreciável entre si, o que leva a identificar que a variação da estrutura ou do heteroátomo não parece ser um padrão sensível o suficiente para profundas modificações do ponto de vista da corrente. No entanto, essas curvas aqui apresentadas foram obtidas a partir da normalização da densidade de estados antes da

⁴A corrente é uma função proporcional ao número de estados e à transmitância. Nesse caso, a função transmitância é unitária, aceitando um único canal transportador, o que é razoável tendo em vista que no domínio de pequenas energias, somente os níveis de HOMO-LUMO conduzem.

integração, o que justifica o mesmo perfil. Sem essa normalização, as curvas em tensões positivas apresentam comportamento ligeiramente diferente, que podem ser divididas em três grupos em função da proporcionalidade da densidade de corrente: o grupo 1, com maior densidade de corrente, sendo constituído pelas estruturas TP, SP e SPS; o grupo 2, com densidade de corrente intermediária, com TPT e; o grupo 3, com densidade de corrente inferior, com TeP e TePTe, conforme pode ser verificado pela Figura 4.8.

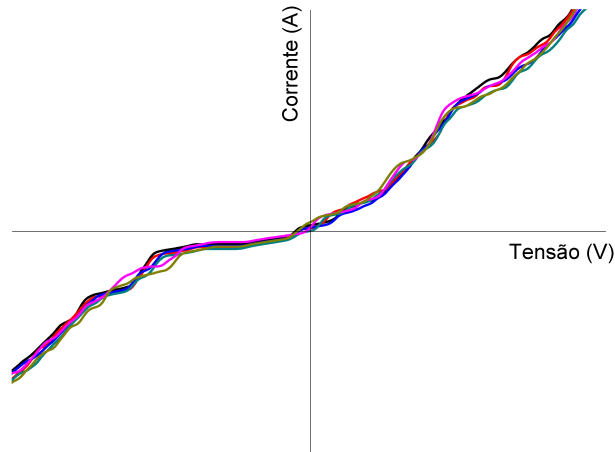


Figura 4.7: Densidade de corrente arbitrária estimada pela integração direta da densidade de estados com aplicação de condições de normalização.

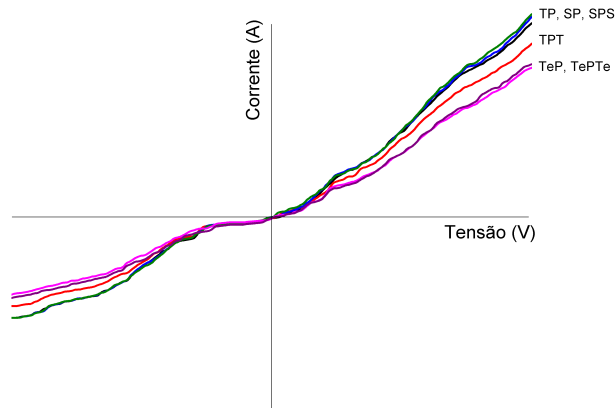


Figura 4.8: Densidade de corrente arbitrária estimada pela integração direta da densidade de estados sem aplicação de condições de normalização.

Com isso, evidenciam-se as seguintes características que podem ser inferidas acerca o comportamento transportador das moléculas estudadas:

- Na janela de condução, nas proximidades da energia de Fermi, o comportamento

da densidade de estado é similar para as moléculas estudadas, independente do heteroátomo e com relativa similaridade entre as diferentes arquiteturas moleculares.

- Assumindo a proporcionalidade, à tensão nula, da densidade de estados com o função transmitância elétrica, quando integrado no espaço das energias, as curvas que obedecem uma similaridade com as de corrente por tensão que são obtidas apresentam um perfil similar, independente se a estrutura é de dois ou três anéis ou com qual calcogênio. De maneira geral, obtém-se curvas similares cujas modificação é consistente apenas com a intensidade de corrente por energia, sendo maior em função do número atômico do calcogênio.
- É visível, no entanto, que na região próxima à 2 eV existe um nível de energia variável devido aos elétrons do orbital p semi-preenchido do calcogênio em questão, cuja energia é tão mais próxima do nível de Fermi quanto maior o número atômico desse heteroátomo.
- Ainda mais, a densidade de estados total sofre quão mais contribuições quanto maior o número atômico do calcogênio, enquanto a participação dos níveis do Oxigênio diminuem nessa relação.
- Dentro das estruturas estudadas, as derivadas telurofênicas apresentam um tendência a menores densidades de corrente em *bias* positivas, seguidas pela tiofênica de base tripla e pela tiofênica de base dupla e selenofênicas, sendo essas as que apresentam maior tendência a maiores densidades de corrente, corroborando com os resultados apresentados pela literatura e que foram discutidos no Capítulo 2.

* * *

De forma geral, para as propriedades ópticas e de transporte, no contexto das propriedades eletro-ópticas, os quatro orbitais de interesse podem ser destacados como sendo $|H-1\rangle$, $|H\rangle$, $|L\rangle$ e $|L+1\rangle$, onde H e L representam HOMO e LUMO, respectivamente [25]. A participação dos orbitais inferiores aos de fronteira imediata é determinada pela sua contribuição não-nula nas principais transições eletrônicas calculadas por CI/S, como é notado amplamente pela literatura. O simples *plot* desses orbitais é capaz de informar o grau de delocalização da nuvem eletrônica eletro-ópticamente ativa da molécula, assim como a participação direta dos heteroátomos, sendo esse resultado complementado pela densidade de estados projetada, que será tratada logo.

Com isso, nas páginas procedentes, podem ser encontrados os *plots* desses quatro orbitais de interesse, em comparação em função da arquitetura e do calcogênio.

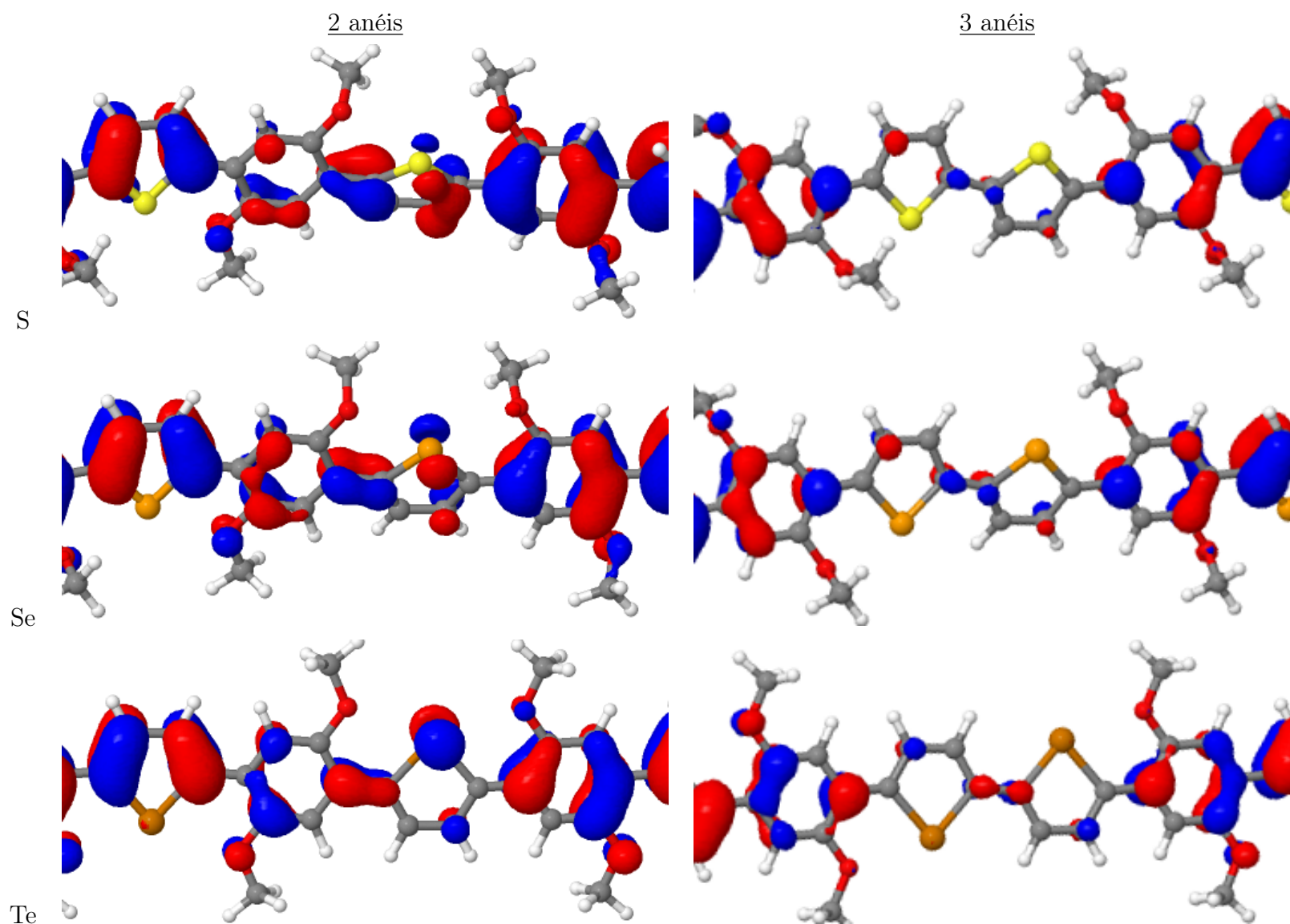


Figura 4.9: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|H - 1\rangle$ para os calcogenofenos estudados.

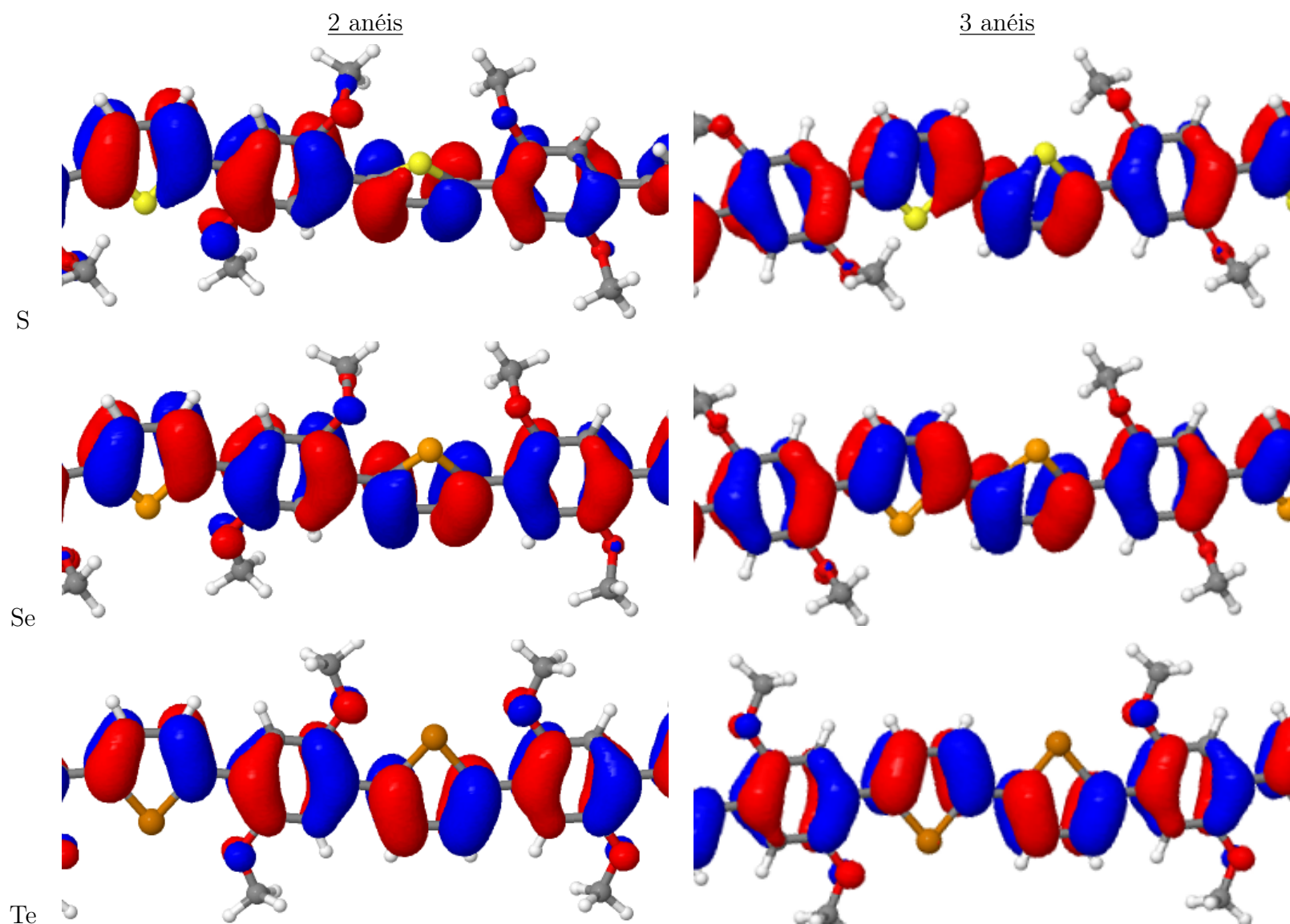


Figura 4.10: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|H\rangle$ para os calcogenofenos estudados.

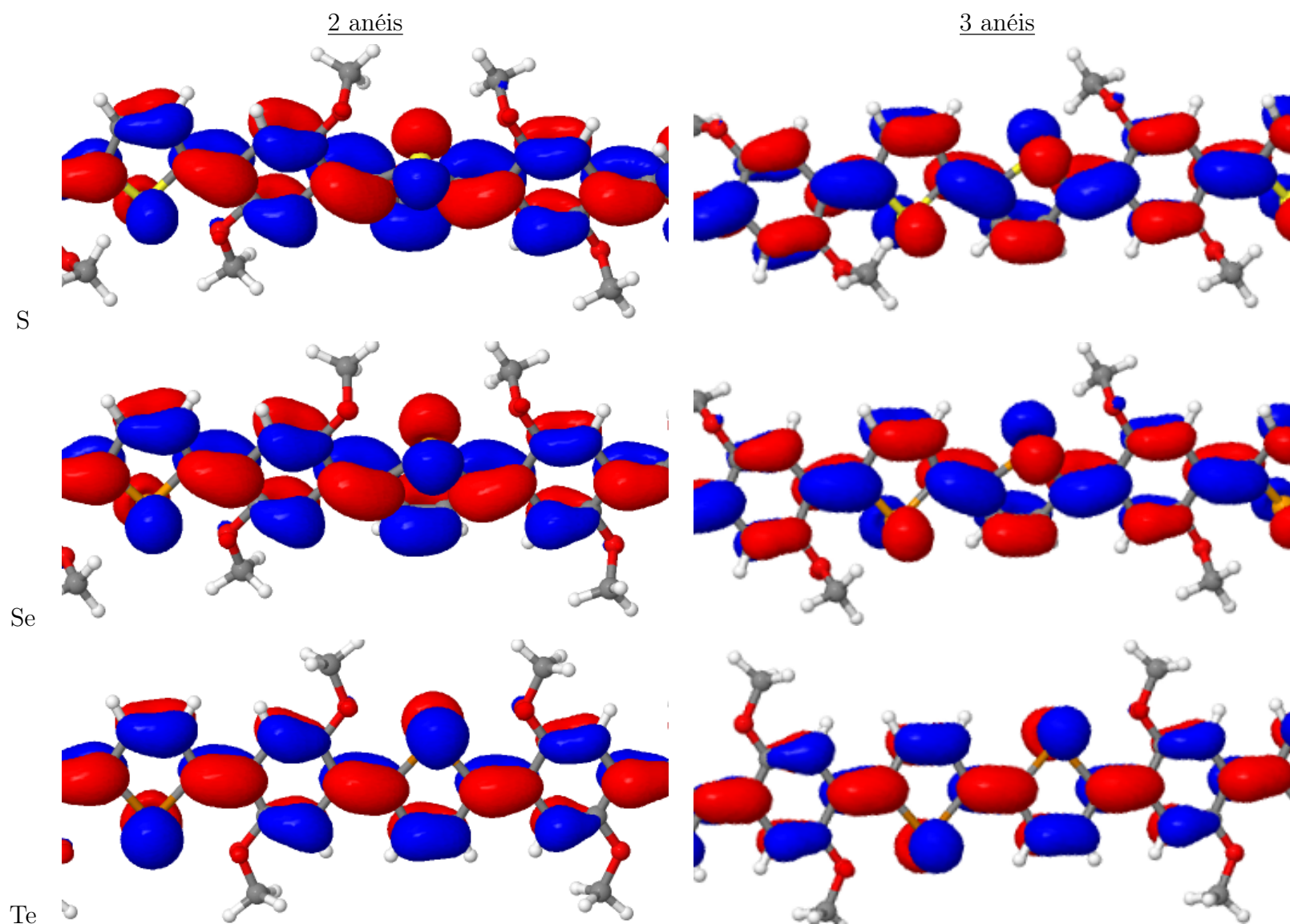


Figura 4.11: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|L\rangle$ para os calcogenofenos estudados.

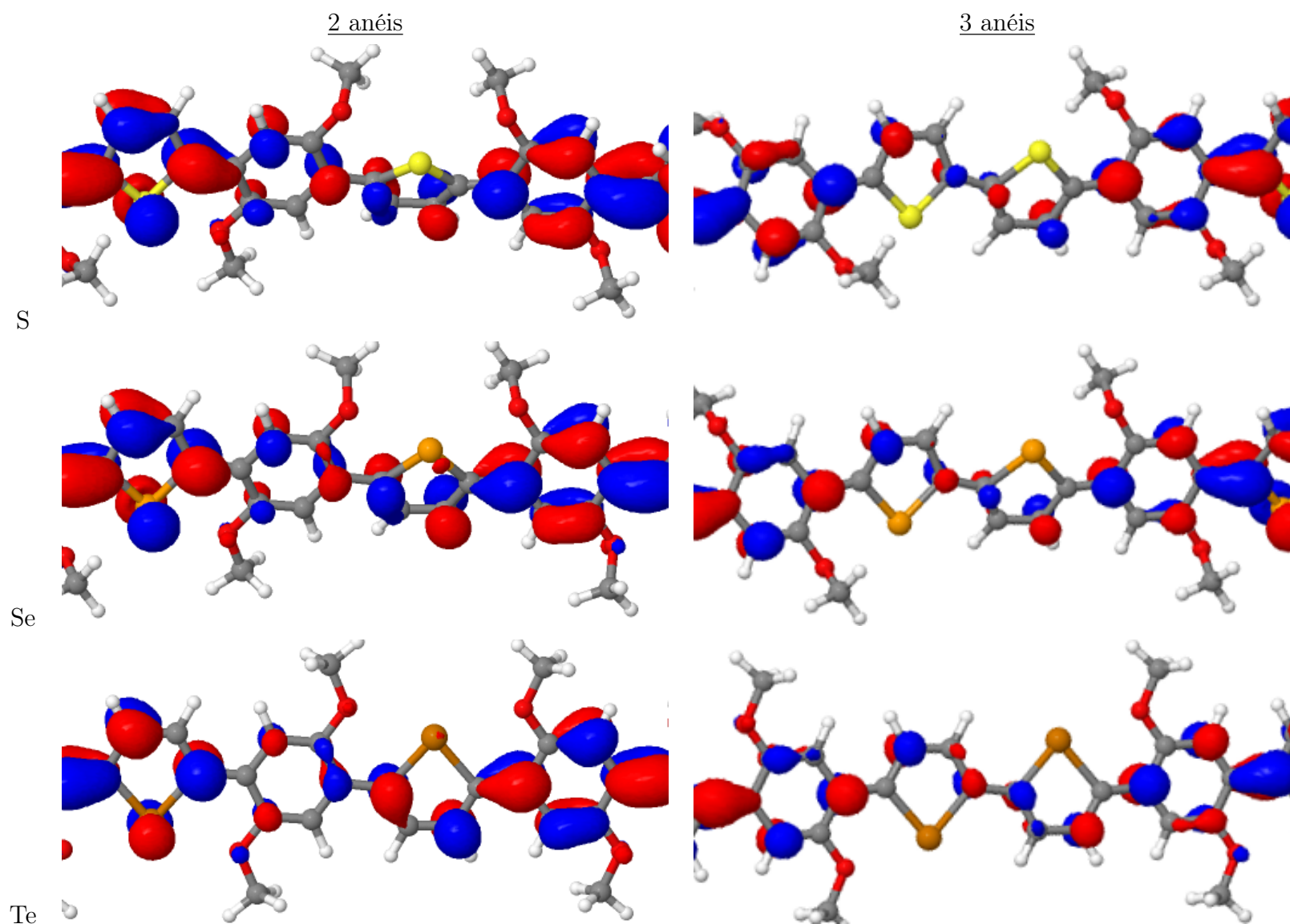


Figura 4.12: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|L + 1\rangle$ para os calcogenofenos estudados.

Tendo apresentado esses perfis dos orbitais de interesse, algumas considerações valem ser feitas:

- Claramente, para os orbitais $|H - 1\rangle$, existe uma diferença pronunciada entre o tipo de molécula, se de base dupla ou tripla, independente do heteroátomo calcogênico. Se considerarmos que esse orbital é praticamente degenerado com o orbital $|H\rangle$ (o que de fato é válido, tendo em vista a pequena diferença energética que os separa), pode ser deduzido que a função de onda para as moléculas de base tripla sofre efeitos de quebra de degenerescências quando comparadas para as de base dupla.
- Com um perfil similar dos orbitais tipicamente de fronteira, estima-se que, de fato, as transições ópticas de luminescência apresentem o mesmo perfil independente da estrutura, o que já foi confirmado em outros pontos deste texto.
- Observa-se que, quando aumenta-se o número atômico do calcogênio e se passa de moléculas de base dupla para tripla, ganha-se em extensão a nuvem eletrônica sobre o segmento conjugado. Esse indício de aumento de conjugação é avaliado em maior detalhes no Capítulo seguinte.
- Por último, pode-se observar que trocar o calcogênio por outros mais pesados em pouco prejudica a delocalização da nuvem eletrônica sobre a molécula, enquanto que a densidade de portadores aumenta, como mostrado nesse mesmo Capítulo.

4.2 Migração de Cargas para Estruturas Aceitadoras

Como dito, o arranjo dos níveis energéticos tem como objetivo favorecer a migração de cargas durante uma excitação eletrônica [53]. Para averiguar se mesmo com o re-arranjo dos níveis em função da variação do calcogênio, existe um favorecimento dessa migração, o *plot* dos orbitais HOMO e LUMO foi feito para analisar qualitativamente a delocalização do LUMO sobre a molécula aceitadora. Para isso, a seguinte abordagem foi tomada:

- Foi tratada interações covalentes entre as moléculas doadoras e a aceitadora. Transferência de carga e energia ressonante por interações não-covalentes não foram estudadas. Estudo desse tipo foi feito por Nathalie Cheminet em sua Tese de Doutorado [96].

- Dentro da classe dos compostos fulleróides, foi escolhido o PCBM C_{61} (Figura 4.13(a))⁵.
- Apenas moléculas de base tripla (TPT, SPS e TePTe) foram estudadas. O *link* com a molécula aceitadora é um anel fenilênico grafetizado diretamente sobre a superfície do composto aceitador. Intermediadores como grupos amina ($-NH-$), um tiocóxico ($-S-$) ou um grupamento alcóxico ($-O-$) ainda não foram considerados nesse ensaio. O uso do anel fenilênico é feito por ser essa uma abordagem que pode ser tomada experimentalmente com relativa facilidade, via reações de acoplamento cruzado catalizadas por metais de transição.
- Os orbitais HOMO e LUMO foram plotados com o mesmo valor de iso-superfície.
- As transições eletrônicas na faixa UV-VIS foram calculadas dentro do formalismo TDDFT, usando uma base mínima, tendo em vista o custo computacional elevado dessas estruturas.

A grafetização do composto fulleróide com a cadeia lateral foi escolhida em uma posição simetricamente oposta à posição de acoplamento do metil-éster de ácido butírico, por entender que essa é uma região deficiente de cargas e mais propícia à funcionalização química [96]. Como também, essa é uma região com uma densidade moderada de carga do HOMO, o que pode ser demonstrado pela imagem desses orbitais de fronteira. Além disso, a grafetização com o anel fenilênico influencia os níveis da molécula aceitadora levemente, como pode ser notado pela Tabela 4.2, onde também é mostrado o rearranjo de níveis após a grafetização da molécula luminescente calcogenada. Sendo assim, a Figura 4.13 apresenta a estrutura geral dessas moléculas.

Para o cálculo da energia de *gap* eletrônico não foi considerado o elétron desemparelhado devido à quebra de simetria pela grafetização. A delocalização de sua função

⁵É interessante destacar o caráter híbrido dessa molécula: enquanto excelente aceitadora em relação às cadeias conjugadas absorvedoras de luz, ela também se comporta como excelente doadora de cargas para os eletrodos metálicos das células fotovoltaicas. De nada adianta utilizar excelentes moléculas aceitadoras se o perfil de oxidação é desfavorável: com semelhante comportamento, a célula se comporta mais como uma bateria, acumulando cargas e sendo uma fonte de tensão ao invés de uma fonte de corrente.

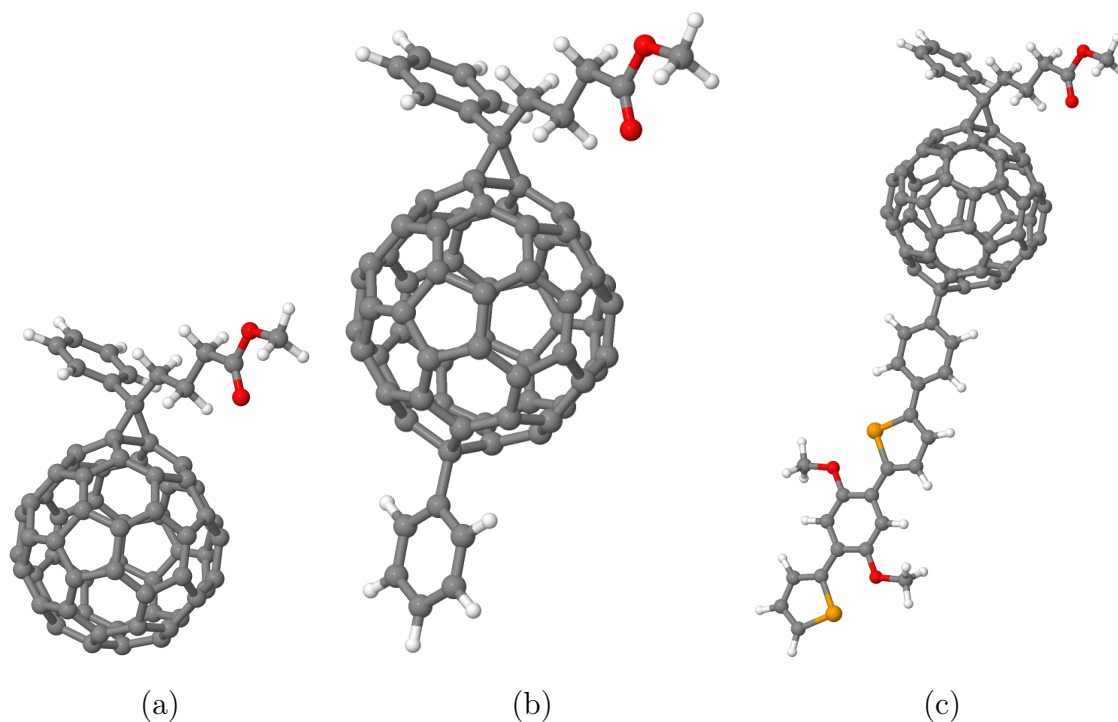


Figura 4.13: Estruturas químicas para o PCBM e para as moléculas PCBM grafitizadas por um fenileno e com as cadeias luminescentes, cujo átomo genérico em amarelo pode representar S, Se ou Te, enquanto que em vermelho são átomos de Oxigênio.

	H (eV)	L (eV)	E_g^{elet} (eV)	E_g^{opt} (eV)
PCBM	-5,94	-3,24	2,70	2,11
PCBM-ph	-5,87	-3,18	2,70	1,42
PCBM-ph-TPT	-4,94	-3,15	1,79	1,03
PCBM-ph-SPS	-4,82	-3,12	1,70	0,95
PCBM-ph-TePTe	-4,83	-3,12	1,71	0,93

Tabela 4.3: Energética das moléculas grafitizadas de PCBM com calcogenofenos. São apresentados também as energias dos orbitais de fronteira e a energia de *gap* DFT, não corrigidas.

de onda é pequena e restrita à região de acoplamento. Já as mesmas energias no âmbito óptico foram calculadas pelo máximo do espectro de absorção calculado por TDDFT. Tendo a consciência de que para comprimentos de delocalização muito grandes a previsão espectroscópica do TDDFT com funcionais de troca e correlação com baixa participação da troca de Hartree-Fock (como o B3LYP) é super-estimada em comprimento de onda, para a estrutura grafitizada com TPT e para o próprio PCBM foram calculados, também pelo método semi-empírico ZINDO-S/CI, os respectivos espectros de absorção. Assim, com uma localização mais eficiente das funções de onda vinda da “contaminação da troca de Hartree-Fock”, obteve-se que a banda delocalizada somente sobre o PCBM tem sua descrição acertada com o TDDFT, o que formaliza que os espectros apresentados estão dentro da discrepância esperada teórico-experimental.

A Figura 4.14 apresenta esses espectros, onde evidencia-se o deslocamento da banda deslocalizada para regiões no domínio do infravermelho próximo, assim como a formação de uma estrutura do tipo *camel-back*, típica de estruturas do tipo doador-aceitador, como as que ocorrem em polímeros conjugados que têm sido recentemente sintetizados e estudados [33, 74, 35]. Essa propriedade fornece ao material uma delocalização espacial e energética da função de onda, induzindo baixas energias de *gap* e um controle fino da migração de cargas entre as estruturas. Essa estrutura característica aparece das diferentes transições entre os orbitais moleculares da molécula doadora e da aceitadora em função do rendimento da transferência de carga. Quando as transições são decompostas e mapeadas espacialmente, percebe-se que as transições que geram a chamada “banda azul” (localizada em menores comprimentos de onda) é uma transição entre um nível deslocalizado para um nível mais localizado, enquanto a “banda vermelha” (em maiores comprimentos de onda) já é uma transição entre níveis deslocalizados. Ackcelrud e colaboradores [33] analisaram esse efeito e atribuíram à banda azul como responsável por uma maior eficiência fotovoltaica devido ao fato de que a sobreposição entre o elétron e o buraco (orbital deslocalizado para localizado, respectivamente) ser menor e, assim, ser maior o raio efetivo do éxciton, a_0 , como discutido no Capítulo 1. Sabe-se da literatura [33] que o rendimento de dissociação do par elétron-buraco depende exponencialmente com a separação entre os portadores, levando a maiores valores quando as transições que geram os pares não são entre níveis puramente deslocalizados.

Claramente a absorção em regiões do Infravermelho próximo é uma consequência direta da escolha do grupo que conecta a molécula luminescente com a molécula acei-

tadora fuleróide. Nesse caso, como foi escolhido um anel fenilênico que, por ser uma unidade conjugada, permite a mistura entre as nuvens eletrônicas das duas moléculas, aumentando a dissociação efetiva. Notoriamente esse grupo ligante foi escolhido pelo fato de que, além de ser factível quimicamente, ser também o que permite analisar mais a fundo a influência dos calcogênios no processo de doação de carga. Usar outro grupo de ligação permite o mesmo processo, ao passo que desloca a absorção para o visível, por diminuir a conjugação efetiva, e não permite a mistura das nuvens eletrônicas. No entanto, a mesma propriedade de doação de carga é observado via os espectro de absorção quando condições de normalização diferentes são aplicadas, como foi o caso aqui realizado. Percebe-se o processo de migração mesmo que não haja uma conjugação efetiva entre as duas moléculas e que é uma função direta da dinâmica de níveis da molécula doadora. Por mais que em menor escala e de mais difícil visualização, esse procedimento foi feito para um composto modelo C_{60} como aceitador e um poli(1,4-(2,5)-bis-metóxi-fenileno), cujo grupo de ligação variou entre um átomo de Oxigênio, Enxofre, um grupo amina (NH) e um metil ($-CH_2-$), em função do crescimento da cadeia doadora. Um processo de doação é notado de forma ressonante, enquanto os espectros concordam muito bem com resultados experimentais recentemente publicados [51].

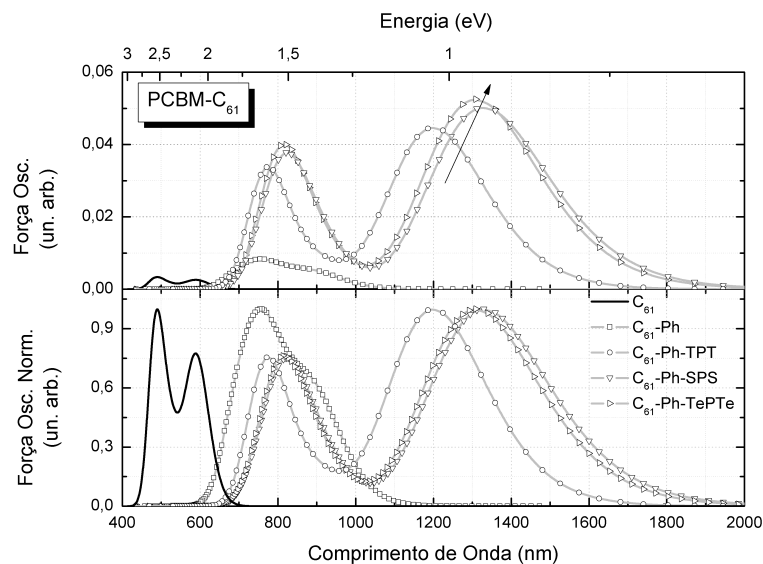


Figura 4.14: Espectros de absorção calculados para os compostos fuleróides grafitizados dentro do formalismo TDDFT/B3LYP/3-21G*. São apresentados os mesmos espectros sem (cima) e com (baixo) condições de normalização.

Tendo isso em mente, com a grafitização do PCBM com o anel fenilênico, nota-se da Tabela 4.2 que os níveis do fuleróide são praticamente inalterados, evidenciando

que qualquer modificação doravante dessa energética é devida à migração de cargas da molécula luminescente e não à grafitização em si. No entanto, dentro da variação das moléculas que foram grafitizadas, nota-se, tanto da Tabela de níveis como dos espectros de absorção, que existe um aumento da migração de cargas quando se troca o Enxofre pelo Selênio ou pelo Telúrio, mas o mesmo não ocorre entre esses dois últimos. Com isso, pode-se deduzir que esse sistema funciona, de fato, como um conjunto de dois poços quânticos acoplados cujas energias em estado excitado são menores quando a função de onda é localizada no aceitador comparando as moléculas tiofênicas e selenofênicas/telurofênicas. Nesse ponto, nenhum aperfeiçoamento é ganhado com a diminuição da energia de *gap* da molécula doadora de forma específica.

Ainda dos espectros de absorção, verifica-se claramente que existe uma diferença também nas relações de intensidades calculadas pelas forças de oscilador. O leitor pode notar que esse é um indício de um maior número de estados acessíveis na estrutura grafitizada, induzida pela doação de carga e pela quebra de degenerescência. Somente a quebra de simetria devido à grafitização não é um fator capaz de explicar todo o deslocamento hipercrômico, como pode ser visto usando como referencial o espectro para a estrutura grafitizada com o anel fenilênico. Nota-se então que esse aumento abrupto é dado pela cadeia lateral emissora de luz, enquanto a troca do calcogênio de Enxofre para Selênio e Telúrio consegue aumentar ainda mais essa relação de intensidades, mostrando que a doação de carga é ainda maior quando são essas as cadeias laterais, o que indica um possível aumento da densidade de corrente de arquiteturas moleculares assim construídas.

Essa transferência de cargas pode ser evidenciada pelo mapeamento dos orbitais de fronteira, em que o elétron desemparelhado não tem o orbital apresentado. O HOMO das estruturas com simetria quebrada é determinado como sendo aquele que se assemelha ao da molécula PCBM sem qualquer modificação. São apresentados os orbitais já tradicionais nesse trabalho.

Com esse extenso mapeamento, verifica-se que nas moléculas grafitizadas o LUMO é inalterado, enquanto o HOMO é localizado totalmente na molécula luminescente. A localização do LUMO totalmente no composto fulleróide indica um perfil de migração de cargas altamente eficiente cujo princípio será explorado com maior riqueza de métodos

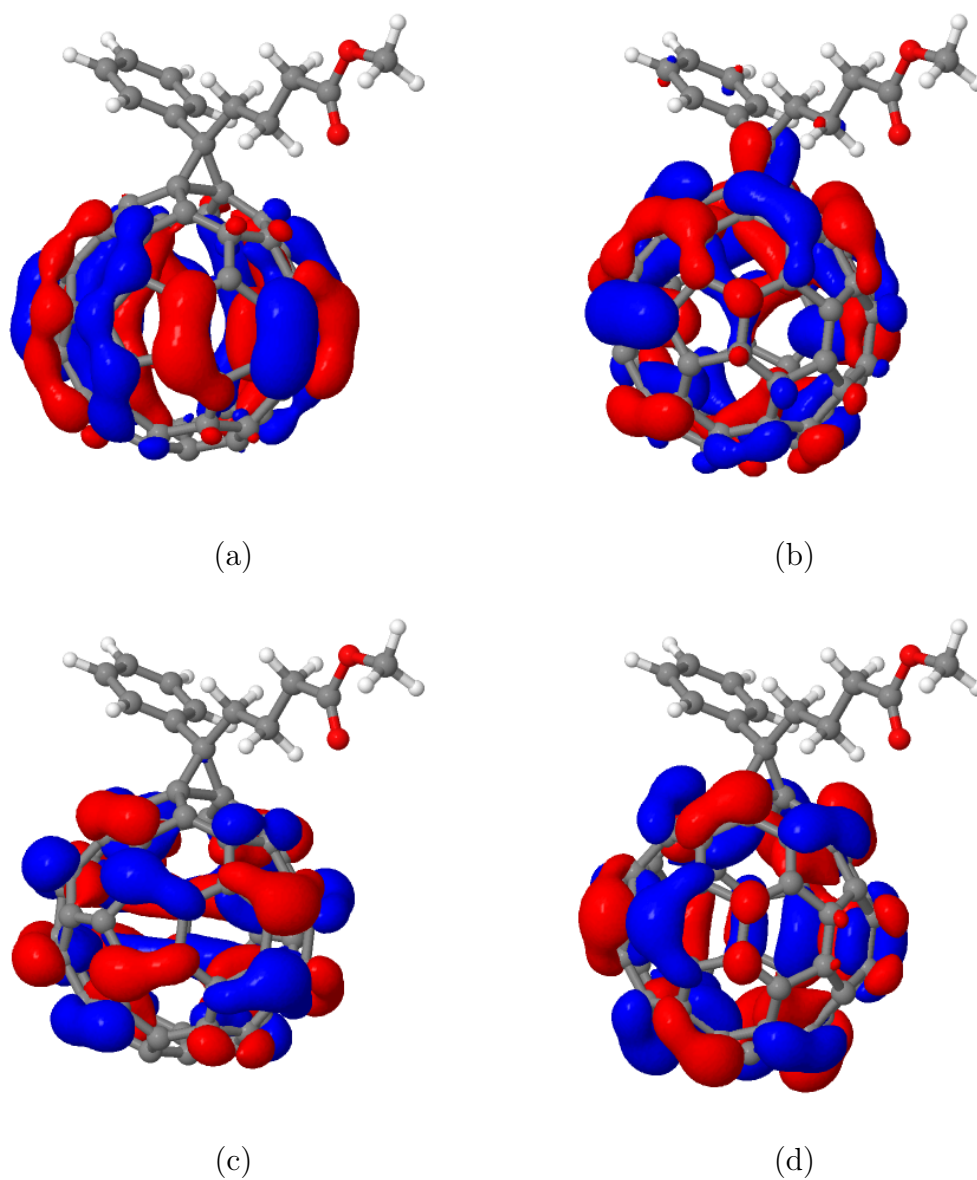


Figura 4.15: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira para o composto PCBM, usado como modelo de estrutura aceitadora, com (a), (b), (c) e (d) sendo, respectivamente, $|H - 1\rangle$, $|H\rangle$, $|L\rangle$ e $|L + 1\rangle$.

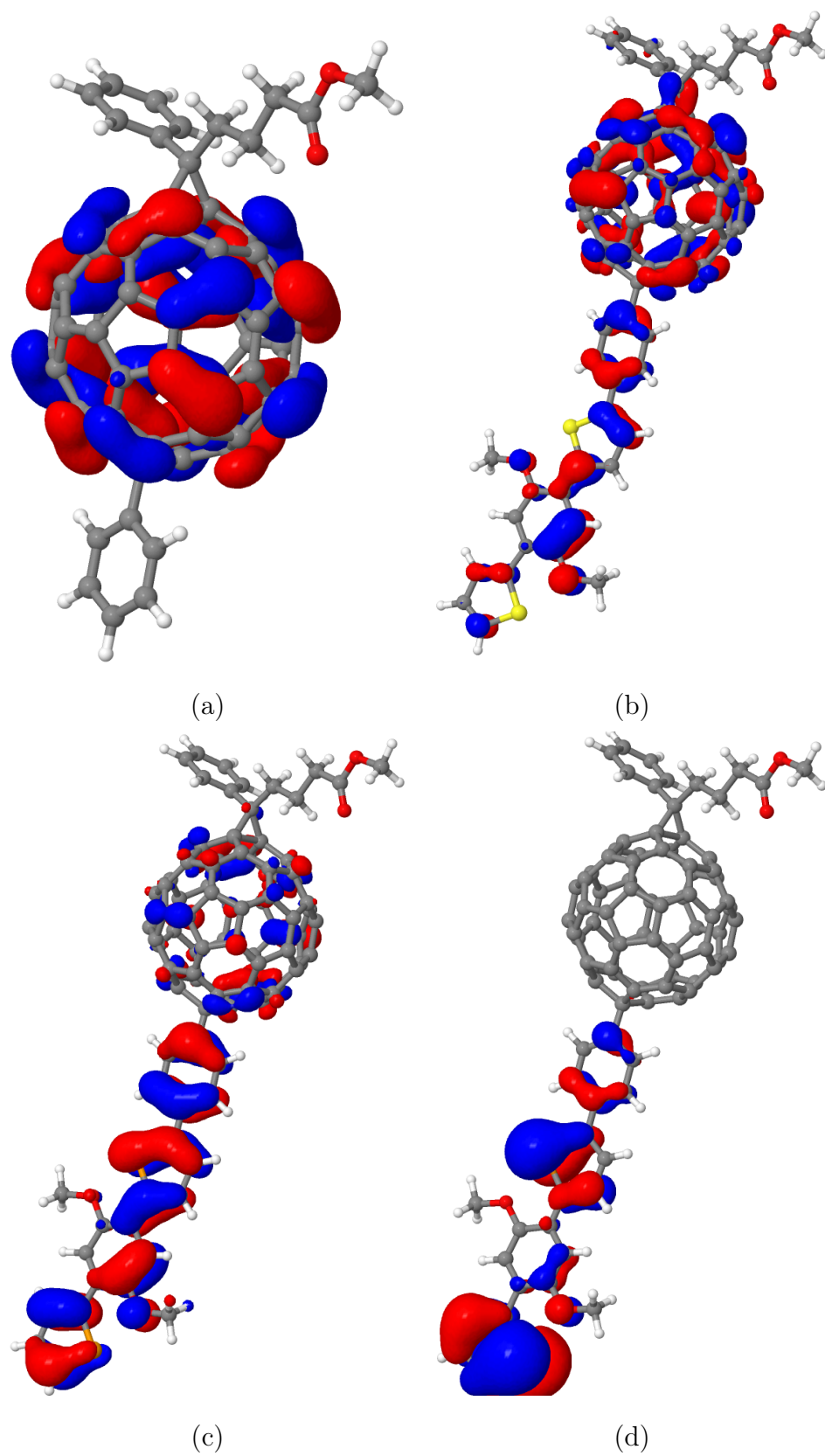


Figura 4.16: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|H - 1\rangle$ para o composto PCBM e a grafitização resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePTe.

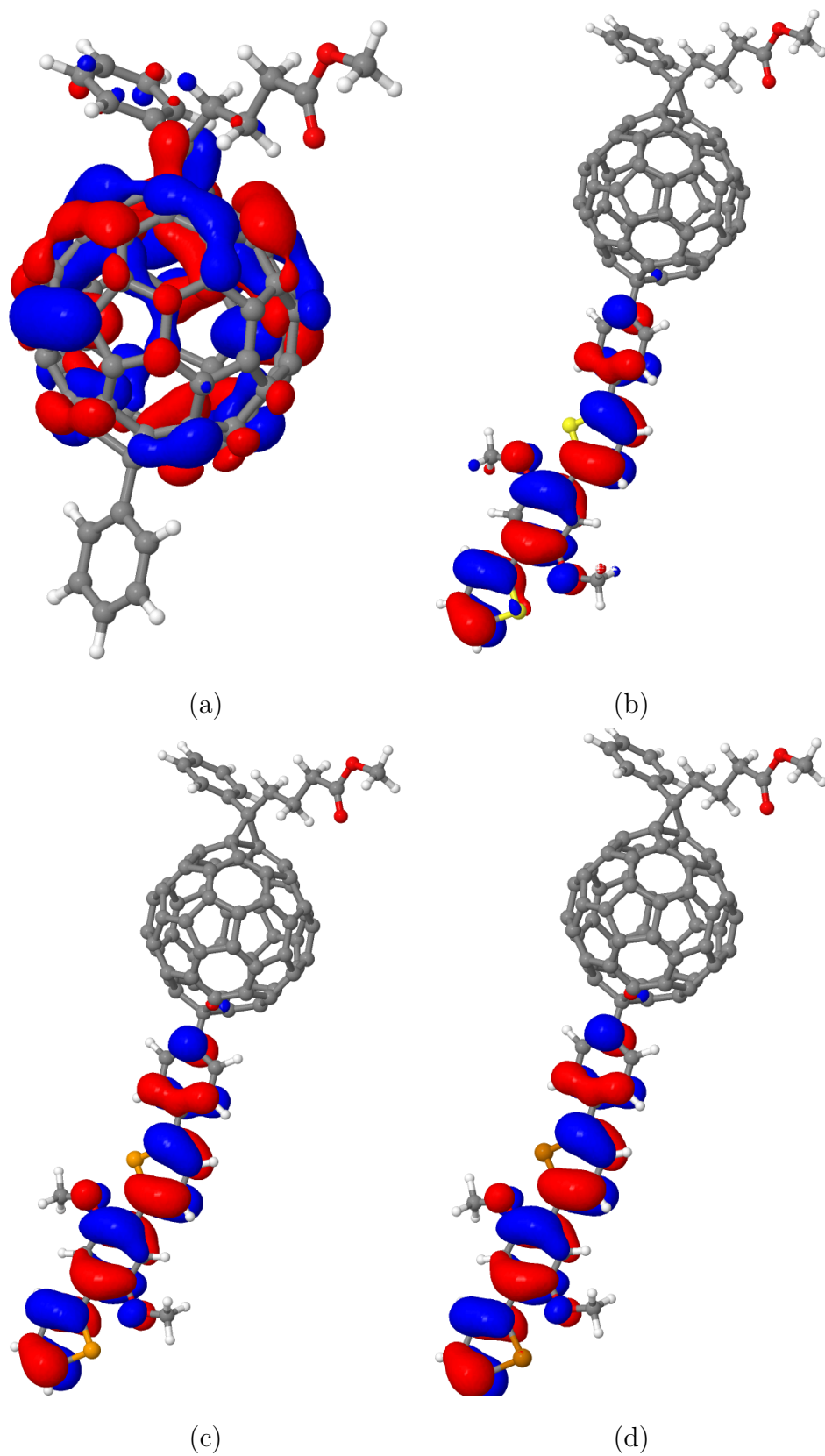


Figura 4.17: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|H\rangle$ para o composto PCBM e a grafitação resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePTe.

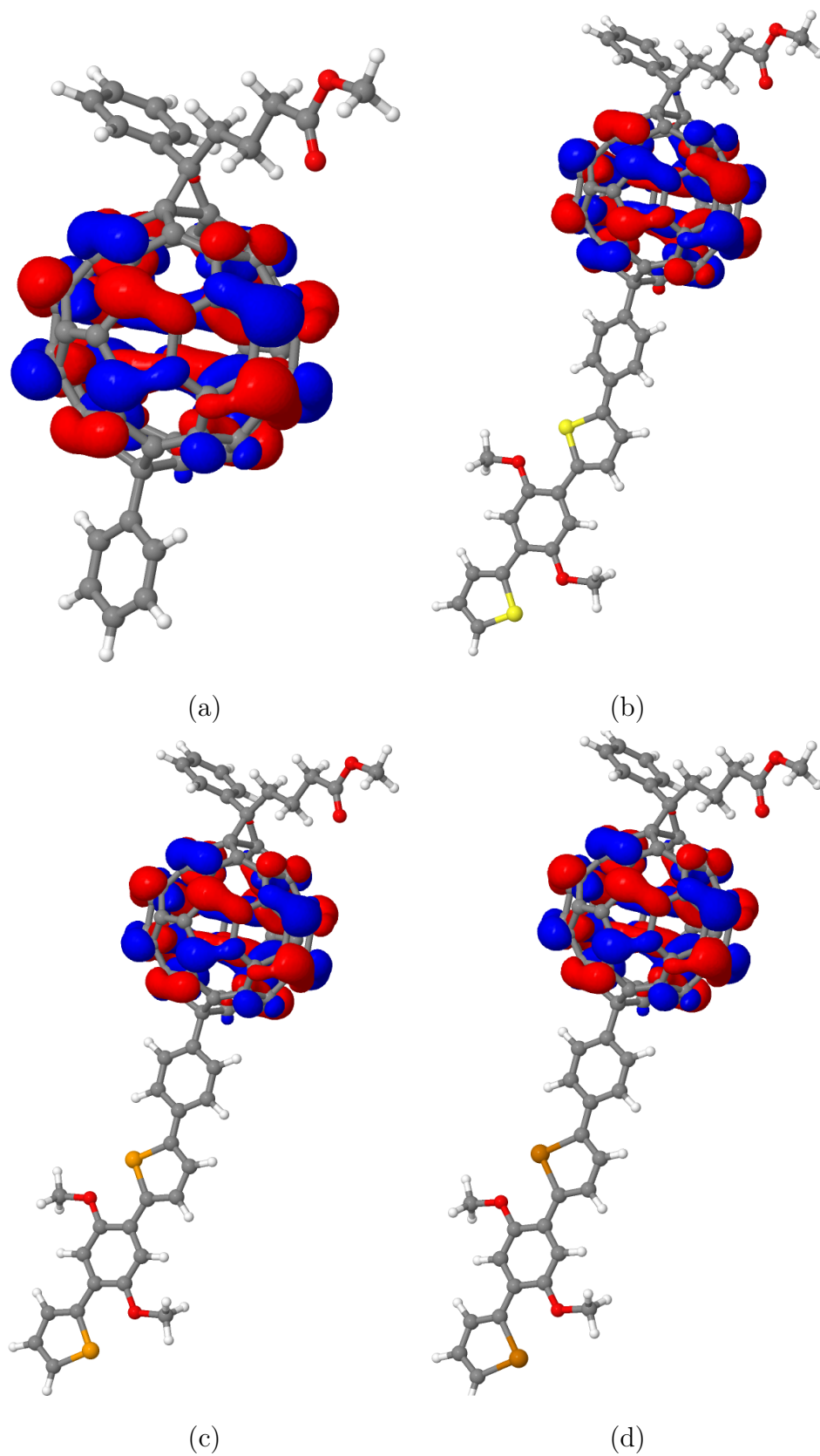


Figura 4.18: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|L\rangle$ para o composto PCBM e a grafetização resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePte.

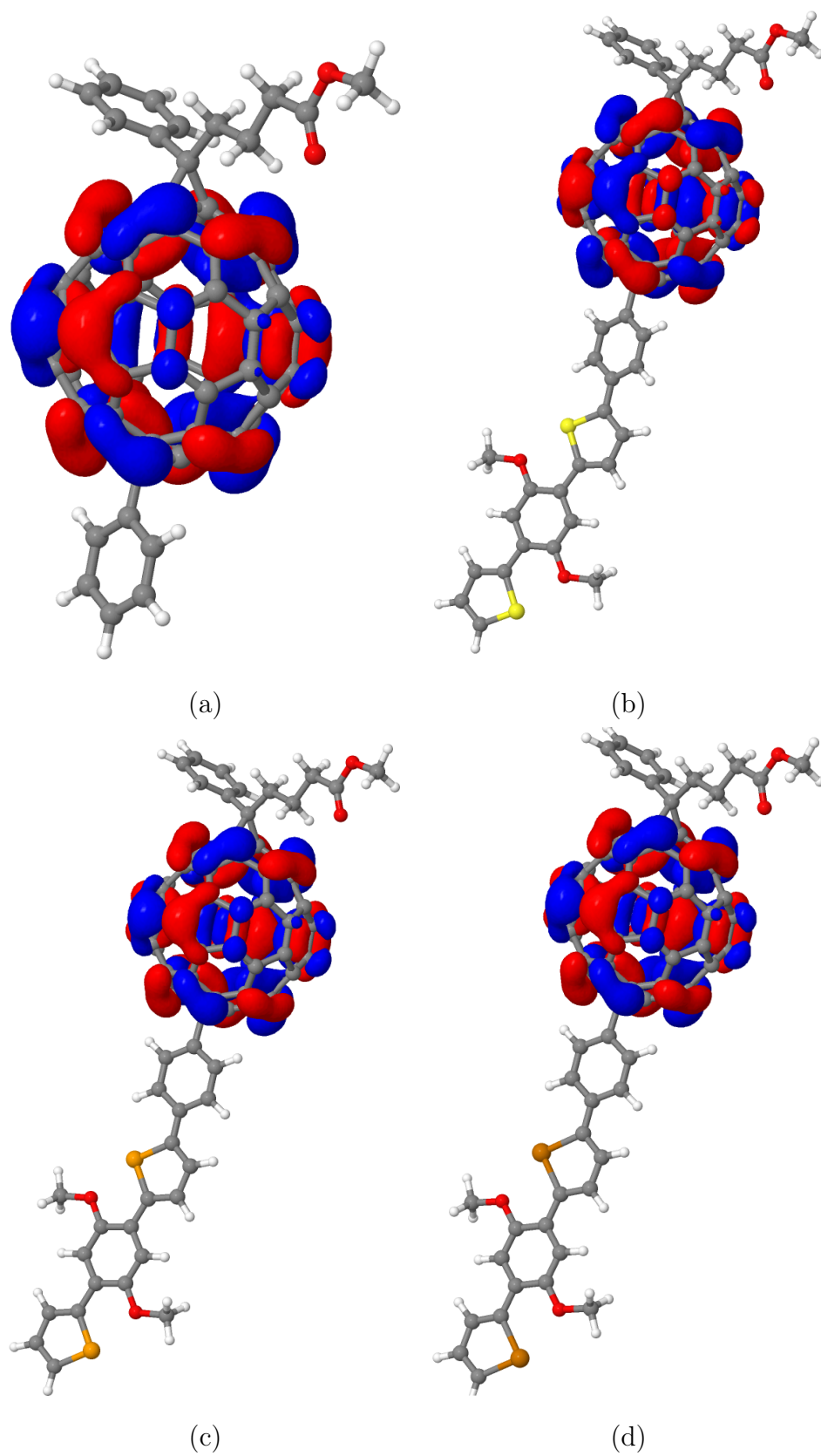


Figura 4.19: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|L + 1\rangle$ para o composto PCBM e a grafitização resultantes para (a) com fenileno, (b) com TBT, (c) com SPS e (d) com TePTe.

na seção seguinte. Além disso, por ser o orbital LUMO e LUMO+1 os responsáveis pelo transporte no PCBM [97, 98, 99, 100], vê-se que a grafitização em si não comanda esse transporte, mas injeta uma grande quantidade de carga, o que aumenta diretamente as densidades de corrente obtidas com essas formações moleculares. Observa-se que o orbital HOMO-1 é mais localizado nas estruturas luminescentes telurofênicas do que em seus análogos. Essa alteração sem mudança apreciável dos espectros de absorção é argumento em favor do fato de que as principais transições são aquelas $|H\rangle \rightarrow |L\rangle$ e $|H\rangle \rightarrow |L+1\rangle$, em acordo com a decomposição de cada transição pelo método CIS. Esse argumento valida que o transporte nessas estruturas grafitizadas é regido por esses três orbitais, de forma híbrida e com indicativos de alta mobilidade, conforme sugerido também por Ackcelrud e colaboradores [33].

4.3 Novas Arquiteturas Inteligentes de Fotovoltaicos

Baseado nessas propriedades de aceitação de carga de portadores excitados das moléculas doadoras, uma nova geometria é proposta de forma a acomodar, na escala micrométrica, o transporte e coleção pelos eletrodos das cargas foto-geradas, mesmo que não seja (ainda) a proposta com o mesmo composto fulleróide e sendo a interação covalente. Mas esse ensaio aqui desenvolvido visa fundir-se com o conhecimento adquirido na seção anterior, com a grafitização e alinhamento de estruturas aceitadoras em novos desenhos de fotovoltaicos.

Não somente o desenho de novas arquiteturas e o controle de suas propriedades é essencial ao desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, como também o desenho de novas geometrias que facilitem a criação, transporte e captação dos portadores é essencial para o aumento de desempenhos. Como brevemente foi discutido no capítulo inicial, as atuais arquiteturas fotovoltaicas são baseadas em heterojunções dispersas, em que os materiais aceitadores e doadores são intimamente misturados na forma de compósitos e blendas, orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico ou inorgânico-inorgânico. No entanto, por conta do raio de delocalização do éxciton em orgânicos ser da ordem de 20 nm [101, 28] enquanto que filmes tão finos quanto isso não são viáveis por conta do baixo coeficiente de absorção de luz ao longo do perfil do filme, faz-se necessário encontrar um meio termo que propicie coleta dos portadores, coeficiente de absorção e ainda assim acomode uma espessura suficiente de modo que os modos vibracionais não desabilitem todos os estados excitados por acoplamento elétron-fônon [50].

É indicado na literatura que estruturas ideais de coleta de carga são aquelas denominadas de *rede interpenetrante* (Figura 4.20). Nesse tipo de arquitetura, os materiais doadores e aceitadores, electronicamente ativos na absorção de luz assim como os responsáveis pela doação de portadores, coleta e transporte dos portadores foto-gerados, são dispostos lado-a-lado, de forma organizada, no seio da célula fotovoltaica. Assim, um éxciton tão logo seja gerado é facilmente dissociado, coletado e o portador é levado até o eletrodo, evitando a maior quantidade possível de perdas, via encontro de *quenchers*, defeitos estruturais, modos vibracionais acoplantes, etc. Semelhante *layout*, contudo, não é tão facilmente disponível por métodos baratos e acessíveis, que possam ser usados em escala industrial, além de serem compatíveis com os materiais utilizados.

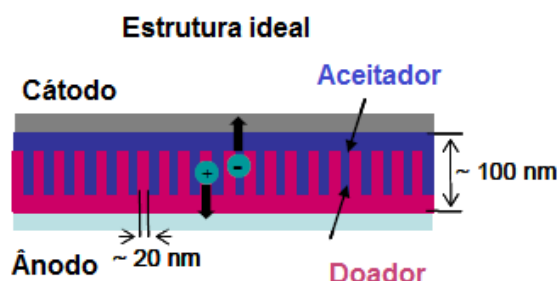


Figura 4.20: Célula fotovoltaica ideal de rede interpenetrante.

Dentro desse escopo, tem sido desenvolvida pelo Dr. Maurício Foschini⁶ nos últimos anos uma técnica chamada de *impressão de μ -contato*, responsável por crescer estruturas com resolução entre nano e micrométrica, de maneira controlada, reprodutível, acessível e barata. A literatura tem explorado técnicas similares mas que não conseguem a mesma resolução que Foschini tem conseguido. Por conta desse potencial, esse trabalho aqui apresentado, foi desenvolvida em colaboração com esse pesquisador um protótipo de arquitetura fotovoltaica que atenda aos padrões propostos pela literatura foi sugerida e tem sido estudada/aperfeiçoada nos últimos meses. Aqui são apresentadas as propriedades básicas, que exigem muito aperfeiçoamento e estudo ainda.

Semelhante dispositivo, é crescido pela técnica desenvolvida por Foschini⁷ e consiste-se de torres cilíndricas, com altura na ordem de alguns poucos micrôme-

⁶Atualmente o Dr. M. Foschini é *fellow* de pós-doutorado do Grupo de Espectroscopia de Materiais, Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, onde trabalha com cristais fotônicos orgânicos e outras propriedades de materiais nanoestruturados orgânicos.

⁷Não relatada em detalhes aqui por motivos de direitos autorais.

tros, com espaçamento regular entre elas, ocupado de vácuo. Essa arquitetura é designada *molde*. Essas torres foram inicialmente crescidas com polimerização *in situ* de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e a condução de semelhante estrutura seria garantida pela formação de um compósito super-saturado do monômero dimetilsiloxano com nanotubos de carbono de paredes simples e/ou múltiplas (SW/MWNT). Com isso, após a formação da estrutura polimérica eletro-ativa entre as torres, os éxcitons seriam dissociados nas interfaces com as torres e os portadores levados aos respectivos eletrodos. No entanto, pela baixa qualidade e resolução do compósito assim formado, preferiu-se tomar outra rota, descrita a seguir.

A blenda polimérica PEDOT:PSS (poli(3,4-etileno-dióxítiofeno):poli(estireno-sulfonado)) é amplamente conhecida na literatura como eficiente na injeção de buracos na camada ativa de células fotovoltaicas orgânicas e por servir também como intermediário entre as interfaces orgânico-inorgânico formadas entre o polímero/molécula conjugada e o óxido condutor (ITO/FTO). Por outro lado, é conhecido também que nanotubos de carbono podem ser dispersos em soluções aniônicas de moléculas de cadeia longa que isolem os *bundles* de tubos, tendendo ao isolamento dessas estruturas e assim uma demonstração de suas excelentes propriedades de transporte. Para tal fim, têm sido amplamente utilizados os derivados dos ânions colatos, dodecilbenzenosulfonato, dodecilsulfonato, entre tantos outros, e, inclusive, o próprio polímero poli(estireno-sulfonado). Sendo assim, foi formado um compósito do tipo PEDOT:PSS:SW/MWNT ([102, 103] e referências a partir, que varrem toda a factibilidade desses compósitos), a fim de constituir torres poliméricas com alto potencial de condução.

O *modus operandi* das dispersões é encontrado na literatura e, especialmente, na Dissertação de Mestrado de S. L. Nogueira [104] e consiste-se, resumidamente, da excitação da mistura nanotubos+dispersante via ondas ultra-sônicas com intensidade moderada, à baixa temperatura e por um curto período de tempo que varia em função do tipo de tubo, da concentração e do dispersante utilizado. Com isso, semelhantes dispersões de SWNT e MWNT em PSS-Na foram realizadas a uma concentração fixa (2 mg.cm^{-3}) e, então, misturadas numa proporção 1:1 (v/v) com as soluções de PEDOT:PSS, a uma concentração baixa.

Dessas dispersões, as estruturas foram crescidas e tiveram suas morfologias caracterizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM) a fim de avaliar se os aglomerados de tubos são presentes nas torres e se elas são condutoras. O molde, feito em matriz

apolar, é apresentado na Figura 4.21, em poli-estireno (PS)⁸. O remolde, em matriz polar de PEDOT:PSS:(SW/MW)NT é mostrado na Figura 4.24⁹.

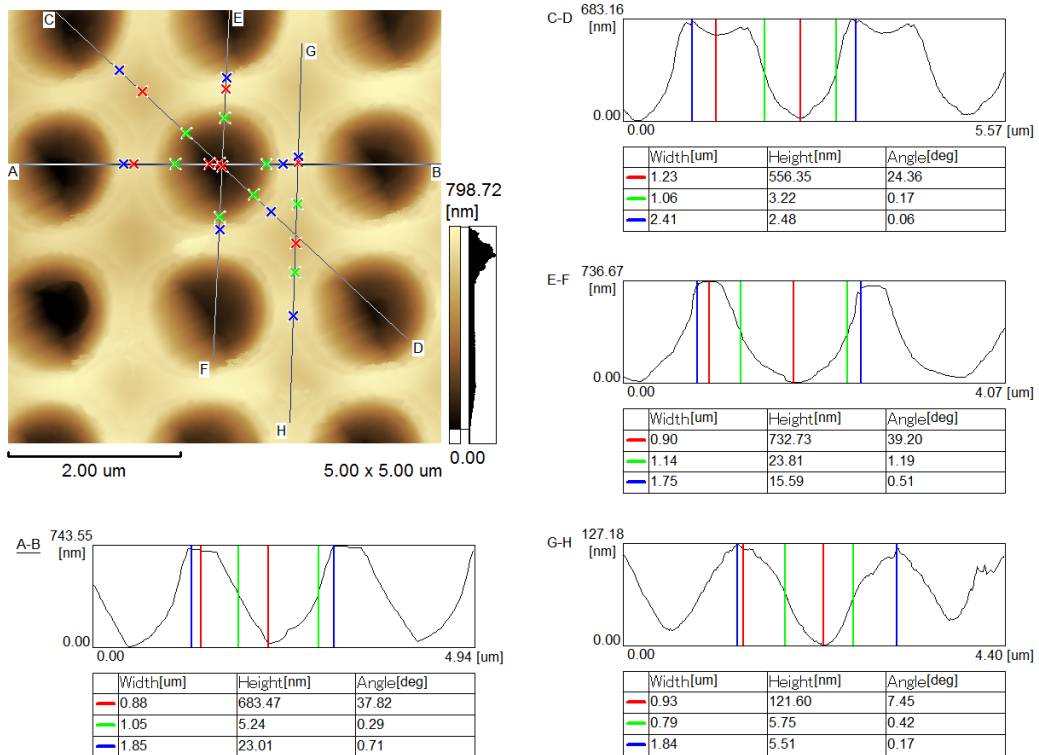


Figura 4.21: Molde microestruturado polimérico a fim de se criar as torres condutoras usando nanotubos como fios quânticos de percolação.

Essas estruturas possuem perfil lateral com alturas da ordem de 1 μm , com manutenção de propriedades mecânicas do filme, como auto-suporte e flexibilidade, assim como das propriedades morfológicas (resolução espacial mantida constante). A Figura 4.22 apresenta a micrografia de força atômica dessa análise.

Outra característica dessas estruturas é justamente os processos ópticos geométricos que podem ser modificados a fim ainda de aumentar o rendimento interno, por parâmetros como espaçamento entre as torres. A Figura 4.23 mostra os fenômenos de difração/interferência que ocorrem nessas estruturas poliméricas. Ainda assim, destaca-se a formação de filmes auto-suportados por essa metodologia, assim como a periodicidade da rede, vista pelo padrão de difração regular (Figura 4.23 (b)).

⁸Com contribuições profundas do Prof. José Roberto Tozzoni.

⁹O procedimento de interpenetração entre as matrizes com diferentes polaridades é baseado em uma modificação superficial do poli-estireno. Uma publicação está em fase de preparação sob o comando do Dr. Maurício Foschini.

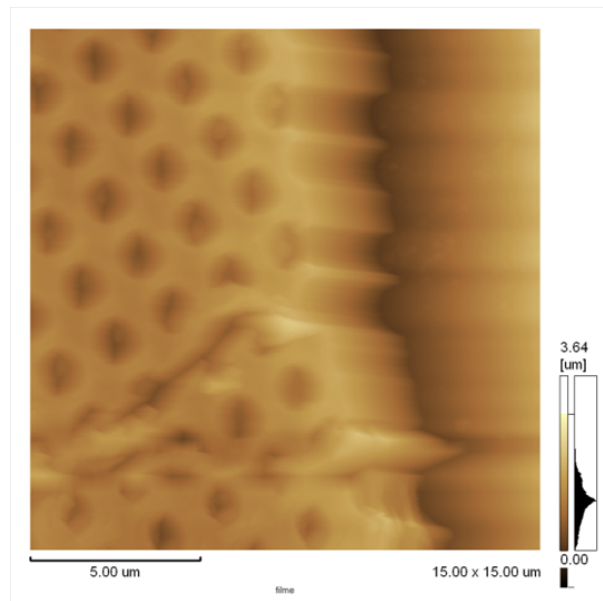
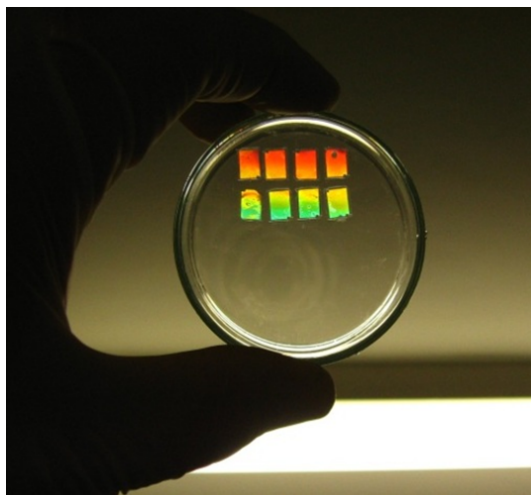
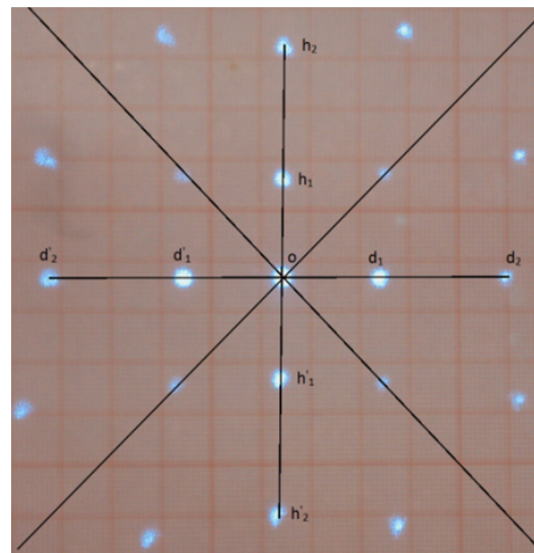


Figura 4.22: Perfil lateral do molde.



(a)



(b)

Figura 4.23: Fenômenos ópticos de difração e interferência na estrutura dopada com nanotubos de carbono, mostrando o caráter micro/nanoestruturado e a o auto-suporte do filme. (a) Aparência contra luz de fundo e (b), estrutura de difração determinada com um *laser de He-Ne em 632,8 nm*.

A partir dos moldes apresentados na Figura 4.21, com o procedimento de alteração superficial, as estruturas denominadas remoldes são construídas do compósito PEDOT:PSS:SWNT. Após separação delas em um meio com gradiente de solvatação orgânico/inorgânico, as estruturas mantêm sua peridiocidade e regularidade espacial, assim como resolução de altura e raio das torres. A Figura 4.24 apresenta a micrografia dessas estruturas.

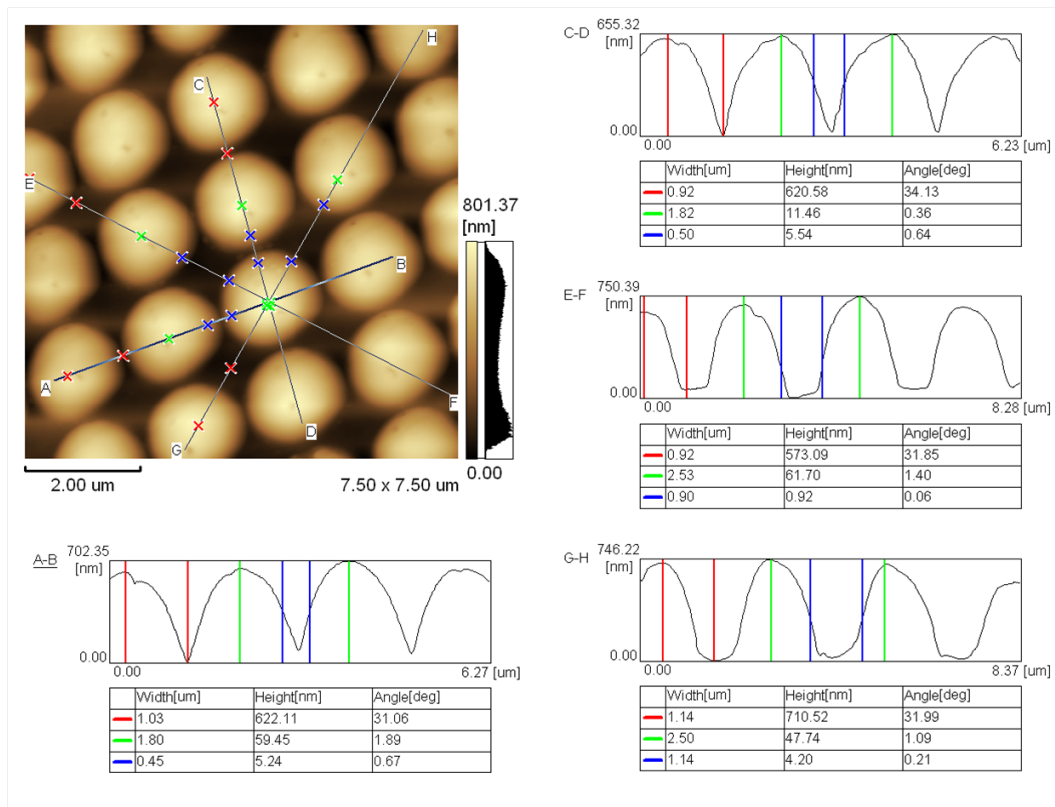


Figura 4.24: Remolde microestruturado polimérico a fim de se criar as torres condutoras usando nanotubos como fios quânticos de percolação.

Dessa imagem, com a análise de densidade, nota-se que dentro de cada torre é encontrado um padrão que se repete em todas as outras, semi-esférico, puntual, que apresenta uma diferença de densidade considerável em relação ao restante da área superficial do topo da torre. Observa-se ainda que esse padrão de defasagem da ponta de AFM não é encontrado na região inter-torres, assim como conectando várias delas. Em detalhe, a Figura 4.25 mostra esse arranjo periódico.

Com uma ampliação mais detalhada de cada torre, observa-se que o perfil de diferença de densidade dentro da torre tem um diâmetro aproximado de 200 nm, o que é consistente com uma largura de feixe de nanotubos de carbono de parede simples e

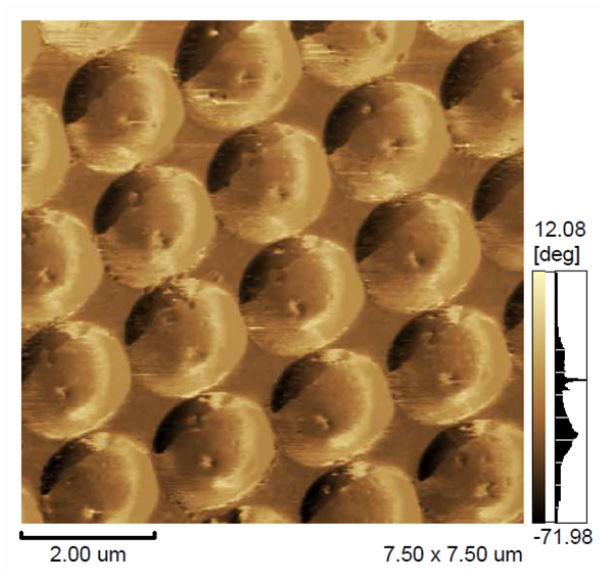


Figura 4.25: Estrutura que indica o possível alinhamento dos nanotubos de carbono dentro das torres condutoras do remolde.

as Figuras 4.26 (a) e (b) apresentam essa análise. Com esses resultados prévios, existe uma indicação forte de que nanotubos de carbono podem ser regularmente alinhados em estruturas orgânicas, após um conjunto de dispersões e tratamentos físico-químicos simples. Semelhante alinhamento é conseguido para estruturas conhecidas como *florestas de nanotubos*[ref], via a indução da síntese orientada dos tubos. Esse método tem o contra, no entanto, de não ser limpo de catalisadores, além de ser caro e pouco aplicável. Por esse método aqui desenvolvido, estruturas de células fotovoltaicas que se aproximam da *ideal* são obtidas, o que abriu uma nova de possibilidades que podem ser combinadas com o desenho de novas moléculas mais eficientes, o que visa o desenvolvimento fotovoltaico efetivo.

* * *

Com esses resultados preliminares apresentados, pode ser proposta uma nova arquitetura, dita *inteligente*, por resumir as idéias sugeridas pela literatura como essenciais para o desenvolvimento de células fotovoltaicas eficientes, e leves alterações podem torná-las adaptáveis à aplicação em transístores e em outros dispositivos, por exemplo.

Essa arquitetura dita ideal, que foi apresentada ao longo desse Capítulo, resume bem esse ideal de aliar moléculas eficientes e híbridas, com capacidade de varrer todo o espectro solar em absorção de luz; de transporte de cargas, que maximizem os proces-

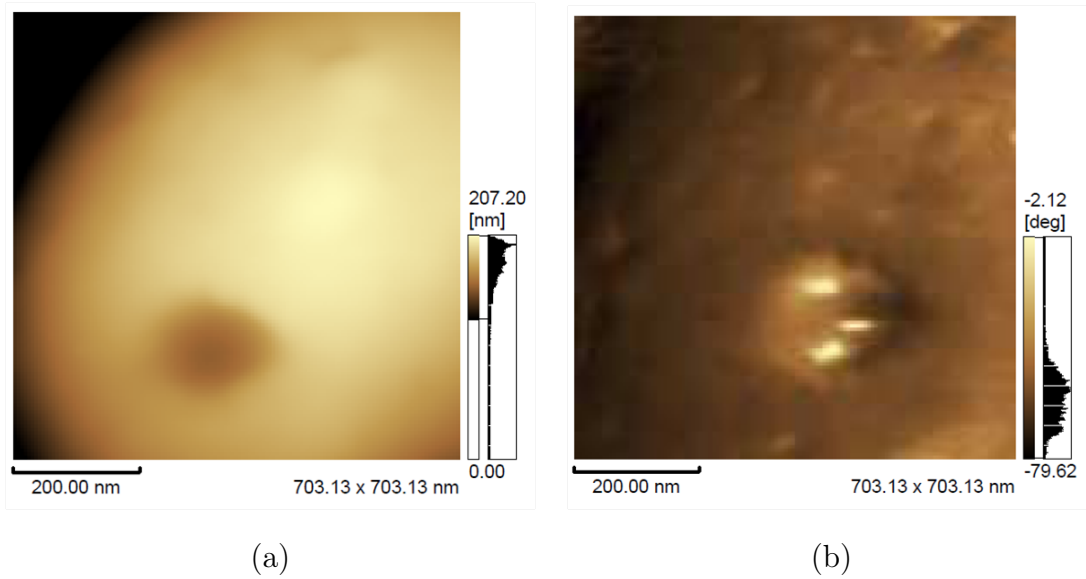


Figura 4.26: Micrografia de força atômica de (a) fase e (b) topografia em detalhe para uma única torre, indicando o possível alinhamento dos *bundles* de nanotubos de carbono.

sos de doação entre elementos-chave da estrutura; que mantenham padrões morfológicos coerentes e com regularidade espacial de longo alcance e ordem estrutural, maximizando a migração de portadores; de coleta e condução eficiente dos portadores foto-gerados; e com um último mecanismo capaz de aumentar ainda mais o potencial para dissociação de éxcitons gerados na matriz orgânicas, sem prejudicar as propriedades eletrônicas, morfológicas e estruturais.

Ora, por mais que não existam rendimentos medidos ainda, espera-se que com essas arquiteturas que são indicadas pela literatura como ideais e com a factibilidade aqui apresentada, encontrem-se rendimentos reais que permitam que, com mais poucos anos, essas células possam ser introduzidas definitivamente no mercado, primeiramente em pequena escala, para pequenos eletrônicos de baixa potência e então, com mais pesquisa e desenvolvimento, com aplicações cada vez mais amplas.

5 Interpretação Compreensiva dos Resultados

Até aqui o leitor foi colocado em contato com todas as propriedades eletrônicas, ópticas e o conjunto delas, ao que foi chamado de propriedades eletro-ópticas. No entanto, um caráter mais profundo das propriedades eletrônicas foi deixado para ser discutido nesse capítulo, que por pequeno que seja, devido à necessidade de todo o formalismo e interpretações até então mostradas, e assim é isolado dos demais. É apresentada e discutida aqui a análise dessas estruturas do ponto de vista de suas interações puramente quânticas de troca (X) e correlação (C) que constituem, como discutido anteriormente, um parâmetro não-convencional para a análise do transporte. Para isso, nenhuma divisão formal foi preferida, de forma a justificar a forma compreensiva da interpretação. Também, uma discussão qualitativa do rearranjo de níveis em termos de Teoria de Grupos é realizada.

Claramente a participação dessas parcelas de energia na energia total do sistema é *totalmente* dependente, dentro do formalismo DFT, do funcional escolhido, da participação da troca exata de Hartree-Fock e do modo com que a correlação é avaliada. No entanto, dentro da escolha de um único funcional e de uma base comum à todos os átomos e todas as moléculas comparadas¹, é possível construir um cenário em que as novas estruturas aqui estudadas são confrontadas com aquelas mais importantes já vastamente conhecidas pela literatura via essa abordagem.

Com isso, ao mesmo nível de teoria, as estruturas oligoméricas com duas unidades² de poli(*p*-fenileno-vinileno) (PPV) e poli(2,5-bis-metóxi-fenileno-vinileno) (MEH-PPV)³ tiveram suas geometrias completamente otimizadas, com a inclusão das interações

¹Para tanto, por conveniência, o funcional B3LYP (que tem a interação de vdW bem parametrizada) e a base TZVP.

²Essas estruturas, por mais que possuem duas unidades, devem ser terminadas com um anel fenilênico. Terminar esse tipo de molécula com um ramo vinilênico leva a estruturas instáveis e que não correspondem com a realidade.

³Obviamente essa não é a estrutura do polímero MEH-PPV (poli(2-metóxi-5-etil-hexilóxi)-*p*-fenileno-vinileno), mas é notadamente sem sentido para tal fim inserir no cálculos ramos laterais de cadeias alquílicas saturadas, por nenhuma influência exercer sobre a estrutura eletrônica e acabar por deixar o custo computacional maior, assim como praticamente eliminar a existência de um mínimo global de energia.

não-locais. Também foram otimizadas as estruturas oligoméricas de quatro unidades de poli(tiofeno) (PT) e do poli(3-metil-tiofeno) (P3MT)⁴, nas configurações cabeça-cabeça (hh), cabeça-cauda (ht) e cauda-cauda (tt). Com isso, a Tabela 5.1 mostra as contribuições relativas dessas energias assim como a variação inerente da energética de níveis.

	$X(\%)$	$C(\%)$	H (eV)	L (eV)	E_g (eV)
PPV	11,28	0,69	-5,38	-2,06	3,33
MEH-PPV	10,63	0,64	-4,77	-1,55	3,22
PT	6,71	0,33	-5,16	-2,17	2,99
P3MT-hh	7,06	0,36	-5,24	-1,72	3,52
P3MT-ht	7,06	0,36	-4,93	-1,95	2,98
P3MT-tt	7,06	0,36	-2,33	-1,68	3,65

Tabela 5.1: Contribuições de troca e correlação da energia total para estruturas bem conhecidas pela literatura. São apresentados também as energias dos orbitais de fronteira e a energia de *gap* DFT, não corrigidas.

Da mesma forma, a Tabela 5.2 apresenta os mesmo dados, porém apenas com as energias de XC para as moléculas estudadas nesse texto. Essas contribuições relativas da energia total têm uma variação desprezível com o crescimento da cadeia conjugada e⁵, por isso e por simplicidade, os dados representam segmentos de qualquer tamanho e generalizam o comportamento.

A partir disso, o cenário comentado pode ser construído. Para isso, sejam feitas as seguintes considerações:

- O composto do tipo PPV e seu derivado, MEH-PPV, servem de base para avaliar a injeção de carga pelos grupos alcóxicos na cadeia principal;
- Os compostos PT e P3MT-xy (x=h, t; y=h, t) também são introduzidos para tal fim, tendo em vista que mesmo que em menor intensidade, os grupos alquílicos também injetam levemente carga na cadeia conjugada, assim como o grupo alcóxico. Isso os caracteriza como grupamentos doadores.

⁴Da mesma forma, inserir cadeias alquílicas maiores que é essa é um procedimento sem sentido para tais fins.

⁵Devido ao caráter local do DFT.

	$X(\%)$	$C(\%)$
TP	8,45	0,47
TPT	7,83	0,42
SP	4,43	0,19
SPS	3,92	0,16
TeP	2,77	0,09
TePTe	2,51	0,08

Tabela 5.2: Contribuições de troca e correlação da energia total para as estruturas estudadas e propostas neste texto.

- Ainda assim, comparar entre os arranjos do P3MT é uma forma de, com um único *motif*, obter a influência e a tendência exercida pela variação da arquitetura conjugada na forma do arranjo de cargas. Claramente essa propriedade é sensível à variação da geometria dada pelas interações entre os grupos laterais que são forçados à repelirem-se por Coulomb, induzindo torções no segmento principal.

A partir da análise dessas geometrias e de acordo com a literatura, os derivados P3MT-hh e P3MT-tt possuem ângulos diedrais que desplanarizam a cadeia principal, o que leva à sobre-localização dos orbitais, como é possível de ser visto pelas energias de HOMO e LUMO, assim como a energia de *gap*, sendo esse efeito mais visível na estrutura hh, que, pelas repulsões de Coulomb entre os grupos metílicos, possui maiores torções do segmento eletronicamente ativo. Mesmo com esse fenômeno, as energias de XC são invariantes a essas modificações de arquitetura.

Já o composto P3MT-ht, assim como o primitivo PT, são completamente planares e, por isso, as diferenças energéticas entre eles devem ser associadas ao (pobre) caráter doador do ramo alquílico. Essa influência pequena é sentida de forma suave na energia de *gap*, enquanto as energias de HOMO e LUMO já a sentem com mais intensidade: diante uma injeção de cargas na cadeia conjugada, esses níveis movem-se rumo ao nível de Fermi⁶, tendo em vista que agora existem mais portadores no mesmo segmento, podendo ser entendido, no espaço dos momentos, como um aumento do raio do “anel” de Fermi correspondente a semelhantes estruturas unidimensionais. Observe o leitor que o

⁶Leitor: Lembre-se que o uso desses termos foi convencionado.

mesmo fenômeno acontece com os compostos que mimetizam o PPV e MEH-PPV.

No tocante às interações quânticas XC, as estruturas puramente tiofênicas apresentam essa energética sensível à presença da cadeia alquílica, de caráter doador. A interação de X aumenta, indicando uma maior localização orbital do segmento, tendo em vista que a sobreposição quântica entre eles é agora maior. É aqui conclusivo que um aumento da densidade de portadores induz uma menor energia de X, enquanto que para o P3MT-xy isso não é notável baseado no caráter fraco do ramo alquílico. O mesmo pode ser entendido para a energia de C, como já foi discutido no Capítulo 2: com mais portadores, maior a sensibilidade entre eles, de estarem correlacionados⁷.

Baseado nesses argumentos, pode-se perceber que a variação do calcogênio nas moléculas estudadas gera um perfil eletrônico similar ao de doação de cargas. Isso não pode parecer tão óbvio quando se analisado unicamente pela valência do heteroátomo empregado, que é constante. Desses resultados, baseado em uma análise via Teoria Quântica de Muitos-Corpos, percebe-se que aumentar o número atômico do calcogênio implica em cargas doadas para a cadeia conjugadas, o que explica os deslocamentos dos espectros de absorção e o caráter metálico progressivo que é adquirido.

* * *

De forma complementar, para avaliar comparativamente o quão essa deficiência induzida de carga por parte dos calcogênios influencia nas propriedades eletrônicas da cadeia conjugada, um esquema de mistura dos anéis foi contruído para as geometrias de três anéis. Assim, via as energias dos orbitais de fronteira, as contribuições de XC da energia total e o *plot* dos orbitais de interesse, é possível estimar de que forma esses elementos determinam as propriedades de transporte de moléculas assim almejadas.

Consoante tal pensamento, foram geradas as geometrias de três novos oligômeros intitulados *TPS*, *TPTe* e *SPTe*, que possuem em comum o anel 2,5-bis-metóxfenilênico separando os dois anéis calcogenofênicos distintos. Suas geometrias foram completamente otimizadas via o mesmo formalismo dos oligômeros homogêneos (no sentido de possuírem um único calcogênio) e as contribuições de XC são apresentadas, juntas com os outros oligômeros, na Tabela 5

⁷Pode parecer ao leitor que esse comentário é redundante mas ele objetiva em ligar, na medida do possível, o mundo quântico de Muitos-Corpos com palavras clássicas.

	$X(\%)$	$C(\%)$	H (eV)	L (eV)	E_g (eV)
TPS	4,79	0,22	-5,20	-1,62	3,58
TPTe	3,05	0,11	-5,21	-1,70	3,51
SPTe	2,91	0,10	-5,19	-1,77	3,42
TPT	7,84	0,42	-5,60	-1,65	3,95
SPS	3,93	0,16	-5,50	-1,76	3,74
TePTe	2,51	0,08	-5,19	-1,83	3,35

Tabela 5.3: Contribuições de troca e correlação da energia total para estruturas heterogêneas em relação aos anéis calcogenofenos. São apresentados também as energias dos orbitais de fronteira e a energia de *gap* DFT, não corrigidas, assim como os mesmo resultados para as estruturas homogêneas.

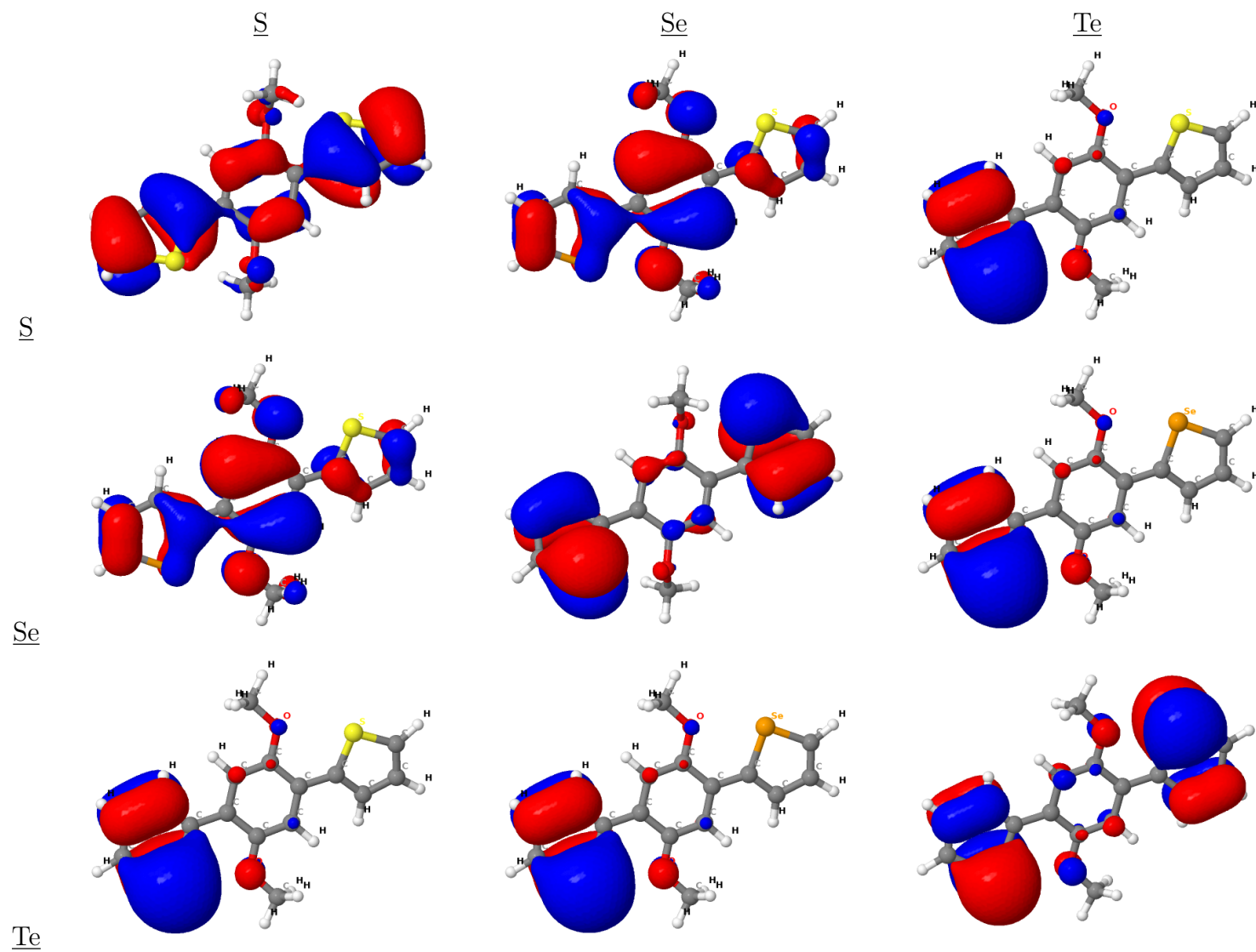


Figura 5.1: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|H - 1\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.

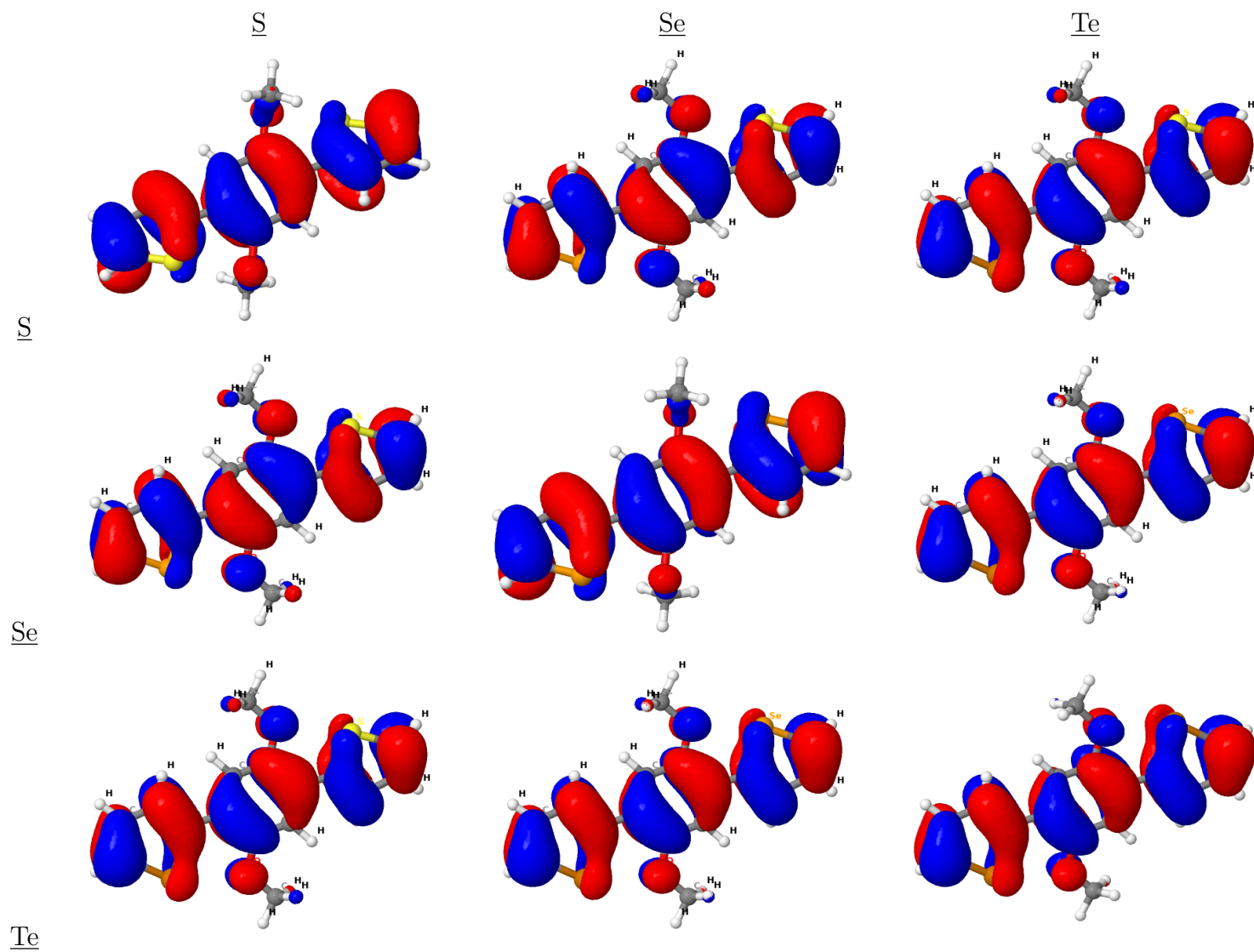


Figura 5.2: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|H\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.

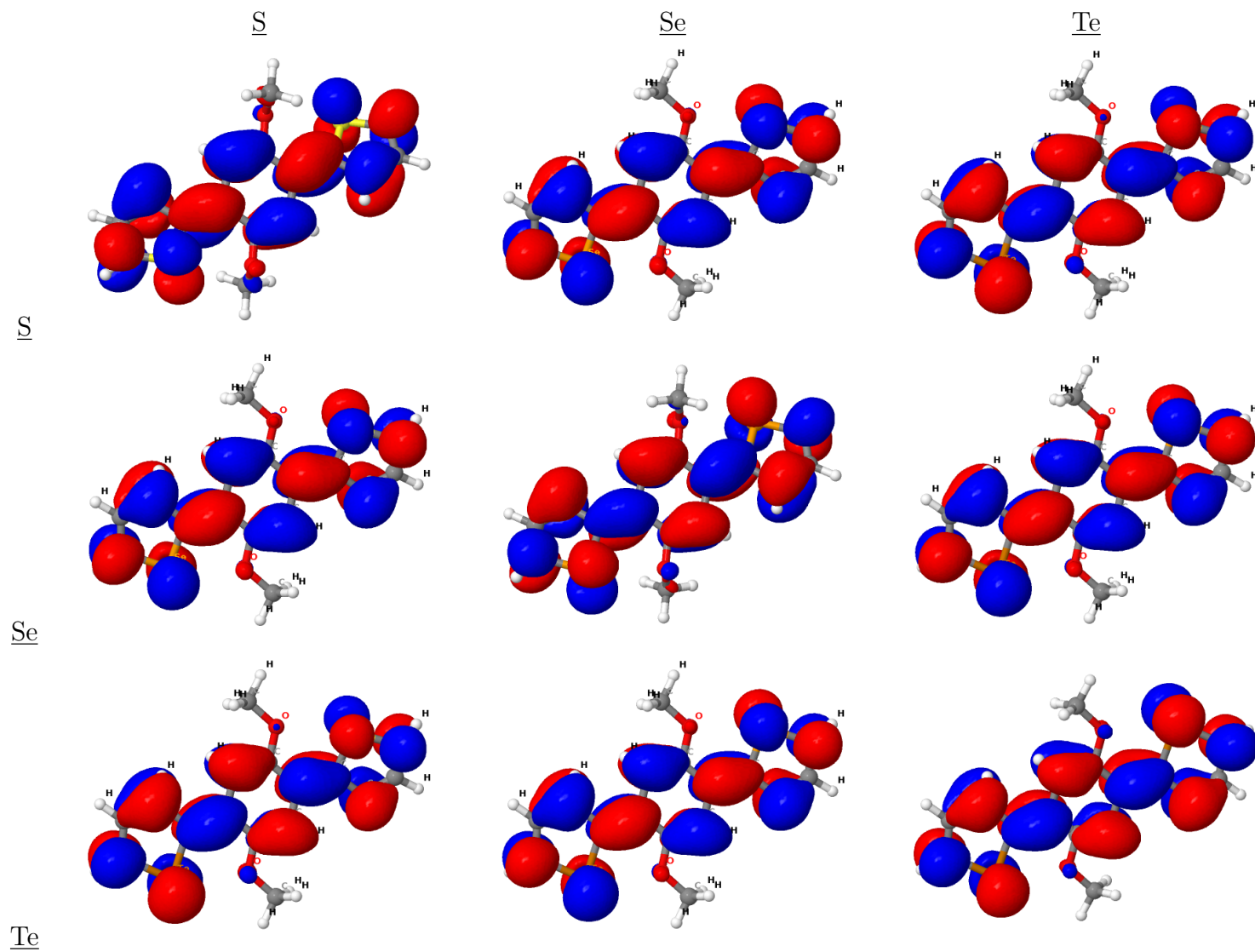


Figura 5.3: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|L\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.

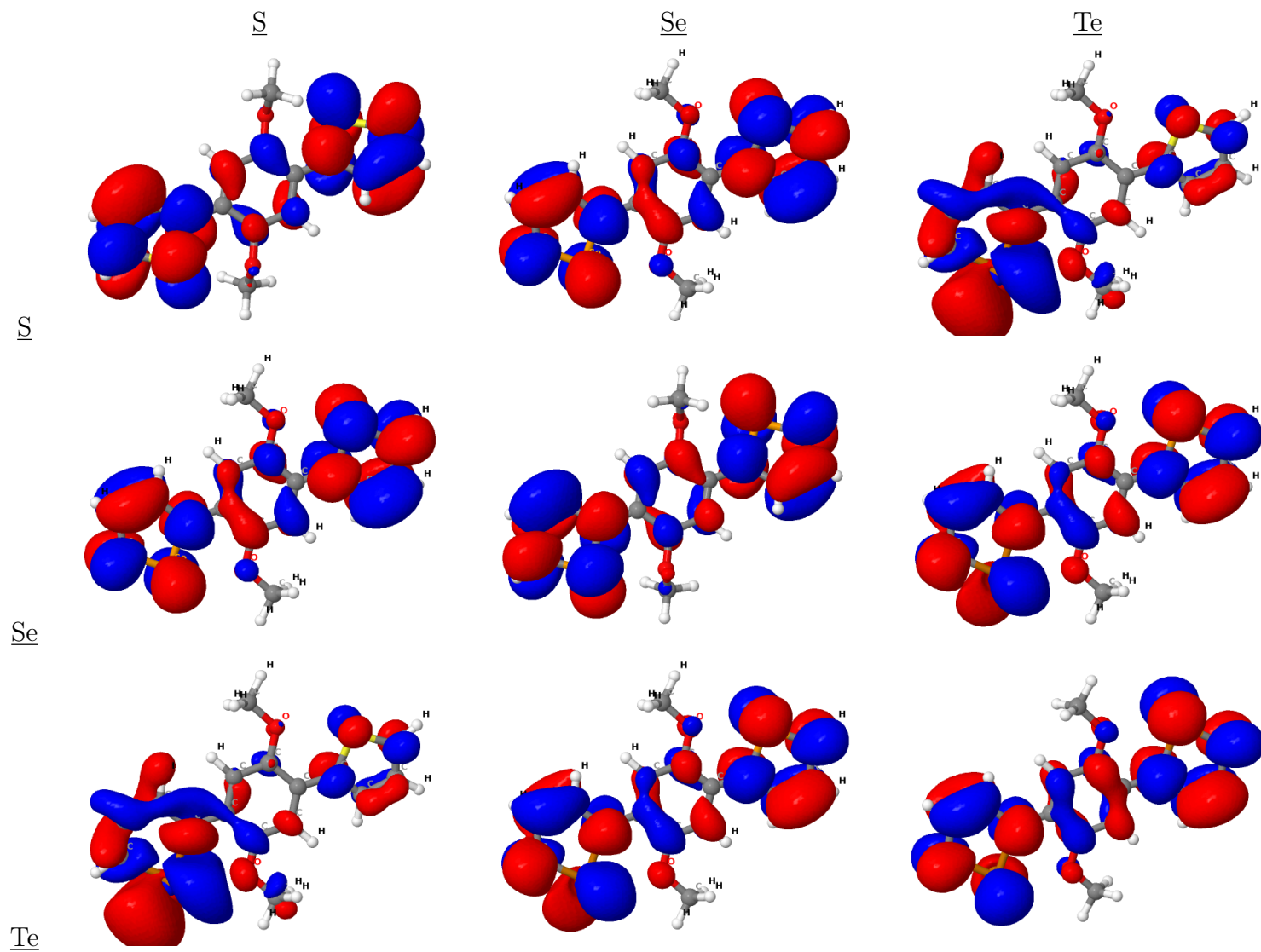


Figura 5.4: Comparação entre os orbitais de semi-fronteira $|L + 1\rangle$ para as misturas entre os calcogenofenos estudados.

Dessa análise, observa-se claramente que os orbitais mais afetados pelas misturas de anéis calcogenofênicos na mesma molécula são os $|H - 1\rangle$ e $|L + 1\rangle$, também responsável pelo processo de condução e degenerados com os orbitais de fronteira. Com essa mistura, por uma quebra de simetria da molécula, existe consequente quebra de degenerescência desses níveis, que é vista claramente por esse extenso mapeamento realizado. Pela Tabela 5, observa-se que os níveis de fronteira são levemente alterados por essas modificações, enquanto os outros imediatamente próximos são profundamente alterados. Isso leva em consideração à simetria da função de onda nesses estados, que se diferenciam pela paridade delas. Esses argumentos corroboram para o ponto de vista apresentado a seguir, da correlação tão profunda que existe entre a simetria dos orbitais moleculares, suas degenerescências e como isso implica nos perfis de condução.

Essa análise foi a consideração de casos extremos onde ocorre essa quebra de simetria, enquanto nos orbitais genéricos plotados para as moléculas polimerizadas, ainda no Capítulo 4, são exemplos mais sutis desse comportamento da natureza quântica dessas estruturas. Como também, essa assimetria dos orbitais, quando ocorrem transições entre eles, perfis ressonantes como os discutidos na seção 4.2 são obtidos, indicado um maior coeficiente de dissociação excitônica quanto maior for a assimetria dos orbitais de interesse (desde que existam transições expressivas entre eles).

* * *

Contrastado com toda essa argumentação a partir da natureza quântica dos materiais estudados, o leitor deve estar se perguntando o mesmo que o autor se perguntou como motivação deste trabalho: foram destacadas as influências da variação da arquitetura molecular nas propriedades eletrônicas e estimou-se como seriam as modificações do transporte; identificou-se o que cada modificação estrutural induz assim como quais são os parâmetros que permitem a análise; mas afinal, de onde surgem essas alterações? Quais são os princípios físico-químico/químico-físicos que enunciam que determinada geometria tem uma energética em detrimento de outra? Alterar um heteroátomo por outro é entendível, mas e que tal aquelas modificações mais sutis, em que a arquitetura básica é a mesma mas o que muda é só o arranjo? Qual a natureza da interação que rege essa nova energética?

Foi apresentado o fato de que sair de uma estrutura de dois anéis na base para uma de três faz com que apareça um caráter metálico maior nas moléculas assim construí-

das, evidenciado pela menor energia de troca e consequente maior delocalização espacial da nuvem eletrônica. Mas, de fato, qual a assinatura espectroscópica desse fenômeno e como explicá-lo? Somente o batocromismo e hipocromismo das transições eletrônicas bastam para evidenciar esse caráter? Os modos normais de vibração manifestados pelo espectro Raman possuem resolução suficiente de banda para uma deconvolução mais profunda, assim como é feito para os nanotubos de carbono? Afinal, de onde emerge a influência de uma arquitetura nesse caráter condutor de uma molécula orgânica π -conjugada?

Uma resposta elegante que pode ser dada é a quanto à *simetria* das moléculas, de seus arranjos periódicos. Sabemos que a ciência Física é, em ordem zero, puramente descritiva e fenomenológica, enquanto que, conforme conveniência, termos de ordem superior que contenham explicações dos fenômenos podem ser incluídos. Esse é o mesmo caso que ocorre aqui: em ordem zero, pode ser tomada a simetria como o motivo pelo qual as moléculas de dois e três anéis se diferenciam em sua energética. Para isso, seja desenvolvido um pequeno modelo, baseado nos capítulos iniciais de textos de Mecânica Quântica, que servirá de base para compreensão do fenômeno.

Em Oliveira e Jesus [89] pode-se encontrar, no Capítulo destinado à aplicação da Teoria de Grupos à Física do Estado Sólido, comentários que vêm em auxílio a essas perguntas. Por conta da sutileza do tema e da clareza com que os autores apresentam as idéias, o excerto é aqui reproduzido, com adaptações:

Considere um caso de átomo livre com momento angular J , determinado pelas regras de Hund. A degenerescência do estado é $2J + 1$. Sendo o espaço homogêneo e isotrópico, o movimento do átomo terá simetria de rotação e, consequentemente, sua energia não mudará sob rotações arbitrárias. Ao contrário, se o átomo se encontra em um cristal, esta simetria do espaço livre é destruída pela presença dos íons da rede, que geram o campo cristalino. A consequência geral desta “quebra de simetria” é a redução da degenerescência de cada multiplete. O número de níveis desdobrados e suas respectivas degenerescências pode ser determinado somente através de uma análise das simetrias do campo cristalino. Isso obviamente terá consequências importantes para as propriedades termodinâmicas do material.

[...]

É um fato notável que as propriedades macroscópicas dos sólidos possuam as

mesmas propriedades da simetria da rede cristalina. Este fato é conhecido como Princípio de Neumann. [Ou seja, operações de simetria no espaço real correspondem a operações de simetria no espaço recíproco, e vice-versa.]

[...]

*[O trabalho de H. A. Bethe, *Splitting of Terms in Crystals*, 1929,] é uma idéia básica [que] consiste em computar o desdobramento dos orbitais degenerados nos átomos isolados, que obviamente gozam de total simetria rotacional, quando o átomo é colocado na presença de um campo cristalino.*

[...]

[Seja] um átomo hipotético bidimensional com orbitais p_x e p_y . Quando o átomo está isolado, os dois orbitais serão [...] [simétricos, com energias associadas E_x e E_y , degeneradas]. Se colocarmos o átomo na presença de um campo cristalino com [uma determinada] simetria [...], a degenerescência dos orbitais será claramente levantada, ou seja, $E_y < E_x$. Obviamente, mudando-se a simetria do campo, a situação será outra. Formalmente, em linguagem de Teoria de Grupos, dizemos que a representação do grupo de rotações do átomo livre (grupo O_3) se decompõe nas representações irredutíveis do grupo de simetria do campo cristalino.

Adaptando à realidade do problema, por cristalinidade deve ser entendido o potencial desenvolvido pela distribuição molecular da cadeia principal da molécula, ou seja, o potencial cristalino é aqui traduzido como o potencial molecular, sua rugosidade e de que forma a distribuição *espacial* de cargas quebra a simetria e modifica os níveis [107].

Dessa forma, imaginando semi-classicamente a nuvem eletrônica que se encontra delocalizada sobre o segmento conjugado, existe uma quebra de simetria devido à uma translação imprópria: mediante essa operação, a função de onda não coincide com a original, antes da operação. Esse efeito faz com as autoenergias dessa função de onda tenham a degenerescência quebrada, abaixando a energia total do nível. Esse fenômeno explica o abaixamento sistemático dos orbitais de fronteira, levando a uma consequente redução da energia de *gap*.

Semelhante indício traz uma nova informação ao que a literatura está acostumada: enquanto o papel da simetria já tinha sido aceito para os materiais orgânicos, como

é o caso dos nanotubos de carbono e nanofitas, na determinação do caráter metálico ou semicondutor dessas estruturas, não é relatado para polímeros conjugados ou moléculas pequenas, ainda, semelhante dependência. Do ponto de vista Químico, isso quebra paradigmas que estabeleciam que as energias de excitação são unicamente associadas com a planaridade da cadeia e com o heteroátomo. Se duas cadeias tão similares quanto as de dois e três anéis apresentam disparidades eletrônicas tamanhas como as que foram demonstradas ao longo desse texto, associava-se imediatamente ao fato de um ser mais planar do que a outra, logo ter um segmento de conjugação efetivo maior. Nesse ponto, os resultados aqui apresentados mostram que isso não corresponde com a veracidade do problema, que é traduzido em termos também da simetria do potencial molecular, que agora deve ser avaliado em curto alcance, num raio de corte da ordem de três a cinco anéis conjugados, ou seja, dentro de um comprimento menor do que $10\text{\AA}$.

A origem dessas diferenças da estrutura eletrônica que é motivada pela simetria parece emergir de um modo bem simples, fenomenologicamente, mas que possui consequências fundamentais: enquanto que, para ambas as arquiteturas, o ambiente químico percebido pelo anel fenilênico é idêntico (um anel calcogenofênico de cada lado, independentemente se falamos de base dupla ou tripla), para o anel calcogenofênico a realidade é outra. Para as moléculas de base dupla, esse anel sente um fenileno de cada lado, que molda o potencial molecular de curto alcance, enquanto que nas de base tripla essa simetria é quebrada: de um lado, o heterociclo tem um fenileno e, de outro, um outro calcogenofênico. Essa característica molecular é análoga à quebra de simetria em poços quânticos unidimensionais: sabiamente, as soluções das equações de Schrödinger para potenciais assimétricos têm energias superiores às dos potenciais simétricos, tendo em vista a quantidade de inflexões da função de onda. Esse aumento das auto-energias é sentido pela elevação da energia de estado fundamental (HOMO) da molécula onde ocorre quebra de simetria (base tripla) em detrimento com aquela simétrica. Esse fato explica, então, o caráter mais doador das moléculas de base tripla assim como o fechamento das janelas de condução.

Por mais que os materiais orgânicos ditos “amorfo” possuam uma cristalinidade de curto alcance, sendo considerados semicristalinos, essa cristalinidade não é capaz de inserir efeitos de simetria nas propriedades eletrônicas de forma intensa e da mesma forma que a simetria local consegue. Ou seja, a simetria local nesses materiais orgânicos, que para os inorgânicos definiria o potencial cristalino, é responsável aqui pelo potencial

molecular que é entendido como gerador de todas as propriedades eletrônicas de interesse das estruturas, assim como co-responsável pelos rendimentos que são obtidos em macroescala.

6 Considerações Finais

Nesse texto, propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e eletro-ópticas de moléculas semicondutoras conjugadas derivadas de dialcóxi-co-calcogenofeno foram estudadas por simulação computacional e análise experimental, visando inferir as propriedades de transporte eletrônico dessas estruturas em estado sólido e quando aplicadas em células fotovoltaicas. Para isso, foram realizadas validações das ferramentas quando o calcogênio é Enxofre e novas estruturas baseadas em Selênio e Telúrio foram propostas. É raro na literatura que estruturas telurofênicas sejam propostas para fins fotovoltaicos e com extensa varredura de propriedades como aqui foi realizado. As propriedades de transporte foram entendidas como sendo resultantes da estrutura eletrônica que deve ser aliada a essas propriedades, sendo parâmetros sujeitos a acordo constante para desenvolvimento de materiais mais eficientes para o fim proposto.

Com a validação, a metodologia DFT de estado fundamental e excitado foi utilizada na determinação da estrutura eletrônica e eletro-óptica. A todo momento preferiu-se o comprometimento com a fidelidade experimental ao formalismo rigoroso teórico, quando necessário foi fazer essa escolha. As seguintes propriedades foram determinadas e estudadas: energética de níveis HOMO, LUMO e de banda proibida; validação da contribuição da troca exata para os funcionais DFT e a descrição experimental em solução à baixa concentração, que mimetiza a fase gasosa teórica; estados iônicos, avaliando redistribuição da densidade de carga nas moléculas conjugadas e estabilidades termodinâmica; estrutura óptica inferida via simulação das transições eletrônicas no visível e suas consequências para a descrição dos portadores excitados; estrutura conformacional das moléculas; diferenciação energética dada pela arquitetura molecular de cadeia principal e pela escolha do heteroátomo no ciclo calcogenofênico; controle da doação e migração de cargas para estruturas aceitadoras; acompanhamento das propriedades eletrônicas e da avaliação da delocalização da nuvem eletrônica via os operadores quânticos de troca e correlação; entre outros.

Dentro desse escopo, observa-se a modificação espontânea das propriedades de transporte que são baseadas em outras propriedades eletrônicas deductíveis da estabilidade termodinâmica de estados de carga e interações quânticas de Muitos-Corpos, por

exemplo. Observou-se que ao passar de uma cadeia de dois para três anéis na base e aumentando o número atômico do calcogênio, ganha-se em delocalização da nuvem eletrônica sobre a cadeia, maiores facilidades de migração e doação de cargas, maiores capacidades de transporte e afinidades eletrônicas, com controle dos potenciais de ionização e controle da morfologia. As estimativas sobre o aumento da densidade de carga indicam que é um evento factível, tendo em base a comparação com outros sistemas conhecidos e vastamente utilizados pela literatura.

A partir desses resultados, foi proposta uma nova arquitetura fotovoltaica de forma a obedecer um ideal de eficiência traçado pela literatura especializada. Células fotovoltaicas de rede interpenetrante foram propostas e a factibilidade foi avaliada pelo desenvolvimento, em parceria, dos primeiros protótipos das estruturas flexíveis orgânicas auto-suportadas com potencial fotovoltaico. Ainda mais, seguindo outra indicação da literatura, um novo composto é proposto a fim de inserir-se na estrutura fotovoltaica para proporcionar maior dissociação excitônica no seio da célula fotovoltaica, a partir do aumento de um campo intrínseco dado por uma fina camada de polímero com propriedades ferroelétricas. Essas propriedades são desenvolvidas a partir da dopagem de um polieletrólito comercial com íons de Chumbo e essa abordagem não tinha sido até então relatada pela literatura.

Dentro de todo esse escopo, esse trabalho estabelece guias e linhas gerais no desenvolvimento e aperfeiçoamento de estruturas fotovoltaicas que sejam de alto rendimento e eficiência, aliadas à facilidade de produção e de encapsulamento, diminuindo custos e tornando-a como tecnologia e alternativa energética viável. Entendo que semelhante desenvolvimento se dá no âmbito de Ciência Básica e Aplicada, a abordagem generalista que aqui foi tomada conseguiu indiciar supostas melhorias capazes de aumentos de rendimentos em potencial.

Do ponto de vista de Ciência Fundamental, a análise aqui realizada permitiu parametrizar o comportamento eletrônico e óptico das cadeias conjugadas em função da sua arquitetura principal, ou seja, a disposição dos átomos, e a escolha do heteroátomo da cadeia principal, dentro de uma classe bem restrita de estruturas. Essa análise pode ser ampliada seguindo a mesma metodologia, englobando diversas classes de moléculas e gerando tabelas de parâmetros eletrônicos que resultem nas propriedades de novos compostos por Engenharia Molecular Reversa.

Ainda mais, considerações de como esses parâmetros são influenciados pela arquitetura revelou que uma simples modificação da disposição dos átomos é capaz de induzir caráter mais metálico na cadeia conjugada e isso foi atribuído à simetria do potencial molecular, em analogia com o potencial cristalino dos semicondutores inorgânicos, que mostrou-se como um fator capaz de quebrar degenerescências de estado fundamental e induzir estados de menor energia sem que nenhuma modificação geral de átomos fosse realizada. Com isso, surge um indício da correlação simetria molecular e o respectivo potencial como um parâmetro delimitante para o desenvolvimento de novos materiais.

Dentre as atividades futuras e que serão inseridas ainda dentro desse trabalho, podem ser incluídas o fortalecimento do ponto de vista de transporte a partir da análise espectroscópica da morfologia em solução, ou seja, mimetizando a fase gasosa, via Dicroísmo Circular. Analisar até que ponto a planaridade da cadeia é potencial para definir propriedades de recombinação de portadores é interessante para corroborar com os dados que são deductíveis via DFT. Não somente, a análise de transporte também precisa ser realizada, por mais que preferiu-se não fazê-la ao longo desse trabalho, de modo a sustentar o ponto de vista a que ele se propôs. Analisar de que forma a estrutura de cadeia principal polimerizada define as mobilidades de portadores das moléculas derivadas de poli(TP) e poli(TPT) é de tamanha prontidão como avaliar o mesmo comportamento em moléculas pequenas com a variação do braço lateral. Uma descrição geral experimental-teórica de como a condutividade, a nível macro, responde frente a um incremento do tamanho da cadeia conjugada, a nível subnano, também tem sido gerada. A síntese das moléculas derivadas de TPT com incremento de tamanho foi realizada e o frente de pesquisa em simulação do perfil condutor via DFT-NEGF e por medidas de transporte experimentais está sendo elaborado.

Referências Bibliográficas

- [1] J L Brédas, D Beljonne, J Cornil, D A dos Santos, and Z Shuai. Electroluminescence in semiconducting conjugated polymers and oligomers: a quantum?chemical approach. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 355(1725):735–747, 1997.
- [2] J H Burroughes, D D C Bradley, A R Brown, R N Marks, K Mackay, R H Friend, P L Burns, and A B Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [3] Ai-Lin Ding, Jian Pei, Yee-Hing Lai, and Wei Huang. Phenylene-functionalized polythiophene derivatives for light-emitting diodes: their synthesis, characterization and properties. *Journal of Materials Chemistry*, 11(12):3082–3086, 2001.
- [4] R H Friend. Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices. *Pure and Applied Chemistry*, 73(3):425–430, 2001.
- [5] R H Friend, R W Gymer, A B Holmes, J H Burroughes, R N Marks, C Taliani, D D C Bradley, D A Dos Santos, J L Bredas, M Logdlund, and W R Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397(6715):121–128, 1999.
- [6] O Inganäs, T Granlund, M Theander, M Berggren, M R Andersson, A Ruseckas, and V Sundström. Optical emission from confined poly(thiophene) chains. *Optical Materials*, 9(1-4):104–108, 1998.
- [7] Henning Sirringhaus, Nir Tessler, and Richard H Friend. Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Science*, 280(5370):1741–1744, 1998.
- [8] Y Zempo and Et al. Optical properties in conjugated polymers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(6):64231, 2008.
- [9] Kevin M. Coakley and Michael D. McGehee. Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chemistry of Materials*, 16(23):4533–4542, November 2004.

- [10] Norbert Karl. Growth and electrical properties of high purity organic molecular crystals. *Journal of Crystal Growth*, 99(1-4):1009–1016, January 1990.
- [11] M Pope, H Kallmann, and P Magnante. No Title. *Journal of Chemical Physics*, 38:2042, 1963.
- [12] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913, September 1987.
- [13] E A Silinsh. *Organic Molecular Crystals*. Springer, Berlin, 1980.
- [14] M Pope and C Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 1999.
- [15] Yohai Roichman. *Charge transport in conjugated polymers*. PhD thesis, Israel Institute of Technology, 2004.
- [16] Alan J Heeger. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 73(July):681–700, 2001.
- [17] W Brütting. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [18] W Barford. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*. Oxford Science Publications, Oxford, 2005.
- [19] Sanjio S Zade, N Zamoshchik, and Michael Bendikov. From Short Conjugated Oligomers to Conjugated Polymers. Lessons from Studies on Long Conjugated Oligomers. *Accounts of Chemical Research*, 44(1):14–24, 2011.
- [20] Sanjio S Zade and Michael Bendikov. From Oligomers to Polymer: Convergence in the HOMO?LUMO Gaps of Conjugated Oligomers. *Organic Letters*, 8(23):2004–2007, 2006.
- [21] N Ashcroft and D Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Orlando, 1976.
- [22] B Tian, G Zerbi, and K Miillen. Electronic and structural properties from the vibrational spectra. *Journal of Chemical Physics*, 95(5):3198–3207, 1991.
- [23] H. Santos Silva, S. L. Nogueira, J. E. Manzoli, N. M. Barbosa Neto, A. Marletta, F. Serein-Spirau, J.-P Lère-Porte, Sandrine Lois, and R. A. Silva. Silva.

- Controlling Bandgap Energy and Multivibronic Modes of a Poly(2,5-thiophene-1,4-dialkoxyphenylene) Derivative by Gamma Photons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(29):8288–8294, July 2011.
- [24] R A Silva, L A Cury, P S S Guimarães, Alexandre Marletta, F Serein-Spirau, M Bouachrine, J J E Moreau, and J P Lère-Porte. Exchange with temperature of the electron-vibrational mode interaction between thienylene-phenylene copolymer rings. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(9):964–971, 2010.
- [25] X.J. Liu and Z. An. Structural change-induced negative differential resistance in polythiophene. *Organic Electronics*, 12(8):1352–1357, August 2011.
- [26] Carlo Jacobine. *Theory of Electron Transport in Semiconductors*. Springer, New York, 2010.
- [27] V Ka ukauskas. Investigation of carrier transport and trapping by oxygen-related defects in MEH-PPV diodes. *Semiconductor Science and Technology*, 19(12):1373–1380, December 2004.
- [28] N. Giebink, G. Wiederrecht, M. Wasielewski, and S. Forrest. Ideal diode equation for organic heterojunctions. I. Derivation and application. *Physical Review B*, 82(15):1–12, October 2010.
- [29] Stefan Berleb and Wolfgang Brütting. Dispersive Electron Transport in tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum (Alq3) Probed by Impedance Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 89(28):1–4, December 2002.
- [30] N. Giebink, B. Lassiter, G. Wiederrecht, M. Wasielewski, and S. Forrest. Ideal diode equation for organic heterojunctions. II. The role of polaron pair recombination. *Physical Review B*, 82(15):1–8, October 2010.
- [31] A M L F Almeida. *Modelização do Transporte de Carga em Polímeros Conjugados*. PhD thesis, Universidade do Minho, 2003.
- [32] Yongye Liang, Shengqiang Xiao, Danqin Feng, and Luping Yu. Control in Energy Levels of Conjugated Polymers for Photovoltaic Application. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:7866–7871, 2008.

- [33] Carla D. Canestraro, Paula C. Rodrigues, Cleber F.N. Marchiori, Camila B. Schneider, Leni Akcelrud, Marlus Koehler, and Lucimara S. Roman. The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor-acceptor-donor copolymers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2287–2294, August 2011.
- [34] Sanyasi Sitha. *Designing Efficient Donor-Bridge-Acceptor Type of Molecules for Nonlinear Optics and Molecular Electronics Through Computational Methods*. PhD thesis, Osmania University, 2005.
- [35] Jang-Yong Lee, Seung-Hee Kim, In-Sung Song, and Doo-Kyung Moon. Efficient donor-acceptor type polymer semiconductors with well-balanced energy levels and enhanced open circuit voltage properties for use in organic photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry*, 21(41):16480, 2011.
- [36] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, J.-L. Mozos, and P. Ordejón. Theoretical study of the nonlinear conductance of Di-thiol benzene coupled to Au(111) surfaces via thiol and thiolate bonds. *Computational Materials Science*, 27(1-2):151–160, March 2003.
- [37] M J Ford, R C Hoft, and A Mcdonagh. Theoretical Study of Ethynylbenzene Adsorption on Au(111) and Implications for a New Class of Self-Assembled Monolayer. (111):20387–20392, 2007.
- [38] M. Kamenetska, M. Dell’Angela, J.R. Widawsky, G. Kladnik, a. Verdini, a. Cosaro, D. Cvetko, a. Morgante, and L. Venkataraman. Structure and Energy Level Alignment of Tetramethyl Benzenediamine on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(25):12625–12630, June 2011.
- [39] R. C. Hoft, M. J. Ford, V. M. García-Suárez, Colin J. Lambert, and M. B. Cortie. The effect of stretching thiyl and ethynyl Au molecular junctions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(2):025207, January 2008.
- [40] Slawomir Braun, William R. Salaneck, and Mats Fahlman. Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, 21(14-15):1450–1472, April 2009.

- [41] M Dell'Angela, G Kladnik, a Cossaro, a Verdini, M Kamenetska, I Tamblyn, S Y Quek, J B Neaton, D Cvetko, a Morgante, and L Venkataraman. Relating energy level alignment and amine-linked single molecule junction conductance. *Nano letters*, 10(7):2470–4, July 2010.
- [42] Jonathan a. Malen, Shannon K. Yee, Arun Majumdar, and Rachel a. Segalman. Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic?inorganic heterojunctions. *Chemical Physics Letters*, 491(4-6):109–122, May 2010.
- [43] S F Curcino da Silva, M Foschini, H Santos Silva, J R Tozoni, F A Castro, R A Silva, and A Marletta. Molecular relaxation temperature effects on emission efficiency of Organic Light-Emitting Diodes. *Organic Electronics*, Submetido, 2011.
- [44] Ralph Rieger. *Extended Donor and Acceptor Molecules for Organic Electronics*. PhD thesis, Universit6at Mainz, 2009.
- [45] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, and a. Kahn. Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties. *Applied Surface Science*, 166(1-4):354–362, October 2000.
- [46] T P Nguyen, J Ip, P Jolinat, and P Destruel. XPS and sputtering study of the Alq 3 /electrode interfaces in organic light emitting diodes. *Applied Surface Science*, 172:75–83, 2001.
- [47] K L Wang, B Lai, M Lu, X Zhou, L S Liao, X M Ding, X Y Hou, and S T Lee. Electronic structure and energy level alignment of Alq 3 /Al 2 O 3 /Al and Alq 3 /Al interfaces studied by ultraviolet photoemission spectroscopy. *Thin Solid Films*, 363:178–181, 2000.
- [48] Michael Kiy, Iris Gamboni, Urs Suhner, Ivan Biaggio, and Peter Gunter. Interface dependent electrical properties of organic light emitting devices in ultra high vacuum. *Synthetic Metals*, 111:307–310, 2000.
- [49] a Franciosi. Heterojunction band offset engineering. *Surface Science Reports*, 25(1-4):1–140, 1996.
- [50] Eralci Moreira Therézio, Erick Piovesan, Maria Letícia Vega, Raigna A. Silva, Osvaldo N. Oliveira, and Alexandre Marletta. Thickness and annealing temperature

- effects on the optical properties and surface morphology of layer-by-layer poly(p-phenylene vinylene)+dodecylbenzenesulfonate films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(3):206–213, February 2011.
- [51] Roger C. Hiorns, Pierre Iratçabal, Didier Bégué, Abdel Khoukh, Rémi De Bettignies, Jocelyne Leroy, Muriel Firon, Carole Sentein, Hervé Martinez, Hugues Preud'homme, and Christine Dagron-Lartigau. Alternatively linking fullerene and conjugated polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(9):2304–2317, May 2009.
- [52] Paul D. Topham, Andrew J. Parnell, and Roger C. Hiorns. Block copolymer strategies for solar cell technology. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(16):1131–1156, August 2011.
- [53] Roger C. Hiorns, Eric Cloutet, Emmanuel Ibarboure, Laurence Vignau, Noëlla Lemaitre, Stéphane Guillerez, Christelle Absalon, and Henri Cramail. Main-Chain Fullerene Polymers for Photovoltaic Devices. *Macromolecules*, 42(10):3549–3558, May 2009.
- [54] M Di Ventra. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. Cambridge, Cambridge, 2008.
- [55] Raigna A Silva, Françoise Serein-Spirau, Mohammed Bouachrine, Jean-Pierre Lère-Porte, and Joel J E Moreau. Synthesis and characterization of thienylene-phenylene copolymers with oligo(ethylene oxide) side chains. *Journal of Materials Chemistry*, 14(20):3043–3050, 2004.
- [56] Mohammed Bouachrine, Jean-Pierre Lère-Porte, Joël J E Moreau, Françoise Serein Spirau, Raigna Augusta da Silva, Kamal Lmimouni, Lotfi Ouchani, and Claude Dufour. A thienylene-phenylene copolymer with di(ethylene oxide) side chains and its use in light emitting diodes. *Synthetic Metals*, 126(2-3):241–244, 2002.
- [57] Mohammed Bouachrine, Jean-Pierre Lère-Porte, Joël J E Moreau, Françoise Serein Spirau, Raigna Augusta da Silva, Kamal Lmimouni, Lotfi Ouchani, and Claude Dufour. A thienylene-phenylene copolymer with di(ethylene oxide) side chains and its use in light emitting diodes. *Synthetic Metals*, 126(2-3):241–244, 2002.

- [58] R A Silva, L A Cury, A Marletta, P S S Guimarães, M Bouachrine, J P Lère-Porte, J E Moreau, and F Serein-Spirau. Absorption and photoluminescence of a new thienylene-phenylene copolymer. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(32-35):3685–3688, 2006.
- [59] Cristiano R. B. Rhoden and Gilson Zeni. New development of synthesis and reactivity of seleno- and tellurophenes. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 9(5):1301, 2011.
- [60] Asit Patra, Yair H. Wijsboom, Gregory Leitus, and Michael Bendikov. Tuning the Band Gap of Low-Band-Gap Polyselenophenes and Polythiophenes: The Effect of the Heteroatom. *Chemistry of Materials*, 23(3):896–906, February 2011.
- [61] S C Ng, H S O Chan, T T Ong, K Kumura, Y Mazaki, and K Kobayashi. Synthesis and Characterization of Poly1,2-bis(2-seleninyl)ethene, a Novel Electrically Conductive Polymer with Diminished Band Gap. *Macromolecules*, 9297(97):1221–1228, 1998.
- [62] Hoyoul Kong, Dae Sung Chung, In-Nam Kang, Jong-Hwa Park, Moo-Jin Park, In Hwan Jung, Chan Eon Park, and Hong-Ku Shim. New selenophene-based semiconducting copolymers for high performance organic thin-film transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 19(21):3490, 2009.
- [63] Thomas M. Klapptke, Burkhard Krumm, Juan Carlos Galvez-Ruiz, Heinrich Noth, and Ingo Schwab. Experimental and Theoretical Studies of Homoleptic Tellurium Cyanides $\text{Te}(\text{CN})_x$: Crystal Structure of $\text{Te}(\text{CN})_2$. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(24):4764–4769, December 2004.
- [64] Shuiquan Deng, Jürgen Köhler, and Arndt Simon. Unusual Lone Pairs in Tellurium and Their Relevance for Superconductivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(4):599–602, January 2006.
- [65] Daniel P. Sweat and Chad E. Stephens. A modified synthesis of tellurophene using NaBH_4 to generate sodium telluride. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693(14):2463–2464, July 2008.

- [66] Daniel Sweat and Chad Stephens. Synthesis and Stille Cross-Coupling Reactions of 2-(Tributylstannyl)- and 2,5-Bis(trimethylstannyl)tellurophene. *Synthesis*, 2009(19):3214–3218, August 2009.
- [67] S. Bouzakraoui, S.M.Bouzzine, R.Augusta Dasilva, J-P Lère-Porte, F. Serein-Spirau, K. Alimi, M. Hamidi, M. Bouachrine, and H Zgou. Synthesis and theoretical study of a new conjugated copolymer based on thiophene and phenylene. *Phys. Chem. News*, 51:111–121, 2010.
- [68] Jian Pei, Wang-Lin Yu, Wei Huang, and Alan J Heeger. A Novel Series of Efficient Thiophene-Based Light-Emitting Conjugated Polymers and Application in Polymer Light-Emitting Diodes. *Macromolecules*, 33(7):2462–2471, 2000.
- [69] Yongye Liang, Danqin Feng, Jianchang Guo, Jodi M. Szarko, Claire Ray, Lin X. Chen, and Luping Yu. Regioregular Oligomer and Polymer Containing Thieno[3,4-b]thiophene Moiety for Efficient Organic Solar Cells. *Macromolecules*, 42(4):1091–1098, February 2009.
- [70] Wai-Yeung Wong, Xing-Zhu Wang, Ze He, Aleksandra B Djurisić, Cho-Tung Yip, Kai-Yin Cheung, Hai Wang, Chris S K Mak, and Wai-Kin Chan. Metallated conjugated polymers as a new avenue towards high-efficiency polymer solar cells. *Nature materials*, 6(7):521–7, July 2007.
- [71] J C Gustafsson-Carlberg, O Inganäs, M R Andersson, C Booth, A Azens, and C G Granqvist. Tuning the bandgap for polymeric smart windows and displays. *Electrochimica Acta*, 40(13-14):2233–2235, 1995.
- [72] Jean-Pierre Lere-Porte, Joel J E Moreau, Francoise Serein-Spirau, Christophe Torreilles, Arieta Righi, Jean-Louis Sauvajol, and Monique Brunet. Synthesis, orientation and optical properties of thiophene-dialkoxypheylene copolymers. *Journal of Materials Chemistry*, 10(4):927–932, 2000.
- [73] M Sundberg, O Inganäs, S Stafström, G Gustafsson, and B Sjögren. Optical absorption of poly(3-alkylthiophenes) at low temperatures. *Solid State Communications*, 71(6):435–439, 1989.
- [74] Roger C. Hiorns, Eric Cloutet, Emmanuel Ibarboure, Abdel Khoukh, Habiba Bejbouji, Laurence Vignau, and Henri Cramail. Synthesis of Donor?Acceptor Multi-

- block Copolymers Incorporating Fullerene Backbone Repeat Units. *Macromolecules*, 43(14):6033–6044, July 2010.
- [75] Farid Ouhib, Ahmed Dkhissi, Pierre Iratçabal, Roger C. Hiorns, Abdel Khoukh, Jacques Desbrières, Claude Pouchan, and Christine Dagron-Lartigau. Electronic structure and optical properties of poly[3-(4-octylphenoxy)thiophene]: Experimental and theoretical studies. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(22):7505–7516, November 2008.
- [76] Anne de Cuendias, Roger C Hiorns, Eric Cloutet, Laurence Vignau, and Henri Cramail. Conjugated rod-coil block copolymers and optoelectronic applications. *Polymer International*, 59(11):1452–1476, November 2010.
- [77] D R Hogg, editor. *Organic Compounds of Sulfur, Selenium, and Tellurium*. London, 1979.
- [78] E. Kymakis and G. a. J. Amaratunga. Single-wall carbon nanotube/conjugated polymer photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 80(1):112, 2002.
- [79] P. Hohenberg. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, November 1964.
- [80] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133–A1138, November 1965.
- [81] Wolfgang Nolting. *Fundamentals of Many-body Physics*. Springer, Berlin, 2008.
- [82] Morgon, Nelson H. *et al.* *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, 2008.
- [83] Maja Parac and Stefan Grimme. A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemical Physics*, 292(1):11–21, July 2003.
- [84] Stefan Grimme and Maja Parac. Substantial Errors from Time-Dependent Density Functional Theory for the Calculation of Excited States of Large π Systems. *ChemPhysChem*, 4(3):292–295, March 2003.
- [85] Urs Zimmerli, Michele Parrinello, and Petros Koumoutsakos. Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions. *The Journal of chemical physics*, 120(6):2693–9, February 2004.

- [86] Stefan Grimme. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, 25(12):1463–73, September 2004.
- [87] Stefan Grimme. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of chemical physics*, 124(3):034108, January 2006.
- [88] Gjergji Sini, John S Sears, and J.-L. Brédas. Evaluating the Performance of DFT Functionals in Assessing the Interaction Energy and Ground-State Charge Transfer of Donor/ Acceptor Complexes: Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquino- dimethane (TTF-TCNQ) as a Model Case. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7:602–609, 2011.
- [89] Ivan S. Oliveira and Vitor L. B. De Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Livraria da Física, 2005.
- [90] Marc Dierksen and Stefan Grimme. Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra. *The Journal of chemical physics*, 120(8):3544–54, February 2004.
- [91] Mads Brandbyge, José-Luis Mozos, Pablo Ordejón, Jeremy Taylor, and Kurt Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 65(16):1–17, March 2002.
- [92] Sheng Li Li. *Semiconductor Physical Electronics*. Springer, New York, 2006.
- [93] P. Alliprandini-Filho, G.F. Borges, W.B. Calixto, I.H. Bechtold, A.A. Vieira, R. Cristiano, H. Gallardo, R.A. Silva, N.M. Barbosa Neto, and Alexandre Marletta. Molecular alignment effects on spectroscopic properties 2,1,3-benzothiadiazole guested in liquid?crystalline compounds. *Chemical Physics Letters*, 487(4-6):263–267, March 2010.
- [94] Sandrine Lois, Jean-Charles Florès, Jean-Pierre Lère-Porte, Françoise Serein-Spirau, Joël J E Moreau, Karinne Miqueu, Jean-Marc Sotiropoulos, Patrick Baylère, Monique Tillard, and Claude Belin. How to Build Fully π -Conjugated Architectures with Thienylene and Phenylene Fragments. *European Journal of Organic Chemistry*, 2007(24):4019–4031, 2007.
- [95] Juan Carlos Moreno-Piraj. *Thermodynamics ? kinetics of dynamic systems*. 2011.

- [96] N Cheminet. *Molécules pi-conjugués fonctionelles : Synthèse et application à l'élaboration de nanomatériau*. PhD thesis, École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 2011.
- [97] Jianchang Guo, Yongye Liang, Jodi Szarko, Byeongdu Lee, Hae Jung Son, Brian S. Rolczynski, Luping Yu, and Lin X. Chen. Structure, Dynamics, and Power Conversion Efficiency Correlations in a New Low Bandgap Polymer: PCBM Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(2):742–748, January 2010.
- [98] Minas M. Stylianakis and Emmanuel Kymakis. Efficiency enhancement of organic photovoltaics by addition of carbon nanotubes into both active and hole transport layer. *Applied Physics Letters*, 100(9):093301, 2012.
- [99] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Advanced Materials*, 18(21):2884–2889, November 2006.
- [100] Shannon K Yee, Jonathan A Malen, Arun Majumdar, and Rachel A Segalman. Thermoelectricity in Fullerene - Metal Heterojunctions. *Nano Letters*, 11:4089–4094, 2011.
- [101] Luiz a. Ribeiro, Pedro H. Oliveira Neto, Wiliam F. da Cunha, Luiz F. Roncaratti, Ricardo Gargano, Deme?trio a. da Silva Filho, and Geraldo M. e Silva. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. *The Journal of Chemical Physics*, 135(22):224901, 2011.
- [102] Dong-Jin Yun, KiPyo Hong, Se hyun Kim, Won-Min Yun, Jae-young Jang, Woo-Sung Kwon, Chan-Eon Park, and Shi-Woo Rhee. Multiwall carbon nanotube and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) composite films for transistor and inverter devices. *ACS applied materials & interfaces*, 3(1):43–9, January 2011.
- [103] Dong-Jin Yun and Shi-Woo Rhee. Composite films of oxidized multiwall carbon nanotube and poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) as a contact electrode for transistor and inverter devices. *ACS applied materials & interfaces*, 4(2):982–9, February 2012.

-
- [104] S. L. Nogueira. *Estudo das propriedades ópticas, estruturais e elétricas do compósito MEH-PPV/SWNT*. PhD thesis, Universidade Federal de Uberlândia, 2008.
- [105] Yongbo Yuan, Timothy J Reece, Pankaj Sharma, Shashi Poddar, Stephen Ducharme, Alexei Gruverman, Yang Yang, and Jinsong Huang. Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers. *Nature materials*, 10(4):296–302, April 2011.
- [106] A J Lovinger. Ferroelectric polymers. *Science (New York, N.Y.)*, 220(4602):1115–21, June 1983.
- [107] Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus, and Ado Jorio. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer, 2010.

Apêndices

A Dispositivos Fotovoltaicos

A conversão fotovoltaica de energia é um processo de passo simples que gera corrente elétrica a partir de energia luminosa. A explicação das idéias por trás é baseado nas bases da Mecânica Quântica, em que o Efeito Fotovoltaico, demonstrado por Albert Einstein em 1905, faz o papel de pedra fundamental. Além desse efeito, em um dispositivo fotovoltaico, por conta de alguma assimetria interna, os elétrons foto-excitados são retirados do sistema por um sistema de eletrodos coletores para um circuito externo.

Esse efeito foi reportado primeiramente por Edmund Bequerel, em 1839, quando observou a ação da luz sobre um eletrodo de Platina coberto com Prata imerso em um eletrólito e a geração de uma corrente elétrica. Apenas quarenta anos depois, o primeiro dispositivo fotovoltaico foi construído a partir da observação de fotocondutividade do Selênio, descoberta por William Adams e Richard Day, em 1876, quando uma fotocorrente pôde ser produzida no Selênio em contato com dois eletrodos de Platina aquecida. Mais tarde, esse efeito também foi observado nas estruturas de filme fino de Cu-CuO, PbS e TiS.

A eficiência de tais dispositivos possui como parâmetros-chave o material absorvedor de luz utilizados, assim como de que forma ele é conectado ao circuito externo. Dessa problemática surge toda a pesquisa desenvolvida nessa área até então.

Dentre as variáveis mais comuns que acometem e diminuem o rendimento das células fotovoltaicas, duas podem ser citadas como preponderantes: 1) o efeito da morfologia dos filmes orgânicos, que devem apresentar homogeneidade global e não-cristalinidade local, a fim de evitar tanto a difusão tridimensional excitônica como o aprisionamento dos portadores em armadilhas estruturais; e 2) o efeito de bateria, em que o aprisionamento de cargas é um processo preferencial do que a entrega dos portadores aos eletrodos, o que pode ser caracterizado por uma capacitância maior do sistema, quando analisado por circuitos equivalentes.

Os parâmetros-chave para a caracterização de células fotovoltaicas são:

- **Fotocorrente**, J_{sc} , gerada pela iluminação solar com circuito aberto (*short-circuit*) e é dependente da intensidade da luz incidida.

- **Eficiência Quântica**, QE , que é a probabilidade de que um fóton incidente com energia E entregue um elétron ao circuito externo.
- **Corrente de Escuro**, J_{dark} , é a corrente que aparece devido às cargas intrínsecas da célula, dadas pelas diferenças de potencial aos quais os eletrodos estão submetidos. Essa diferença de potencial gera uma corrente oposta ao sentido da fotocorrente e que diminui a corrente total. Esse efeito ocorre por conta de se comportarem como um diodo, no escuro, a maior parte das células fotovoltaicas.
- **Corrente de Claro**, J_{light} , é justamente a corrente que aparece no dispositivo por causa dos pares excitônicos criados pela irradiação solar.
- **Tensão de Circuito Aberto**, V_{oc} , ocorre para a exata condição em que a corrente de escuro e a fotocorrente se cancelam.
- **Eficiência**, η , é a razão entre a densidade de potência da célula (produto entre a corrente e a tensão) e a potência máxima irradiada pela fonte luminosa.
- **Fator de Preenchimento**, FF , é a razão entre a densidade de potência da célula e a densidade de potência a circuito aberto e mede o quão “quadrada” é a curva de corrente por tensão do dispositivo, que deve ser o mais próximo da unidade quanto possível.

B Ensaios de Citotoxicidade dos Compostos Propostos

Muita controversa existe sobre a toxicidade dos nanocompostos, principalmente aqueles baseados em metais pesados, como é o caso dos pontos quânticos. Recentemente, compostos carbonosos, como os fulleróides e os nanotubos de carbono têm sido destaque no estudo bioquímico de inibição enzimática em cérebro de ratos, por exemplo. É contraditória, no entanto, a visão de aplicação desses nanocompostos em Medicina e o próprio risco devido ao manuseio deles pelo pesquisador, pelo desenvolvedor dos dispositivos e pelo usuário final.

Pontos Quânticos de CdTe e CdSe, muito indicados para geração de imagens celulares, apresentam toxicidade baixíssima mesmo que os seus elementos formadores sejam altamente nocivos mesmo em concentrações da ordem de ppb. Isso se deve à grande estabilidade dos compostos formados, assim como dos métodos de encapsulamento empregados na formação desses pontos quânticos, que envolve, na maioria das vezes, o uso de biopolímeros como mediadores de isolamento, solvatação e biocompatibilidade.

A partir de um questionamento terceiro, a nível de ensaio, aqui é realizado um ensaio breve sobre a estabilidade do anel telurofênico em vácuo e sob ambiente inorgânico e orgânico. Esse questionamento surge devido ao fato de que a distância de equilíbrio do átomo de Telúrio com a base do anel ser maior do que para os casos do Enxofre e Selênio, o que levanta a questão da estabilidade dessa ligação orgânico-inorgânico. Para tanto, valendo-se da Teoria do Funcional da Densidade com a correção dispersiva de vdW e com o modelo de solvente contínuo COSMO, essa distância de equilíbrio foi escaneada, por um método simplista.

A varredura foi feita nas vizinhanças da posição de equilíbrio, utilizando para isso uma base pesada com convergência criteriosa, para o vácuo, em água e imerso em um meio que mimetize o aminoácido essencial Glicina, entendido como um método de mimetizar o ambiente bio-orgânico. As constantes dielétricas e índices de refração foram ajustados para esses meios com parâmetros vindos da literatura e as curvas de varredura não apresentam qualquer diferença com a variação do meio, enquanto que a energia de

equilíbrio da ligação é mantida em um poço de potencial com profundidade de aproximadamente $150 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Esse resultado, mostrado na Figura B.1, indica uma alta estabilidade do composto mesmo em ambiente orgânico e/ou inorgânico que, enquanto não é argumento para a biocompatibilidade, sana uma dúvida sobre sua decomposição espontânea em condições normais.

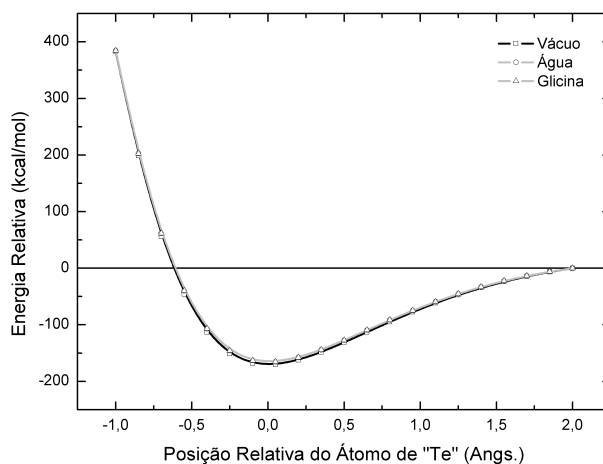


Figura B.1: Mapeamento da superfície de energia potencial para o anel telurofênico em função da distância de equilíbrio do átomo de Telúrio e do solvente, dentro do modelo polarizável COSMO.

Obviamente em condições experimentais outros fatores interferem na citotoxicidade desses nanocompostos. Para as moléculas estudadas nesse trabalho, grande atenção deve ser dada em trabalhos futuros para aquelas cuja cadeia lateral possui cargas localizadas em espécies aniônicas e catiônicas, como os íons Im^+Cl^- . Pelo tamanho reduzido dos oligômeros e hidro-compatibilidade relativa, esses compostos apresentam potencial de difundir-se pela pele humana como também a contaminação de águas e rejeitos de laboratório. Além disso, em estado ionizado e na presença de aminoácidos, esses compostos apresentam probabilidade de se combinarem quimicamente de forma irreversível, tendo em vista uma ligação iônica forte que se estabelece entre o íon imidazol e o grupo amina, quando na presença de água.

Esse ensaio então serve como argumento primário para a síntese e preparação dos compostos apresentados, cuja toxicidade não deve ser superior àquelas dos outros anéis calcogenofenos.

C Equação de Transporte de Boltzmann

Por uma abordagem semi-clássica, o problema de transporte pode ser tratado por uma teoria desenvolvida por Boltzmann e que é a base de toda a Mecânica Estatística Clássica. Esse formalismo descreve uma equação de movimento para uma função de distribuição de não-equilíbrio $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$. Para isso, seja um conjunto de N partículas *não-interagentes* submetidas a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r}, t)$ e que tem o hamiltoniano que desenvolve o sistema dado por:

Tratar as partículas como não-interagentes despreza qualquer tipo de espalhamento e, por isso, tal formalismo não é apropriado para a descrição empregada nesse trabalho. No entanto, pela profundidade Física do tema, ele é aqui abordado.

O hamiltoniano C.1 descreve a dinâmica de partículas independentes cada uma se movendo com a mesma equação de movimento. Ao invés de trabalhar com a função de distribuição $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$, é conveniente tratar a quantidade $f(\vec{r}, \vec{p}, t)d\vec{r}d\vec{p}$, que fornece o número de partículas em uma subdivisão do espaço de fase acessível ao sistema.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_{ext}(\vec{r}_i; t) \right) \quad (\text{C.1})$$

Desde que as partículas evoluem sob a dinâmica do hamiltoniano, o *Teorema de Liouville* garante que o volume do espaço de fase é conservado durante a evolução temporal. Como nenhuma interação entre as partículas (exceto quando elas se chocam) é incluída, o número total de partícula dentro do volume do espaço de fase $d\vec{r}d\vec{p}$ é constante durante a evolução do Hamiltoniano C.1. Isso implica que a função densidade de probabilidade de uma única partícula $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ deve ser conservada via:

$$\frac{d}{dt}f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \quad (\text{C.2})$$

Diferenciando essa equação, obtém-se:

$$\frac{\partial(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} + \frac{d\vec{r}}{dt} \cdot \nabla_r f(\vec{r}, \vec{p}, t) + \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot \nabla_p f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (\text{C.3})$$

usando as equações canônicas de Hamilton para as variáveis conjugadas $\{r_j, p_j\}$ da j -ésima partícula, obtém-se:

$$\frac{\partial(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_r f(\vec{r}, \vec{p}, t) - \nabla_r V_{ext}(\vec{r}, t) \cdot \nabla_p f(\vec{r}, \vec{p}, t) = 0 \quad (C.4)$$

Se agora, a interação entre as partículas for permitida via uma potencial de duas-partículas da forma $W(|\vec{r} - \vec{r}'|)$, que depende apenas da distância entre elas (que pode ser a interação de Coulomb, por exemplo), a presença desse potencial de espalhamento faz com as partículas mudem o seu momento via as colisões e ainda assim as partículas podem se espalhar para dentro ou para fora do espaço de fase. A função de distribuição f não é mais uma quantidade conservada e a condição estabelecida por C.2 não é mais respeitada. A variação temporal da função de distribuição deve então ser contrabalanceada por uma variação devido às colisões. Em *matemáticas*, isso é escrito como:

$$\frac{d}{dt} f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \left(\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} \right)_{col.} \equiv \vec{I}[f] \quad (C.5)$$

O funcional $\vec{I}[f]$ é chamado de *integral de colisão* ou *operador espalhamento* e é funcional direto da função de distribuição. Ele fornece a taxa de variação do momento $\vec{p}$ das partículas, na posição $\vec{r}$ no tempo t . Para um potencial de interação arbitrário, ele contém informações sobre o tipo de processos que dirige o sistema ao equilíbrio local, podendo eles serem elásticos ou inelásticos. Chega-se assim, finalmente, à equação de Boltzmann, dada por:

$$\frac{\partial(\vec{r}, \vec{p}, t)}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_r f(\vec{r}, \vec{p}, t) - \nabla_r V_{ext}(\vec{r}, t) \cdot \nabla_p f(\vec{r}, \vec{p}, t) \equiv \vec{I}[f] \quad (C.6)$$

Dado um potencial de interação, por exemplo um Coulombiano de duas-partículas, a integral de colisão pode ser calculada exatamente, mas, com isso, aparece na solução dessa integral uma dependência de f_2 , que é a função de distribuição reduzida para as duas partículas.

Prosseguindo com a resolução da integral, encontra-se que f_2 depende agora da função de distribuição de três-partículas f_3 , e assim por diante. Isso gera um ciclo infinito de inter-dependência das equações de movimento, com equações acopladas que obedecem uma hierarquia, chamada de *hierarquia BBGKY*, o que faz do problema ser quase insolúvel.

Assim, é necessário resolver a integral de colisão com aproximações que quebrem essa hierarquia. Segundo Ashcroft e Mermin, 1975, para elétrons, é comum aproximar a integral por

$$\vec{I}[f] = - \int d\vec{p}' \{ W_{p,p'} f(\vec{r}, \vec{p}, t) [1 - f(\vec{r}, \vec{p}', t)] - W_{p',p} f(\vec{r}, \vec{p}', t) [1 - f(\vec{r}, \vec{p}, t)] \} \quad (\text{C.7})$$

Em que a quantidade $W_{p,p'}$ é a *densidade de probabilidade de transição* por unidade de tempo que uma partícula com momento $\vec{p}$ é espalhada para outro estado com momento $\vec{p}'$ e que pode depender da função de distribuição. O termo $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ conta quantos elétrons estão no estado inicial $\vec{p}$, enquanto o termo $1 - f(\vec{r}, \vec{p}', t)$ conta quantos estados disponíveis com momento $\vec{p}'$ existem para o qual o elétron pode ser espalhado, o que é uma consequência do Princípio da Exclusão. Com essa escolha da integral de colisão, a equação de Boltzmann se torna uma equação integro-diferencial não-linear para a função de distribuição, podendo ser resolvida computacionalmente.

De acordo com o tipo e a “força” do potencial espalhador, a probabilidade de transição $W_{p,p'}$ pode ser calculada via Teoria da Perturbação. Uma aproximação mais profunda, conhecida como *aproximação do tempo de relaxação* assume a identidade:

$$\frac{1}{\tau(\vec{p})} = \int d\vec{p}' W_{p,p'} [1 - f(\vec{r}, \vec{p}', t)] \quad (\text{C.8})$$

Em que, como no modelo de Drude, o tempo de relaxação $\tau(\vec{p})$ é dado como o tempo médio entre colisões sucessivas. Com essa aproximação, a integral de colisão pode ser escrita como:

$$\vec{I}[f] = - \frac{[f(\vec{r}, \vec{p}, t) - f^{eq}(\vec{r}, \vec{p})]}{\tau} \quad (\text{C.9})$$

Onde $f^{eq}(\vec{r}, \vec{p})$ é a distribuição de Fermi de equilíbrio local, dada por:

$$f^{eq}(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{e^{\frac{E(\vec{p}) - \tilde{\mu}(\vec{r})}{k_b \theta(\vec{r})}} + 1} \quad (\text{C.10})$$

Cujo potencial químico é dependente da posição e da temperatura θ . Essa equação (C.9) quantifica as variações do equilíbrio e contém a noção física de que uma vez que os elétrons atinjam o equilíbrio local, espalhamentos posteriores não modificam suas distribuição ($\vec{I}[f] = 0$ no equilíbrio).

Independente da aproximação tomada para a solução da integral, uma vez que a função de distribuição é encontrada, a densidade eletrônica total n pode ser calculada:

$$n(\vec{r}, t) = \int d\vec{p} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (\text{C.11})$$

E a densidade de corrente como:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = e \int d\vec{p} \frac{\vec{p}}{m} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \quad (\text{C.12})$$

D Parâmetros de Simulação Computacional

Para a energética configuracional com variação dos funcionais de troca e correlação, as estruturas iniciais foram inicialmente otimizadas com o método semi-empírico AM1, garantindo a condição de mimetização dos diedros das moléculas de dois anéis para que, por hora, não apresentassem a não compensação das pontes de sulfeto. Assim, as estruturas foram re-otimizadas pelo formalismo DFT (com interações de van der Waals) com sete funcionais diferentes e via HF, usando uma base comum fraca em método e material (Pope do tipo 3-21G), com critério de convergência ajustado para forte. Por conveniência, os espectros de infravermelho foram calculados nesse ponto, usando o funcional B1LYP.

Novamente, as moléculas foram completamente otimizadas com o funcional B3LYP e uma base forte (Alrich *triple*- ζ polarizada - TZVP) comum a todos os compostos propostos, com critério de convergência restrito. As moléculas de dois anéis não tiveram suas geometrias forçadas à planarização e puderam respeitar a torção exercida pelas pontes de sulfeto.

Ambas essas etapas foram realizadas pelo pacote gratuito ORCA, versão 2.8.2, rodando em paralelo em um *cluster* Linux (Fedora 16 64-bits), montado pelo autor, de 16 (8x2) processadores, 48 (24x2) GB de RAM compartilhada e 2 TB de armazenamento conjunto, com acesso local e remoto de alta velocidade. A biblioteca de paralelização utilizada é a OpenMPI disponível nos repositórios nacionais da distribuição Linux. Os parâmetros da interação de van der Waals são usados diretamente do padrão do pacote.

Os espectros de infravermelho calculados são envelopados por lorentzianas de 15 cm^{-1} cada e normalizados pelo pico de maior intensidade. Um deslocamento horizontal é inserido de forma que todos os espectros calculados descrevam o pico associado à vibração de estiramento simétrico do grupo $C-H$ com a mesma frequência medida experimentalmente, omitindo assim as discrepâncias intrínsecas teórico-experimentais. Esse tratamento foi realizado com ajuda do pacote GABEDIT.

Os espectros de absorção são calculados via várias abordagens:

- A partir das geometrias otimizadas via DFT, com correção vdW, funcional B3LYP e base TZVP, as moléculas tiofênicas tiveram suas transições UV-VIS determinadas

pelo hamiltoniano ZINDO/S, tanto por CI como por CIS. Para o primeiro método, os cálculos foram realizados dentro do pacote ArgusLab enquanto CIS foi calculado no pacote Orca. Os métodos possuem referenciais comuns e portanto podem ser comparados.

- Todas as moléculas tiofênicas, selenofênicas ou telurofênicas, de dois ou três anéis na base, foram avaliadas por DFT dependente do tempo (TDDFT), com CIS, usando a base TZVP. Os funcionais de troca e correlação utilizados são B3LYP e PBE0, cuja eficiência na determinação da energética de estado fundamental foi deduzida a partir das primeiras determinações estruturais, no estudo de energética sistemática.
- O composto SL128G tem sua geometria completamente otimizada dentro do funcional B3LYP, base TZVP, com interações vdW e suas transições eletrônicas são determinadas pelos mesmos métodos. Esses resultados servem de base e parametrização para os modelos de extrapolação usados.

Os espectros são envelopados por funções gaussianas, respeitando o que foi discutido no corpo principal do texto, com FWHM no espaço real constante e igual à 35 nm. Para isso, o código GABEDIT foi usado. A escolha desse valor tão alto de FWHM é de tal forma que seja equivalente aqueles das gaussianas que ajustam o espectro de absorção em solução, à baixa concentração, do composto SL128G estudado como um dos compostos-parâmetros. Para isso, foi imposta a condição no ajuste da curva experimental de que todas as funções gaussianas usadas tivessem a mesma FWHM. Semelhante procedimento fornece um ajuste com $R^2 = 0,96$.

Os cálculos das densidades de estado, total e projetada, assim como da estrutura de bandas, foi feita pelo pacote gratuito SIESTA, versão 3.1, compilado em serial usando as bibliotecas Blacs e Lapack disponíveis nos repositórios da distribuição Linux usada. O funcional de troca e correlação utilizado é do tipo GGA puro, versão PBE, com uma base Alrich do tipo *double- ζ* (DZ). Quando impostas condições periódicas de contorno ao longo da direção a , não foi permitida interação nas outras direções. Por conta disso, nenhuma otimização com essas condições foi realizada.

E Parâmetros Experimentais

Os espectros de absorção foram medidos em soluções pouco concentradas a fim de se evitar efeitos de agregação indesejáveis e que fugiriam ao escopo desse texto. O solvente utilizado é o éter cíclico THF - tetrahidrofurano, tendo em vista sua pouca influência de polarização sobre a molécula, além de transparência apreciável no ultravioleta. Dessa forma, as moléculas em tal meio podem ser aproximadas como pertencentes a uma fase “gasosa concentrada”. Para isso, usou-se um espectrofotômetro FEMTO 800-XI dotado de uma lâmpada de Deutério e uma de Tungstênio para varrer a faixa de 190 à 1100 nm. Cubetas de quartzo de 1 cm de passo foram utilizadas para isso.

A emissão foi medida numa geometria de ângulo raso, no mesmo tipo de cubeta, com excitação laser em comprimentos de onda de 405, 457, 488 e 514 nm. Para o primeiro comprimento de onda, um laser de diodo da Laserline foi utilizado; para os outros, um laser de íons de Argônio com potência sintonizável. A luz emitida é coletada por um espectrofotômetro portátil Ocean Optics, modelos USB2000 e USB4000.