

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

VANESSA FARELO DOS SANTOS

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE REELS E DO MÉTODO DFT PARA A OBTENÇÃO
DO GAP DOS COPOLÍMEROS PFO-DBT E PSiF-DBT COM APLICAÇÃO EM
DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

RIO DE JANEIRO

2017

Vanessa Farelo dos Santos

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE REELS E DO MÉTODO
DFT PARA A OBTENÇÃO DO *GAP* DOS
COPOLÍMEROS PFO-DBT E PSiF-DBT COM
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Químico.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado

Coorientadora: Profa. Dra. Maria Luiza Rocco
Duarte Pereira

Rio de Janeiro

2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais pelo apoio incondicional desde a escolha do curso até terminar a faculdade. À Deus, por todos os momentos passados, com muito sacrifício e desespero, mas que foram superados.

Agradeço de forma especial aos meus orientadores: Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado e Profa. Dra. Maria Luiza Rocco por todos os ensinamentos, pelas reuniões e por toda a ajuda. Com eles, aprendi o que é o amar uma profissão, mesmo com todos os desafios que vêm com ela, além de valores que só a faculdade da vida pode nos ensinar. Então, o meu “Muito Obrigada” não é suficiente para demonstrar o agradecimento por esse ano de muito aprendizado.

Aos meus colegas de curso, alguns para a vida toda, agradeço pelos momentos maravilhosos, pelas alegrias ou tristezas, pelos momentos de estudo e desespero e pelas conversas jogadas fora.

Aos colegas do laboratório LaQuiS, que me ensinaram tudo que eu sei hoje nessa área e que pude ter o prazer, também, de ensinar, agradeço pelos momentos de descontração e pelos bolos de milho comidos ao longo do ano. Foi um prazer imenso fazer parte dessa grande família por dez meses.

Aos colegas do laboratório LQIC, muito obrigada pelas conversas, pelas recomendações, pelas risadas e pelos desabafos ao longo dos (intermináveis) cálculos.

Por fim, agradeço imensamente a todos os professores que ajudam a formar profissionais de qualidade e que nos transmitem, sobretudo, muito amor pelo que fazem. Com eles, aprendi muito mais do que química e, hoje, levo comigo ensinamentos sobre a vida. Agradeço também à Universidade Federal do Rio de Janeiro por continuar sendo uma das melhores universidades do Brasil e por ser muito respeitada internacionalmente, mesmo com todas as dificuldades enfrentadas.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE REELS E DO MÉTODO DFT PARA A OBTENÇÃO DO GAP DOS COPOLÍMEROS PFO-DBT E PSiF-DBT COM APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

ALUNA: Vanessa Farelo dos Santos

ORIENTADOR: Sérgio de Paula Machado (DQI-UFRJ)

COORDINADORA: Maria Luiza Rocco Duarte Pereira (DFQ-UFRJ)

Os copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT são amplamente estudados devido a suas propriedades optoeletrônicas, as quais lhes conferem aplicações importantes em células solares orgânicas. Neste âmbito, entender o processo de transferência de carga e obter valores para seus *band gaps* ajudam a classificá-los com bons semicondutores. Por isso, neste trabalho, foi realizado um estudo teórico-experimental empregando a técnica de REELS e o método DFT, através dos quais se pôde comparar os valores experimentais e teóricos dos *gaps* de cada monômero e dímero. Além disso, questões relacionadas às cadeias laterais não conjugadas e à substituição em pontos estratégicos da cadeia foram discutidas. Dessa forma, buscou-se entender melhor estes materiais para colaborar com estudos de aprimoramento das células solares orgânicas, de tal forma que se tornem viáveis economicamente.

Palavras-chave: REELS, DFT, células solares orgânicas, PFO-DBT, PSiF-DBT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Geração de energia elétrica mundial por fonte (%) nos anos de 1980 e 2012 (EPE, 2016). 13
- Figura 2** – Capacidade total global das tecnologias fotovoltaicas entre os anos de 2004 e 2013 (Adaptado de AKINYELE, D.O., RAYUDU, R.K., NAIR, N.K.C., 2015). 14
- Figura 3** – Tecnologias de células fotovoltaicas (Adaptado de AKINYELE, D.O., RAYUDU, R.K., NAIR, N.K.C., 2015). 15
- Figura 4** – Esquema das seções transversais de células fotovoltaicas orgânicas (a) do tipo bicamada e (b) do tipo heterojunção de volume (BORGES, B.G.A.L., 2015). 16
- Figura 5** – Típico cálculo DFT utilizando o método Kohn-Sham (Adaptado de OLIVEIRA, A.F. *et al.*, 2009). 21
- Figura 6** – Estrutura do monômero do copolímero PSiF-DBT, onde E = Si e do PFO-DBT, onde E = C. 23
- Figura 7** – Exemplos de porta amostra que podem ser utilizados na fixação de amostras no equipamento ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific (THERMO FISHER SCIENTIFIC INC.). 24
- Figura 8** - Equipamento ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific (QUASI-S ENHANCING TECHNOLOGIES). 25

Figura 9 – Exemplos de representações do monômero do PSiF-DBT em (a) (CHEN, J., CAO, Y., 2009) e (b) (SIGMA-ALDRICH). 26

Figura 10 – Esquema das posições onde foram adicionados os ligantes no monômero (a) do PFO-DBT e (b) do PSiF-DBT. 27

Figura 11 – Exemplo do estudo do efeito da adição de ligantes, no monômero do PFO-DBT, (a) à posição 3 do fluoreno, (b) às posições 3 do fluoreno e 2 do tiofeno e (c) à posição 2 do tiofeno. 28

Figura 12 – Esquema dos monômeros do PFO-DffBT (a) com os tiofenos na mesma posição em relação ao restante da cadeia (Adaptado de SIGMA-ALDRICH) e (b) com os tiofenos em posições contrárias (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015). 29

Figura 13 – Espectros de REELS para polímeros isolantes, destacando-se a presença do pico elástico e do pico devido ao hidrogênio (Adaptado de ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)). 31

Figura 14 – Espectro de REELS obtido para o filme de PFO-DBT. 32

Figura 15 - Espectro de REELS obtido para o filme de PSiF-DBT. 33

Figura 16 – Representação de uma superfície de energia potencial (Adaptado de FORESMAN, J.B., FRISCH, Æ., 1996). 35

Figura 17 – Esquema das geometrias (a) do PFO-DBT e (b) do PSiF-DBT, utilizadas nos testes com os funcionais. 36

Figura 18 – Esquema das geometrias do (a) PFO-DBT (0°), (b) PFO-DBT (180°), (c) PSiF-DBT (0°) e (d) PSiF-DBT (180°). 38

Figura 19 – Estrutura do PFDo-DBT, estudado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015). 40

Figura 20 – Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do PFO-DBT (a) com um átomo de carbono em cada cadeia lateral e (b) com oito átomos de carbono nestas cadeias. 42

Figura 21 – Exemplo da adição do ligante Cl, ao monômero do PFO-DBT, (a) apenas à posição 3 do fluoreno, (b) à posição 3 do fluoreno e 2 do tiofeno e (c) apenas à posição 2 do tiofeno. No caso do PSiF-DBT, este ligante é adicionado às mesmas posições do silafluoreno e do tiofeno. 43

Figura 22 – Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do monômero do PFO-DBT quando o Cl é adicionado (a) somente ao fluoreno, (b) ao fluoreno e ao tiofeno e (c) apenas ao tiofeno. 45

Figura 23 - Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do monômero do PFO-DBT quando o CH_3 é adicionado (a) ao fluoreno e ao tiofeno e (b) apenas ao tiofeno. A adição apenas à unidade fluoreno apresentou frequência negativa. 46

Figura 24 – Esquema da adição do ligante Cl, no monômero do PFO-DBT, (a) à posição 2 do tiofeno e (b) à posição 3 da mesma unidade. Observa-se a rotação deste grupo no segundo caso em relação ao primeiro. 47

Figura 25 – Comparação dos diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do monômero do PFO-DBT após a adição de Cl (a) à posição 2 do tiofeno e (b) à posição 3 desta unidade. 49

Figura 26 - Esquema dos monômeros do PFO-DffBT (a) com os tiofenos na mesma posição em relação ao restante da cadeia (PFO-DffBT 0°) e (b) com os tiofenos em posições contrárias (PFO-DffBT 180°), estudado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015).

50

Figura 27 – Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do dímero do PFO-DBT.

52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores obtidos para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, wB97XD e PBEPBE após as otimizações de geometria do monômero do PFO-DBT. 37

Tabela 2 - Valores obtidos para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, wB97XD e PBEPBE após as otimizações de geometria do monômero do PSiF-DBT. 37

Tabela 3 - Valores obtidos para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV), pelo funcional B3LYP, após as otimizações de geometria dos monômeros do PFO-DBT (0° e 180°) e do PSiF-DBT (0° e 180°). 39

Tabela 4 – Comparação dos mínimos de energia obtidos, pelo funcional B3LYP, para o PFO-DBT (0° e 180°) e para o PSiF-DBT (0° e 180°). 39

Tabela 5 – Comparação dos resultados obtidos para o *band gap* (eV) pelo funcional B3LYP, por REELS, UV-Vis e voltametria cíclica para o PFO-DBT e o PSiF-DBT. 40

Tabela 6 – Valores do *band gap* (eV) obtidos, pelo funcional B3LYP, no estudo do crescimento das cadeias laterais dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT. 41

Tabela 7 – Valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o *band gap* (eV) do PFO-DBT (PSiF-DBT) após a adição de cada ligante (a) à posição 3 do fluoreno (silafluoreno), (b) à posição 3 do fluoreno (silafluoreno) e 2 do tiofeno e (c) à posição 2 do tiofeno. 44

Tabela 8 – Comparação dos valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) após a otimização de geometria do monômero do PFO-DBT (a) apenas com um carbono em cada cadeia lateral, (b) com o ligante CH_3

adicionado às unidades fluoreno e tiofeno e (c) com este ligante adicionado apenas à unidade tiofeno. 46

Tabela 9 - Valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o *band gap* (eV) do PFO-DBT (PSiF-DBT) após a adição do ligante Cl às posições 1 e 3 do fluoreno (silafluoreno) e 2 e 3 do tiofeno, considerando todas as possibilidades. 47

Tabela 10 - Comparação dos valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) após a otimização de geometria do monômero do PFO-DBT (a) com apenas um carbono em cada cadeia lateral, (b) com o ligante Cl adicionado à posição 2 do tiofeno e (c) com este ligante adicionado à posição 3 desta unidade. 48

Tabela 11 – Comparação dos valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o *band gap* (eV) após as otimizações de geometria dos monômeros do PFO-DffBT (0° e 180°) com os obtidos por voltametria cíclica e UV-Vis, estudados por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015). 50

Tabela 12 – Comparação entre os valores obtidos para o *band gap* (eV), pelo funcional B3LYP, para o monômero e o dímero do PFO-DBT e do PSiF-DBT com os resultados experimentais de REELS, UV-Vis e voltametria cíclica. 51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HOMO	do inglês, <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	do inglês, <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
nm	nanômetro
DFT	do inglês, <i>Density Functional Theory</i>
KS	Kohn-Sham
HK	Hohenberg-Kohn
REELS	do inglês, <i>Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
Å	angstrom
PFO-DBT	poli[2,7-(9,9-di-octil-fluoreno)alt-4,7-bis(tiofeno-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazole]
PSiF-DBT	poli[2,7-(9,9-bis(2-etilhexil)-dibenzosilole)alt-4,7-bis(tiofeno-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazole]
PFO-DffBT	poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(tiofeno-2-il)-5,6-difluorobenzo-2,1,3-tiadiazole]
XPS	do inglês, <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>
µm	micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	O problema energético mundial	13
1.2	Tecnologias fotovoltaicas	14
1.3	Células solares orgânicas: estrutura	15
1.4	Operação de uma célula solar orgânica: princípios e mecanismo	16
1.5	Método DFT: cálculos de propriedades de células solares orgânicas	18
1.6	REELS: obtenção do <i>gap</i> eletrônico de células solares orgânicas	22
1.7	Estudo com copolímeros de baixo <i>band gap</i> : PFO-DBT e PSiF-DBT	22
2	OBJETIVOS	23
3	DESENVOLVIMENTO	24
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1.1	Análise dos filmes de PFO-DBT e PSiF-DBT por REELS	24
3.2	PROCEDIMENTO TEÓRICO	25
3.2.1	Teste com funcionais para o cálculo do <i>band gap</i> dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT	25
3.2.2	Estudo da influência das cadeias laterais não conjugadas no <i>band gap</i> dos monômeros do PFO-DBT e PSiF-DBT	26
3.2.3	Efeito da adição de ligantes nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)	27
3.2.4	Efeito, no <i>band gap</i> , da mudança na posição do ligante Cl nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos	

	monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)	28
3.2.5	Adição de dois átomos de flúor à unidade benzotiadiazol: transformação do PFO-DBT em PFO-DffBT	29
3.2.6	Estudo da modificação do <i>band gap</i> nos dímeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT em relação aos seus monômeros	30
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
3.3.1	<i>Gap</i> eletrônico dos filmes de PFO-DBT e PSiF-DBT obtidos por REELS	30
3.3.2	Teste com funcionais para o cálculo do <i>band gap</i> dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT	33
3.3.3	Estudo da influência das cadeias laterais não conjugadas no <i>band gap</i> dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT	41
3.3.4	Efeito da adição de ligantes nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)	42
3.3.5	Efeito, <i>no band gap</i> , da mudança na posição do ligante Cl nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)	46
3.3.6	Adição de dois átomos de flúor à unidade benzotiadiazol: transformação do PFO-DBT em PFO-DffBT	49
3.3.7	Estudo da modificação do <i>band gap</i> nos dímeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT	51
4	CONCLUSÃO	53
5	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

1.1 O problema energético mundial

Atualmente, a questão da energia está se tornando um dos maiores e mais preocupantes problemas da sociedade moderna, principalmente com o aumento drástico da demanda após a industrialização do planeta e com a crescente preocupação ambiental acerca de combustíveis fósseis. Como alternativa, surgem as chamadas energias renováveis, entre as quais podem ser citadas a eólica, hidroelétrica e solar, além da biomassa. A Figura 1 (EPE, 2016) mostra a crescente participação das fontes renováveis na geração de energia elétrica mundial no ano de 2012 em relação a 1980, destacando-se que o total de energia gerado em 2012 é quase três vezes o gerado em 1980.

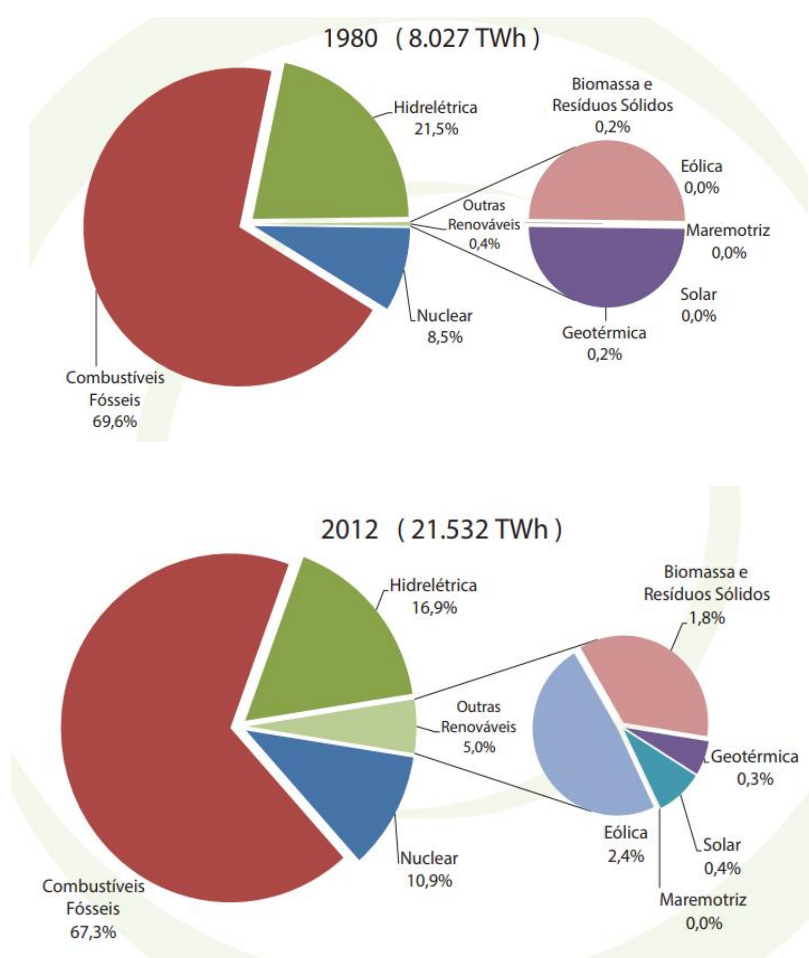


Figura 1 – Geração de energia elétrica mundial por fonte (%) nos anos de 1980 e 2012 (EPE, 2016).

1.2 Tecnologias fotovoltaicas

Apesar de representar apenas pequena parcela da geração de energia elétrica mundial (0,4% em 2012), acredita-se que a energia solar é, hoje, a fonte de energia mais neutra em emissão de dióxido de carbono. Por isso, tem sido objeto de muita pesquisa e interesse nos últimos anos, como representado na Figura 2 pelo crescimento significativo na capacidade total global das tecnologias fotovoltaicas entre os anos de 2004 e 2013 (Adaptado de AKINYELE, D.O., RAYUDU, R.K., NAIR, N.K.C., 2015).

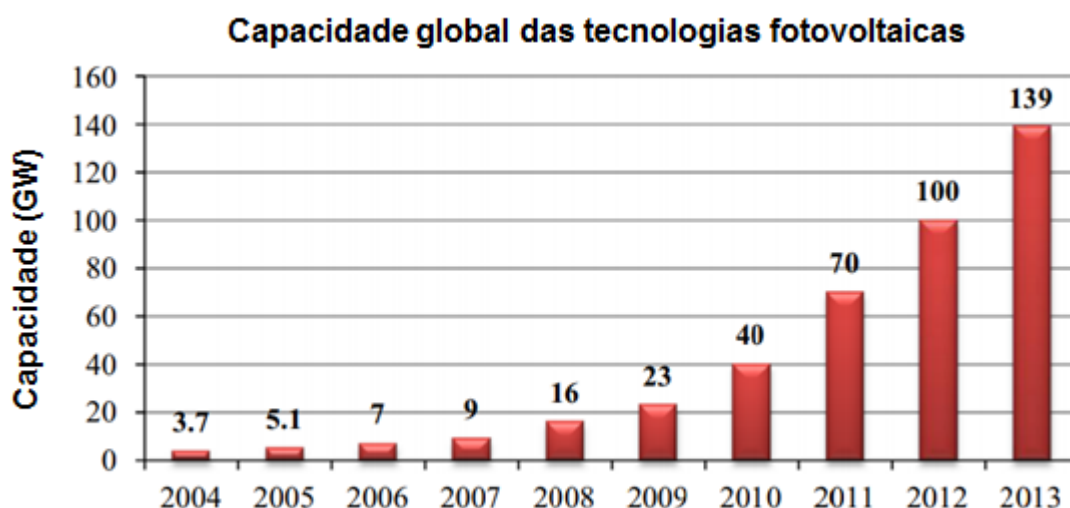


Figura 2 – Capacidade total global das tecnologias fotovoltaicas entre os anos de 2004 e 2013
(Adaptado de AKINYELE, D.O., RAYUDU, R.K., NAIR, N.K.C., 2015).

Além disso, com os objetivos de reduzir custos a fim de competir com as fontes não renováveis, aumentar a eficiência de conversão em energia e diminuir o impacto à natureza, pesquisadores e fabricantes buscam novas tecnologias de células fotovoltaicas, como representado na Figura 3 (Adaptado de AKINYELE, D.O., RAYUDU, R.K., NAIR, N.K.C., 2015).

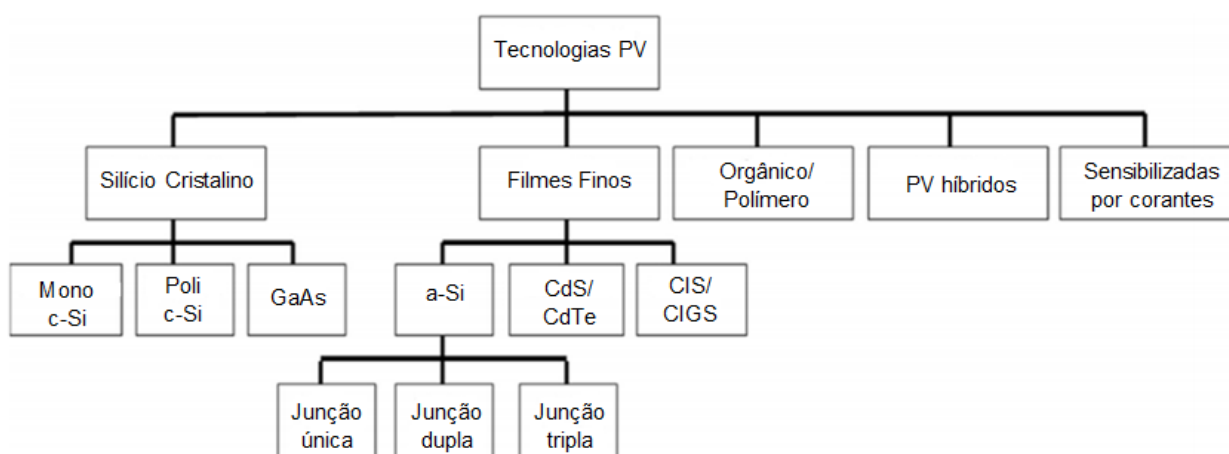


Figura 3 – Tecnologias de células fotovoltaicas (Adaptado de AKINYELE, D.O., RAYUDU, R.K., NAIR, N.K.C., 2015).

No entanto, embora existam inúmeros tipos de tecnologias fotovoltaicas disponíveis, cada qual com suas vantagens e desvantagens, este trabalho tem por objetivo focar nas células solares orgânicas/polímeros. Neste âmbito, os polímeros conjugados possuem aplicações optoeletrônicas bastante promissoras porque são leves, apropriados para serem utilizados em dispositivos flexíveis, possuem materiais abundantes para suas fabricações, não necessitam de altas temperaturas ou condições de vácuo durante seu preparo e apresentam baixo custo em comparação com materiais inorgânicos (GARCIA-BASABE, Y. *et al.*, 2014). Apesar de apresentarem baixa conversão (4-5%), os dispositivos fotovoltaicos orgânicos ainda possuem mais vantagens em relação aos inorgânicos, pois estes são frágeis, apresentam um desempenho que varia com a temperatura e que é ruim em baixa intensidade de luz solar e requerem técnicas para produzi-los que utilizam muita energia (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015).

1.3 Células solares orgânicas: estrutura

As células solares orgânicas são fabricadas em uma estrutura de “sanduíche”. Como substrato, são utilizados materiais transparentes à passagem de radiação luminosa e eletrodos condutores, como vidro ou plástico coberto com ITO (óxido de estanho dopado com índio), apesar de este último ter um custo elevado (GÜNES, S., NEUGEBAUER, H., SARICIFTCI, N.S., 2007). A camada fotoativa é constituída por

materiais doadores (polímeros semicondutores do tipo p, que produzirão o éxciton em contato com a radiação luminosa) e aceptadores de elétrons (como fulereno e seus derivados), podendo estar dispostos em arquitetura bicamada (Figura 4a) ou heterojunção de volume (Figura 4b). Como catodo, metais de baixa função trabalho (em comparação com o ITO) são empregados, normalmente alumínio (BORGES, B.G.A.L., 2015).



Figura 4 – Esquema das seções transversais de células fotovoltaicas orgânicas (a) do tipo bicamada e (b) do tipo heterojunção de volume (BORGES, B.G.A.L., 2015).

1.4 Operação de uma célula solar orgânica: princípios e mecanismo

O funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica está baseado em um sistema conjugado de elétrons π . A propriedade importante relacionada a esta conjugação é que os elétrons π apresentam maior mobilidade que os elétrons σ . Assim, através da absorção de fótons, no caso das células solares orgânicas, as ligações π são quebradas, gerando os chamados éxcitons, os quais serão explicados em detalhes a seguir (VIVEK, K.A., AGRAWAL, G.D., 2014).

Dessa forma, o mecanismo envolvido na produção de fotocorrente por células solares orgânicas apresenta cinco etapas:

i. Produção de éxcitons pela absorção de fótons

A absorção de fótons pelo dispositivo fotovoltaico depende do poder de reflexão de cada componente do dispositivo, que pode reduzir a quantidade de energia luminosa que chega à camada fotoativa, e do *band gap* ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) do material absorvente (BORGES, B.G.A.L., 2015). Sabendo que o HOMO (do inglês,

Highest Occupied Molecular Orbital) é o orbital molecular ocupado de mais alta energia e o LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, o *band gap* é definido, então, como a diferença de energia entre estes dois orbitais.

Além disso, esta absorção deve ser capaz de produzir os chamados éxcitons (pares elétron-buraco), que se mantêm coesos por uma forte atração coulombiana. Portanto, quanto maior a espessura do filme polimérico na camada fotoativa, maior a absorção de fótons e, conseqüentemente, maior a geração de éxcitons (BORGES, B.G.A.L., 2015).

ii. Difusão dos éxcitons

Para que haja conversão de energia luminosa em elétrica pelo dispositivo, é necessário que o éxciton chegue à interface para se dissociar. Por isso, este éxciton precisa percorrer uma dada distância em um intervalo de tempo menor que o seu tempo de vida, antes de se recombinar. Todavia, além da mobilidade dos éxcitons em polímeros ser baixa, seus tempos de vida são da ordem de nanossegundos (BORGES, B.G.A.L., 2015).

Por outro lado, uma vez que o éxciton é eletricamente neutro, seu transporte ocorre principalmente por difusão, sendo o comprimento de difusão do éxciton em semicondutores orgânicos da ordem de 10 nm, espessura esta que é o fator limitante para o design e estudo de desempenho das células solares orgânicas (VIVEK, K.A., AGRAWAL, G.D., 2014).

iii. Dissociação dos éxcitons

A dissociação dos éxcitons se refere à separação eletrostática do par elétron-buraco em cargas livres (VIVEK, K.A., AGRAWAL, G.D., 2014). No entanto, em polímeros conjugados, a energia de ligação do éxciton é de aproximadamente 0,3 eV, superando a energia térmica à temperatura ambiente (25 meV) em mais de 10 vezes. Com isso, a tendência do éxciton orgânico é de permanecer ligado ou se recombinar ou, ainda, difundir-se pelo material até encontrar, na interface, um aceitador de elétrons e se dissociar. Neste último processo, os buracos ficam com a espécie doadora e é sabido, da literatura (HWANG, I-W., MOSES, D., HEEGER,

A.J., 2008), que o tempo desta transferência é da ordem de dezenas de femtosegundos. Porém, para que a dissociação seja eficiente, é desejável que a diferença de energia entre os orbitais LUMO do doador e do aceitador seja maior que a energia de ligação do éxciton (BORGES, B.G.A.L., 2015).

iv. Separação de cargas

Quando o par elétron-buraco se dissocia, os portadores de cargas ainda possuem uma atração coulombiana e podem se recombinar, ocasionando perdas. No entanto, a ação de campos elétricos internos e o estado de desorganização do sistema podem auxiliar na geração de portadores de cargas livres. Além disso, quanto maior a diferença entre o HOMO do doador e o LUMO do aceitador, maior a energia cinética adicional proveniente da dissociação do éxciton, o que aumenta a eficiência da separação de cargas (BORGES, B.G.A.L., 2015).

v. Transporte de carga

Devido a campos elétricos internos, os elétrons são acelerados para o catodo e os buracos para o anodo. Em um polímero, o transporte de cargas ocorre através de saltos de um estado eletrônico localizado a outro, o que explica a baixa mobilidade de carga destes materiais quando comparados aos compostos inorgânicos. Além disso, os defeitos estruturais podem reduzir o número de portadores de carga, prejudicando o desempenho da fotocélula (BORGES, B.G.A.L., 2015).

1.5 Método DFT: cálculos de propriedades de células solares orgânicas

Prever as propriedades de células solares orgânicas/polímeros é uma aplicação importante do método DFT (do inglês, *Density Functional Theory*), pois aspectos relacionados à transferência de carga nestes materiais e à substituição em pontos estratégicos na cadeia do monômero podem ser mais bem entendidos. No entanto, a lista de aplicações deste método se estende para todas as áreas do

conhecimento, descrevendo realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores. Por estas e outras razões, a metodologia do funcional de densidade tem ganhado espaço em sistemas moleculares encontrados em pesquisas farmacêuticas, agroquímicas e biotecnológicas; em ciência de materiais; em pesquisas com complexos organometálicos e aglomerados típicos em catálise, superfície e estado sólido; em eletroquímica e microeletrônica, entre outras aplicações (MORGON, N.H., CUSTODIO, R., 1994).

O método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) emergiu como uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* (que usa a função de onda como variável básica) e semi-empíricos no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares, resultando em um ganho em velocidade computacional e espaço em memória. Em contraste com métodos semi-empíricos, o hamiltoniano no DFT é bem definido e suas características não são obscurecidas por aproximações injustificáveis no procedimento computacional. Além disso, nas derivações das equações do funcional de densidade, nenhum parâmetro precisa ser ajustado ou determinado empiricamente (MORGON, N.H., CUSTODIO, R., 1994).

A entidade básica no DFT é a densidade eletrônica ($\rho(r)$), que descreve a distribuição de carga em uma molécula. Contrariamente ao caráter abstrato da função de onda multieletrônica total que aparece nos outros métodos da química quântica resultante da resolução da equação de Schrödinger, a densidade eletrônica possibilita uma formulação conceitual mais acessível em termos de química descritiva (MORGON, N.H., CUSTODIO, R., 1994). Entretanto, para que a densidade eletrônica se tornasse aceita como variável básica para cálculos eletrônicos e estruturais, os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) foram de fundamental importância. Com isso, ficou provado que a energia eletrônica de um sistema poderia ser totalmente determinada a partir da sua densidade eletrônica através do princípio variacional, apesar de nenhuma proposta de formulação dos cálculos ter sido elaborada (OLIVEIRA, A.F. *et al.*, 2009).

Então, o desenvolvimento de métodos práticos de DFT só foi relevante após W. Kohn e L. J. Sham publicarem as chamadas equações de Kohn-Sham (KS). A solução parte da ideia de usar orbitais monoelétrônicos para calcular a energia cinética de um modo simples, deixando uma correção residual que pode ser

calculada separadamente. Em um sistema de referência com M elétrons que não interagem, sujeito a um potencial externo v_s , o hamiltoniano é descrito pela Equação 1, na qual não há termos de repulsão elétron-elétron e a densidade eletrônica é exatamente a mesma da do correspondente sistema com interação entre os elétrons (OLIVEIRA, A.F. *et al.*, 2009):

$$\hat{H}_s = -\sum_i^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^M v_s(\vec{r}_i) = \sum_i^M \hat{h}_s \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{Onde: } \hat{h}_s = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \quad (\text{Equação 2})$$

Através da introdução de orbitais Ψ_i , todas as densidades eletrônicas fisicamente aceitáveis para o sistema sem interação entre os elétrons podem ser escritas como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^M |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Assim, o funcional de Hohenberg-Kohn (HK) é apresentado como:

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{Equação 4})$$

Onde T_s representa o funcional de energia cinética para o sistema de referência M (Equação 5); J representa o funcional de interação de Coulomb clássica (Equação 6); E_{XC} (funcional de troca-correlação) corresponde às demais interações, que contém a diferença entre a energia cinética exata T e T_s , além da parte não-clássica das interações elétron-elétron V_{ee} (Equação 7) (OLIVEIRA, A.F. *et al.*, 2009).

$$T_s[\rho] = \sum_i^M \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (\text{Equação 5})$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{Equação 6})$$

$$E_{XC}[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (\text{Equação 7})$$

O potencial efetivo de KS, por sua vez, pode ser escrito através da Equação 8:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{Equação 8})$$

Onde v_{ext} é o potencial externo, normalmente devido ao núcleo atômico, e o potencial de troca-correlação v_{XC} é definido através da Equação 9:

$$v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{Equação 9})$$

Desse modo, como v_{KS} depende de ρ através de v_{XC} , as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas iterativamente usando o procedimento auto consistente similar ao exposto na Figura 5. Um modelo de densidade eletrônica ρ_0 é normalmente escolhido para começar o processo iterativo e, em princípio, qualquer função positiva normalizada para um número de elétrons pode ser aplicável. No entanto, uma boa estimativa inicial de ρ pode acelerar significativamente a convergência (OLIVEIRA, A.F. *et al.*, 2009).

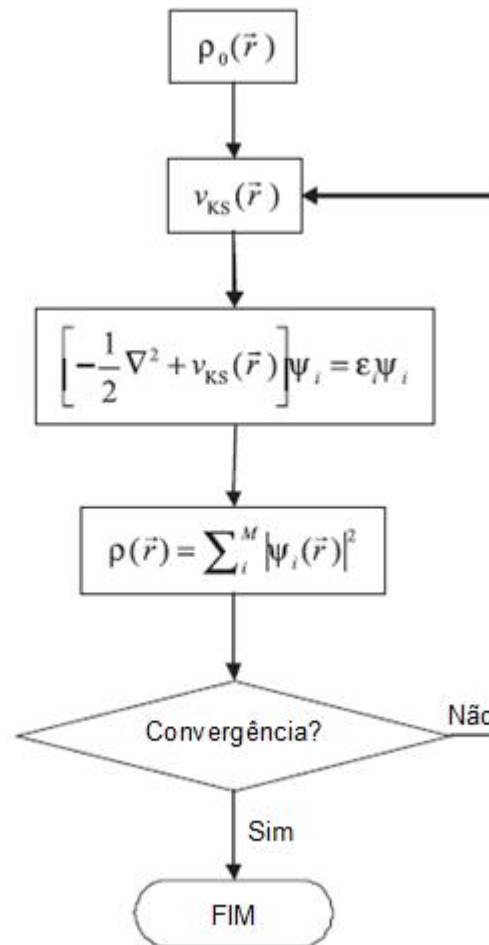


Figura 5 – Típico cálculo DFT utilizando o método Kohn-Sham (Adaptado de OLIVEIRA, A.F. *et al.*, 2009).

Entretanto, a parte mais difícil do esquema apresentado na Figura 5 é calcular ν_{XC} na Equação 9. A existência de um funcional exato de densidade é assegurada pelo primeiro teorema de HK, mas a forma exata do funcional E_{XC} permanece desconhecida. Na prática, a aproximação escolhida para E_{XC} e o modo que os orbitais KS estão representados definem os diferentes métodos DFT (OLIVEIRA, A.F. *et al.*, 2009).

1.6 REELS: obtenção do *gap* eletrônico de células solares orgânicas

A técnica de REELS (do inglês, *Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*) é, atualmente, utilizada por alguns grupos de espectroscopia que buscam entender e medir a perda de energia dos elétrons resultante de um espalhamento quando um feixe de elétrons é projetado na superfície da amostra. Este espalhamento depende da energia de interação do elétron com o sólido, de sua trajetória e das propriedades dielétricas do meio considerado. Os elétrons, por sua vez, seguem várias trajetórias diferentes dentro do sólido através da região próxima à superfície (em torno de 100 Å de profundidade) e todos contribuem para a seção de choque medida (Adaptado de YUBERO, F. *et al.*, 1996). Além disso, a intensidade a perdas baixas de energia é afetada pela condição da superfície e pode atrapalhar a visualização da subida (do inglês, *onset*) de perda de energia devido a transições (i.e. *gap* eletrônico). O aumento da energia do feixe, então, reduz a sensibilidade da técnica à superfície e é esperado que a transição relacionada ao *gap* eletrônico possa ser mais bem identificada (VOS, M., KING, S.W., FRENCH, B.L., 2016).

1.7 Estudo com copolímeros de baixo *band gap*: PFO-DBT e PSiF-DBT

Com o passar dos anos, novos materiais para células solares orgânicas foram construídos através da combinação de grupos químicos com diferentes afinidades eletrônicas. Estes são chamados de copolímeros, uma vez que a sua polimerização é feita a partir de um monômero contendo dois ou mais grupos químicos diferentes.

Esta combinação foi proposta como uma ferramenta para melhorar a amplitude do espectro de absorção dos materiais (MARCHIORI, C.F. do N., 2016).

Dentro desta classe de copolímeros, destacam-se aqueles que possuem um heteroátomo formando a ponte entre a cadeia conjugada e a cadeia lateral não conjugada. Em particular, átomos de silício são usados para fazer esta ponte (do inglês, *Si-bridging copolymers*). A estrutura dos anéis próximos ao heteroátomo é modificada devido ao fato de a ligação C-Si ser maior que a ligação C-C e, como resultado, ocorre um melhor empilhamento das cadeias, melhorando as propriedades optoeletrônicas do material (MARCHIORI, C.F. do N., 2016).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar e comparar, através do método DFT e da técnica de REELS, dois copolímeros: o poli[2,7-(9,9-bis(2-etilhexil)-dibenzosilole)alt-4,7-bis(tiofeno-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazole] (PSiF-DBT) e o poli[2,7-(9,9-di-octil-fluoreno)alt-4,7-bis(tiofeno-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazole] (PFO-DBT), ambos representados na Figura 6. Através deste estudo, serão obtidos os valores para o *band gap* ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), comparando-os com os dados experimentais obtidos por REELS e com os presentes na literatura, além de serem elucidadas questões relacionadas à cadeia lateral não conjugada existente em ambos os copolímeros, à transferência de carga nestes materiais e à substituição em pontos estratégicos na cadeia do monômero.

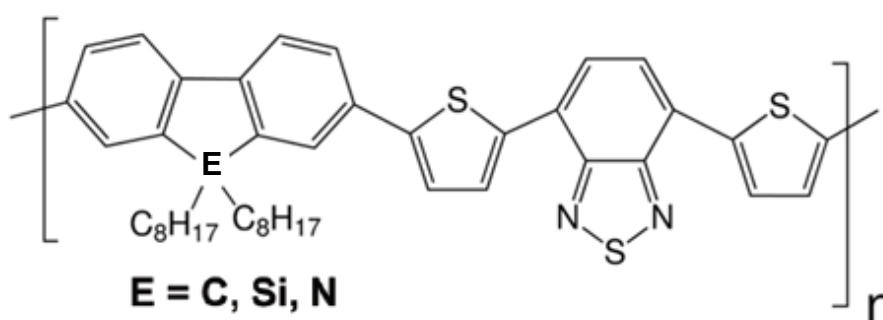


Figura 6 – Estrutura do monômero do copolímero PSiF-DBT, onde E = Si e do PFO-DBT, onde E = C.

3 DESENVOLVIMENTO

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Análise dos filmes de PFO-DBT e PSiF-DBT por REELS

Os filmes de PFO-DBT e de PSiF-DBT, depositados sobre ITO/vidro por *spin coating* utilizando o solvente diclorobenzeno, foram fixados, com uma fita de carbono dupla-face, em um porta amostra, similar aos apresentados na Figura 7. Ambas as análises por REELS foram conduzidas no equipamento ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific (Figura 8) presente no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raios X (XPS) localizado no Laboratório 402, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. As análises por REELS foram precedidas por análises de XPS (do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) para a escolha dos pontos em que ambos PFO-DBT e PSiF-DBT fossem encontrados sem interferência do substrato.

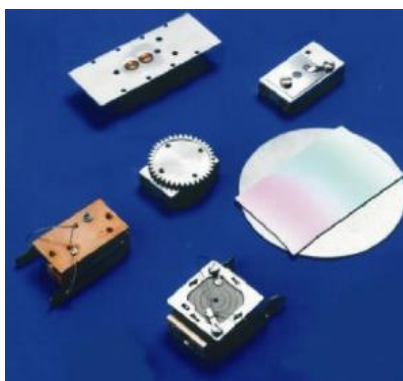


Figura 7 – Exemplos de porta amostra que podem ser utilizados na fixação de amostras no equipamento ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific (THERMO FISHER SCIENTIFIC INC.).

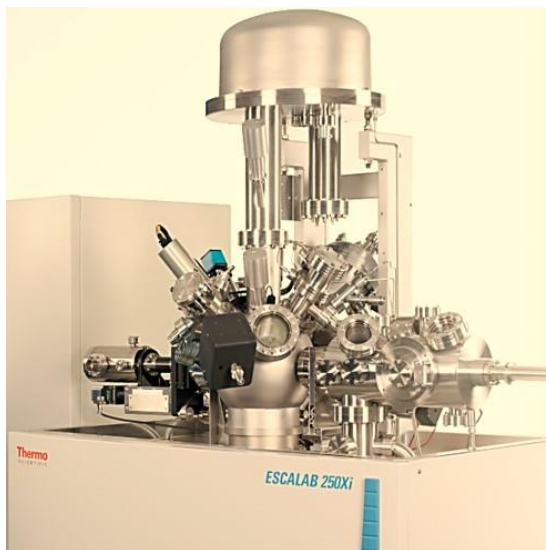


Figura 8 - Equipamento ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific (QUASI-S ENHANCING TECHNOLOGIES).

As análises por REELS nas amostras dos filmes de PFO-DBT e PSiF-DBT foram realizadas através da incidência de um feixe monocromático (spot de 150 μm) de elétrons “primários” nas superfícies das amostras e a energia cinética dos elétrons espalhados por estas superfícies foi medida. No caso do equipamento ESCALAB 250Xi, utiliza-se um feixe que fornece 1 keV de elétrons incidentes e um analisador de elétrons padrão para aquisição dos espectros (ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)).

3.2 PROCEDIMENTO TEÓRICO

Todos os cálculos apresentados no trabalho foram realizados pelo programa *gaussian09*.

3.2.1 Teste com funcionais para o cálculo do *band gap* dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT

A fim de escolher o funcional que melhor reproduzisse os dados experimentais para o *gap* presentes na literatura e obtidos por REELS, testou-se quatro funcionais principais (B3LYP, CAM-B3LYP, PBEPBE, wB97XD) para os monômeros dos copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT, utilizando a mesma função base (LanL2DZ) em todos os cálculos.

No entanto, estes copolímeros são representados na literatura de formas diferentes, principalmente com relação à posição dos tiofenos no monômero, como observado nas seguintes referências: (GARCIA-BASABE, Y. *et al.*, 2014), (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015), (MARCHIORI, C.F. do N., 2016) e (CHEN, J., CAO, Y., 2009). Por isso, prosseguiu-se com os cálculos do *band gap* e dos mínimos de energia após a mudança de posição destas unidades (Figura 9), utilizando somente o funcional B3LYP, pois este apresentou a melhor correspondência teórica-experimental e é o mais utilizado em sistemas poliméricos, como representado em (ZHOU, H. *et al.*, 2009), (WANG, J-Y. *et al.*, 2010), (CHEN, R-F. *et al.*, 2010), entre outros.

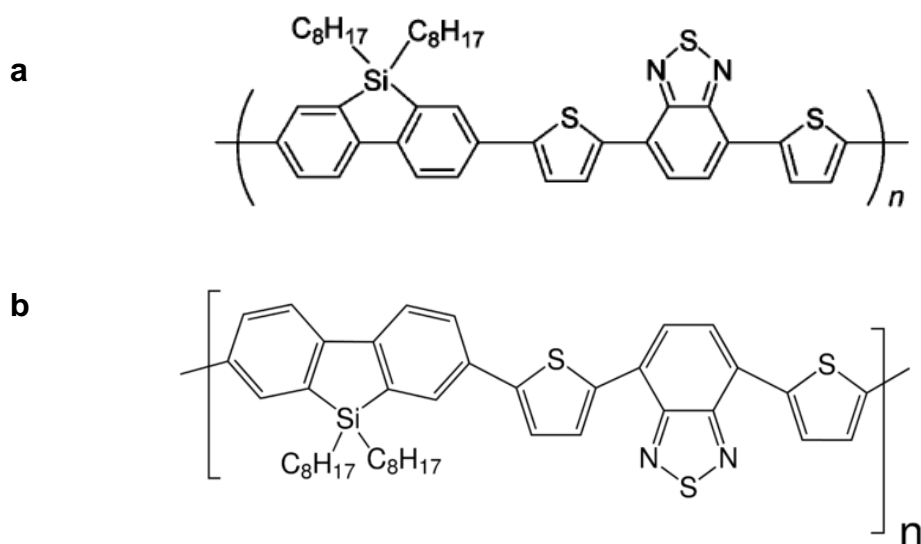


Figura 9 – Exemplos de representações do monômero do PSiF-DBT em (a) (CHEN, J., CAO, Y., 2009) e (b) (SIGMA-ALDRICH).

A partir do teste de funcionais (item 3.2.1), todos os cálculos a seguir foram feitos utilizando o **funcional B3LYP** e a **base LanL2DZ**.

3.2.2 Estudo da influência das cadeias laterais não conjugadas no *band gap* dos monômeros do PFO-DBT e PSiF-DBT

Através da Figura 6 (item 2), pode-se observar que os monômeros dos copolímeros estudados apresentam duas cadeias laterais não conjugadas, cada

qual com oito átomos de carbono. Assim, calculou-se o *band gap* para estes monômeros com diferentes números de átomos de carbono em suas cadeias laterais: com zero, um, dois, quatro e seis carbonos. Dessa forma, buscou-se verificar se havia alguma influência destes tanto no *band gap* quanto na transferência de carga.

3.2.3 Efeito da adição de ligantes nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)

Prosseguiu-se, então, com a adição dos ligantes CH_3 , Cl e NO_2 nas posições 3 do fluoreno e 2 do tiofeno no monômero do PFO-DBT segundo a Figura 10a, com o objetivo de verificar o efeito que estas adições provocariam no *band gap*. Para cada ligante, foram otimizadas as estruturas do monômero com adição apenas à posição 3 do fluoreno, à posição 3 do fluoreno e 2 do tiofeno e apenas à posição 2 do tiofeno (Figura 11). Repetiu-se o estudo com o monômero do PSiF-DBT com os mesmos ligantes adicionados às unidades silafluoreno e tiofeno (Figura 10b).

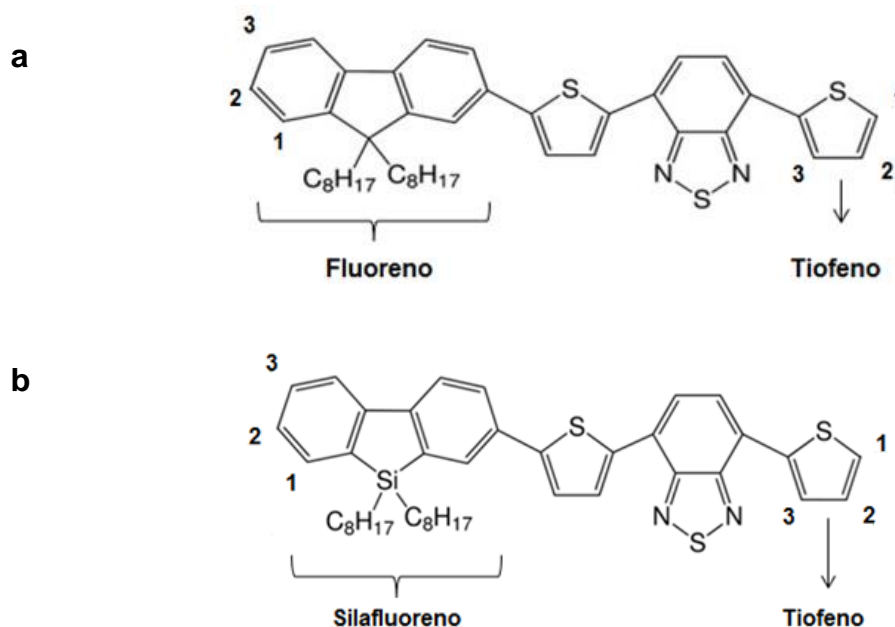


Figura 10 – Esquema das posições onde foram adicionados os ligantes no monômero (a) do PFO-DBT e (b) do PSiF-DBT.

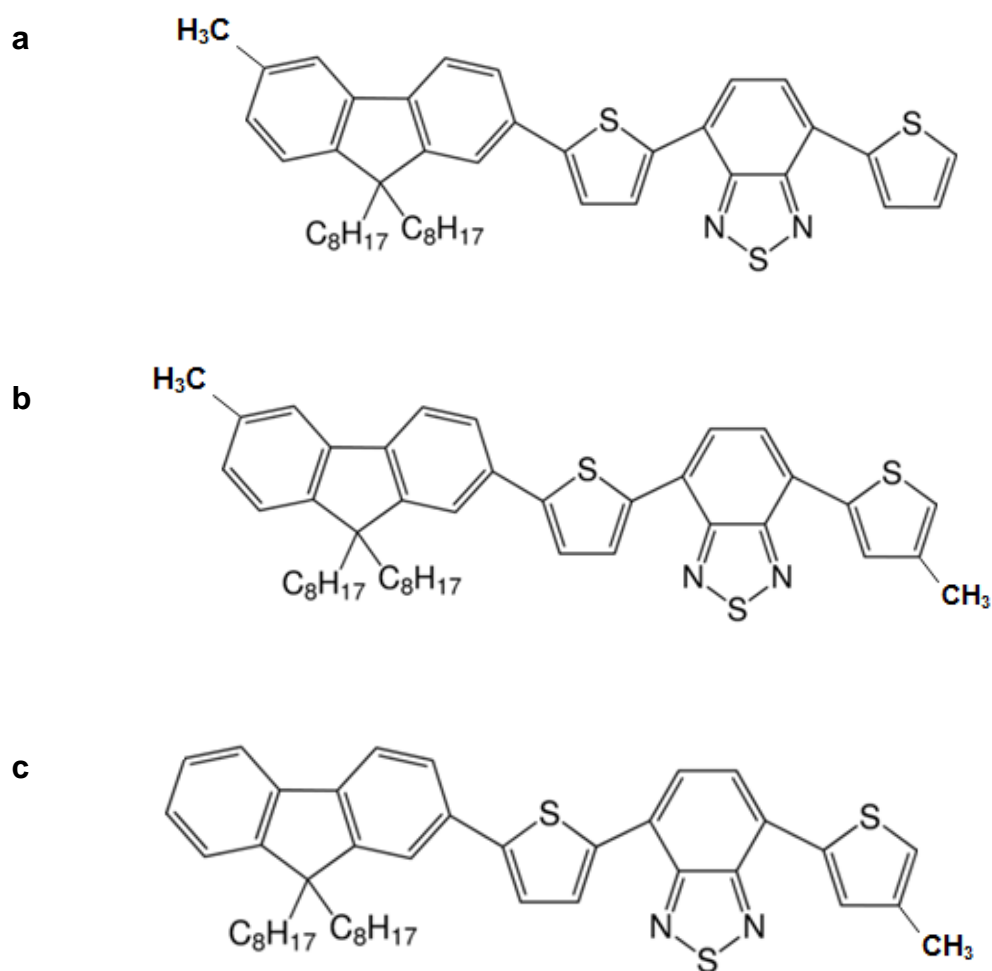


Figura 11 – Exemplo do estudo do efeito da adição de ligantes, no monômero do PFO-DBT, (a) à posição 3 do fluoreno, (b) às posições 3 do fluoreno e 2 do tiofeno e (c) à posição 2 do tiofeno.

3.2.4 Efeito, no *band gap*, da mudança na posição do ligante Cl nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)

Em seguida, as posições do ligante Cl foram modificadas no monômero do PFO-DBT, segundo a Figura 10, de forma a contemplar todas as possibilidades, ou seja, este foi adicionado às posições 1 e 3 do fluoreno (na posição 2 a cadeia do copolímero se repete) e 2 e 3 do tiofeno (na posição 1 esta cadeia também se repete). O mesmo procedimento foi, então, realizado para o monômero do PSiF-DBT, com o Cl entrando nas posições anteriores do silafluoreno e do tiofeno.

3.2.5 Adição de dois átomos de flúor à unidade benzotiadiazol: transformação do PFO-DBT em PFO-DffBT

Além do estudo da adição de ligantes feito nos itens anteriores, dois átomos de flúor foram adicionados à unidade benzotiadiazol, transformando o copolímero PFO-DBT em PFO-DffBT (poli[2,7-(9,9-dioctilfuoreno)-alt-4,7-bis(tiofeno-2-il)-5,6-difluorobenzo-2,1,3-tiadiazole]), o qual é analisado em (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015). Prosseguiu-se, então, com dois cálculos para *band gap* do monômero do PFO-DffBT: o primeiro, com os tiofenos na mesma posição em relação ao restante da cadeia e o segundo, com estes em posições contrárias, segundo a Figura 12. Por fim, comparou-se os valores do *band gap* obtidos pelos dois cálculos com o retratado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015).

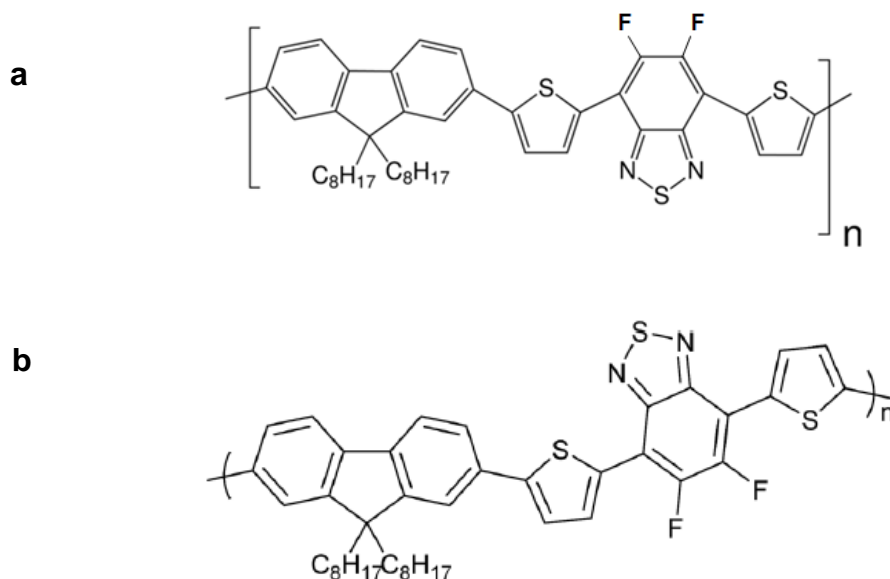


Figura 12 – Esquema dos monômeros do PFO-DffBT (a) com os tiofenos na mesma posição em relação ao restante da cadeia (Adaptado de SIGMA-ALDRICH) e (b) com os tiofenos em posições contrárias (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015).

3.2.6 Estudo da modificação do *band gap* nos dímeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT em relação aos seus monômeros

Terminados os estudos com os monômeros, decidiu-se crescer a cadeia polimérica, formando os dímeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT e verificar o impacto deste crescimento nos valores do *band gap* em relação aos seus respectivos monômeros.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 *Gap* eletrônico dos filmes de PFO-DBT e PSiF-DBT obtidos por REELS

Quando um elétron é espalhado por uma amostra, alguns processos podem ocorrer, entre eles os espalhamentos elástico e inelástico e processos de perda:

i. Espalhamento elástico

Ocorre quando um elétron primário deixa a amostra sem perder energia. Espalhamentos elásticos de elétrons são observados em um espectro de REELS como um pico na energia do feixe de elétrons (tipicamente em 1000 eV). Este é, comumente, chamado de pico elástico ou pico primário (Adaptado de ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)).

ii. Espalhamento inelástico

Ocorre quando o elétron primário sofre colisões eventuais que o tiram certa quantidade de energia. Espalhamentos inelásticos de elétrons aparecem no espectro de REELS como um fundo (do inglês, *background*) alongado a partir do pico elástico para mais baixas energias cinéticas (ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)).

iii. Processos de perda

Um elétron primário pode excitar uma transição eletrônica, perdendo uma quantidade bem definida de energia (Adaptado de ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)).

Assim, o pico elástico em REELS é obtido a partir dos elétrons que recuam dos átomos da superfície da amostra sem perda inelástica de energia. A partícula incidente, neste caso, é um elétron, que tem uma massa bem menor que qualquer átomo e o que faz com que os picos gerados a partir do recuo dos átomos na superfície sejam condensados em um único pico, com mudanças apenas na intensidade e com leve alargamento dependendo da composição. No entanto, o átomo de hidrogênio é tão leve que a sua razão mássica em relação ao elétron é significativamente diferente das razões de qualquer átomo mais pesado na amostra. Isto significa que o hidrogênio recua levemente mais que qualquer outro átomo, o que faz com que o pico elástico dos elétrons recuados do hidrogênio apareça com uma pequena diferença de energia, como mostrado na Figura 13 (Adaptado de ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)).

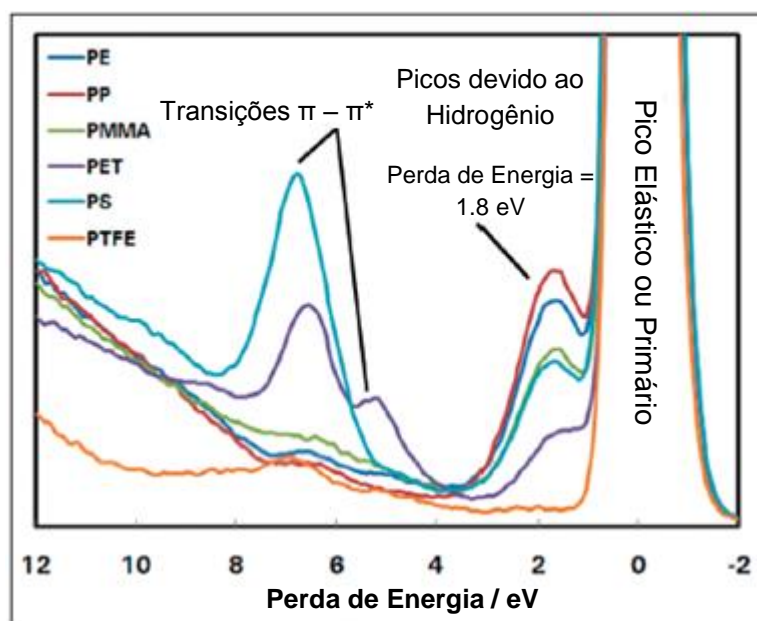


Figura 13 – Espectros de REELS para polímeros isolantes, destacando-se a presença do pico elástico e do pico devido ao hidrogênio (Adaptado de ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107)).

Por outro lado, a transição π - π^* (*gap* eletrônico) aparece logo após o pico devido ao hidrogênio, como mostra a Figura 13. Por este motivo, é possível determinar o *gap* eletrônico através da interseção entre duas retas ajustadas neste pico: uma tangente à subida (do inglês, *onset*) e a outra na base (chamada linha de base). No entanto, em alguns casos, o pico devido ao hidrogênio, cujo máximo ocorre em 1,8 eV, não aparece bem definido e pode ser somente um ombro discreto colado ao pico elástico.

Portanto, os espectros de REELS obtidos para os filmes de PFO-DBT e de PSiF-DBT, assim como os valores dos seus *gaps* eletrônicos, estão representados nas Figuras 14 e 15, respectivamente. Observa-se, em ambos os casos, que os picos devido ao hidrogênio não são bem definidos, sendo, então, o primeiro pico (após o pico elástico) atribuído à transição π - π^* . Esta conclusão foi obtida porque o máximo do primeiro pico aparece, tanto no PFO-DBT quanto no PSiF-DBT, em, aproximadamente, 2,3 eV, valor este que está distante de 0,5 eV do máximo do pico devido ao hidrogênio.

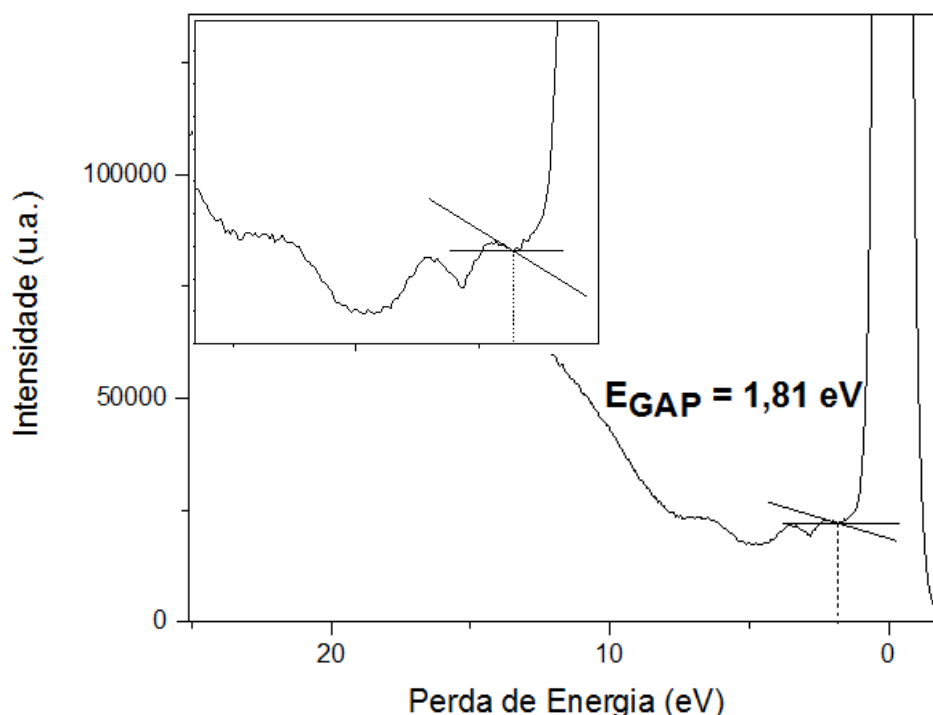


Figura 14 – Espectro de REELS obtido para o filme de PFO-DBT.

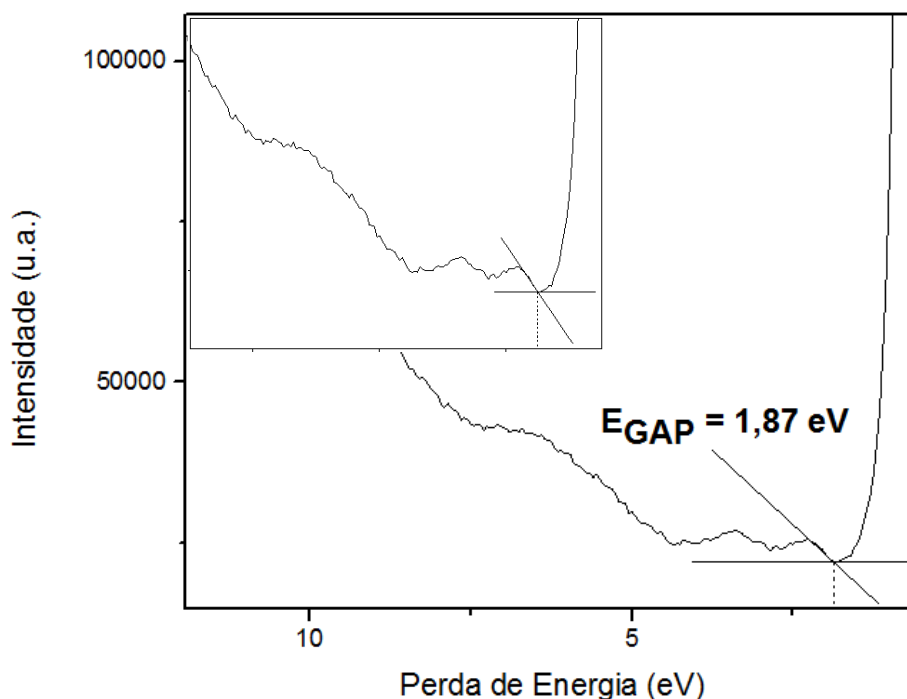


Figura 15 - Espectro de REELS obtido para o filme de PSiF-DBT.

Dessa forma, segundo as Figuras 14 e 15, os valores obtidos por REELS para o *gap* eletrônico do PFO-DBT e do PSiF-DBT são **1,81 eV** e **1,87 eV**, respectivamente.

3.3.2 Teste com funcionais para o cálculo do *band gap* dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT

Vários funcionais híbridos, os quais incluem uma mistura de troca de Hartree-Fock com troca-correlação de DFT, estão disponíveis através de determinadas palavras-chave (GAUSSIAN, 2017). Os funcionais híbridos utilizados neste trabalho são apresentados a seguir:

i. Becke, com três parâmetros: Lee, Yang e Parr

Estes funcionais possuem a forma concebida por Becke em 1993 (Equação 10):

$$A * E_x^{\text{Slater}} + (1-A) * E_x^{\text{HF}} + B * \Delta E_x^{\text{Becke}} + E_c^{\text{VWN}} + C * \Delta E_c^{\text{não-local}}$$

(Equação 10)

Onde A, B e C são constantes determinadas por Becke em seu trabalho (BECKE, A.D., 1992). Algumas variações deste funcional híbrido estão disponíveis, sendo o B3LYP o escolhido por apresentar um maior número de aplicações nos cálculos utilizando polímeros, como estudado por (ZHOU, H. *et al.*, 2009), (WANG, J-Y. *et al.*, 2010) e (CHEN, R-F. *et al.*, 2010).

Portanto, o **B3LYP** usa uma correlação não-local promovida pelo termo LYP e o funcional VWN III para a correlação local. Porém, o termo LYP inclui ambos os termos local e não-local e o VWN apenas providencia o excesso de correlação local requerida (GAUSSIAN, 2017). Assim, o funcional de correlação utilizado é, na verdade, representado pela Equação 11:

$$C * E_c^{\text{LYP}} + (1-C) * E_c^{\text{VWN}} \quad \text{(Equação 11)}$$

ii. Funcionais corrigidos de longo alcance (do inglês, *Long-Range-Corrected Functionals*)

A parte não-coulombiana dos funcionais de troca tipicamente morre rapidamente e se torna muito imprecisa a longas distâncias, tornando-os inadequados para modelar processos tais como excitações eletrônicas para orbitais de mais alta energia. Então, para lidar com estes casos, funcionais como o CAM-B3LYP e o wB97XD foram disponibilizados (GAUSSIAN, 2017):

- **CAM-B3LYP**: Versão do B3LYP de longo alcance corrigida por Handy e colaboradores, utilizando o método de atenuação coulombiana (YANAI, T., TEW, D.P., HANDY, N.C., 2004).
- **wB97XD**: Último funcional de Head-Gordon e colaboradores, que inclui dispersão empírica e correções de longo alcance (CHAI, J., HEAD-GORDON, M., 2008).

Por outro lado, também existem os funcionais puros, os quais são resultantes da combinação de funcionais de troca e de correlação. Então, para que um funcional

puro seja especificado, uma palavra-chave do funcional de troca deve ser combinada com uma do funcional de correlação (GAUSSIAN, 2017). Neste trabalho, o funcional de troca utilizado foi o PBE, que consiste no funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof, e o funcional de correlação gradiente corrigido foi o PBE (PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., 1996). Dessa forma, o funcional de troca-correlação utilizado foi o **PBEPBE**.

Além disso, no que diz respeito à otimização de geometria, alguns conceitos devem ser enfatizados. Uma superfície de energia potencial é, geralmente, representada pela Figura 16, na qual um mínimo local é o ponto mais baixo em uma região limitada desta superfície e o mínimo global é o ponto mais baixo em qualquer lugar desta. Um mínimo ocorre em estruturas em equilíbrio para um sistema, correspondendo a conformações diferentes ou a isômeros estruturais no caso de moléculas únicas ou reagente e produto no caso de sistemas com multicomponentes. Já um ponto de sela corresponde a uma estrutura de transição conectando duas estruturas em equilíbrio (FORESMAN, J.B., FRISCH, A.E., 1996).

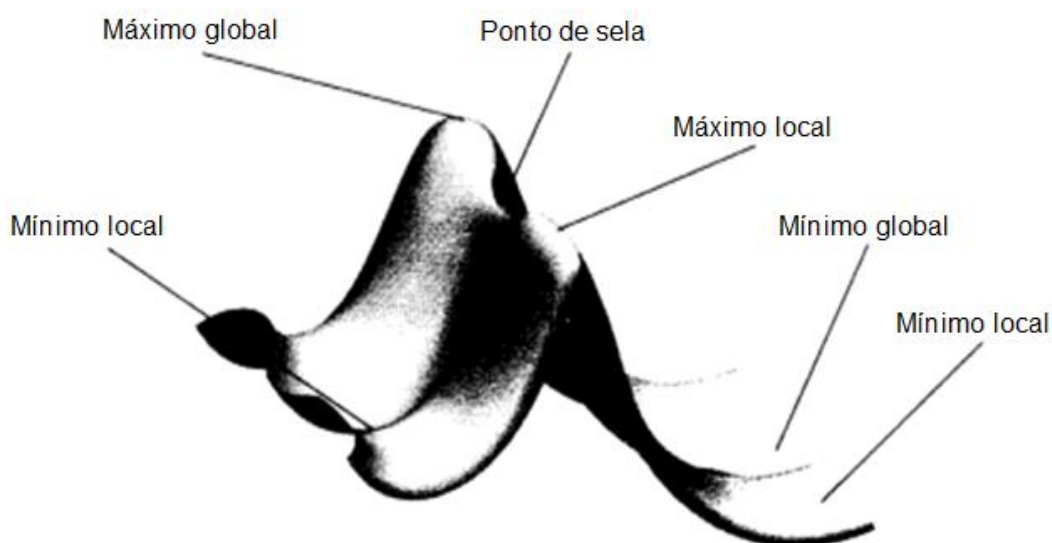


Figura 16 – Representação de uma superfície de energia potencial (Adaptado de FORESMAN, J.B., FRISCH, A.E., 1996).

Sendo assim, otimizações (ou minimizações) de geometria geralmente localizam mínimos na superfície de energia potencial, prevendo estruturas em equilíbrio de um sistema molecular. Porém, otimizações também podem localizar

estruturas de transição. Em ambos, mínimo e ponto de sela, a primeira derivada da energia (ou gradiente) é zero e, conseqüentemente, as forças são também nulas nesses pontos. Por definição, o ponto onde as forças são iguais à zero é chamado de ponto estacionário e todas as otimizações bem sucedidas o localizam. Cálculos de frequência também são válidos somente neste ponto da superfície e devem usar o mesmo modelo de teoria e base da otimização. Caso apareçam n frequências imaginárias (negativas), a estrutura é um ponto de sela de n -ésima ordem (FORESMAN, J.B., FRISCH, Æ., 1996).

Tendo em vista o que foi exposto nos parágrafos anteriores, os funcionais utilizados durante o teste para otimização de geometria dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT e, conseqüentemente, para obtenção do *band gap* foram o **B3LYP**, **CAM-B3LYP**, **wB97XD** e **PBEPBE**. Para cada funcional, foram obtidos o *band gap* e as energias dos orbitais HOMO e LUMO do PFO-DBT (Tabela 1) e do PSiF-DBT (Tabela 2). Além disso, para os testes, foram utilizadas as geometrias de partida dos monômeros representadas na Figura 17.

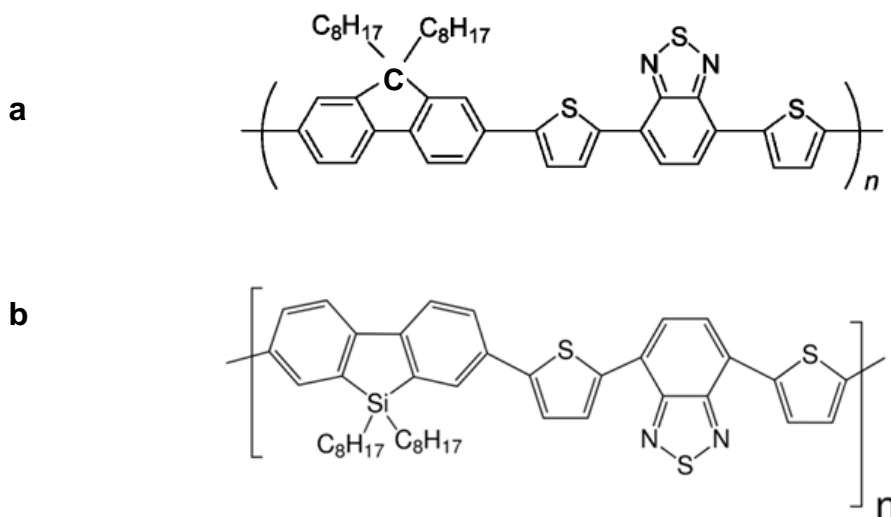


Figura 17 – Esquema das geometrias (a) do PFO-DBT e (b) do PSiF-DBT, utilizadas nos testes com os funcionais.

Tabela 1 – Valores obtidos para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, wB97XD e PBEPBE após as otimizações de geometria do monômero do PFO-DBT.

	B3LYP	CAM-B3LYP	wB97XD	PBEPBE
E_{HOMO} (eV)	-5,26	-6,51	-7,12	-5,24
E_{LUMO} (eV)	-3,18	-2,12	-1,52	-3,18
<i>Band gap</i> (eV)	2,08	4,39	5,60	2,06

Tabela 2 - Valores obtidos para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) pelos funcionais B3LYP, CAM-B3LYP, wB97XD e PBEPBE após as otimizações de geometria do monômero do PSiF-DBT.

	B3LYP	CAM-B3LYP	wB97XD	PBEPBE
E_{HOMO} (eV)	-5,32	-6,58	-7,13	-4,74
E_{LUMO} (eV)	-3,18	-2,12	-1,34	-3,66
<i>Band gap</i> (eV)	2,14	4,46	5,79	1,08

A escolha da geometria do PFO-DBT com os tiofenos em posições invertidas em relação ao PSiF-DBT (Figura 17) foi importante porque, para o PFO-DBT, dois funcionais apresentaram resultados próximos aos experimentais (B3LYP e PBEPBE), porém, para o PSiF-DBT, apenas o B3LYP se aproximou (Tabelas 1 e 2). Dessa forma, o funcional escolhido para as demais etapas deste trabalho foi o **B3LYP**.

Assim, prosseguiu-se com a otimização de geometria, com o cálculo do *band gap* e da energia do mínimo para os monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT com os tiofenos em posições invertidas em relação à Figura 17, de forma a contemplar todas as possibilidades. No entanto, para facilitar a comparação das estruturas normais e invertidas, os monômeros foram reunidos em um único esquema (Figura 18). Os valores para as energias dos orbitais HOMO e LUMO e para o *band gap* estão contidos na Tabela 3. Já a comparação do mínimo de energia em cada caso está apresentada na Tabela 4, na qual a estrutura mais estável (de menor energia) possui o valor de 0 kcal mol⁻¹ e a diferença de energia é calculada em relação a este valor.

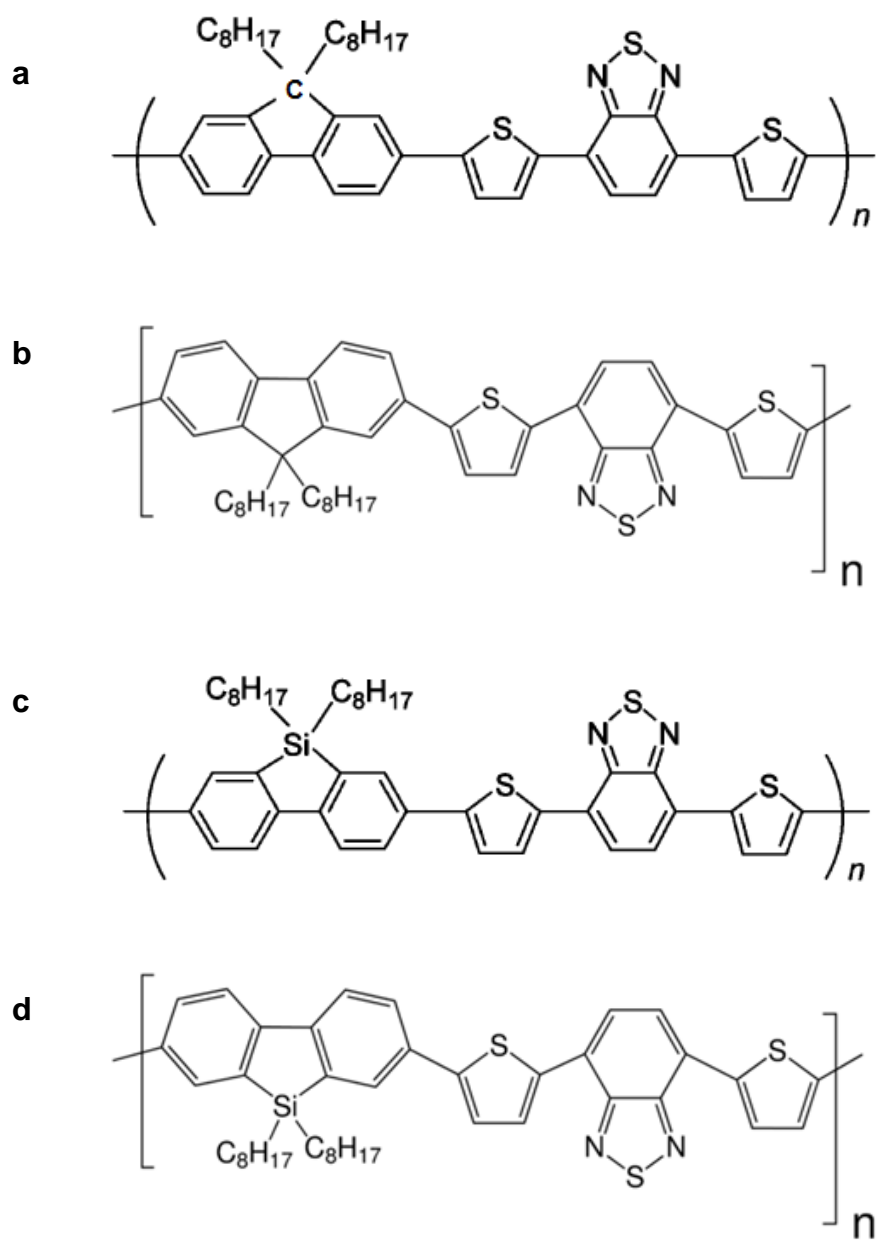


Figura 18 – Esquema das geometrias do (a) PFO-DBT (0°), (b) PFO-DBT (180°), (c) PSiF-DBT (0°) e (d) PSiF-DBT (180°).

Tabela 3 - Valores obtidos para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV), pelo funcional B3LYP, após as otimizações de geometria dos monômeros do PFO-DBT (0° e 180°) e do PSiF-DBT (0° e 180°).

	PFO-DBT (0°)	PFO-DBT (180°)	PSiF-DBT (0°)	PSiF-DBT (180°)
E_{HOMO} (eV)	-5,26	-5,32	-5,25	-5,32
E_{LUMO} (eV)	-3,18	-3,19	-3,18	-3,18
Band gap (eV)	2,08	2,13	2,07	2,14

Tabela 4 – Comparação dos mínimos de energia obtidos, pelo funcional B3LYP, para o PFO-DBT (0° e 180°) e para o PSiF-DBT (0° e 180°).

	PFO-DBT	PSiF-DBT
Energia (monômero 0°) (kcal mol⁻¹)	2,05	4,94
Energia (monômero 180°) (kcal mol⁻¹)	0	0

Logo, através da Tabela 3, observa-se que ambos os monômeros do PFO-DBT (0°) e do PSiF-DBT (0°) apresentam valores para os orbitais HOMO e LUMO e para o *band gap* semelhantes, assim como o PFO-DBT (180°) e o PSiF-DBT (180°). Dessa forma, a mudança de um átomo de carbono no PFO-DBT para um átomo de silício no PSiF-DBT não causa alteração significativa nestes resultados, mas a rotação do grupo tiofeno de 0° para 180° causa um acréscimo de 0,5 eV no *band gap* do primeiro e de 0,7 eV no do segundo. Ao analisar, no entanto, a Tabela 4, percebe-se que as estruturas mais estáveis (de menor energia) para ambos os monômeros são as com os tiofenos em posição 180° e, apesar de haver uma diferença de energia entre as estruturas a 0° e 180°, acredita-se que esta seja apenas uma barreira de rotação, já que os grupos fluoreno (ou silafluoreno), benzotiadiazol e tiofeno não estão no mesmo plano e podem se mover. Portanto, para os demais cálculos deste trabalho, serão utilizados os monômeros 180°, pois, além de apresentarem a menor energia do mínimo, aparecem, também, com maior frequência nas publicações da literatura, como representado, por exemplo, por

(BORGES, B.G.A.L., 2016), (HOU, J. *et al.*, 2008) e (SØNDERGAARD, R.R., KREBS, F.C., 2012).

Por fim, os valores obtidos, pelo funcional B3LYP (base LanL2DZ), para o *band gap* foram reunidos na Tabela 5, juntamente com os resultados por REELS, UV-Vis e voltametria cíclica (os valores apresentados por estas duas últimas técnicas foram retirados da literatura).

Tabela 5 – Comparação dos resultados obtidos para o *band gap* (eV) pelo funcional B3LYP, por REELS, UV-Vis e voltametria cíclica para o PFO-DBT e o PSiF-DBT.

Polímero	B3LYP - monômero 0° (eV)	B3LYP - monômero 180° (eV)	REELS E _{GAP} (eV)	UV-Vis E _{opt} (eV)	Voltametria cíclica E _{elec} (eV)
PFO-DBT	2,08	2,13	1,81	1,89 ^a	1,95 ^a
PSiF-DBT	2,07	2,14	1,87	1,8 ^b	1,8 ^c

^a Devido à dificuldade de obtenção de informações acerca do PFO-DBT na literatura, o valor para o *band gap* foi comparado ao do PFDo-DBT, estudado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015) e representado na Figura 19, cujas cadeias laterais possuem doze carbonos ao invés de oito. No entanto, como será provado no item 3.3.3, esta cadeia não possui influência sobre este valor e, por isso, foi utilizado na comparação. O *gap* ótico (E_{opt}) obtido por UV-Vis foi determinado pela subida (do inglês, *onset*) da banda de absorção.

^b O *gap* ótico (E_{opt}) obtido por UV-Vis foi determinado pela subida da banda de absorção do espectro representado em (GARCIA-BASABE, Y. *et al.*, 2014).

^c Valor apresentado em (MARCHIORI, C.F.do N., 2016).

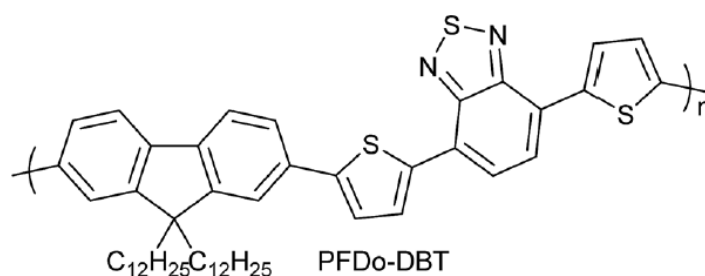


Figura 19 – Estrutura do PFDo-DBT, estudado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015).

3.3.3 Estudo da influência das cadeias laterais não conjugadas no *band gap* dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT

A fim de comprovar que as cadeias laterais não conjugadas não possuem influência nos valores do *band gap* dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT e economizar tempo de cálculo, realizou-se um estudo de crescimento destas cadeias com o funcional B3LYP. No entanto, de acordo com (MARCHIORI, C.F. do N., 2016), a inserção das cadeias laterais faz com que a cadeia conjugada se torne mais plana, melhorando tanto as propriedades óticas como as de transporte de carga, além de aumentar a solubilidade nos solventes utilizados (neste caso, em diclorobenzeno). Os resultados obtidos para o *band gap* para ambos os monômeros com zero, um, dois, quatro, seis e oito carbonos estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores do *band gap* (eV) obtidos, pelo funcional B3LYP, no estudo do crescimento das cadeias laterais dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT.

Valores do <i>band gap</i> (eV) em função do número de carbonos da cadeia lateral						
Monômero	Zero	Um	Dois	Quatro	Seis	Oito
PFO-DBT (180°)	2,14	2,13	2,13	2,13	2,12	2,13
PSiF-DBT (180°)	2,17	2,14	2,13	2,13	2,13	2,14

Pode-se observar, através da Tabela 6, que o valor para o *band gap* para o monômero do PSiF-DBT sem carbonos na cadeia lateral se apresentou um pouco mais distante (2,17 eV) do valor real (2,14 eV). Por este motivo e pelo fato do *band gap* com um átomo de carbono em cada cadeia ter sido exatamente igual ao obtido com oito átomos, decidiu-se por simplificar os cálculos posteriores utilizando somente metila em ambas as cadeias dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT. Além disso, para comprovar que estas realmente não influenciam no *band gap*, são apresentados, na Figura 20, os diagramas de contorno para os orbitais HOMO e

LUMO para os monômeros do PFO-DBT com um e oito átomos de carbono nas cadeias não conjugadas.

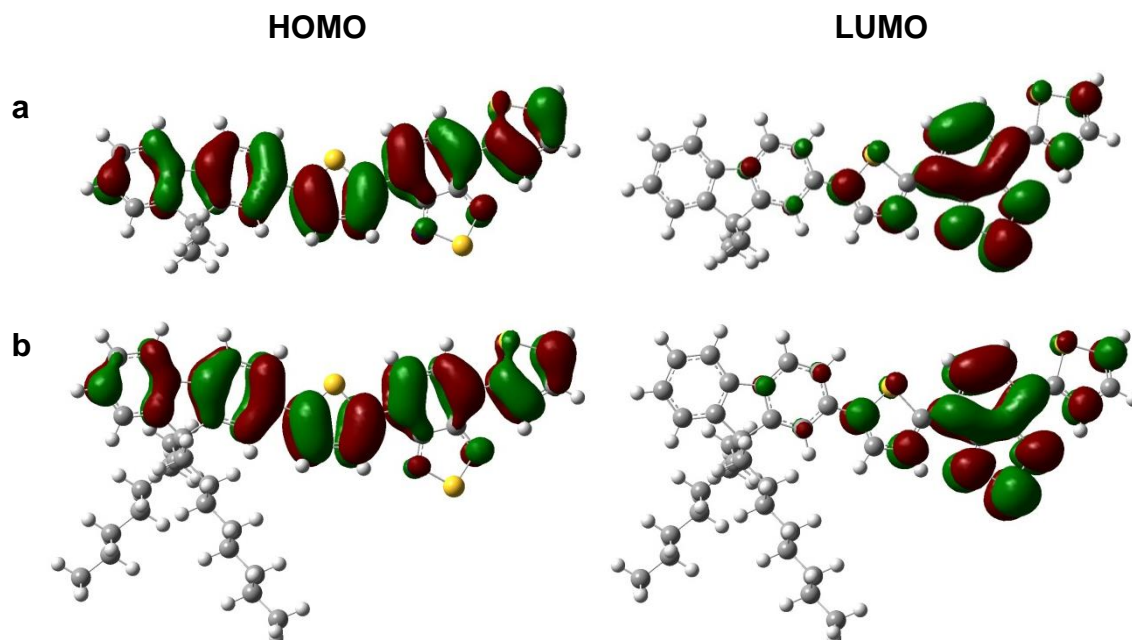


Figura 20 – Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do PFO-DBT (a) com um átomo de carbono em cada cadeia lateral e (b) com oito átomos de carbono nestas cadeias.

Além de comprovar que as cadeias laterais não conjugadas não influenciam nos orbitais HOMO e LUMO (e, portanto, no *band gap*), percebe-se, através da Figura 20, que o orbital HOMO tem forte caráter π ligante, resultante de uma interação lateral entre orbitais p de mesmo sinal, enquanto o orbital LUMO tem forte caráter π antiligante (π^*), resultante de uma interação lateral entre orbitais p de sinais contrários. Dessa forma, a transição HOMO-LUMO é do tipo π - π^* , como comprovado pela técnica de REELS.

3.3.4 Efeito da adição de ligantes nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)

Como provado no item 3.3.2, a troca de um átomo de carbono no PFO-DBT por um de silício no PSiF-DBT não altera o *band gap*, mas a rotação do grupo tiofeno de 0° para 180° o modifica. Nesse sentido, realizou-se um estudo do efeito, no *band gap*, da adição dos ligantes CH_3 , Cl e NO_2 nas posições 3 do fluoreno

(silafluoreno) e 2 do tiofeno segundo as Figuras 10 e 11 (item 3.2.3). A escolha destes ligantes foi baseada em algumas de suas características:

- CH_3 é um doador σ fraco, pois é pouco eletronegativo e não possui par de elétrons π .
- Cl e NO_2 são retiradores σ , por conta de suas eletronegatividades, mas são doadores π devido aos seus pares de elétrons π . No entanto, o NO_2 é um doador π mais fraco que o Cl.

Assim, os valores para o *band gap* obtidos após as otimizações de geometria considerando a adição, segundo a Figura 21, de cada ligante apenas à posição 3 do fluoreno (silafluoreno), à posição 3 do fluoreno (silafluoreno) e 2 do tiofeno e apenas à posição 2 do tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT) estão apresentados na Tabela 7.

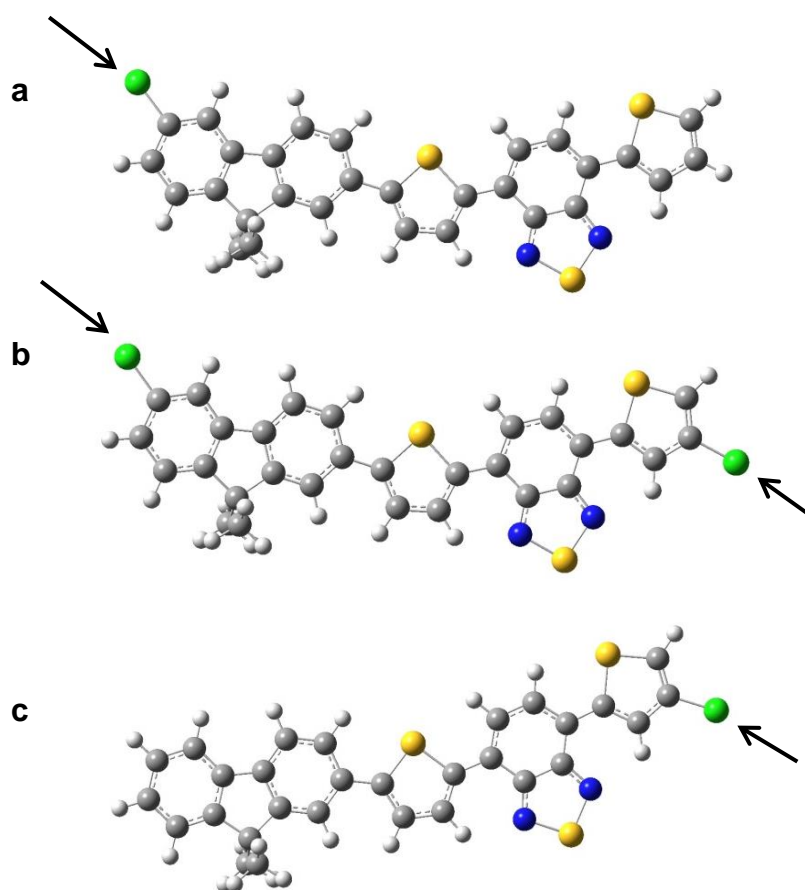


Figura 21 – Exemplo da adição do ligante Cl, ao monômero do PFO-DBT, (a) apenas à posição 3 do fluoreno, (b) à posição 3 do fluoreno e 2 do tiofeno e (c) apenas à posição 2 do tiofeno. No caso do PSiF-DBT, este ligante é adicionado às mesmas posições do silafluoreno e do tiofeno.

Tabela 7 – Valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o *band gap* (eV) do PFO-DBT (PSiF-DBT) após a adição de cada ligante (a) à posição 3 do fluoreno (silafluoreno), (b) à posição 3 do fluoreno (silafluoreno) e 2 do tiofeno e (c) à posição 2 do tiofeno.

Ligante	Posição	<i>Band gap</i> (eV)	<i>Band gap</i> (eV)
		PFO-DBT	PSiF-DBT
CH ₃	3 (fluoreno ou silafluoreno)	- ^a	2,13
	3 (fluoreno ou silafluoreno) e 2 (tiofeno)	2,12	- ^a
	2 (tiofeno)	2,13	2,13
Cl	3 (fluoreno ou silafluoreno)	2,18	2,19
	3 (fluoreno ou silafluoreno) e 2 (tiofeno)	2,18	2,18
	2 (tiofeno)	2,12	2,13
NO ₂	3 (fluoreno ou silafluoreno)	2,23	2,23
	3 (fluoreno ou silafluoreno) e 2 (tiofeno)	2,24	2,24
	2 (tiofeno)	2,11	2,11

^a Estes cálculos apresentaram frequência negativa, indicando que as estruturas otimizadas correspondiam a estados de transição e não a mínimos.

Pode-se observar, através da Tabela 7, que as tendências e os valores para o *band gap* com a adição dos ligantes não são afetados com a troca de um átomo de carbono no PFO-DBT por um de silício no PSiF-DBT. Dessa forma, toda a discussão a seguir é válida para ambos os monômeros.

Utilizando como exemplo o PFO-DBT, as adições de Cl e de NO₂ (retiradores σ e doadores π) apenas à unidade fluoreno causam aumentos no *band gap*, o qual também é observado quando se adiciona este ligante a ambas as unidades (fluoreno e tiofeno). Este aumento pode ser explicado pelo fato de que estes ligantes são eletronegativos e removem densidade eletrônica do anel (Figura 22), provocando um abaixamento de energia do orbital HOMO, o qual possui grande contribuição desta unidade, muito maior do que o abaixamento do orbital LUMO. Já a adição a ambas as unidades causa uma perda menor de densidade eletrônica, para o orbital HOMO, na unidade fluoreno, porém também ocorre perda para este orbital na unidade

tiofeno, o que faz com que os valores para o *band gap* sejam coincidentes com o primeiro caso. No entanto, o aumento no *band gap* não é observado quando a adição é feita somente ao tiofeno e é mantido praticamente o mesmo do monômero sem substituições, já que, segundo a Figura 22, tal adição não altera a densidade eletrônica em ambos os orbitais HOMO e LUMO.

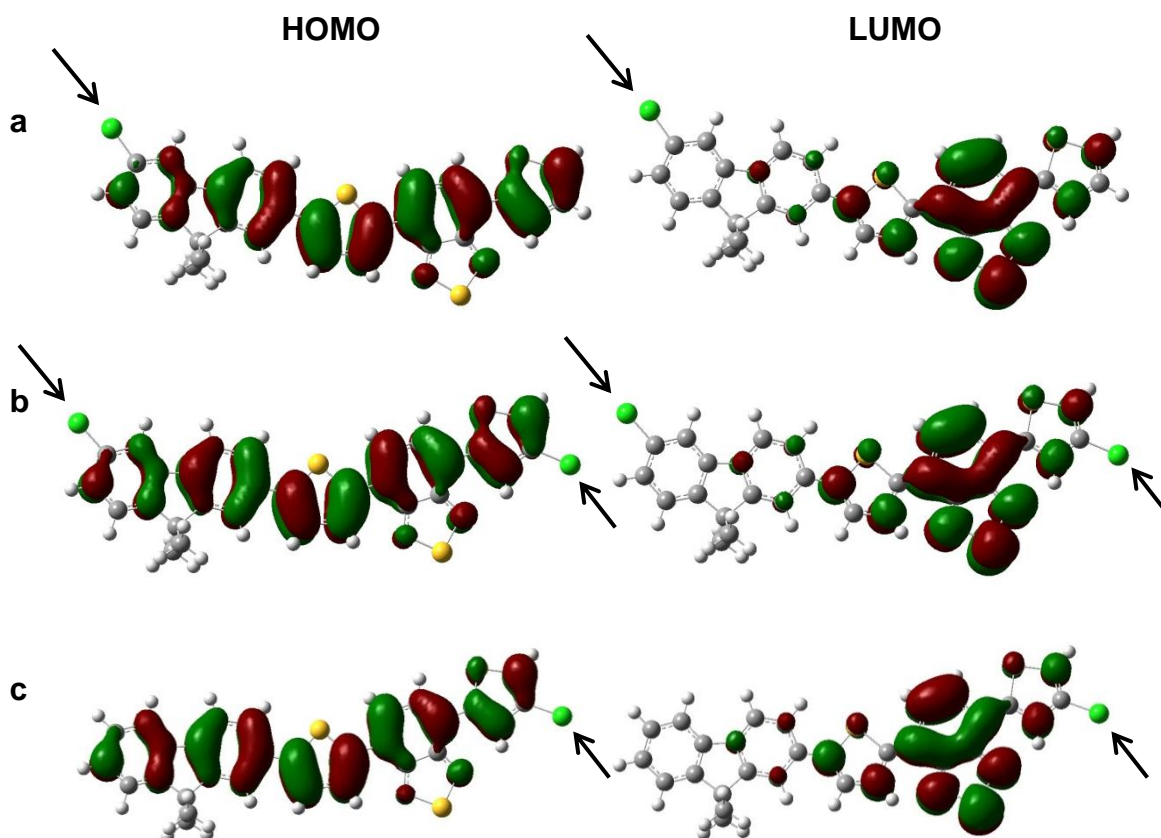


Figura 22 – Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do monômero do PFO-DBT quando o Cl é adicionado (a) somente ao fluoreno, (b) ao fluoreno e ao tiofeno e (c) apenas ao tiofeno.

Por fim, para o ligante CH_3 (doador σ fraco), ocorre apenas pequena doação de densidade eletrônica para a unidade fluoreno, segundo a Figura 23, mas os orbitais HOMO e LUMO, assim como o *band gap*, possuem praticamente a mesma energia em relação ao monômero sem substituições, como representado na Tabela 8. Todavia, para a adição somente à posição 3 do fluoreno, foi obtida uma frequência negativa, indicando que a otimização de geometria localizou um estado de transição e não um mínimo e, por isso, não foi apresentada na Figura 23.

Tabela 8 – Comparação dos valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) após a otimização de geometria do monômero do PFO-DBT (a) apenas com um carbono em cada cadeia lateral, (b) com o ligante CH_3 adicionado às unidades fluoreno e tiofeno e (c) com este ligante adicionado apenas à unidade tiofeno.

	a. Monômero do PFO-DBT	b. Adição de CH_3 ao fluoreno e tiofeno	c. Adição de CH_3 ao tiofeno
E_{HOMO} (eV)	-5,33	-5,27	-5,30
E_{LUMO} (eV)	-3,20	-3,16	-3,17
<i>Band gap</i> (eV)	2,13	2,11	2,13

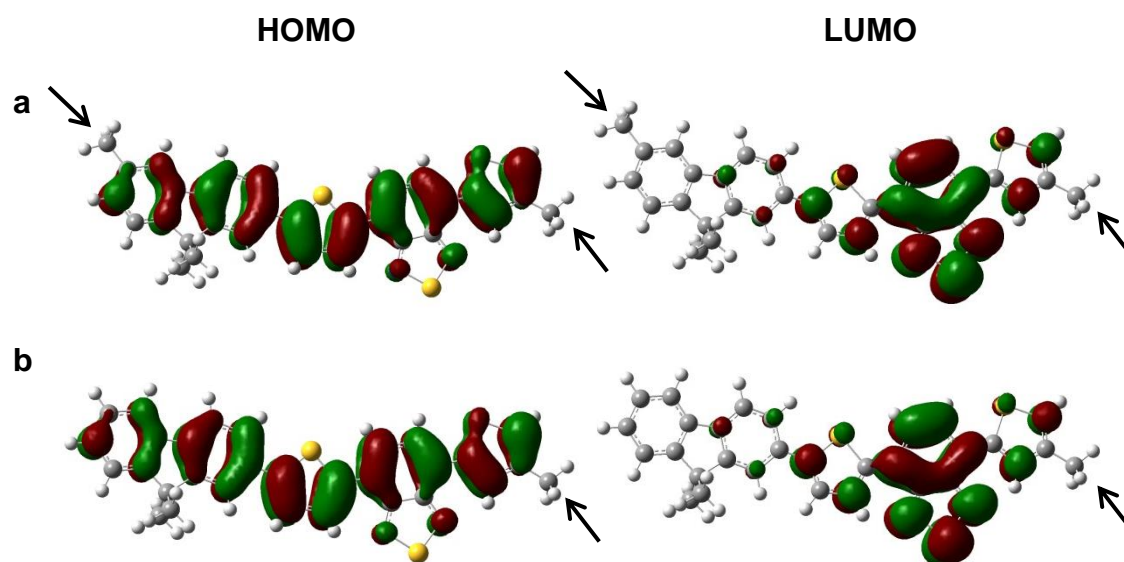


Figura 23 - Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do monômero do PFO-DBT quando o CH_3 é adicionado (a) ao fluoreno e ao tiofeno e (b) apenas ao tiofeno. A adição apenas à unidade fluoreno apresentou frequência negativa.

3.3.5 Efeito, *no band gap*, da mudança na posição do ligante Cl nas unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno nos monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT)

Após o estudo com os ligantes CH_3 , Cl e NO_2 adicionados a posições específicas das cadeias dos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT, decidiu-se verificar o efeito da mudança destas posições, para o ligante Cl, nos valores do *band*

gap. Os resultados obtidos estão contidos na Tabela 9, obedecendo às numerações da Figura 10 (item 3.2.3).

Tabela 9 - Valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o *band gap* (eV) do PFO-DBT (PSiF-DBT) após a adição do ligante Cl às posições 1 e 3 do fluoreno (silafluoreno) e 2 e 3 do tiofeno, considerando todas as possibilidades.

Posição de entrada do ligante Cl	<i>Band gap</i> (eV) PFO-DBT	<i>Band gap</i> (eV) PSiF-DBT
1 (fluoreno ou silafluoreno)	2,18	2,18
3 (fluoreno ou silafluoreno)	2,18	2,19
1 (fluoreno ou silafluoreno) e 2 (tiofeno)	2,17	2,18
3 (fluoreno ou silafluoreno) e 2 (tiofeno)	2,18	2,18
2 (tiofeno)	2,12	2,13
1 (fluoreno ou silafluoreno) e 3 (tiofeno)	2,40 ^a	2,39 ^a
3 (fluoreno ou silafluoreno) e 3 (tiofeno)	2,41 ^a	2,40 ^a
3 (tiofeno)	2,34 ^a	- ^b

^a Mudança na geometria do tiofeno no monômero, como representado na Figura 24 para o PFO-DBT.

^b Este cálculo apresentou frequência negativa, indicando que a estrutura otimizada correspondia a um estado de transição e não a um mínimo.

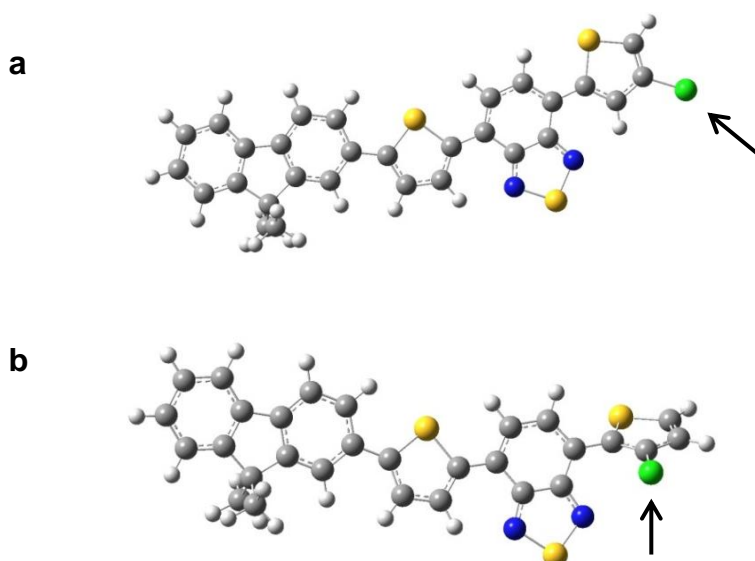


Figura 24 – Esquema da adição do ligante Cl, no monômero do PFO-DBT, (a) à posição 2 do tiofeno e (b) à posição 3 da mesma unidade. Observa-se a rotação deste grupo no segundo caso em relação ao primeiro.

Através da análise da Tabela 9, observa-se que a mudança do ligante Cl para a posição 1 da unidade fluoreno (silafluoreno) não causa alteração nos resultados para o *band gap* em relação à posição 3, estudada no item 3.3.4, para ambos os monômeros do PFO-DBT (PSiF-DBT). Da mesma forma, quando a mesma modificação é feita, mantendo o Cl na posição 2 no tiofeno, também não é observada nenhuma mudança nestes valores. Porém, para a adição à posição 3 do tiofeno em ambos PFO-DBT e PSiF-DBT, além de ser verificada uma rotação deste grupo (Figura 24), o *band gap* sofre um aumento considerável. Isto pode ter ocorrido pela repulsão entre o Cl e o nitrogênio da unidade benzotiadiazol, o que causou diminuições nas interações laterais em ambos os orbitais HOMO e LUMO, representados na Figura 25. Estas diminuições são mais pronunciadas, no entanto, no primeiro orbital em relação ao segundo, gerando um aumento do *band gap*, como representado na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação dos valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV) e *band gap* (eV) após a otimização de geometria do monômero do PFO-DBT (a) com apenas um carbono em cada cadeia lateral, (b) com o ligante Cl adicionado à posição 2 do tiofeno e (c) com este ligante adicionado à posição 3 desta unidade.

	a. Monômero do PFO-DBT	b. Adição de Cl à posição 2 do tiofeno	c. Adição de Cl à posição 3 do tiofeno
E_{HOMO} (eV)	-5,33	-5,48	-5,51
E_{LUMO} (eV)	-3,20	-3,36	-3,17
<i>Band gap</i> (eV)	2,13	2,12	2,34

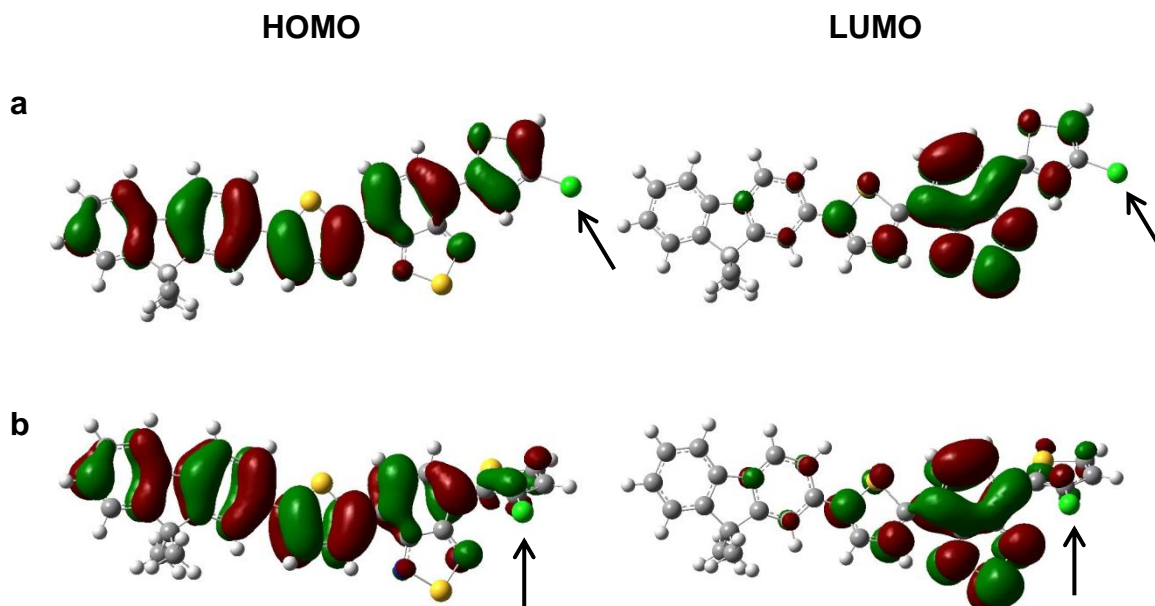


Figura 25 – Comparação dos diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do monômero do PFO-DBT após a adição de Cl (a) à posição 2 do tiofeno e (b) à posição 3 desta unidade.

3.3.6 Adição de dois átomos de flúor à unidade benzotiadiazol: transformação do PFO-DBT em PFO-DffBT

Além das modificações já realizadas ao longo dos itens 3.3.4 e 3.3.5, (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015) estudou o efeito da introdução de dois átomos de flúor à unidade benzotiadiazol do PFO-DBT, transformando-o em PFO-DffBT. As otimizações de geometria foram, então, realizadas ao monômero com os tiofenos na mesma posição em relação ao restante da cadeia (chamado, neste trabalho, de PFO-DffBT 0°) e com os tiofenos em posições contrárias (PFO-DffBT 180°), segundo a Figura 26. Os valores obtidos para o *band gap* dos monômeros 0° e 180° são apresentados na Tabela 11.

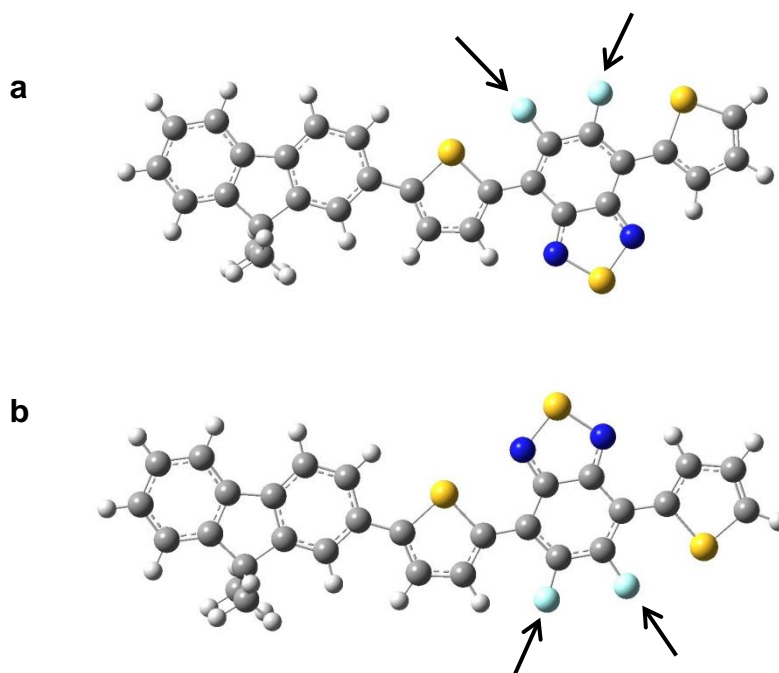


Figura 26 - Esquema dos monômeros do PFO-DffBT (a) com os tiofenos na mesma posição em relação ao restante da cadeia (PFO-DffBT 0°) e (b) com os tiofenos em posições contrárias (PFO-DffBT 180°), estudado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015).

Tabela 11 – Comparação dos valores obtidos, pelo funcional B3LYP, para o *band gap* (eV) após as otimizações de geometria dos monômeros do PFO-DffBT (0° e 180°) com os obtidos por voltametria cíclica e UV-Vis, estudados por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015).

	B3LYP- monômero 0°	B3LYP – monômero 180°	UV-Vis E _{opt} (eV)	Voltametria cíclica E _{elec} (eV)
PFO-DffBT	2,06	2,07	1,91	2,05

Observa-se, através da Tabela 11, que a rotação do tiofeno no monômero, segundo a Figura 26, não causou influência no *band gap*. Além disso, este se mostrou muito próximo ao resultado obtido por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015) nas medidas por voltametria cíclica e UV-Vis.

3.3.7 Estudo da modificação do *band gap* nos dímeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT

Todo o estudo realizado nos itens anteriores foi baseado nos monômeros do PFO-DBT e do PSiF-DBT. No entanto, a fim de verificar possíveis modificações no *band gap* destes copolímeros, aumentou-se a cadeia, formando os dímeros. As cadeias laterais não conjugadas de oito carbonos foram alteradas para metilas, já que estas não influenciam nos valores do *band gap*, como provado no item 3.3.3, além do fato de que esta aproximação diminui consideravelmente o tempo de cálculo. Os valores obtidos para o *band gap* dos dímeros encontram-se na Tabela 12, em comparação com seus respectivos monômeros e com os resultados experimentais de REELS, UV-Vis e voltametria cíclica.

Tabela 12 – Comparação entre os valores obtidos para o *band gap* (eV), pelo funcional B3LYP, para o monômero e o dímero do PFO-DBT e do PSiF-DBT com os resultados experimentais de REELS, UV-Vis e voltametria cíclica.

	PFO-DBT	PSiF-DBT
B3LYP - monômero	2,13	2,14
B3LYP - dímero	1,89	1,90
REELS E_{GAP} (eV)	1,81	1,87
UV-Vis E_{opt} (eV)	1,89 ^a	1,8 ^b
Voltametria cíclica		
E_{elec} (eV)	1,95 ^a	1,8 ^c

^a Devido à dificuldade de obtenção de informações acerca do PFO-DBT na literatura, o valor do *band gap* foi comparado ao do PFD-DBT, estudado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015) e representado na Figura 19 (item 3.3.2), cujas cadeias laterais possuem doze carbonos ao invés de oito. No entanto, como foi provado no item 3.3.3, esta cadeia não possui influência sobre este valor e, por isso, foi utilizado na comparação. O *gap* ótico (E_{opt}) obtido por UV-Vis foi determinado pela subida (do inglês, *onset*) da banda de absorção.

^b O *gap* ótico (E_{opt}) obtido por UV-Vis foi determinado pela subida da banda de absorção do espectro representado em (GARCIA-BASABE, Y. *et al.*, 2014).

^c Valor apresentado em (MARCHIORI, C.F. do N., 2016).

Pode-se observar que o crescimento da cadeia polimérica do PFO-DBT e do PSiF-DBT diminuiu consideravelmente o *band gap* em relação aos seus monômeros e resultados mais próximos aos experimentais foram obtidos. Através dos orbitais HOMO e LUMO para o dímero do PFO-DBT, representados na Figura 27, pode-se perceber que ocorre uma deslocalização de ambos os orbitais ao longo de todo o dímero, fato este que contribuiu para a diminuição do seu *band gap* em relação ao monômero.

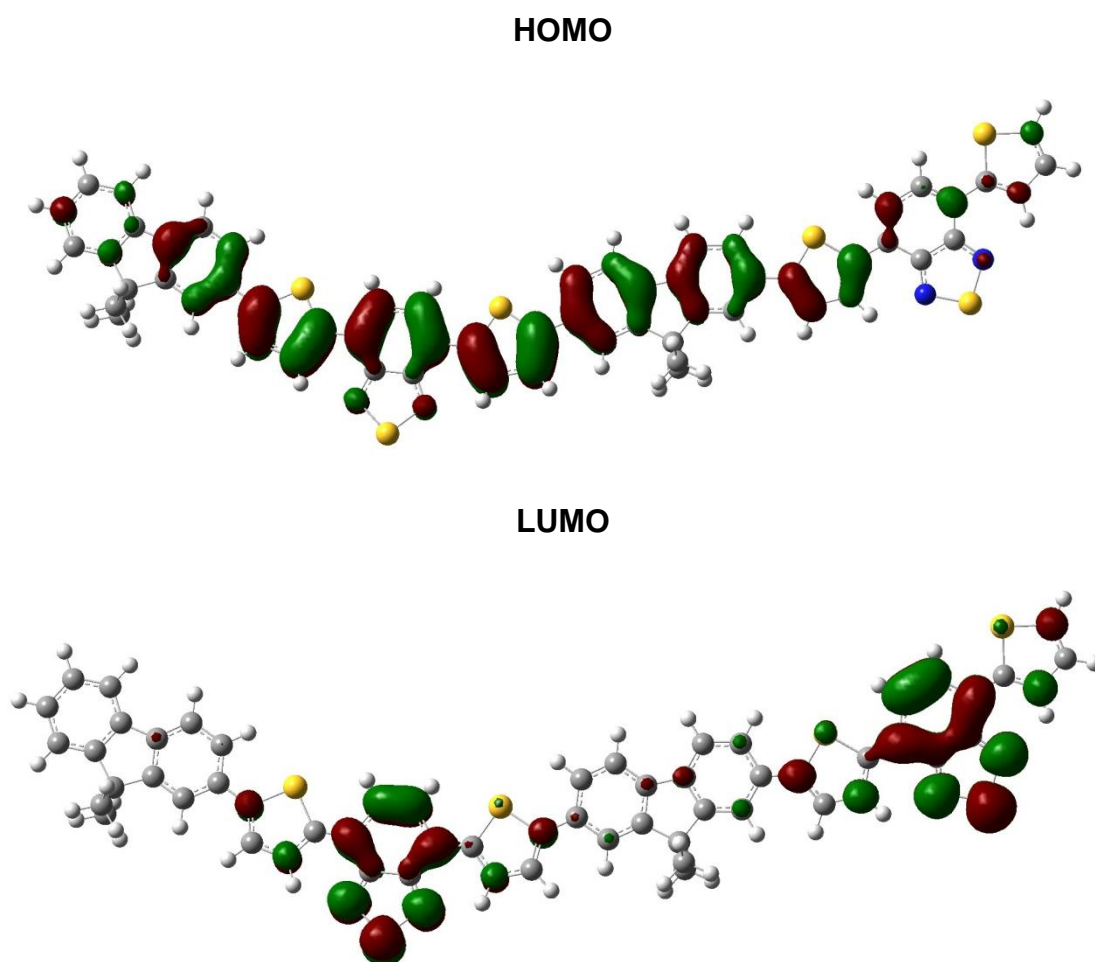


Figura 27 – Diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO do dímero do PFO-DBT.

4 CONCLUSÃO

As amostras de filmes poliméricos do PFO-DBT e do PSiF-DBT foram analisadas pela técnica de REELS no equipamento ESCALAB 250Xi da Thermo Scientific presente no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons na Região de Raios X (XPS). Através desta técnica, foram obtidos os resultados para o *gap* eletrônico dos materiais: **1,81 eV** para o PFO-DBT e **1,87 eV** para o PSiF-DBT.

De posse dos resultados experimentais para o *gap* fornecidos pela técnica de REELS e pela literatura para voltametria cíclica e UV-Vis, cálculos foram submetidos pelo programa *gaussian09* a fim de verificar a correspondência teórica-experimental entre estes valores. Após a escolha do funcional, as geometrias dos monômeros dos copolímeros foram otimizadas considerando diferentes posições do tiofeno, chegando-se a conclusão de que a troca de um carbono no PFO-DBT por um silício no PSiF-DBT não alterava o *band gap*, mas que a rotação do grupo tiofeno o modificava. Além disso, a estrutura mais estável obtida (de menor energia) foi a dos monômeros 180°, os quais foram utilizados nos demais cálculos ao longo do trabalho.

Por outro lado, concluiu-se, também, que o aumento das cadeias laterais não conjugadas de zero para oito carbonos não provocaram mudanças significativas no *band gap* dos monômeros e adotou-se a substituição destas cadeias por metilas, economizando tempo de cálculo. Além disso, foi provado, através dos diagramas de contorno para os orbitais HOMO e LUMO, que esta transição é do tipo $\pi-\pi^*$, como comprovado pela técnica de REELS.

Realizou-se, também, um estudo do efeito, no *band gap*, da adição dos ligantes CH₃ (doador σ fraco), Cl e NO₂ (retiradores σ e doadores π) em posições específicas das unidades fluoreno (silafluoreno) e tiofeno. Chegou-se a conclusão de que as adições de Cl e NO₂ apenas à unidade fluoreno (silafluoreno) causam aumentos no *band gap*, o qual também é observado quando se adiciona estes ligantes a ambas as unidades (fluoreno ou silafluoreno e tiofeno). No entanto, este aumento não é observado quando a adição é feita somente ao tiofeno e o *band gap* é mantido praticamente o mesmo do monômero sem substituições. Para o ligante CH₃ (doador σ fraco), ocorre apenas pequena doação de densidade eletrônica para a unidade fluoreno (silafluoreno), mas os orbitais HOMO e LUMO, assim como o

band gap, possuem praticamente a mesma energia em relação ao monômero sem substituições.

Ao realizar a mudança do ligante Cl para diferentes posições nas unidades fluoreno (silafluoreno), concluiu-se que não ocorreu alteração nos resultados para o *band gap*. Da mesma forma, quando a mesma modificação é feita, mantendo o Cl na posição 2 do tiofeno, também não é observada nenhuma mudança nestes valores. Porém, para a adição à posição 3 do tiofeno em ambos PFO-DBT e PSiF-DBT, além de ser verificada uma rotação deste grupo, o *band gap* sofreu um aumento considerável.

Além das modificações anteriores, adicionou-se dois átomos de flúor à unidade benzotiadiazol do PFO-DBT, transformando-o em PFO-DffBT, estudado por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015). Duas otimizações de geometria foram realizadas aos monômeros, obtendo-se os resultados de **2,06 eV** para o *band gap* do monômero do PFO-DffBT 0° e **2,07 eV** para o do PFO-DffBT 180°. Logo, concluiu-se que a rotação do tiofeno no monômero não causou influência no *band gap* e que este se mostrou muito próximo ao resultado obtido por (CARTWRIGHT, L. *et al.*, 2015) nas medidas por voltametria cíclica (**2,05 eV**) e UV-Vis (**1,91 eV**).

Concluiu-se, também, que o crescimento da cadeia polimérica do PFO-DBT e do PSiF-DBT diminuiu consideravelmente o *band gap* em relação aos seus monômeros. Para o PFO-DBT, foi obtido, para o dímero, um *band gap* de **1,89 eV** e, para o PSiF-DBT, **1,90 eV**, valores muito próximos aos obtidos por REELS, voltametria cíclica e UV-Vis.

Diante do exposto, os copolímeros PFO-DBT e PSiF-DBT representam boas opções para o emprego em células solares orgânicas. Além disso, a técnica de REELS e o método DFT (funcional B3LYP e base LanL2DZ) conseguiram prever corretamente os valores para o *gap*, aproximando-se dos resultados já disponíveis na literatura. Isto colabora para novos avanços neste tipo de tecnologia a fim de torná-la competitiva em relação aos combustíveis fósseis e para aumentar sua eficiência de conversão em energia.

5 REFERÊNCIAS

AKINYELE, D.O., RAYUDU, R.K., NAIR, N.K.C., **Global progress in photovoltaic Technologies and the scenario of development of solar panel plant and module performance estimation - Application in Nigeria**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, New Zealand , v. 48, p. 112-139, Março, 2015.

BECKE, A.D., **Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact Exchange**, The Journal of Chemical Physics, Canada, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, Dezembro, 1992.

BORGES, B.G.A.L. *et al.*, **Electronic and structural properties in thermally annealed PSiF-DBT:PC71BM blends for organic photovoltaics**, Thin Solid Films, Rio de Janeiro, v. 615, p.165-170, Julho, 2016.

BORGES, B.G.A.L., **Estudo da estrutura eletrônica e transferência de carga de polímeros derivados do tiofeno com aplicação em dispositivos fotovoltaicos**, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, UFRJ, 2015.

CARTWRIGHT, L. *et al.*, **Impact of fluorine substitution upon the photovoltaic properties of benzothiadiazole-fluorene alternate copolymers**, RSC Advances, Sheffield UK, v. 5, p. 46386–46394, Maio, 2015.

CHAI, J-D., HEAD-GORDON, M., **Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections**, Physical Chemistry Chemical Physics, California, v. 10, p. 6615–6620, Setembro de 2008.

CHEN, J., CAO, Y., **Development of Novel Conjugated Donor Polymers for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices**, ACCOUNTS of chemical research, *China*, v. 42, nº 11, p. 1709-1718, Novembro, 2009.

CHEN, R-F. *et al.*, **The Influence of the Linkage Pattern on the Optoelectronic Properties of Polysilafluorenes: A Theoretical Study**, J. Phys. Chem. B., *China*, v. 115, nº 2, p. 242-248, Setembro, 2010.

EPE, **Anuário Estatístico de Energia Elétrica 2016**, Setembro, 2016. Disponível em <http://www.epe.gov.br/AnuarioEstatisticodeEnergiaEletrica/Anu%C3%A1rio%20Estat%C3%ADstico%20de%20Energia%20El%C3%A9trica%202016.pdf>. Acesso em 27 nov.2017.

ESCALAB 250Xi System Manual (HA600107), **Common Operator Procedures: Types of Experiment**, nº 2, p. 44-48.

FORESMAN, J.B., FRISCH, Æ., **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Edition**, Pittsburgh, Gaussian, Inc.

GARCIA-BASABE, Y. *et al.*, **Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches**, Journal of Applied Physics, Rio de Janeiro, v. 115, 134901-1-7, Abril, 2014.

GAUSSIAN, **Expanding the limits of computational chemistry**. Disponível em: <http://gaussian.com/dft/>. Acesso em: 27 nov. 2017.

GÜNES, S., NEUGEBAUER, H., SARICIFTCI, N.S., **Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells**, Chem. Rev., Austria, v. 107, p. 1324-1338, Novembro, 2007.

HOU, J. *et al.*, **Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole**, J. AM. CHEM. SOC., California, v. 130, p. 16144–16145, Julho, 2008.

HWANG, I-W., MOSES, D., HEEGER, A.J., **Photoinduced Carrier Generation in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Materials**, J. Phys. Chem. C, California, v. 112, p. 4350-4354, Janeiro, 2008.

MARCHIORI, C.F. do N., **Modificações em heterojunções doador/aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos**, Tese de Doutorado, Curitiba, 2016.

MORGON, N.H., CUSTODIO, R., **Teoria do Funcional de Densidade**, Química Nova, Campinas, v. 18, nº 1, p. 44-55, Julho, 1994.

OLIVEIRA, A.F., SEIFERT, G., HEINE, T., DUARTE, H.A., **Density-Functional Based Tight-Binding: an Approximate DFT Method**, J. Braz. Chem. Soc., Belo Horizonte, v. 20, nº 7, p. 1193-1205, 2009.

PERDEW, J.P., BURKE, K., ERNZERHOF, M., **Generalized Gradient Approximation Made Simple**, Physical Review Letters, Louisiana, v. 77, nº 18, p. 3865- 3868, Outubro, 1996.

QUASI-S ENHANCING TECHNOLOGIES, **Thermo Fisher Scientific**. Disponível em: <http://www.quasi-s.com.sg/product-category/suppliers/thermofisher-scientific/>. Acesso em: 27 nov. 2017.

SIGMA-ALDRICH, **PFO-DBT**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/l754013?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 27 nov. 2017.

SIGMA-ALDRICH, **PSiF-DBT**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/754021?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 27 nov. 2017.

SØNDERGAARD, R.R., KREBS, F.C., **Polymer Solar Cells – Non Toxic Processing and Stable Polymer Photovoltaic Materials**, Tese de Doutorado, Dinamarca, Technical University of Denmark, 2012.

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC., **ESCALAB Xi⁺**. Disponível em: https://xpssimplified.com/escalab_250xi.php. Acesso em: 27 nov. 2017.

VIVEK, K.A., AGRAWAL, G.D., **Organic Solar Cells: principles, mechanism and recent developments**, IJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology, Índia, v. 3, nº 9, p. 338- 341, Setembro, 2014.

VOS, M., KING, S.W., FRENCH, B.L., **Measurement of the band gap by reflection electron energy loss spectroscopy**, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Austrália, v. 212, p. 74-80, Outubro, 2016.

WANG, J-Y. *et al.*, **Benzobis(silolothiophene)-Based Low Bandgap Polymers for Efficient Polymer Solar Cells**, Chemistry of Materials, Washington, v. 23, p. 765–767, Agosto, 2010.

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

YUBERO, F., SANZ, J.M., RAMSKOV, B., TOUGAARD, S., **Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra: Angular dependence**, Physical Review B, França, v. 53, nº 15, p. 9719-9727, Abril, 1996.

ZHOU, H. *et al.*, **Donor-Acceptor Polymers Incorporating Alkylated Dithienylbenzothiadiazole for Bulk Heterojunction Solar Cells: Pronounced Effect of Positioning Alkyl Chains**, Macromolecules, North Carolina, v. 43, p. 811–820, Novembro, 2009.