

INSTITUTO FEDERAL DE  
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIÁS



**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE  
PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**KAMILLA DE FARIA CÂNDIDO**

**CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS ORGÂNICOS CANDIDATOS A FONTES DE  
ENERGIA RENOVÁVEL**

**Goiânia, 2014**

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**KAMILLA DE FARIA CÂNDIDO**

**CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS ORGÂNICOS CANDIDATOS A FONTES DE  
ENERGIA RENOVÁVEL**

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em  
Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG  
(PPG-TPS-IFG) - Dissertação de Mestrado  
Profissional. Área de Concentração:  
Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa.  
Linha de Pesquisa: Energias Renováveis e  
Engenharia Econômica Aplicada.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone Souza Ramalho

**Goiânia, 2014**

FICHA CATALOGRÁFICA

S593	<p>Simões, Renato</p> <p>Análise do periódico "Química Nova" na escola no século XXI: a educação ambiental em foco. / Renato Simões. -- Inhumas: IFG, 2013 38 p. Bibliografia.</p> <p>Orientadora: Profa. Ms. Lorena Silva Oliveira Costa.</p> <p>Trabalho de Conclusão do Curso de Licenciatura em Química, Instituto Federal de Goiás, Câmpus Inhumas , 2013.</p> <p>1. Ensino - Química. 2. Periódico - Química. 3. Educação ambiental - Química. 4. Costa, Lorena Silva Oliveira (orientadora). I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 540.7</p>
------	--

Código 019.2013

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Maria Aparecida de Castro, CRB-1/2599.  
Biblioteca Atena, Câmpus Inhumas  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**KAMILLA DE FARIA CÂNDIDO**

**CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS ORGÂNICOS CANDIDATOS A FONTES DE  
ENERGIA RENOVÁVEL**

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em  
Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG  
(PPG-TPS-IFG) - Dissertação de Mestrado  
Profissional. Área de Concentração:  
Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa.  
Linha de Pesquisa: Energias Renováveis e  
Engenharia Econômica Aplicada.



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone Souza Ramalho, IFG



Prof. Dr. Fernando Schmidt, IFG



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alessandra Ferreira Albernaz, UnB

Aprovado em: 28/11/2014

Dedico em especial aos meus eternos amores Adeuzita e Sérgio (*in memoriam*) pelos conselhos, força, e por acreditarem na minha capacidade de superação. Ao meu esposo, Willian, pela paciência e compreensão. Minha mãe Ana Maria e irmã Ludmilla.

## AGRADECIMENTOS

A realização desta pesquisa não seria possível sem o auxílio de diversas pessoas, cada uma com sua singularidade, e órgãos financeiros.

Agradeço a FAPEG pela bolsa de estudos e financiamento para a pesquisa com o auxílio financeiro.

Agradeço ao grupo de pesquisa da UnB, de Física Atômica e Molecular, em especial os professores Demétrio A. da Silva Filho, William Cunha, David Lima Azevedo, Ricardo Gargano.

Agradeço a Instituição IFG pela confiança e oportunidade. Aos professores que sempre nós tratávamos a ferro e fogo. Mas, que hoje agradeço e vejo que não era bem assim... Em especial a professora Warde Antonieta da F. Zang sempre apoiando-nos quando percebia algum problema e dificuldade. A Leila Ninon, secretária do mestrado, quanta correria e sufoco...

Á todos os colegas da primeira turma do mestrado do IFG: Romário Victor, Rosana, Camila, Renata, Marco Túlio, Paulo Roberto, Diogo, Miron, Carolina, Andrea, Cláudio, Saulo, Osny, Reginaldo.

Agradeço enormemente a minha orientadora Simone Souza Ramalho. Não foi fácil, foi atordoada nossa caminhada. Agradeço pela paciência, pela força e confiança.

Agradeço a minha família. Minha fortaleza. Aos familiares que mesmo de longe, sempre incentivaram a minha caminhada. Minha mãe e irmã pelo incentivo e motivação. Meu esposo pela compreensão.

Agradeço a Deus, pois cheguei até aqui, venci mais uma etapa da minha vida...

Obrigada a todos, mesmos aqueles que não os citei, mas estão no meu coração.

Estamos consumindo 20% a mais do que a Terra consegue suportar. (...) Uma nova concepção de estilo de vida precisa ser implementada, e isso requer coragem, mudanças de hábitos, criação de uma nova cultura, gestão de recursos, implantação de uma economia verde e de políticas públicas dentro dos novos parâmetros de desenvolvimento. **Mary Lúcia Andrade Correia** (reportagem da UNIFOR notícias, Junho de 2012, nº 219)

Título: Caracterização de sistemas orgânicos candidatos a fontes de energia renovável

Autor: Kamilla de Faria Cândido

Orientador: Dr.<sup>a</sup> Simone Souza Ramalho

## RESUMO

Os semicondutores orgânicos foram descobertos há mais de um século atrás, mas somente nos últimos 30 anos, que eles se tornaram o centro das atenções da indústria e academia, devido ao grande potencial de aplicações em novos dispositivos bem como os Diodos Orgânicos de Emissão de Luz (OLEDs) e Células Fotovoltaicas Orgânicas (OPV). Cálculos de Química Quântica têm sido utilizados para caracterizar o estado fundamental e o primeiro estado excitado de moléculas orgânicas e polímeros de interesse em diversas aplicações tecnológicas, tais como materiais ativos em diversos dispositivos em Eletrônica Orgânica. Estas moléculas orgânicas podem ter centenas de átomos e uma das vantagens dos cálculos de Química Quântica é a de possibilitar o estudo não apenas moléculas já sintetizadas, como também investigar outras promissoras candidatas para aplicações tecnológicas. A fim de avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas (por exemplo, a absorção e a emissão) é necessário otimizar o estado fundamental e o primeiro estado excitado dessas moléculas. Nesta pesquisa, propomos duas estratégias de pré-otimização simples que podem ser facilmente implementadas na maioria dos pacotes computacionais disponíveis, para redução do custo computacional. Outra proposta foi determinar *GAP*'s de energia, Potencial de Ionização (PI), Afinidade Eletrônica (EA) e comprimento de onda para dez moléculas, comumente usados na eletrônica orgânica, usando os níveis B3LYP/6-31G\*\*//AM1 e B3LYP/6-31G\*\*. Através da análise dessas propriedades, verificamos quais são as melhores moléculas para se construir OPV. Verificou-se que os valores encontrados do *gap* para as 10 moléculas, independente do nível de cálculo empregado, se mostraram iguais, a diferença quando apresentada encontra-se na terceira ou quarta casa decimal. Dessa forma, para a comparação dos valores de *GAP* e das propriedades PI e EA com a literatura, foram realizadas análises comparando com os métodos semiempírico/*ab initio* (AM1+B3LYP) e *ab initio* direto (B3LYP PURO). As melhores moléculas candidatas a OPV em relação ao *gap* são: Pentaceno (2,207 eV), TCNQ (2,507 eV) e o Tetraceno (2,777 eV). No que diz respeito ao número de ciclos de otimização, as melhores moléculas: Pentaceno, TCNQ e Tetraceno, a pré-otimização reduziu 1 ciclo de otimização *ab initio*. Com a análise de todas estas propriedades, verificou-se que as melhores candidatas a OPV são o Pentaceno (menor *gap* e PI) e TCNQ (maior EA). Mas, deve-se buscar um material que contemple todas as exigências para constituir um OPV. Sendo assim, o TCNQ é o melhor candidato a OPV, da mesma forma, foi beneficiado com a pré-otimização com os métodos semiempíricos AM1 e PM3, com redução de 1 ciclo de otimização. Esta pesquisa apontou os métodos AM1 e PM3 como os mais eficazes para a pré-otimização de geometria para o estado fundamental e para o excitado o CI-S (STO-3G).

**Palavras-chave:** semicondutores orgânicos, otimização de geometria, células fotovoltaicas orgânicas.

Title: Characterization of Candidates Organic Systems Renewable Energy Sources

Author: Kamilla de Faria Cândido

Adviser: Dr.<sup>a</sup> Simone Souza Ramalho

## ABSTRACT

Organic semiconductors were discovered more than one century ago but only in the past 30 years they have been attracted the attention of both academia and industry due to their potential applications in new devices such as Organic Lighting Emitting Diodes (OLEDs) and Organic Photovoltaics (OPV). Quantum Chemical calculations have been used to characterize the ground state and the first excited states of organic molecules and polymers of interest to several technological applications, such as active materials in Organic Electronics devices. These organic molecules can have as many as hundreds of atoms and one of the key advantages of Quantum Chemical calculations is to study not only molecules that have been synthesized but also to investigate derivatives that may be promising candidates for technological applications. In order to evaluate the structural, electronic and optical (e.g. absorption and emission) properties of these molecules, one must optimize the geometry of the ground and first excited states of these molecules. In this work, we proposed two simple strategies that can be easily implemented in most commercial computational packages, in order to reduce the computational cost of these optimizations. Other proposal has been determine energy *gap* values, ionization potentials, electron affinities and wavelength of ten molecules, commonly used in organic electronics, used B3LYP/6-31G\*\*//AM1 and B3LYP/6-31G\*\* levels. Through of analysis of electrical properties, we found that molecules are the best for building OPV. It was found that the values found for the gap of the ten molecules, regardless of employee calculation level, showed similar, the difference is shown when the third or fourth decimal place. Thus, for the analysis of *GAP* and PI and EA properties with the literature, were performed comparing with the semiempirical / *ab initio* methods (AM1 + B3LYP) and *ab initio* direct (B3LYP PURE). The best candidate molecules OPV compared to the gap are: Pentacene (2.207 eV), TCNQ (2.507 eV) and the tetracene (2.777 eV). With regard to the number of optimization cycles, the best molecules: Pentacene, TCNQ and Tetracene, pre-cut first optimization cycle optimization *ab initio*. The analysis of all these properties, it was found that the best candidates are Pentacene OPV (*gap* and PI) and TCNQ (greater EA). But, one should seek a material covering all the requirements to constitute a OPV. Thus, the TCNQ is the best candidate OPV, likewise benefited from the pre-optimization with semi-empirical methods AM1 and PM3, down 1 optimization cycle. This research pointed out the AM1 and PM3 methods as the most effective for the geometry of pre-optimization for the ground state and the excited CI-S (STO-3G).

Keywords: organic semiconductors, optimization geometries, organic photovoltaic.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura de uma OPV e as descrições das etapas de produção da corrente elétrica na célula solar. .... 27
- Figura 2 - Classificação aproximada da condutividade eletrônica em sólidos..... 33
- Figura 3 - Esquema representativo da dopagem com dopantes com mais e menos elétrons que o Silício..... 35
- Figura 4 - Estrutura de banda dos semicondutores tipo-p (a) e tipo-n (b)..... 36
- Figura 5 - Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras. .... 38
- Figura 6 - Formação da estrutura eletrônica  $\pi$  conjugado para a molécula do eteno, sendo possível visualizar a simetria da função de onda, assim como, os diagramas de energia dessas ligações e os orbitais HOMO e LUMO..... 40
- Figura 7 - Diagrama de níveis de energia, *gap*: diferença entre os orbitais HOMO e LUMO. 41
- Figura 8 - Diagrama de mobilidade excitônica. Caso: polímeros conjugados com distribuição normal dos segmentos conjugados. .... 48
- Figura 9 - Diagrama esquemático do ciclo autoconsistente da DFT..... 62
- Figura 10 - Gráfico do número de ciclos (eixo vertical) calculados na otimização das geometrias das 43 moléculas (eixo horizontal), no estado fundamental, com pré-otimização com semiempíricos (●) e com otimização direta com B3LYP (\*). Apenas nos casos em que (●) está acima de (\*), a estratégia da pré-otimização resultou em uma piora do processo de otimização *ab initio*. Notação: 1. Antraceno, 2. Azuleno, 3. Acridina, 4. 9-bromoantraceno, 5. Pentaceno, 6. Fenazine, 7. Perileno, 8. Tetraceno, 9. Naftaleno, 10. Rubreno, 11. HBC, 12. 1,4-bis(4-metil-estiril)benzeno, 13. Tetrabenzoporfirina, 14. p-benzoquinona, 15. 1,4-naftoquinona, 16. 9,10-antraquinona, 17. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 18. F4-benzoquinona, 19. Cl4-benzoquinona, 20. Nitrobenzeno, 21. Nitrobenzonitrila, 22. F4-benzenodicarbonitrila, 23. Dinitro-benzonitrila, 24. Benzonitrila, 25. TCNE (Tetracyanoethylene), 26. TCNQ (Tetracyano-p-quinodimethane), 27. tDCNE (Fumaronitrile), 28. mDCNB (1,3-Dicyanobenzene), 29. PTCDA (3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride), 30. NDCA (Naphthalic anhydride), 31. Anidrido maléico, 32. Cl4- isobenzofurandione, 33. NTCDA (1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 34. T2 (Bithiophene), 35. T3 (Terthiophene), 36. T4 (Quaterthiophene), 37. T5 (Quinquethiophene), 38. T6 (Sexithiophene), 39. T7 (Septithiophene), 40. T8 (Octithiophene), 41. PTA (Bisthieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene), 42. 3,4,9,10, perileno diimida, 43. Ftalimida. .... 79
- Figura 11 - Gráficos do número de ciclos (eixo vertical) calculados na otimização das 16 moléculas (eixo horizontal) para o estado excitado, com pré-otimização (◆) e otimização direta (\*). Apenas nos casos em que (◆) está acima de (\*), a estratégia da pré-otimização resultou em uma piora do processo de otimização TD-DFT. Notação: 1. Tetrabenzoporfirina, 2. Acridina, 3. Anidrido maléico, 4. Tetraceno, 5. Antraceno, 6. Azuleno, 7. Benzonitrila, 8. Benzoquinona, 9. 1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno, 10. 9-bromoantraceno, 11. Cl4-benzoquinona, 12. Cl4-isobenzofurandione, 13. 2,3-dicloro-1,4-

naftoquinona, 14. Dinitro-benzonitrila, 15. F4-benzenodicarbonitrila, 16. F4-benzoquinona.....	83
Figura 12 - Cálculo da EA para cada método empregado com e sem pré-otimização para as 10 moléculas selecionadas, e as respectivas conversões da EA em eV. ....	90
Figura 13 - Cálculo de PI para cada método empregado com e sem pré-otimização para as 10 moléculas selecionadas, e as respectivas conversões de PI em eV. ....	91
Figura 14 - Espectro Solar, com ênfase no espectro visível.....	95
Figura 15 - Diagrama de energias calculadas em DFT/B3LYP direto (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o cátodo (ITO), com as 10 moléculas estudadas e o ânodo utilizado (Al), obtido no método DFT/B3LYP direto. Notação: 1. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 2. Anidrido maléico, 3. antraceno, 4. p-benzoquinona, 5. Pentaceno, 6. T2 (Bithiophene), 7. T3 (Terthiophene), 8. TCNE (Tetracyanoethylene), 9. TCNQ (Tetracyano-p-quinodimethane), 10. Tetraceno. ....	97

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Número de ciclos para as otimizações B3LYP com e sem pré-otimização com semiempíricos para as 43 moléculas no estado fundamental. \*Destacamos os casos em que a pré-otimização reduziu o número de ciclos *ab initio* puro, com o uso de pelo menos um dos quatro métodos semiempírico adotados. †Em alguns casos, a pré-otimização aumentou o número de ciclos da otimização *ab initio*. ..... 75
- Tabela 2 - Tempo computacional em segundos (s) para as otimizações B3LYP com e sem pré-otimização com semiempíricos para as 43 moléculas estudadas. \*Observou-se a redução considerável no tempo computacional com a redução de 1 ciclo de otimização com AM1+B3LYP. † No entanto, dois casos foi observado em que a redução de 1 ciclo promoveu aumento no tempo computacional com PDDG+B3LYP. .... 78
- Tabela 3 - Número de ciclos para as otimizações TD-DFT com e sem pré-otimização com CIS para as 16 moléculas no estado excitado. \*Destacamos os casos em que a pré-otimização reduziu o número de ciclos DFT(S1)/TD-DFT, com o uso de pelo menos um dos dois métodos utilizados. †Em alguns casos, a pré-otimização aumentou o número de ciclos da otimização DFT(S1)/TD-DFT..... 81
- Tabela 4 - Valores das energias totais (HF), dos orbitais HOMO e LUMO e *GAP* em Hartree, e o valor do *GAP* em elétron-volt (eV), das 43 moléculas estudadas. .... 85
- Tabela 5- Valores das energias totais (HF), dos orbitais HOMO e LUMO e *GAP* em Hartree, e os valores do *gap* em elétron-volt (eV) para as 10 moléculas..... 87
- Tabela 6 - Valores calculados do *GAP* de energia (eV) para AM1+B3LYP e B3LYP PURO, com suas respectivas fontes, para as 10 moléculas. \*Melhores candidatas a OPV..... 89
- Tabela 7 - Valores calculados da EA com os métodos AM1+B3LYP e B3LYP PURO e os valores experimentais com suas respectivas fontes, para as 10 moléculas. .... 92
- Tabela 8 - Valores calculados de PI para os métodos AM1+B3LYP e B3LYP PURO e os valores experimentais com suas respectivas fontes, das 10 moléculas. .... 92
- Tabela 9 - Valores de HOMO e LUMO e *GAP*, em Hartree, obtidos com método DFT/B3LYP direto..... 94
- Tabela 10 - Dados dos comprimentos de onda e sua respectiva faixa espectral para as 10 moléculas, cujo valor do *gap* utilizado foi obtido no método DFT/B3LYP direto. .... 95

## LISTA DE SIGLAS

**AMI:** *Austin Model 1*

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

**EA:** Afinidade eletrônica

**eV:** elétrons volt

**GAP:** Lacuna energética entre HOMO e LUMO, banda proibida (*band gap*)

**GGA:** Aproximação Generalizada em termos de Gradientes (*Generalized Gradient Approximation*)

**HBC:** *1:12,2:3,4:5,6:7,8:9,10:11-Hexabenzocoronene*

**HF:** Hatree-Fock

**HOMO:** Orbital Molecular de energia mais alta ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

**KS:** Orbitais do tipo Kohn-Sham

**LCAO:** Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination of atomic orbitals*)

**LDA:** Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approach*)

**LUMO:** Orbital Molecular vazio de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

**mDCNB:** 1,3-Dicyanobenzene

**MO:** Orbital Molecular (*Molecular Orbital*)

**NDCA:** *Naphthalic anhydride*

**NTCDA:** *1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride*

**OPV:** Células Fotovoltaicas Orgânicas (*Photovoltaic Organic*)

**OLED:** Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*Organic Light Emitting Diode*)

**PDDG:** *Pairwise Distance Directed Gaussian*

**PI:** Potencial de Ionização

**PM3:** *Parametric Method 3*

**PM6:** *Parametric Method 6*

**PTA:** *Bisthieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene*

**PTCDA:** *3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride*

**RHF:** *Hatree-Fock Restrito*

**ROHF:** *Hatree-Fock Restrito para Camada Aberta*

**SCF :** *Teoria do Campo Auto consistente (Self Consistent Field)*

**T2:** *Bithiophene*

**T3:** *Terthiophene*

**T4:** *Quaterthiophene*

**T5:** *Quinquethiophene*

**T6:** *Sexithiophene*

**T7:** *Septithiophene*

**T8:** *Octithiophene*

**TCNE:** *Tetracianoetileno (Tetracyanoethylene)*

**TCNQ:** *Tetracianoquinodimetano (Tetracyano-p-quinodimethane)*

**tDCNE:** *Fumaronitrile*

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

**TLV:** *Teoria de Ligação de Valência*

**TOM:** *Teoria do Orbital Molecular*

**UFF:** *Universal Force Field*

**UHF:** *Hatree-Fock não Restrito*

## SUMÁRIO

<i>RESUMO</i> .....	7
<i>ABSTRACT</i> .....	8
<i>LISTA DE FIGURAS</i> .....	9
<i>LISTA DE TABELAS</i> .....	11
<i>LISTA DE SIGLAS</i> .....	12
<i>CAPÍTULO 1</i> .....	16
1.0 <i>INTRODUÇÃO</i> .....	16
1.1 <i>OBJETIVO GERAL</i> .....	21
1.2 <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> .....	21
<i>CAPÍTULO 2</i> .....	22
2.0 <i>MOTIVAÇÃO</i> .....	22
2.1 <i>DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS</i> .....	24
2.2 <i>CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS</i> .....	27
2.3 <i>SEMICONDUCTORES</i> .....	31
2.4 <i>SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS</i> .....	36
2.5 <i>POTENCIAL DE IONIZAÇÃO, AFINIDADE ELETRÔNICA E GAP</i> .....	43
2.6 <i>MODELOS COMPUTACIONAIS</i> .....	49
<i>CAPÍTULO 3</i> .....	53
3.0 <i>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</i> .....	53
3.1 <i>DFT- TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE</i> .....	56
3.2 <i>MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS (AM1, PM3, PM6, PDDG)</i> .....	62
3.3 <i>TD-DFT: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO</i> .....	67
3.4 <i>CI-S BASES STO-3G E 3-21G*</i> .....	69
<i>CAPÍTULO 4</i> .....	71
<i>METODOLOGIA</i> .....	71
<i>CAPÍTULO 5</i> .....	74
<i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i> .....	74
5.0 <i>ESTADO FUNDAMENTAL</i> .....	74
5.1 <i>ESTADO EXCITADO</i> .....	81
5.2 <i>ENERGIAS HOMO E LUMO</i> .....	84
5.3 <i>ANÁLISE DOS VALORES DAS ENERGIAS GAP, PI, EA</i> .....	87

<i>CONCLUSÃO</i> .....	98
<i>APÊNDICE A - QUADRO MOLÉCULAS ESTUDADAS</i> .....	100
<i>ANEXO A- ARTIGOS SUBMETIDOS</i> .....	119
<i>RESUMO DO CURRÍCULO LATTES</i> .....	119

## ***CAPÍTULO 1***

### ***1.0 INTRODUÇÃO***

Frente aos desafios atuais busca-se uma geração elétrica sustentável, livre de emissões de gás carbono. A ideia é eliminar o dióxido de carbono das emissões atuais provenientes da geração de eletricidade, como também eliminar as emissões resultantes do consumo direto dos combustíveis fósseis em vários setores como da construção, da indústria, do transporte, entre outros.

Em vista da necessidade urgente de novas fontes de energia renovável e da busca por novos materiais baratos e abundantes, a eletrônica orgânica tem sido beneficiada pelas propriedades dos semicondutores orgânicos, a saber: baixo custo de produção, versatilidade de síntese, facilidade e baixo custo de processamento, leveza e flexibilidade do dispositivo resultante. Pesquisas sugerem que no ano de 2050, 50% da geração de energia no mundo virão de fontes renováveis, sendo que 25% serão de fonte fotovoltaica (CGEE, 2010).

O desenvolvimento dos semicondutores orgânicos permitiu emergir a indústria da eletrônica orgânica. Uma das problemáticas dessa indústria está na variedade de materiais envolvidos (CGEE, 2007). A eletrônica orgânica é uma das grandes promessas no campo dos componentes eletrônicos, pois permite a construção de equipamentos flexíveis com capacidade de serem enrolados, combinados às propriedades de condutividade eletrônica dos semicondutores.

O uso de semicondutores orgânicos como materiais ativos em uma série de dispositivos eletrônicos comerciais já é uma realidade. Boa parte dos celulares de última geração e alguns televisores ultrafinos utilizam diversas moléculas orgânicas como materiais semicondutores responsáveis pela emissão da luz em seus displays. Porém, uma das aplicações mais promissoras destas moléculas e polímeros orgânicos é a confecção de dispositivos fotovoltaicos, capazes de converter a luz solar em corrente elétrica em ampla faixa do espectro eletromagnético.

As Células Fotovoltaicas Orgânicas (*Photovoltaic Organic* - OPVs) surgem como alternativa de produzir energia elétrica através da conversão da energia solar em elétrica pelo efeito fotovoltaico. Utiliza-se de materiais a base de carbono na construção dos transistores (BAO & LOCKLIN, 2007), por isso chamam-se células solares orgânicas ou OPVs.

Atualmente buscam-se materiais e processos de fabricação que resultem em OPV mais eficientes e duráveis. Nesse sentido, as recentes pesquisas pretendem manipular materiais e

suas bandas de energia de modo a obter células que absorvam toda a faixa de luz visível do espectro solar (WANG, *et al.*, 2011), e assim obter maior conversão da energia solar absorvida em energia elétrica.

Os painéis solares atualmente utilizados são a base de silício, ou seja, utiliza-se materiais inorgânicos. Eles absorvem parte da energia solar, mas o armazenamento economicamente viável ainda é uma incógnita. Uma vez que a tecnologia associada à eletrônica do silício apresenta inviabilidade de sustentabilidade energética, uma estratégia interessante para a busca de fotovoltaicos mais eficientes é o estudo de novos materiais. Surgem como alternativa mais barata e sustentável, os compostos orgânicos (BAO & LOCKLIN, 2007; BRUTON, *et al.*, 1997; NELSON, 2002).

Se, por um lado, a eletrônica orgânica se beneficia da química do carbono e da infinidade de moléculas orgânicas que podem ser sintetizadas para melhorar as propriedades dos dispositivos nelas baseados, por outro lado a síntese de todas as possíveis moléculas e o teste de todas estas candidatas em dispositivos é um processo, demasiadamente dispendioso e, na prática, inviável. Nesse ponto entra a Química Teórica, como uma ferramenta importante na caracterização de possíveis candidatos com diferentes estratégias de arquiteturas moleculares. O grau de precisão das previsões obtidas através da Química Teórica já permite uma pré-seleção dos candidatos, o que é um grande avanço na direção de se desenhar moléculas mais apropriadas para atuarem em dispositivos específicos.

A Química Teórica oferece uma variedade de métodos e formalismos para o cálculo de propriedades de interesse tanto do químico quanto para outros campos da ciência, como a Física. Esses métodos teóricos “podem ser classificados segundo uma escala, em que o custo computacional cresce proporcionalmente ao rigor teórico” (LASCHUK, 2005, p. 2).

A caracterização através da Química Teórica parte, na maioria das vezes, da geometria do estado fundamental. Atualmente, com a implementação de metodologias capazes de descrever as propriedades de estados excitados, também faz parte da análise das propriedades eletrônicas e ópticas destas moléculas a caracterização do primeiro estado excitado. Esse estado eletrônico está frequentemente envolvido nos processos em que se baseiam o funcionamento dos dispositivos da eletrônica orgânica, a exemplo da obtenção de espectros de emissão (CASIDA, 2012; DEUS, 2008; SILVA, 2012).

A aplicação de métodos computacionais é importante no ponto de vista do planejamento e do estudo da viabilidade das moléculas orgânicas na construção das células fotovoltaicas, uma vez que quando se fala do uso da modelagem molecular não é apenas

chegar a uma estrutura molecular mínima através de programas computacionais. Mas, envolve um trabalho de uma equipe multidisciplinar (SANT'ANNA, 2009), que permite empregar um conjunto de métodos computacionais de modo sistemático em busca de otimizar o processo de análise da viabilidade, e uma constante troca de informações com grupos de síntese química.

A produção de uma célula fotovoltaica envolve o estudo em três áreas da ciência: Química, Física e a Engenharia. Em suma, a construção de uma célula fotovoltaica segue três etapas, a síntese das moléculas orgânicas, o estudo teórico dessas moléculas, onde nosso estudo se enquadra, e a produção das células (SILVA FILHO, 2010).

Os métodos *ab initio*, de um modo geral, possuem uma predição quantitativa de alta precisão para grande variedade de sistemas. No entanto, o custo computacional envolvido é considerado alto. Os métodos semiempíricos, por outro lado, utilizam-se de aproximações e de parametrizações com dados experimentais para reduzir os requerimentos de hardware necessários (memória e disco de armazenamento) para tal processo e, por conseguinte, leva a uma redução do tempo computacional envolvido.

Visto que os métodos *ab initio* são demorados, um recurso comumente empregado é a otimização da geometria com um conjunto de base mais simples e em seguida, se executa cálculos de ponto único (*single point*) com um conjunto de base mais completo. Carvalho (2011) afirma que mesmo com problemas na abrangência dos cálculos, o método semiempírico gera dados para geometria molecular e propriedades com gasto computacional significativamente inferior ao *ab initio*.

De um modo geral, os métodos semiempíricos ou *ab initio* são comumente utilizados para o cálculo das propriedades eletrônicas de interesse. A escolha se dá primordialmente pela capacidade destes métodos de reproduzir as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas associada à avaliação dos recursos computacionais disponíveis. Para moléculas pequenas, geralmente utiliza-se a Teoria do Funcional Densidade (*Density Functional Theory* - DFT). Nos casos em que o sistema de interesse é composto por um número muito grande de átomos (oligômeros ou uma pilha de moléculas, por exemplo) métodos semiempíricos apresentam-se como a alternativa mais viável (SILVA FILHO, 2010).

Por outro lado, a otimização de geometrias do estado excitado é importante na descrição dos estados excitados e dos fenômenos relacionados como espectros de emissão, dentre outros (BAO & LOCKLIN, 2007). Um dos inconvenientes do cálculo dessas geometrias é o custo computacional associado. Este cálculo é mais demorado em comparação com outros métodos também capazes de calcular a geometria dos estados excitados, tais como

o da Configuração de Interação considerando apenas excitações simples (CI-S). Nesse sentido, uma pré-otimização que utilize o método CI-S inicialmente, para um posterior refinamento no âmbito da TD-DFT, pode vir a gerar substanciais ganhos computacionais.

Nesta pesquisa, o estudo foi dividido inicialmente em duas partes distintas: uma associada à avaliação de metodologias distintas para otimização de geometrias de moléculas orgânicas no estado fundamental e excitado e outra associada a determinação de propriedades eletrônicas de um certo número dessas moléculas: potencial de ionização, afinidade eletrônica e os comprimentos de onda foram avaliados para identificar quais moléculas oferecem potencial de aplicação na construção de fotovoltaicos orgânicos.

Na primeira parte do estudo, o objetivo é investigar o efeito da pré-otimização, utilizando métodos semiempíricos. O foco é acelerar a otimização da geometria do estado fundamental obtida através da Teoria do Funcional Densidade (DFT), com funcional B3LYP e base 6-31G\*\*. Esta última é a metodologia mais utilizada na determinação da geometria do estado fundamental de moléculas orgânicas. Estudos feitos em um conjunto de moléculas deste tipo indicaram que é a que melhor reproduz os resultados experimentais, principalmente no que diz respeito às propriedades geométricas (CHARAF-EDDIN, *et al.*, 2013)

Na segunda metodologia, é verificada a possibilidade de se usar o método CI-S, juntamente com um conjunto de bases pequeno, para pré-otimizar o primeiro estado excitado (S1). A avaliação será baseada na comparação com cálculos em que se utilizarão a Teoria do Funcional Densidade Dependente do Tempo (*Time Dependent Density Functional Theory*/TD-DFT), novamente com funcional B3LYP e mesma base 6-31G\*\*, para a otimização deste estado.

É importante esclarecer aqui que as geometrias obtidas no processo de pré-otimização por diferentes métodos podem ser diferentes. No entanto, espera-se que as geometrias finais obtidas no processo de otimização utilizando as teorias DFT ou TD-DFT sejam as mesmas (dentro do erro numérico do programa). O processo de pré-otimização tem como objetivo deixar a geometria inicial mais próxima da geometria DFT ou TD-DFT final, economizando assim ciclos de otimização e, portanto tempo computacional.

Na literatura existe uma grande variedade de semicondutores orgânicos candidatos à utilização nas células fotovoltaicas (BAO & LOCKLIN, 2007). Um grupo de moléculas comumente usadas na eletrônica orgânica foi escolhido para se verificar a vantagem de utilização das metodologias propostas. Nesse sentido, a presente pesquisa busca caracterizar um conjunto de 43 pequenas moléculas orgânicas para avaliar a estratégia de pré-otimização

do estado fundamental e 16 moléculas para avaliar a estratégia de pré-otimização do estado excitado, candidatas a construção de células fotovoltaicas orgânicas, avaliando, paralelamente, as melhores técnicas de otimização de geometrias, visando reduzir tempo computacional. Será verificado, nesse caso, a quantidade de ciclos para as otimizações das duas metodologias propostas. Portanto pretende-se investigar se é possível reduzir tempo computacional para as moléculas no estado fundamental e excitado, com uso de pré-otimização de geometria.

A análise mecânico quântica foi realizada utilizando os pacotes computacionais Materials Studio 6.1, Gaussian 09 e Gaussview 5.0. O cálculo quântico, no estado fundamental, em nível *ab initio* DFT (*Density Functional Theory*) com método híbrido B3LYP foi desenvolvida aplicando conjuntos de funções de base 6-31G\*\*, em nível semiempírico com os métodos AM1 (*Austin Model 1*), PM3 (*Parametric Method 3*), PM6 (*Parametric Method 6*) e PDDG (*Pairwise Distance Directed Gaussian*). No primeiro estado excitado, foram utilizados dois conjuntos de funções bases pequenas: o STO-3G e o 3-21G\*. Posteriormente, foram realizadas otimizações utilizando o método TD-DFT, com o funcional B3LYP e base 6-31G\*\*.

Posteriormente, foram realizados os cálculos das propriedades de interesse para 10 moléculas do estado fundamental. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi também analisar algumas propriedades de interesse para a construção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Foram analisadas as energias do *GAP*, afinidade eletrônica e potencial de ionização e comparados com valores da literatura, quando encontrados.

A análise da estrutura eletrônica de materiais orgânicos é fundamental para sua aplicação em dispositivos. Neste sentido, a simulação computacional, via métodos de estrutura eletrônica, pode fornecer informações relevantes que podem ser utilizadas como complemento àquelas obtidas por técnicas experimentais, proporcionando uma excelente oportunidade de intercâmbio entre a teoria e o experimento.

O capítulo 2 da presente pesquisa apresenta a motivação baseada no uso da energia solar como fonte de energia, com foco as células fotovoltaicas orgânicas. Um pouco sobre os dispositivos fotovoltaicos e as células fotovoltaicas orgânicas, em foco as recentes pesquisas na evolução dessas células orgânicas. Os conceitos e as teorias em torno dos semicondutores, em especial, os orgânicos, objeto de estudo desta pesquisa. As propriedades a serem consideradas para verificar a viabilidade das moléculas estudadas na fabricação das células fotovoltaicas orgânicas.

O capítulo 3 descreve os métodos químicos quânticos utilizados nesta pesquisa. Dessa forma será abordado os cálculos quânticos em nível *ab initio* DFT com método híbrido B3LYP/6-31G\*\*, e em nível semiempírico os métodos AM1, PM3, PM6 e PDDG, para a análise do estado fundamental. Em nível excitado, o TD-DFT/B3LYP/6-31G\*\*, e o CI-S com dois conjuntos de funções bases pequenas: o STO-3G e o 3-21G\*.

A metodologia utilizada nesta pesquisa está descrita no capítulo 4. Posteriormente, no capítulo 5 foram apresentados os resultados obtidos e suas respectivas discussões pertinentes. Finalmente, a conclusão dos estudos realizados, pois esta pesquisa é apenas o início de várias discussões a serem feitas em torno dos fotovoltaicos orgânicos. Uma vez que, os dados obtidos servirão de objeto de estudos para outras pesquisas da área.

### **1.1 OBJETIVO GERAL**

Caracterizar teoricamente um conjunto de moléculas orgânicas, candidatas a construção de células fotovoltaicas orgânicas, avaliando, paralelamente, as melhores técnicas de otimização de geometrias, visando a redução dos ciclos computacionais.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Investigar, primeira metodologia, o efeito da pré-otimização, utilizando métodos semiempíricos, ou seja, tentar acelerar a otimização da geometria do estado fundamental obtida através da Teoria do Funcional Densidade (DFT), em um grupo de 43 moléculas.
- Verificar, segunda metodologia, a possibilidade de se usar o método CI-S (excitações simples), juntamente com um conjunto de bases pequeno, para pré-otimizar o primeiro estado excitado (S1) utilizando TD-DFT/B3LYP/6-31G\*\*, num grupo de 16 moléculas selecionadas dentre as 43.
- Indicar dentre os métodos utilizados nas pré-otimizações, tanto no estado fundamental, quanto no estado excitado, os melhores.
- Caracterizar as moléculas com potencial para aplicação de OPV avaliando as propriedades eletrônicas (*GAP*, Afinidade Eletrônica (EA) e Potencial de Ionização(PI)) de um grupo de 10 moléculas do total de 43.

## CAPÍTULO 2

### 2.0 MOTIVAÇÃO

O aproveitamento do Sol como fonte de energia é uma das alternativas energéticas mais promissoras para enfrentar os desafios atuais, uma vez que é uma fonte natural ecológica, gratuita, que não agride o meio ambiente e é inesgotável. A energia solar possui características únicas como a abundância, renovabilidade, disponibilidade e custo zero da fonte primária, o que a coloca em destaque como fonte alternativa de energia elétrica. Uma das formas de obter energia elétrica por meio da energia solar é mediante a conversão da energia solar em energia elétrica através do efeito fotovoltaico, esse é o princípio de uma célula solar fotovoltaica (SILVA, 2009).

Frente a grande demanda mundial por energia, a tecnologia fotovoltaica (*Photovoltaic* - PV) tem ganhado interesse mundial. Essa tecnologia é conhecida há muitos anos, mas apenas nos últimos anos iniciou a utilização em larga escala, com taxas de crescimento extraordinário. Segundo a Agência Internacional de Energia - IEA a capacidade instalada global foi de 5 GW em 2005 para 40 gigawatts (GW) em 2010, em 2011 a geração fotovoltaica de todas as usinas do mundo atingiu 67 GW, o que equivale a 5 hidrelétricas de Itaipu. A vantagem da tecnologia PV é a utilização em locais remotos, o que a torna competitiva em locais distantes e por geração distribuída na rede elétrica, principalmente em horários de pico nas regiões do mundo.

As células fotovoltaicas orgânicas (OPV) estão ganhando destaque no mercado e na ciência, ou seja, nas indústrias e na academia. Depois da descoberta dos polímeros condutores (SHIRAKAWA, *et al.*, 1977), vários pesquisadores passaram a desenvolver células solares a partir destes materiais. Eles surgem como alternativa favorável para a produção das OPVs, em um contexto de busca por novos materiais baratos e abundantes, com eficiência vista pelas células solares inorgânicas - as ditas convencionais, a base de silício. O processo da tecnologia do fotovoltaico orgânico ganha destaque no ponto de vista ambiental, pois é em muitos sentidos mais verde que o utilizado pela indústria dos semicondutores convencionais, o que contribui para minimizar os atuais problemas do meio ambiente.

Os materiais orgânicos, em especial os polímeros conjugados semicondutores, podem ser utilizados na produção de novos dispositivos que aproveitam a energia solar para gerar energia elétrica, como por exemplo, as OPVs e os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs). De acordo com Dias & Silva (2012) os materiais orgânicos ainda apresentam

desvantagem, e a principal delas segundo esses autores, é a sensibilidade à água e ao oxigênio, fatores que contribuem para a degradação.

A otimização de uma OPV é no intuito de aumentar a eficiência do processo de transformação da luz incidente em cargas elétricas, a fim de estabelecer uma diferença de potencial na extremidade da OPV, para que possa ser empregada externamente. Mas ainda são necessários estudos detalhados dos processos responsáveis pelo aumento da eficiência (WU, 2012). Segundo Wu (2012) a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos ainda é baixa, variando entre 8% a 10%.

As células solares convencionais transformam energia solar em corrente elétrica por meio de efeitos quânticos que se dão em cristais de semicondutores inorgânicos, a exemplo, o Silício. Nos anos 1960, os dispositivos mais eficientes desse tipo não ultrapassavam 14% no aproveitamento energético. Atualmente esse piso está por volta de 20%, portanto, mais de 80% da energia solar é perdida, principalmente sob a forma de calor (VOS, 1980).

Diversas são as áreas de estudos das OPV como a de materiais, eletroquímica, físico-química, física de semicondutores, química de coordenação e química de superfície. Para serem competitivas as OPV precisam superar ou equivaler às células inorgânicas no quesito rendimento. Desenvolvimentos recentes (GOH & MCGEHEE, 2005; LIU, *et al.*, 2013; WU, 2012) mostram que o rendimento das OPV está sendo continuamente elevado a patamares recordes, abrindo a possibilidade do surgimento de sistemas fotovoltaicos comercialmente competitivos, de mais alta eficiência e baixo custo.

Uma grande vantagem da eletrônica orgânica em relação a inorgânica é o baixo custo e menor complexidade, tanto em relação à matéria prima quanto ao próprio processo de produção, sendo dispensável, por exemplo, a utilização de salas limpas (câmaras de vácuo). Como consequência parcial, temos na eletrônica orgânica um processo menos agressivo ao meio ambiente, o que por si só já agrega grande peso a essa tecnologia. Outro fator que corrobora com a tese da viabilidade de materiais orgânicos para uso em fotovoltaicos é a alta taxa de fotogeração de éxcitons<sup>1</sup> (RIBEIRO, 2011) quando comparada à eletrônica convencional.

Pesquisadores da Universidade de Oxford, no Reino Unido criaram uma célula solar com taxa de conversão de 15%. O novo dispositivo pertence a uma categoria emergente de

---

<sup>1</sup> A absorção de um fóton cria um estado excitado (éxciton) ao invés de cargas livres. De acordo com Canestraro (2010), o processo de fotogeração ou foto-corrente em dispositivos orgânicos segue os seguintes passos: absorção de luz, criação do éxciton, difusão do éxciton, separação das cargas, transporte de cargas e por último a coleta nos eletrodos.

células solares cristalinas feitas com uma classe de semicondutores chamados de perovskitas - trialeto organometálicos de perovskita (LIU, *et al.*, 2013). A grande vantagem de uma célula orgânica está em sua produção, ela é fabricado sobre um substrato plástico, o que permite flexibilidade e bom nível de transparência.

Estudos como este e de vários outros grupos de pesquisadores no Brasil e no exterior, buscam novos semicondutores que possuem vantagens sobre as células de silício, no que se refere a rendimento, processo de produção, e descarte das células, ou seja, buscam células solares sustentáveis em todos os sentidos.

Diante desses fatos, essa pesquisa visou caracterizar um grupo com 43 moléculas, a fim de verificar a melhor metodologia na obtenção do menor tempo de cálculo para otimização de geometria, no estado fundamental e excitado. Dentre este grupo selecionou-se 10 moléculas para verificar a possibilidade da utilização dessas moléculas na fabricação de OPV, a partir de cálculos teóricos com base na Mecânica Quântica, das seguintes propriedades: *GAP*, potencial de ionização e afinidade eletrônica. Para os cálculos do primeiro estado excitado foram realizados os cálculos com 16 moléculas, selecionadas dentre o conjunto das 43.

Visto os crescentes estudos que buscam novos grupos de moléculas que sejam tão eficientes quanto a célula solar tradicional, estudos atuais utilizando cálculos teóricos com base na Mecânica Quântica auxiliam na busca de novos semicondutores orgânicos aptos a produção das OPV. Muitas ideias da Química moderna resultaram da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos. A aproximação quântica, que inclui os métodos *ab initio* e semiempíricos, tem sido usada predominantemente em estudos de modelagem molecular. A escolha das aproximações presentes na literatura depende “das propriedades que se deseja avaliar, da precisão e da capacidade computacional disponível para a realização dos cálculos” (SANT’ANNA, 2009, p. 51).

## **2.1 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

A tecnologia fotovoltaica representa uma indústria em franco crescimento global. Com o crescimento das economias emergentes essa tecnologia surge como excelente alternativa de expansão da capacidade de geração de energia elétrica. No Brasil, por exemplo, os índices de insolação são superiores em comparação aos dos países como Alemanha e Japão, onde a

tecnologia fotovoltaica tem mostrado grande sucesso. Nesse caso, o Brasil tem grande potencial a ser explorado com a tecnologia fotovoltaica.

A base da tecnologia PV surgiu em 1839 quando o físico francês Edmond Becquerel descobriu o efeito fotovoltaico (KIM, 2009) ao realizar um experimento com uma célula eletrolítica composta por dois eletrodos metálicos. Becquerel verificou que certos materiais produziam pequenas quantidades de corrente elétrica, quando exposto a luz. Em 1905 Albert Einstein, então assistente de legista do Instituto de Patentes suíço, explicou o efeito fotoelétrico, que estabeleceu as bases para uma compreensão teórica do efeito fotovoltaico. Einstein recebeu o Premio Nobel em 1921.

De acordo com dados da IEA (2011) as primeiras patentes em células solares foram arquivadas em 1920 por Walter Snelling e Walter Schottky, posteriormente em 1954, Darryl Chapin, Calvin Fuller e Gerald Pearson, associados da Bell Labs, inventou a célula solar de silício com intuito de alimentar aplicações de satélites. Uma alternativa para a demanda de eletricidade fora da rede remota.

Aplicações em terra tiveram início com as adaptações das células solares de silício desenvolvidas pelos associados da Bell Labs por Elliot Berman, no início de 1970. Os filmes finos inorgânicos foram desenvolvidos em 1986, os quais tiveram grandes avanços tecnológicos desde a fabricação, a eficiência e longevidade após seu surgimento.

O efeito fotovoltaico em moléculas orgânicas foi observado pela primeira vez nas ftalocianinas, em 1958 (KEARNS & CALVIN, 1839 *apud* CASTRO, 2007).

O processo fotovoltaico é composto por quatro etapas, absorção de luz, geração de cargas, transporte e coleta da carga (KIM, 2009). A absorção de luz acontece quando o material tem uma propriedade semicondutora, que responde as ondas incidentes. A característica de absorção depende da banda proibida (*band gap*<sup>2</sup>) do material semicondutor e do seu coeficiente de extinção intrínseca. Quando um fóton incidente atinge os elétrons no estado fundamental, nos semicondutores inorgânicos geram portadores de cargas, enquanto que nos semicondutores orgânicos, os elétrons excitados geram um éxciton (KIM, 2009).

Nos semicondutores inorgânicos a absorção de um fóton de energia maior que o *band gap* induz a formação direta de um par elétron-buraco e a corrente elétrica é provocada pelo transporte direto das cargas livres aos eletrodos. Nos semicondutores orgânicos, no entanto, o processo da geração de cargas é mais complexo. Como já dito, ao invés de formar cargas

---

<sup>2</sup> Denominado de intervalo entre bandas, diferença entre a banda de valência e a banda de condução. (LEE, 1999)

livres os semicondutores orgânicos formam éxcitons, e esses éxcitons necessitam ser dissociados antes que o processo de recombinação das cargas ocorra, para que a geração da foto-corrente seja eficiente.

Uma vez que os éxcitons são dissociados o passo seguinte é o processo de transporte de carga. Durante o transporte de carga, se o meio de transporte tem defeitos, como armadilhas de carga ou barreiras que impedem o transporte de carga, o desempenho da célula diminui. Ao remover a perda durante o processo de transporte, melhor será o desempenho da célula. O passo final é a captura de carga, o que ocorre quando as cargas transportadas são recolhidas a partir do semicondutor para o cátodo ou ânodo na interface (KIM, 2009).

Os dispositivos fotovoltaicos podem ser divididos em duas categorias, de acordo com sua aplicação tecnológica, detecção de luz (fotodetectores, fotocondutores) ou conversão de potência elétrica (células solares) (CANESTRARO, 2010). A célula solar é uma unidade básica de um bloco fotovoltaico. Uma célula pode ser considerada um dispositivo de dois terminais: quando não é excitada pela luz conduz como um diodo, ou sob a luz, gera uma diferença de potencial (DIENSTMANN, 2009).

As células solares precisam ter uma ampla sensibilidade ao espectro solar de emissão, para que possam absorver uma maior faixa do espectro solar e assim converter em energia elétrica. A conversão solar em potência elétrica segundo Canestraro (2010, p. 54), “requer a geração de ambas cargas negativas e positivas bem como uma diferença de potencial que possa direcionar estas cargas a um circuito externo”. Nesse caso, a transformação em energia elétrica ocorre pelo processo de recombinação elétron-buraco, explicada pela Teoria de Orbitais Moleculares.

A conversão da energia solar em energia elétrica acontece por meio do efeito fotovoltaico, explicada pela teoria quântica. A luz é composta por pacotes de energia, os fótons, cuja energia depende da frequência, ou seja, da cor da luz. Apenas 30% da luz incidente de energia esta na faixa de luz visível, enquanto que mais de 50% está na faixa do infravermelho (KIM, 2009). A energia absorvida da luz é suficiente para excitar os elétrons no material semicondutor, a níveis de energia maiores dentro da matéria em relação ao seu estado inicial fundamental de energia.

Nos dispositivos fotovoltaicos existe uma assimetria, que faz com que os elétrons excitados não retornem ao estado estável, de menor energia, e sejam direcionados para fora do dispositivo, alimentando um circuito externo. (DIENSTMANN, 2009). A energia extra dos elétrons excitados gera uma diferença de potencial, uma força eletromotriz. A eficiência

destes dispositivos depende diretamente do material que absorve a luz e da forma que estão conectados ao circuito externo.

## 2.2 CÉLULAS FOTOVOLTAICAS ORGÂNICAS

As OPVs foram inspiradas no mais eficiente sistema de conversão de energia da natureza, a fotossíntese. A estrutura de uma OPV é basicamente uma camada de filmes orgânicos depositados sobre um substrato com contatos metálicos, conforme a Figura 1. De forma geral, a luz incidente sobre o dispositivo provoca o surgimento de cargas elétricas positivas e negativas que, sob a ação de um campo elétrico, são separadas, gerando uma diferença de potencial.

**Figura 1** - Estrutura de uma OPV e as descrições das etapas de produção da corrente elétrica na célula solar.



Fonte: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2013/05/14/o-desafio-do-sol/>

As ditas, primeira geração das células solares são as primeiras células descobertas na teoria e no laboratório, mencionadas como células solares convencionais. Essas células são fabricadas com silício cristalino de alta qualidade, o que atribui elevado custo de produção, contribuído pelo alto consumo energético na produção. A célula de silício cristalino é rígida e “tipicamente reflete a luz incidente com um ângulo maior do que 40°” (DIENSTMANN, 2009, p.26), o que torna essa célula suscetível a mudanças no tempo, reduzindo o desempenho em dias nublados ou quando não está alinhado com o sol.

Em virtude do alto custo do silício cristalino e em busca de uma fabricação econômica em termos de materiais e consumo energético, foram inseridas no mercado células fotovoltaicas de filme mais fino (*thin film solar cell*, TFSC), as células de segunda geração. Engloba essa categoria as células de silício amorfo, silício policristalino ou microcristalino e seleneto de cobre-índio-gálio (CIGS). São menos eficientes em relação às de primeira geração, mas sua produção é mais barata.

Com o intuito de superar os obstáculos do alto custo dos painéis solares e dos equipamentos que compõem o sistema fotovoltaico, e como forma de ampliar a tecnologia fotovoltaica como fonte energética, desenvolveu-se uma nova linha de células solares inovadoras, com custo de produção menor ao das lâminas de silício, atualmente usadas. (DIENSTMANN, 2009; VASCONCELOS, 2013)

Surgem então as células solares de terceira geração, as orgânicas (*organic photovoltaic*) ou sensibilizadas por corantes (*DSSC- dye-sensitized solar cell*) (VASCONCELOS, 2013). As OPVs, segundo Dienstmann (2009, p.37) são “construídas com materiais da química orgânica, ou seja, com ligações com células de carbono (comumente plásticos)”. Aprimorando esse conceito, as OPVS são células no qual o semicondutor utilizado é orgânico, à base de carbono, são leves e flexíveis, e o aproveitamento de fótons ocorre via nanotecnologia. Já as DSSC, também chamadas de híbridas, utilizam corantes e eletrólitos e seu funcionamento ocorre através de uma reação de oxidação-redução. As DSSC usam materiais orgânicos e inorgânicos.

A OPV permite uma nova gama de possibilidades que as células tradicionais não oferecem, no contexto de busca por custos mais baixos na produção, nesse caso a matéria é barata, e atrelados a necessidade urgente por novas fontes de energia menos poluentes. Dentre as inúmeras vantagens da OPV, pode-se citar a característica de adaptar-se a toda superfície, ser sensível a baixos níveis de luz, translúcida, flexível e fácil manuseio.

Pesquisas atuais buscam melhorar a eficiência da OPV, pois os níveis de eficiências dessas células ainda estão abaixo do padrão das células solares convencionais. As células solares convencionais disponíveis atualmente no mercado possuem rendimento médio entre 10% e 15%. (MARTÍNEZ-OTERO, *et al.* 2013).

O diferencial das OPV e DSSC é a possibilidade de fabricação de grandes painéis flexíveis, feitos de tecido ou plástico, através de métodos simples de impressão, e por apresentar alta fotoconversão usando luz artificial, o que permite a utilização dentro de

ambientes internos (VASCONCELOS, 2013). Dessa forma, abre-se um leque de aplicações por serem leves e flexíveis. Dependendo do substrato utilizado, a célula pode ser transparente.

A eletrônica orgânica baseia-se em semicondutores orgânicos diferentemente da eletrônica convencional. Ramo em grande desenvolvimento, em pleno auge, e de enorme interesse tanto dos pesquisadores quanto das indústrias. Nestes aspectos, que muitos esforços estão sendo feitos para se construir dispositivos eficientes que geram eletricidade por meio da energia solar, como a OPV.

Em 2007 pesquisadores da Universidade de Stanford, Estados Unidos, desenvolveram uma técnica que permitia a fabricação de transistores orgânicos de cristal único em larga escala (SITE..., 2007). A nova técnica consistia em uma impressão dos transistores sobre substratos como pastilhas de silício ou películas plásticas.

Os dispositivos orgânicos podem ser impressos de forma contínua, como um jornal. Essa característica inovadora faz com inúmeros grupos de pesquisas do mundo todo trabalhem em busca da otimização dos componentes orgânicos, pois um dos problemas atuais é o desempenho, que é menor comparado aos componentes de silício. Pesquisas recentes, como as descritas a seguir, mostram a evolução frente a questão da eficiência nas OPVs.

O grupo de pesquisa coordenado pela Dra. Zenhan Bao, da Universidade de Stanford, construiu a primeira célula solar inteiramente de carbono em 2012 (SITE..., 2012(c)). A célula solar toda de carbono é formada por uma camada fotoativa, formada por fulerenos, entre dois eletrodos, os quais substituem os tradicionais de prata e óxido de estanho-índio (ITO) por grafeno e nanotubos de carbonos. No qual os componentes são depositados na forma de impressão. Segundo Bao, esta é uma das grandes vantagens da eletrônica orgânica, produção em larga escala de forma contínua. Com melhores técnicas de processamento e melhores materiais busca-se maior eficiência.

Pesquisadores da Universidade da Califórnia, nos Estados Unidos, coordenado pelo Dr. Yang Yang, desenvolveram em 2012, uma célula solar transparente que permitia ser ajustada em qualquer superfície, como janelas, tetos solares, tela de smartphones (SITE..., 2012(b)). Essa mesma equipe conseguiu em 2013 dobrar a eficiência do revestimento fotovoltaico, com um novo dispositivo composto de duas células solares feitas de material orgânico, e para reduzir a perda os pesquisadores incorporaram uma camada de materiais entre as células (SITE..., 2013(b)). Dessa forma as duas células solares absorvem mais luz do que a de camada única, o que aproveita uma porção mais larga no espectro solar. A taxa de conversão da célula antes era de 4% da energia solar, a nova célula solar dupla atingiu 7,3%.

Uma das vantagens da nova célula é que o revestimento, combinação de transparente e semitransparente, pode ser processado para ser transparente ou em tons de cinza ao verde. O que favorece um design decorativo, segundo o grupo do Dr. Yang Yang.

Ying Diao e seus colegas da Universidade de Stanford em uma de suas pesquisas propôs mudar o foco da problemática dos componentes eletrônicos, em vez de tentar melhorar os componentes, o grupo resolveu se preocupar com o processo de impressão, ou seja, na física do processo de impressão em vez da composição química dos semicondutores (SITE..., 2013(a)). E o resultado foi que, além de otimizar o processo de impressão, o novo processo permitiu fabricar componentes eletrônicos orgânicos de melhor qualidade, com rendimento superior aos tradicionais. O grupo intitulou o processo de FLUENCE – *Fluid Enhanced Crystal Engineering*, fabricação de cristais otimizada por fluidos.

Ying Diao ajustou o processo da técnica de impressão desenvolvida em 2007 no laboratório da Universidade de Stanford, sob a coordenação da professora Zhenan Bao. Adequou o processo para produzir longas fitas de cristais alinhadas precisamente, assim as cargas elétricas fluiriam mais facilmente. A técnica tem como principal parâmetro o fluxo do líquido no qual o material orgânico está dissolvido. Dessa forma, Diao teve que criar uma matriz de impressão dotada de nanopilares. Com isso, a nova técnica evita a formação de cristais aleatórios ao longo da superfície, o que permite obter maior rendimento (SITE..., 2013(a)).

No Brasil, pesquisadores da Unicamp desenvolveram em 2012, uma técnica para fabricar célula solar fotoeletroquímica orgânica. Luiz Carlos Pimentel Almeida e colegas do Instituto de Química da Unicamp adaptaram uma técnica de fabricação sequencial, denominada deposição camada por camada (SITE..., 2012(a)). Uma vez que, essa técnica era utilizada pela indústria, e não para conversão de energia, como nas células solares orgânicas. A coordenadora da pesquisa Dr.<sup>a</sup> Ana Flávia Nogueira afirma que é um processo minucioso. Uma vez que a técnica é inspirada no sistema de conversão de energia da natureza, a fotossíntese, e a construção das células consistem no empilhamento de camadas de diversos materiais, como polímeros e nanotubos de carbono, alternando materiais de carga negativa e positiva. Polímeros catiônicos são positivos e nanotubos de carbono, negativos. A união das camadas ocorre por interações eletrostáticas.

O Brasil iniciou em 2013 a produção de OPV pelo processo de impressão (*roll to roll*), parceria entre a gestora de capitais brasileiras, FIR Capital, e o *Centre Suisse d'Électronique e Microtechnique*, CSEM S.A., que será feita pelo CSEM Brasil. A fábrica recebeu

investimentos de R\$20 milhões e está localizada na Cidade da Ciência e do Conhecimento, em Belo Horizonte – MG. A vantagem competitiva segundo o presidente da CSEM Brasil, Dr. James Buntaine, é de estar no Brasil com uma matriz energética que não cobre 100% da população e abundância em Sol.

### 2.3 SEMICONDUTORES

Semicondutores são sólidos, e a diferença de energia entre a banda de valência (preenchida) e a banda de condução é pequena (LEE, 1999), ou seja, o *band gap* é pequeno. Sua condutividade elétrica é intermediária, situada entre a dos condutores (metais, por exemplo) e os isolantes (borracha) na região de  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$  (BENVENUTTI, 2006; SHRIVER & ATKINS, 2003), e depende do número de elétrons na banda de condução.

Uma das aplicações dos semicondutores, por exemplo, é na fabricação de dispositivos eletrônicos como os diodos e transistores (CGEE, 2007). Atualmente existem duas classes de semicondutores, os inorgânicos feitos de materiais como silício e germânio (exemplos comerciais mais importantes), e os orgânicos, classe relativamente nova de semicondutores, que fez surgir a indústria da eletrônica orgânica.

Os sólidos são classificados em quatro grupos, de acordo com a natureza das unidades estruturais e as diferentes ligações que as unem. Sendo o foco, nesse caso, o grupo dos sólidos moleculares, por exemplo, o naftaleno.

As unidades estruturais dos sólidos moleculares são moléculas com nível de valência preenchido, então não há ligação covalente entre elas (BENVENUTTI, 2006). Considera que a coesão entre as unidades estruturais ocorre por forças de natureza eletrostática, uma vez que a sobreposição de orbitais resulta em preenchimento eletrônico tanto de estados ligantes e antiligantes.

Espécies moleculares interagem com outras espécies por meio de forças químicas, chamadas de interações intermoleculares. Duas teorias foram desenvolvidas, a partir da mecânica quântica, para explicar a ligação química. A teoria de Ligação de Valência (TLV) foi a primeira, desenvolvida por Linus Pauling na década de 20 do século XX. A segunda foi a Teoria do Orbital Molecular (TOM), desenvolvida por Robert Mulliken, surgiu em 1930 e até hoje sofre modificações.

Com a TLV não é possível explicar o estado excitado, entretanto, a TOM explica de forma eficiente. “Segundo a TOM, a combinação de 2 orbitais atômicos gera 2 novos orbitais

moleculares, da mesma forma que a combinação de  $n$  orbitais atômicos gera  $n$  novos orbitais moleculares” (BENVENUTTI, 2006, p.102). Assim que um número par de orbitais atômicos for combinado, metade dos orbitais moleculares formados será ligante e a outra metade antiligante. Logo, terá duas funções de onda para especificar dois orbitais moleculares,  $\Psi_b =$  orbital molecular ligante e  $\Psi_a =$  orbital molecular antiligante.

As transições eletrônicas nas moléculas são excitações eletrônicas, associadas ao visível ou ultravioleta. Produzidas sempre que um elétron absorve luz e passa para um estado de maior energia. A TOM explica as transições eletrônicas pela abordagem dos orbitais ligantes, antiligantes e não ligantes. Contudo, os níveis energéticos dos orbitais sejam discretos, as bandas produzidas pela transição eletrônica são frequentemente largas, em razão da sobreposição de muitas transições eletrônico-vibracionais (BENVENUTTI, 2006). Então, adota-se o máximo da banda como valor energético da transição.

Nos sólidos, utilizando-se da mecânica quântica para interpretar a estrutura eletrônica, os elétrons obedecem a TOM e o princípio de exclusão de Pauli. Desse modo, o potencial dos elétrons na estrutura do sólido é periódico e não constante. Felix Bloch propôs a solução da equação de Schrödinger para o sistema eletrônico com o potencial periódico, isto é,  $\mathbf{V}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \mathbf{V}(\mathbf{r})^3$  (VIANNA *et al.*, 2004).

O elétron não pode ser encontrado na região energética chamada de *gap*, essa região está relacionada com a distribuição periódica dos átomos na rede cristalina do sólido. Enquanto que, a região permitida que se possa encontrar o elétron é chamada de zona de Brillouin. O elétron encontra-se livre dentro dos limites da zona de Brillouin, e pode assumir qualquer valor energético entre o limite inferior e o limite superior desta zona (BENVENUTTI, 2006). Estas zonas, dentro de uma rede cristalina tridimensional são chamadas de bandas.

As bandas são compostas por grande quantidade de estados energéticos com energias próximas, os quais são separados por regiões de descontinuidades, denominadas de *gaps* (BENVENUTTI, 2006). Em cada estado energético é possível encontrar dois elétrons, desde que apresentem spins opostos, respeitando o princípio da exclusão de Pauli.

O preenchimento eletrônico da estrutura de bandas de um sólido no estado fundamental inicia sempre pelos estados mais estáveis, ou seja, de menor energia. Quando um

---

<sup>3</sup> Onde  $\mathbf{R}$  é um vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro,  $\mathbf{n}$  indica o sítio. Um cristal é constituído por redes Bravais. As células unitárias são formadas por pequenas redes, formando um sólido geométrico, que se repetem periodicamente no espaço. Portanto, as redes Bravais possui simetria de translação.

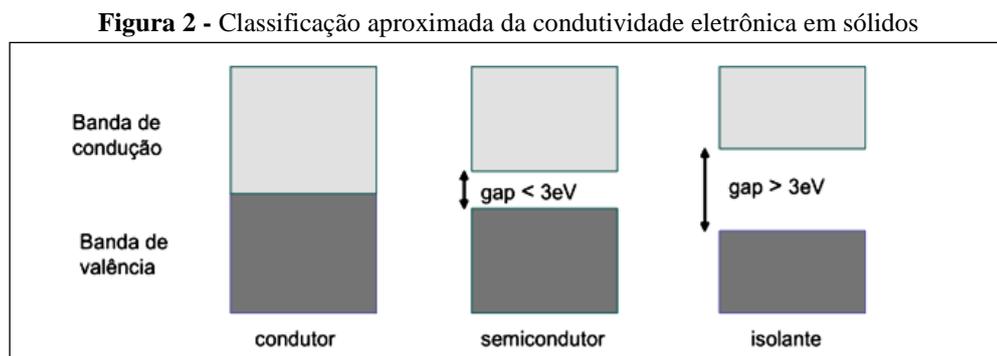
sólido encontra-se em uma temperatura do zero absoluto (0K), na ausência de luz, campo elétrico e magnético, observa-se que seus estados de menor energia estão preenchidos até certo valor. Nessa situação, todos os níveis são ocupados até o valor máximo, definido como nível de Fermi (SHRIVER & ATKINS, 2003).

Ao aplicar um potencial elétrico em um sólido ocorre a condutividade eletrônica. Nesse caso, os elétrons da banda de valência deslocam no sentido do potencial aplicado, e são os carregadores. Isso é possível somente quando o nível de Fermi encontra-se próximo do centro da banda de valência.

Em temperaturas acima do zero absoluto, ou seja, acima de  $T=0$ , a população,  $P$ , de orbitais é descrita pela distribuição de Fermi-Dirac, “a qual é uma versão da distribuição de Boltzmann que leva em conta a restrição que não mais do que dois elétrons podem ocupar qualquer nível” (SHRIVER & ATKINS, 2003, p. 130).

Os elétrons que encontra muito próximo do nível de Fermi podem saltar o *gap* após absorção de luz ou calor, o que os tornam carregadores. Nessa situação, os elétrons precisam atingir os estados energéticos vazios acima do nível de Fermi, ou seja, ultrapassar o *gap*. Isso significa que os elétrons responderam ao estímulo do campo aplicado.

Conforme Benvenuti (2006, p.182), o fator que determina a condutividade eletrônica nos sólidos é o tamanho do *gap*, ou seja, “a distância energética entre o topo da banda de valência e o nível energético mais baixo da banda seguinte, chamada de banda de condução”. De acordo com a Figura 2, observa-se que o caráter condutor, semicondutor e isolante é definido a partir dos valores de *gap*.



Fonte: VILELA, 2010.

Se um semicondutor for resfriado ao zero absoluto, os elétrons ocuparam os níveis energéticos mais baixos. Nesse caso, a banda de condução ficará vazia e o semicondutor se comportará como um isolante. Contudo, se o semicondutor estiver a temperatura ambiente,

alguns elétrons podem ser excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução. Nessa condição ele se comportará como um condutor (LEE, 1999).

A condutividade eletrônica nos sólidos semicondutores, como dito anteriormente é uma consequência do tamanho do *gap*, e os valores do *gap* e da condutividade é inversamente relacionados, ou seja, um depende do outro, “além de aumentar exponencialmente com a elevação da temperatura” (BENVENUTTI, 2006, p.184).

Para que ocorra a condução elétrica nos semicondutores, conforme abordado anteriormente, é necessária uma ativação, seja ela térmica ou por fóton-excitação, que faz surgir elétrons-livres na banda de condução e a formação de buracos na banda de valência.

Os semicondutores feitos com materiais normalmente germânio (Ge) e silício (Si), em temperaturas muito baixas apresentam sua banda de valência preenchida e a banda de condução vazia. Ou seja, nessa condição são isolantes. O intervalo entre as bandas são de 68 KJ mol<sup>-1</sup> para o Ge, e 106 KJ mol<sup>-1</sup> para o Si (LEE, 1999). Dessa forma, à temperatura ambiente, alguns elétrons de valência podem ser promovidos à banda de condução, por meio da energia térmica vibracional dos átomos (LEE, 1999). Esses elétrons termicamente excitados geram uma pequena corrente elétrica no cristal, tornando-o ligeiramente condutor. Esse fenômeno é chamado de semicondutividade intrínseca, no qual algumas ligações são rompidas e os elétrons de valência migram conduzindo eletricidade.

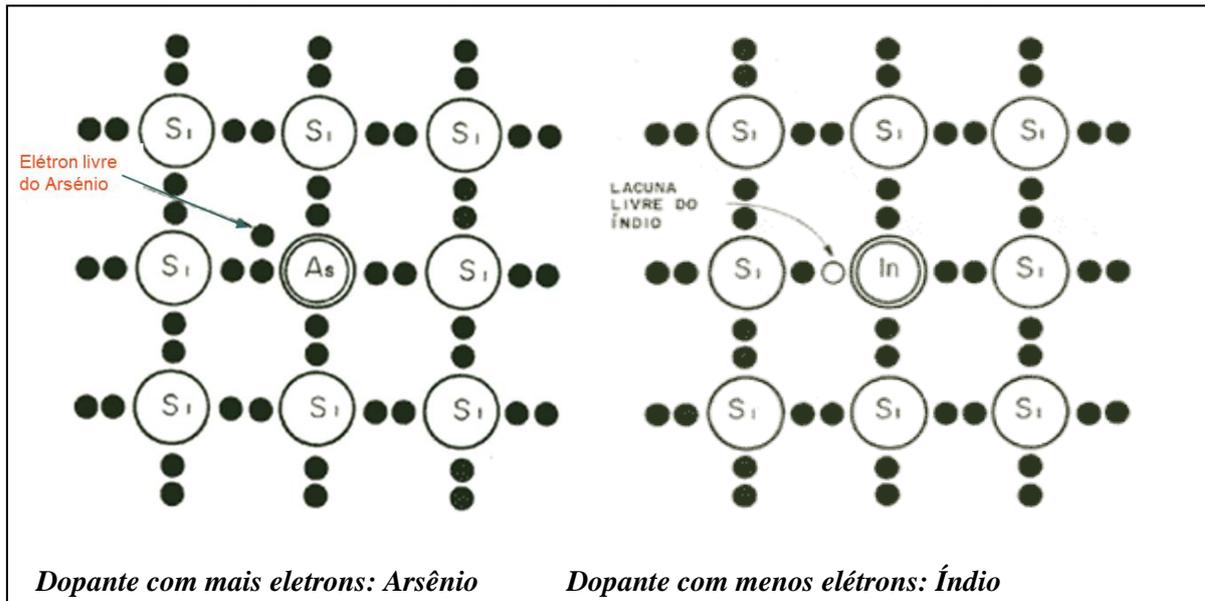
Em um semicondutor intrínseco, a separação de energia entre as bandas é muito pequena, e a distribuição de Fermi-Dirac resulta em alguns elétrons saltando para a banda vazia superior (SHRIVER & ATKINS, 2003). A ocupação da banda de condução introduz transportadores negativos no nível superior e buracos positivos no inferior, o que permite a condutividade. Segundo Shriver e Atkins (2003) a forte dependência da condutividade com o aumento da temperatura ocorre devido a dependência exponencial, do tipo Boltzmann, da população eletrônica na banda superior com a temperatura.

Lee (1999) alerta que devem ser tomadas precauções, pois acima de 100°C muitos elétrons de valência são promovidos à banda de condução, e o cristal pode desintegrar. No caso dos dispositivos de Si a temperatura máxima de operação, segundo esse autor, é de 150°C.

O Si e o Ge puros, obtidos por meio de refinação por zona, podem se tornar semicondutores de forma controlada, mediante a adição de impurezas, que atuarão como agentes portadores de cargas. O número de transportadores eletrônicos pode ser aumentado por meio do processo de dopagem.

Os dopantes, arsênio (As) e índio (In), por exemplo, substituem alguns átomos de silício no retículo cristalino, conforme representado na Figura 3. No caso do As, a dopagem consiste “na substituição aleatória de uma fração extremamente pequena de átomos de Si por átomos de As, com cinco elétrons no nível mais externo” (LEE, 1999, p. 33). Em contrapartida, o Si pode ser dopado com átomos com apenas três elétrons externos, como o In.

**Figura 3** - Esquema representativo da dopagem com dopantes com mais e menos elétrons que o Silício



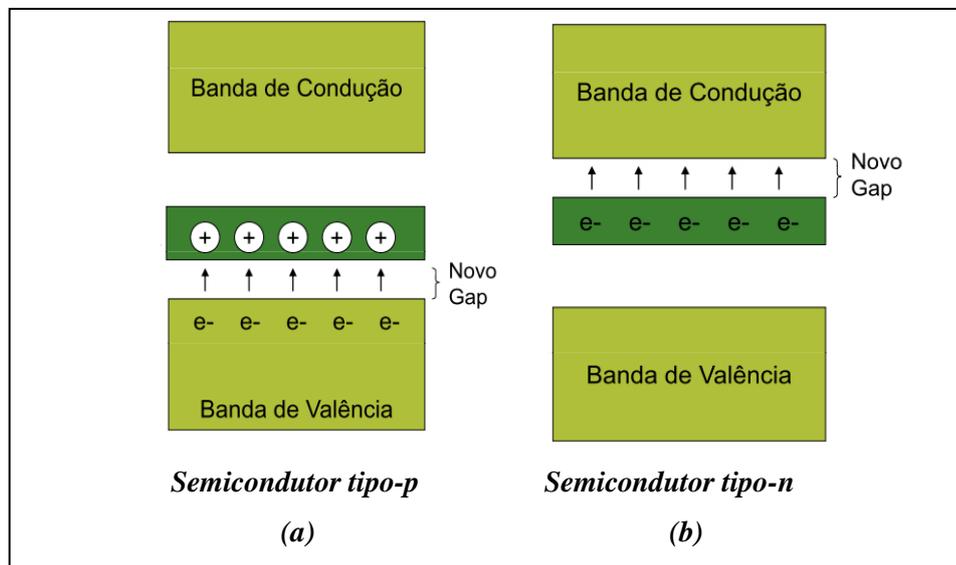
Fonte: <http://www.prof2000.pt/users/lpa>.

Quatro elétrons de As são necessários para formar a ligação no retículo cristalino do Si, o quinto elétron estará localizado no átomo de As, no zero absoluto. Entretanto, a temperatura ambiente os elétrons do As são excitados para a banda de condução, permitindo a condução de corrente elétrica (LEE, 1999). Esse fenômeno é denominado condução extrínseca. A temperatura nesse tipo de condução é superior a condução intrínseca.

No caso do In, utilizam os três elétrons externos para formar três ligações no retículo. Esses três elétrons são incapazes de formar quatro ligações covalentes com o Si, e a ligação incompleta é denominada de lacuna positiva. No zero absoluto as lacunas localizam no átomo de In, enquanto que, na temperatura ambiente, um elétron de valência de um átomo de Si adjacente possui energia suficiente para mover para essa lacuna (LEE, 1999). Por meio de saltos, as lacunas positivas migram-se através do cristal, devido o salto do elétron de valência do Si para a lacuna no átomo de In. Esse processo permite a condução elétrica, por meio da migração oposta do elétron.

Se o dopante possuir mais elétrons que o silício, os elétrons do dopante ocupam um novo estado eletrônico na banda proibida próximo a banda de condução, não alterando o estado original do semiconductor. Dessa forma, diminui consideravelmente o *gap* de energia, e o semiconductor é chamado de semiconductor *tipo n*, visto que a corrente é conduzida pelo excesso de elétrons. Se o dopante possuir menos elétrons do que o silício, cria-se um novo estado eletrônico desocupado na banda proibida próximo a banda de valência, diminuindo também o *gap* de energia. Nesse caso, cria “lacunas” eletrônicas positivas no semiconductor, e a corrente é conduzida pela migração dessas lacunas positivas, então se trata de uma semicondução do *tipo p*. Tais definições podem ser observadas na Figura 4.

**Figura 4** - Estrutura de banda dos semicondutores tipo-p (a) e tipo-n (b).



Fonte: VILELA, 2010.

Se um cristal de silício for dopado em uma das extremidades com índio e a outra com arsênio, uma das extremidades será um semiconductor do *tipo p* e a outra um semiconductor do *tipo n*. Na região intermediária, existirá uma região interfacial onde as duas partes se encontram, constituindo uma junção *p-n*. Os principais componentes dos dispositivos semicondutores modernos utilizam-se dessas junções. (LEE, 1999)

## 2.4 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Estudos pioneiros sobre a propriedade de semicondutividade em materiais orgânicos foram relatados no começo do século XX (BERNANOSE, 1953; DESTRIAU, 1945; KASHA, 1947). No entanto, a história dos semicondutores começou no final dos anos 1970,

quando três pesquisadores publicaram um artigo seminal descrevendo certas classes de plásticos que podiam ser modificados para se tornarem condutores de corrente elétrica (Shirakawa *et al.*, 1977). A descoberta dos polímeros condutores foi tão revolucionária que o Prêmio Nobel de Química (2000) foi concedido a Alan Heeger, da Universidade da Califórnia (Santa Bárbara, EUA); Alan MacDiarmid, da Universidade da Pensilvânia (EUA); e Hideki Shirakawa, da Universidade de Tsukuba (Japão), por seus trabalhos pioneiros na área.

Em 1990, Jeremy Burroughes, Richard Friend e Donald Bradley descobriram que determinadas estruturas de polímeros condutores poderiam ser montados de forma a possibilitar a emissão de luz. Criavam-se, assim, os diodos emissores de luz orgânicos, que foram a base de painéis planos orgânicos (Burroughes *et al.*, 1990). (CGEE, 2007, p. 16).

A partir dessas descobertas vários pesquisadores têm contribuído para desenvolver e comercializar os semicondutores orgânicos. No Brasil, as pesquisas ganharam impulsos no final dos anos 90 e no início da década de 20, com a introdução de programas de apoio a pesquisa científica e tecnológica, como o Pronex<sup>4</sup>, os Institutos do Milênio e as Redes cooperativas de Nanociências e Nanotecnologias.

Os semicondutores orgânicos (Figura 5) podem ser classificados em duas categorias: (a) pequenas moléculas ou materiais de baixo peso molecular (oligômeros<sup>5</sup>, porfirinas, cristais orgânicos, corantes) e (b) polímeros<sup>6</sup> (poli (3-hextiofeno)) (BRÜTTING, 2005; CASTRO, 2007; SILVA, 2012).

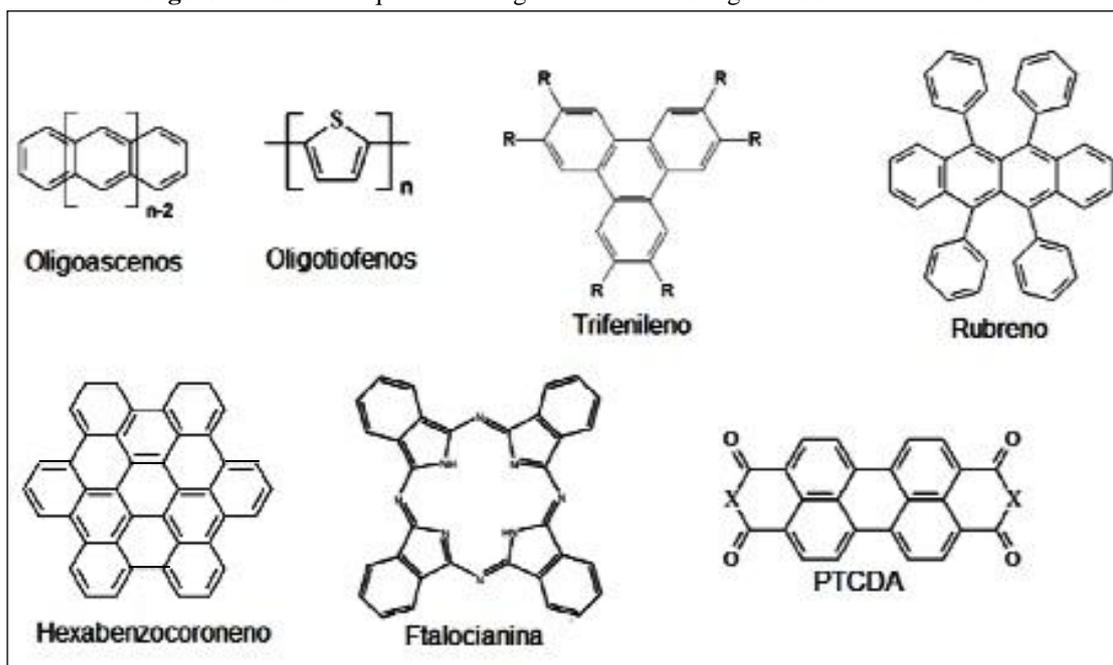
---

<sup>4</sup> Criado em 1996, é um instrumento de estímulo a pesquisa e ao desenvolvimento científico e tecnológico do País, por meio de apoio continuado e adicional aos instrumentos disponíveis atualmente.

<sup>5</sup> Formados por apenas alguns monômeros.

<sup>6</sup> Um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas mero, ligados por ligações covalentes. São formados por mais de 10 monômeros.

**Figura 5** - Estrutura química de algumas moléculas orgânicas semicondutoras.



Uma diferença importante entre as duas categorias dos semicondutores orgânicos, segundo Brütting (2005), reside na forma como são processados de modo a formar filmes finos, considerando que as pequenas moléculas são normalmente depositadas a partir da fase gasosa, por sublimação ou por evaporação, enquanto que os polímeros conjugados são processados apenas a partir de solução, por *spin-coating* ou técnicas de impressão.

Um certo número de materiais de pequeno peso molecular podem ser produzidos na forma de cristais individuais, o que permite intrínsecas propriedades eletrônicas. Semicondutores orgânicos são materiais quimicamente manipuláveis e no ponto de vista científico e tecnológico apresentam propriedades elétricas e ópticas importantes.

Na maioria dos filmes finos de semicondutores orgânicos são considerados sólidos de Van der Waals, uma vez que a interação entre as moléculas é fraca e as moléculas conservam a sua própria identidade no meio condensado. Portanto, a função de onda dos elétrons é essencialmente localizada. Essa localização e os efeitos de polarização implicam em certa correlação entre o excesso de carga e sólido molecular. Dessa forma, o conceito de célula independente dos semicondutores inorgânicos torna-se inválido nos orgânicos.

A maioria dos semicondutores orgânicos comporta-se como semicondutores extrínsecos, tendo comportamento tipo-*p* e tipo-*n* dependendo do seu comportamento eletrônico. O comportamento eletrônico em sólidos orgânicos leva em conta a composição da molécula, seu empacotamento espacial e sua distribuição eletrônica (VILELA, 2010).

Se uma junção  $p-n$  for irradiada com luz, haverá rompimento de algumas ligações permitindo a formação de elétrons e lacunas positivas, se os fótons obtiverem energia que exceda a energia do intervalo entre as bandas. Nesse caso, os elétrons formados serão promovidos da banda de valência para a banda de condução. Os elétrons adicionais da banda de condução deixarão a região tipo  $n$  mais negativa, enquanto que os elétrons se recombinarão com as lacunas positivas da região  $p$ .

Dispositivos, em que as regiões tipo  $p$  e  $n$  forem conectadas através de um circuito externo poderão ocorrer um fluxo de elétrons da região do tipo  $n$  para a região do tipo  $p$ , conseqüentemente, uma corrente fluirá da região do tipo  $p$  para o tipo  $n$  (LEE, 1999). Estes dispositivos podem gerar eletricidade a partir da luz, por exemplo, as células fotovoltaicas orgânicas.

Diferente dos semicondutores inorgânicos, os orgânicos não possuem uma rede cristalina, nem mesmo uma estrutura bem organizada para a maioria dos casos. No caso das moléculas orgânicas o arranjo é considerado zero dimensional e as propriedades elétricas não apresentam grandes variações associadas as interações intermoleculares. O comportamento eletrônico nos sólidos orgânicos não se trata somente das interações entre substâncias puras em um retículo cristalino, deve-se levar em conta a composição da molécula, seu empacotamento espacial e sua distribuição eletrônica, principalmente (VILELA, 2010).

Os semicondutores orgânicos, em geral, possuem grande número de defeitos, isto é, armadilhas em energia, na sua estrutura química. Originadas no processo de síntese do material, por processos de degradação térmica, que podem gerar rupturas das ligações químicas, e por defeitos de origem mecânica, por exemplo, torções ou compressões das cadeias orgânicas.

A baixa dimensão de organização influencia muitas propriedades elétricas dos dispositivos orgânicos, e a falta de rigidez mecânica nas moléculas orgânicas podem resultar na formação de pólarons, armadilhas de transportadores de carga estabilizadas. Diante destas características dos compostos orgânicos, o transporte de cargas é limitado por estados de energia localizados, o que torna lento e incoerente o processo.

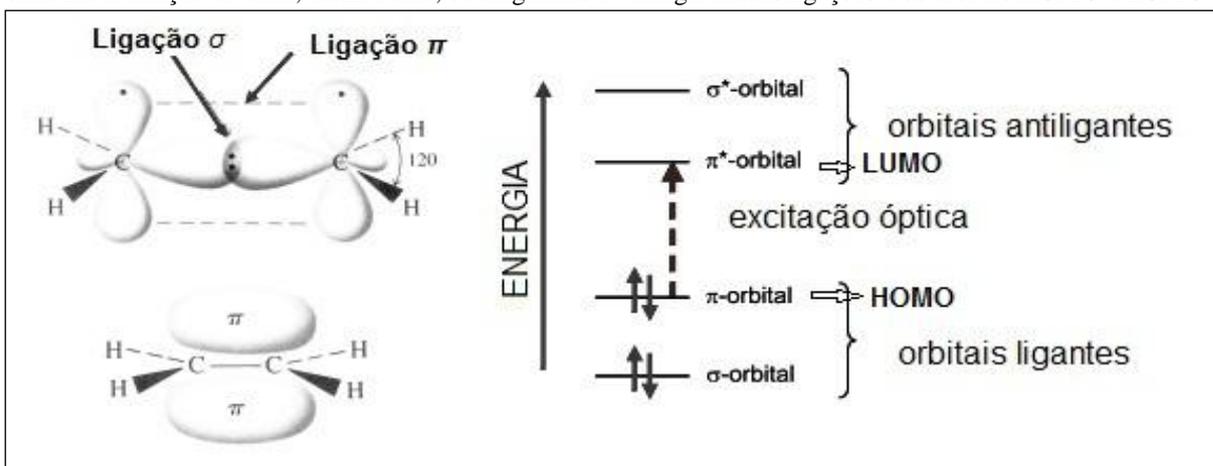
Neste caso, o transporte ocorre por meio de saltos ou *hopping* (CASTRO, 2007; LUNA, 2009; VILELA, 2010), proposto originalmente por Conwell e Mott, para um campo elétrico aplicado. O portador de carga, neste caso, desloca-se em formas de saltos, pelos estados de energia bem definidos, chamados de orbitais moleculares de energia. Estes orbitais apresentam uma equivalente banda de valência chamada LUMO (*Lowest Unoccupied*

*Molecular Orbital*), orbital molecular mais baixo desocupado, e uma banda de condução HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), orbital molecular mais alto ocupado.

Para a maioria dos compostos orgânicos, os níveis de energia da molécula isolada são deslocalizados em relação aos níveis da molécula no meio condensado. A adição de um elétron para o nível de vácuo numa molécula neutra produz em estado aniônico com N+1 elétron e resulta em uma afinidade eletrônica. Contrariamente, a remoção de um elétron produz um estado catiônico com N-1 elétron e resulta em um potencial de ionização.

Ambas as categorias dos semicondutores orgânicos, possuem um sistema eletrônico  $\pi$  conjugado, formado a partir de orbitais  $p_z$  de átomos de carbono hibridizado<sup>7</sup>  $sp^2$ . As ligações  $\pi$  são significativamente mais fracas, comparadas as ligações  $\sigma$ , e apresentam geometria perpendicular ao plano da cadeia formado pelas ligações  $\sigma$ , veja Figura 6 (BRÜTTING, 2005).

**Figura 6** - Formação da estrutura eletrônica  $\pi$  conjugado para a molécula do eteno, sendo possível visualizar a simetria da função de onda, assim como, os diagramas de energia dessas ligações e os orbitais HOMO e LUMO.



Fonte: adaptado de Brütting (2005).

O material orgânico, para ser promissor como semicondutor, deve possuir um sistema  $\pi$ -eletrônico conjugado com grande deslocalização da nuvem eletrônica (VILELA, 2010), uma vez que seus orbitais moleculares devem se comportar como as bandas eletrônicas de um semicondutor inorgânico. Os pigmentos orgânicos, em sua maioria, são constituídos por polímeros que apresentam um sistema  $\pi$ -conjugado, ou seja, um sistema com átomos de

<sup>7</sup> Baseado na mecânica quântica, a hibridização de orbital é uma abordagem matemática que envolve a combinação de funções de onda individuais para os orbitais  $s$  e  $p$  para obter funções de onda novos orbitais.

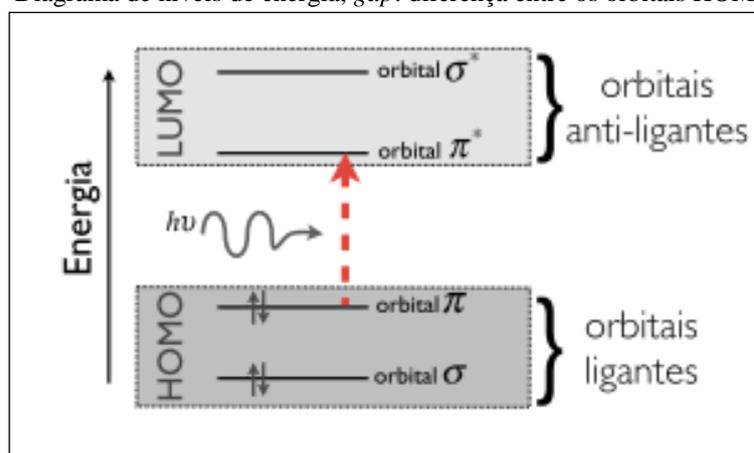
carbonos ligados por ligações covalentes simples e duplas alternadas numa cadeia (por exemplo:  $-C=C-C=C-C=$ ).

É sabido que a característica de conjugação na longa cadeia principal de uma molécula orgânica – macromolécula - implica a possibilidade de condução de carga nesse sistema (OLIVEIRA NETO, *et al.*, 2009). Isso ocorre devido a quebra de simetria e à natureza dos entes envolvidos na condução orgânica. Um sistema com nuvem eletrônica deslocalizada tende a possuir interações do tipo  $\pi$ -empacotamento ( $\pi$ -stacking), o que permite aproximar as nuvens eletrônicas das moléculas vizinhas e melhorar a propriedade de condução intermolecular de densidade de carga através do retículo cristalino do material (VILELA, 2010).

A conjugação  $\pi$  possui um papel determinante nas propriedades eletrônicas do semiconductor, uma vez que a conjugação entre os orbitais  $p$  divide a energia coletiva dos orbitais em dois níveis ou bandas, orbitais  $\pi$  ligante e  $\pi$  antiligante ( $\pi^*$ ), com baixos e altos níveis de energia, respectivamente. Os orbitais  $\pi$  são ocupado, ou seja, o HOMO, e os orbitais  $\pi^*$  permanecem vazios, o LUMO, isto para o estado fundamental (Figura 6) (SANTOS, 2011).

O *gap* nas moléculas orgânicas é medido pela diferença dos orbitais HOMO e LUMO, que serve como medida da excitação da molécula (Figura 7). Esse *gap* ocorre devido à instabilidade de Peierls, ou seja, as ligações C-C são mais longas que as ligações C=C (CASTRO, 2007). A diferença de energias permite a ocorrência de transições eletrônicas entre os níveis.

**Figura 7** - Diagrama de níveis de energia, *gap*: diferença entre os orbitais HOMO e LUMO.



Fonte: SANTOS, 2011.

Quanto menor for o *gap*, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada. Semelhante aos orbitais atômicos, os orbitais moleculares são determinantes das propriedades químicas dos semicondutores orgânicos (LUNA, 2009). Em materiais orgânicos o *gap* de energia é da ordem de 1,5 a 4,0 eV (CASTRO, 2007; LUNA, 2009), outros autores consideram a variação menor 1,5 a 3,5 eV (CANESTRARO, 2010; SEIDEL, 2008; TONEZER, 2007). Essa variação concede-lhes o caráter semicondutor, e é muito maior que a energia relacionada a excitação térmica.

Bredas (2014(a)) ressalta a importância de se ter em mente que os orbitais moleculares correspondem a funções de onda de um elétron, cada um associado a um nível de energia específica. Portanto, o interesse se volta para as energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO. O autor destaca, o que é medido experimentalmente acima da excitação é a diferença de energia entre o estado fundamental de N-elétrons da molécula e seu estado excitado N-elétrons, ou seja,  $N \pm 1$  elétron.

Moléculas com sistemas conjugado  $\pi$ -excessivo possuem HOMO com energia muito alta e seus elétrons são facilmente excitados para um nível mais alto, deixando vacâncias no HOMO. Permite assim, o transporte de “buracos” positivos, isto é, são semicondutores do *tipo p*, a citar: os compostos policíclicos fundidos aromáticos e os oligômeros de tiofeno. Enquanto que as moléculas com sistema conjugado  $\pi$ -deficiente, como os compostos com ciclos contendo mais de um heteroátomo, possuem LUMO com energia baixa, facilitando o transporte de elétrons, por isso são chamadas de semicondutores do tipo *n* (VILELA, 2010).

Nas células solares orgânicas, em seu interior, as moléculas encontram-se alinhadas aleatoriamente, através das forças de Van der Waals. Devido a fraca sobreposição das funções de ondas dos portadores de cargas, esses se movimentam de um local para outro através de saltos (*hopping*) entre os estados localizados, conforme citado anteriormente. Esse tipo de transporte assemelha a uma reação redox<sup>8</sup>, de acordo com o ponto de vista químico, de acordo com Santos (2011).

O *hopping* ocorre entre estados energéticos semelhantes e é um processo complexo, que envolve efeito de túnel quântico de um local para outro, sobreposição entre respectivas funções de ondas e ativação energética. Por ser um processo complexo, o transporte de carga diminui drasticamente a mobilidade de portadores. Entretanto, fatores como a diminuição de temperatura e a presença de campo elétrico auxiliam o processo (SANTOS, 2011).

---

<sup>8</sup> A reação redox é a combinação da oxidação, perda de elétrons, e a redução, ganho de elétrons. (ATKINS & JONES, 2006)

A energia de ativação, energia necessária para que ocorra a condução, é constituída pela contribuição inter e intra moleculares. Existe uma desordem molecular, criada pela incerteza dos locais de partida e chegada dos saltos e pela variação da conformação molecular, que ocorre pela adição ou remoção de elétrons nos locais de partida e chegada, ocasionada pelos *hopping* (SANTOS, 2011).

Busca-se alcançar a eficiência da fotogeração de cargas em uma região espectral que engloba o ultravioleta próximo, o visível e o infravermelho. Os primeiros dispositivos fotovoltaicos orgânicos, conforme Valente (2012), eram formados por uma camada polimérica simples disposta entre dois eletrodos de diferentes funções de trabalho. Já os dispositivos atuais, segundo o mesmo autor, são formados por estruturas de multicamadas, no qual cada uma das camadas absorve luz em comprimentos de ondas específicos. Esses dispositivos atuais possui o conceito de bicamadas doadoras/aceitadoras interpenetrantes.

Entre os materiais que compõem as bicamadas, a diferença nas afinidades eletrônicas ou do potencial de ionização cria um deslocamento energético (*offset*) na interface, o que favorece a dissociação do éxciton (estados excitados<sup>9</sup>) por meio da transferência de carga do material doador para o aceitador (BERNÈDE, 2008; CLARK & DURRANT, 2010). Os éxcitons são quasi-partículas, e podem sofrer ações de fótons e interagir com a rede cristalina, perdendo ou ganhando energia via fônons (*quantum*), o mais comum em dispositivos orgânicos é o éxciton de Frenkel<sup>10</sup> (BALDISSERA, 2008).

Os cálculos de níveis de energia dos materiais orgânicos são complexos e exigem grande esforço computacional e compreensão dos processos físicos relacionados às ligações químicas e transferência de energia. É importante ressaltar que estes cálculos possivelmente constituirão foco de estudo de próximos trabalhos, que aqui estão sendo apenas citados.

## **2.5 POTENCIAL DE IONIZAÇÃO, AFINIDADE ELETRÔNICA E GAP**

Quando uma luz é absorvida pelas moléculas que se encontram no ambiente, a energia absorvida é utilizada para que os elétrons realizem transições eletrônicas. No caso da luz, com comprimentos de onda do visível e do ultravioleta, pode fazer com que os elétrons realizem

---

<sup>9</sup> O éxciton possui uma função de onda composta de uma parte espacial e outra de spin, portanto, o éxciton pode ficar em estado tripleto e singleto.

<sup>10</sup> Éxciton de Frenkel é um estado em que o elétron e o buraco permanecem localizados e ligados.

transições eletrônicas, ou seja, seja excitado do estado fundamental para um estado de maior energia, o excitado.

Segundo a TOM, para cada orbital molecular está associada uma energia, e os elétrons estarão distribuídos neles conforme o princípio de Pauli<sup>11</sup> e a regra de Hund<sup>12</sup>. Dessa forma, em uma molécula os orbitais de menor energia, que estão ocupados, e os orbitais moleculares ligantes e/ou não ligantes seriam preenchidos primeiro que os orbitais antiligantes, que geralmente encontram-se vazios no estado fundamental.

Para cada transição eletrônica está associada certa quantidade de energia. A energia da luz da região do visível pode ser suficiente para ocorrer uma transição entre os orbitais  $\pi$ -ligante e  $\pi$ -antiligante ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), dependendo da molécula. No estado fundamental, conforme predito, o orbital de maior energia preenchido e o de menor energia vazio são chamados de HOMO e LUMO, respectivamente. Para que ocorra a transição eletrônica entre os orbitais HOMO e LUMO, é necessária a menor energia.

Podem existir várias transições eletrônicas. Dependendo dos átomos que formam a molécula e da forma como estão ligados, no estado fundamental, os orbitais  $\sigma$ -ligante ( $\sigma$ ),  $\pi$ -ligante ( $\pi$ ) e o não ligante ( $n$ ) podem estar preenchidos, e os orbitais  $\sigma$ -antiligante ( $\sigma^*$ ),  $\pi$ -antiligante ( $\pi^*$ ), geralmente estão vazios.

No caso do benzeno, como para as outras moléculas, a transição eletrônica que requer menor energia é a que ocorre entre os elétrons que estão no HOMO e são deslocados para o LUMO, os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ , respectivamente. Nessa transição são necessário a absorção de 4,9 eV (RETONDO & FARIA, 2009), ou seja, esse valor corresponde ao *gap* do benzeno, isto é, a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.

Conforme Retondo e Faria (2009), ao aumentar a conjugação, nos compostos aromáticos derivados do benzeno, por exemplo, naftaleno, tetraceno, pentaceno, entre outros, o *gap* diminui comparado ao do benzeno. No caso do naftaleno, têm-se catorze elétrons  $\pi$  deslocalizados sobre a molécula e *gap* de 3,3 eV, o tetraceno 18 elétrons  $\pi$  deslocalizados e *gap* de 2,6 eV, e 22 elétrons  $\pi$  deslocalizados e *gap* de 2,2 eV para o pentaceno.

De acordo com os autores, Retondo e Faria, nestes compostos aromáticos, o *gap* diminui ao aumentar a conjugação, e maior é o comprimento de onda de absorção. Por

---

<sup>11</sup> Em um átomo, não existem elétrons com os quatro números quânticos iguais, conforme o Princípio de Pauli. Primeiramente, são preenchidos os orbitais de menor energia e os elétrons ocupam orbitais diferentes de um subnível, antes de ocupá-los duplamente.

<sup>12</sup> Segundo a Regra de Hund um átomo em seu estado fundamental adota a configuração com o maior número de elétrons desemparelhados, isto é, em orbitais diferentes.

exemplo, o pentaceno com *gap* de 2,2 eV corresponde ao comprimento de onda de 575nm, que encontra-se na região do visível (entre 390 – 750nm), o que explica a “sensação” de cor ao deparar com esse composto.

A maioria dos materiais ativos utilizados em dispositivos orgânicos absorve luz abaixo de 600nm, desse modo, quase 60% dos fótons emitidos pelo Sol são desperdiçados (CASTRO, 2007). Dispositivos inorgânicos, que utilizam, por exemplo, silício, absorvem fótons com comprimentos de onda em torno de 1100nm ou menores. Pois, estes dispositivos de silício possuem *gap* baixo (~1,1 eV). Em vista disso, muitos estudos têm sido realizados em torno de sínteses e testes com novos materiais orgânicos com *band gap* baixos, cuja absorção estenda ao infravermelho próximo (NIR, entre 750 -1400 nm) (MENG, *et al.*, 2005; ZHANG, *et al.*, 2005; WANG, *et al.*, 2006).

Na maioria dos casos, o *band gap* diminui com o acréscimo da deslocalização, uma vez que o sistema  $\pi$  eletrônico aumenta. São o sistema, de orbitais deslocalizados, que concede as moléculas orgânicas propriedades eletrônicas essenciais, como a absorção e emissão de luz, geração e transporte de cargas.

Nas moléculas orgânicas, conforme já dito, as interações intermoleculares ampliam os níveis de energia molecular em bandas eletrônicas, e a largura dessas bandas depende da força destas interações, ou seja, sobre os acoplamentos eletrônicos entre moléculas adjacentes. Em estruturas ordenadas perfeitamente, as funções de onda deslocalizam sobre todo o sistema. No entanto, em estruturas desordenadas, como no caso de filmes finos orgânicos, as funções de onda tendem a localizar sobre uma molécula vizinha ou mesmo numa única molécula. Nota-se então que, o grau de localização/deslocalização é a função do equilíbrio entre a força das ligações intermoleculares eletrônicas, sendo que essas ligações favorecem a deslocalização, e a extensão da desordem, leva a localização.

Nas células solares orgânicas sob a iluminação um elétron é excitado do orbital HOMO para o LUMO, deixando um buraco no HOMO. De acordo com Shafiee, *et al.* (2011) e Santos (2011), depois da foto-excitação do elétron do HOMO para o LUMO do aceitador ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), para que esses elétrons sejam recolhidos no eletrodo do aceitador, é necessário que a diferença entre o potencial de ionização (PI) do doador de elétrons e a afinidade eletrônica (EA) do receptor seja maior que a energia de ligação ( $E_{\text{éxciton}}$ ). Esta,  $E_{\text{éxciton}}$ , permite que a lacuna formada no HOMO fique emparelhada com o elétron excitado. Segundo Santos (2011) ela é inferior à energia do *band gap*, e nos materiais orgânicos a energia de ligação do éxciton é dada por  $E_{\text{gap}} - E_{\text{éxciton}}$ , toma-se usualmente valores entre 0,1 e 0,2 eV.

Dessa forma, o orbital HOMO atua como doador de elétrons, ou seja, mede o caráter elétron-doador, enquanto que o LUMO atua como aceitador de elétrons, ou seja, mede o caráter aceitador-elétron (ARROIO, *et al.* 2010; SCALERCIO, 2010).

Visto que, os dados de HOMO e LUMO fornecem informações sobre o caráter elétron-doador e/ou elétron-aceitador de um composto, e que quanto maior o sistema  $\pi$  conjugado menor é o *gap*, os níveis de HOMO e LUMO normalmente são aproximados por potencial de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente, segundo Montaño (2011). As energias PI e EA envolvem transferência de elétrons entre um orbital molecular e o infinito.

Arroio *et al.* (2010) destaca que as energias de HOMO e LUMO são comumente correlacionadas com índices como, PI e EA, devido a utilização como índices de reatividade química. O PI de um orbital é definido como a energia necessária para remover o elétron de um orbital para o “infinito”, enquanto que a EA de um orbital é a energia liberada quando um orbital recebe um elétron do “infinito” (LOWE, 1993). O cálculo de PI e EA podem ser feito pela diferença de energia entre uma molécula neutra e o íon. Estas propriedades fornecem dentre outras informações, a transferência de carga (buracos).

Sabe-se que os orbitais moleculares descrevem o comportamento químico, como fenômenos que envolvem a estrutura molecular eletrônica, incluindo a transferência de carga, foto-excitação, eletrônica molecular (ZHANG & MUSGRAVE, 2007). Têm-se visto o uso do método DFT (Teoria do Funcional Densidade), classe largamente utilizada de métodos de química quântica, para calcular algumas propriedades moleculares, devido a capacidade de prever essas propriedades moleculares relativamente exatas, com custo computacional razoável.

Segundo Zhang e Musgrave (2007), existe evidência suficiente para estabelecer uma expectativa razoável de que os orbitais KS (KOHNSHAM) são fisicamente objetos significativos, na medida em que o funcional de troca e correlação aproxima-se do exato funcional de troca e correlação, e, portanto, proporciona uma base teórica boa e prática, para interpretar qualitativamente os orbitais moleculares como sugerido por Baerends.

Zhan *et al.* (2003), investigou os autovalores dos orbitais moleculares, relacionado as propriedades com o funcional B3LYP. Eles descobriram que existe uma correlação linear ao utilizar o B3LYP, para calcular autovalores HOMO e *gap*, e propriedades experimentais relevantes. Mazini *et al.* (2010), em seus trabalhos identificaram que os funcionais híbridos, como o B3LYP, apresentam bons resultados com relação a predição do *band gap*.

Experimentalmente, PI e EA podem ser determinadas através da combinação da espectroscopia foto-emissão por ultravioleta (fase gasosa) e a espectroscopia de fixação de elétrons, de acordo com Bredas (2014(a)). Para Foschini (2004) os métodos conhecidos para determinar PI e EA possuem custos caros, como a técnica de UPS (Espectroscopia de foto-emissão por ultravioleta). A técnica de KMP (Método de sonda Kelvin) exige ultra-alto-vácuo em sua câmara e superfície uniforme do material. O método por voltametria cíclica é muito utilizado, é simples e barato. Através do voltamograma nas regiões de potenciais catódicos e ânódicos determina-se o potencial de oxidação e redução, e então se corrige os valores encontrados para determinar PI e EA. A correção é feita devido a medida ser realizada em solução e não no nível do vácuo.

Complicações surgem ao referir que os valores de PI e EA, nos estados sólidos, aproximam-se dos valores experimentais realizados por meio de voltametria cíclica dos potenciais de oxidação e redução, em solução. Pois, é difícil comparar os valores diante do uso dos fatores de correção, uma vez que cada fonte utiliza um fator diferente. Sendo assim, devem-se relatar sempre pressupostos e/ou aproximações, utilizados nas conversões.

Devido a acessibilidade dos dados dos potenciais de redução e oxidação, muitas vezes utiliza-se o *gap* óptico para deduzir o potencial que falta. Então surge outra complicação, pois quando é medida a menor transição óptica, de fato, não corresponde a transição do estado fundamental para o menor estado excitado. O que na verdade ocorre, é a transição ou a simetria proibida, ou ainda a força osciladora é negligenciada.

Ao nível computacional, para determinar EA é necessário comparar o total da energia no estado fundamental de N-elétrons com o estado de N +1 elétron. Enquanto que, para determinar PI é necessária a comparação com o estado de N -1 elétron (SCALERCIO, 2010; BREDAS, 2014(a)). Ou seja,  $EA = E^{\circ} - E^{-1}$  e  $PI = E^{+1} - E^{\circ}$ , onde  $E^{\circ}$  é a energia do estado fundamental de N-elétrons, e  $E^{-1}$  e  $E^{+1}$ , os íons ânion (N+1elétron) e cátion (N-1elétron), respectivamente.

Por conseguinte, no cálculo do *gap*, diferença entre HOMO e LUMO, fornece apenas o valor aproximado do *gap* fundamental. No caso molecular é definido como a diferença entre PI e EA ( $E_{\text{fund}} = PI - EA$ ). A qualidade da aproximação depende da escolha da metodologia de cálculo computacional. No caso do DFT, isto depende da natureza do funcional de troca e correlação e da quantidade de troca Hartree-Fock que ela inclui (BREDAS, 2014 (a)).

O intervalo de transporte segundo Bredas (2014(a)), e chamado por ele de *band gap*, é equivalente ao *gap* fundamental molecular, ao nível dos materiais. No entanto, o *band gap* é

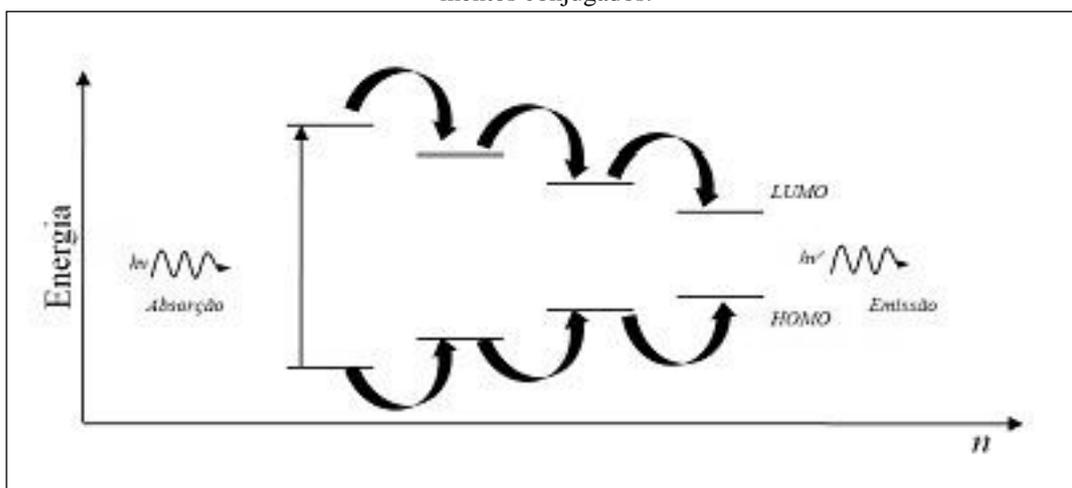
consideravelmente menor em energia do que o *gap* fundamental, devido ao fato que no estado sólido, as moléculas de  $\pi$  conjugado adjacentes carregam uma carga fortemente polarizada.

A diferença entre o *gap* fundamental e o *gap* óptico ( $E_{\text{opt}}$ ), sendo que esse último reflete a transição do estado fundamental para o menor estado excitado, uma vez que a discussão assume que a menor transição envolve o primeiro estado excitado, é então a medida da energia de ligação do elétron-buraco ( $E_{\text{éxciton}}$ , geralmente da ordem de alguns décimos de eV). As excitações eletrônicas, com interação entre elétron e buraco, chamam-se éxcitons de Mott-Wannier<sup>13</sup> de acordo com Silva (2012).

Sólidos com energia de *gap*, massa efetiva pequena e alta constante dielétrica, satisfazem estas condições, como no caso dos semicondutores orgânicos. Seguindo esse formalismo, é possível explicar a mobilidade dos portadores excitados por vários segmentos conjugados, por exemplo, em semicondutores orgânicos amorfos.

De acordo com Silva (2012), a mobilidade espacial dos portadores de carga excitados em polímeros conjugados é descrito pelo modelo de transferência ressonante entre poços quânticos acoplados. A auto energia é definida pelo acoplamento eletrônico, determinado pelo tamanho do segmento conjugado, cujo tamanho é assumido por  $n$ , após excitação via absorção óptica. A relaxação é via decaimento radiativo, no maior segmento, ocorrendo a emissão óptica. A figura 8 descreve esse fenômeno.

**Figura 8** - Diagrama de mobilidade excitônica. Caso: polímeros conjugados com distribuição normal dos segmentos conjugados.



Fonte: SILVA, 2012.

<sup>13</sup> O éxciton de Frenkel, em um sólido, é um nível iônico excitado, localizado na escala atômica, enquanto que o éxciton de Mott-Wannier, refere-se a excitação deslocalizada intra-integrante, ou seja, envolve interação da excitação com sua rede e entre o próprio elétron e seu respectivo buraco.

Em suma, após a absorção dos fótons nos materiais orgânicos  $\pi$  conjugados, a menor transição óptica, o *gap* óptico, leva a formação de um par de elétrons-buracos, os éxcitons. A magnitude da energia de ligação do éxciton ( $E_{\text{éxciton}}$ ) é devida não somente a constante dielétrica ( $\epsilon \sim 3 - 5$ ), mas também pelas interações típicas dos materiais  $\pi$  conjugado (elétron-elétron e elétron-interação). A energia de excitação é tão pequena (meV), que a temperatura ambiente a excitação óptica leva a formação de portadores de carga livre, dessa forma, nesse sistema  $E_{\text{opt}} \sim \textit{band gap}$ .

## 2.6 MODELOS COMPUTACIONAIS

A ideia mais fundamental da teoria quântica é a de que seja a luz ou as partículas materiais, como os elétrons, se propagam como ondas, mas quando são emitidas ou absorvidas, observa-se o comportamento de partícula. Associado ao comportamento das partículas em movimento têm-se os processos físicos, à escala dos átomos e moléculas são muitas vezes descontínuos, e ocorrem em saltos discretos ou quânticos.

Neste sentido, em 1927, com surgimento do princípio da incerteza, substitui o conceito de estado físico da Mecânica Quântica, dado pela posição e velocidade de cada partícula. Foi postulado, na Mecânica Quântica, que um estado pode ser completamente descrito por uma função de onda, que é uma solução da equação de Schrödinger. Uma vez que, não existe uma solução exata desta equação para sistemas com mais de duas partículas, vários métodos aproximativos têm sido desenvolvidos.

De acordo com Leal *et al.* (2010), a química computacional torna-se capaz de apresentar resultados confiáveis sobre geometria molecular e outras propriedades, oriundo de experimentações químicas ou derivados de abordagens puramente teóricas, podendo ser obtidas através de métodos de mecânica molecular, mecânico-quântico e pela metodologia do funcional da densidade.

Segundo Santo (2001) os três principais métodos teóricos computacionais utilizados para calcular as propriedades moleculares são os métodos empíricos, semiempíricos e *ab initio*. Laschuk (2005) considera como uma abordagem importante para o cálculo da química computacional, além destes três métodos, os métodos de hamiltoniano efetivo. Dentre os métodos teóricos computacionais citados, utilizou-se na presente pesquisa os métodos semiempíricos com o intuito de pré-otimizar as geometrias com o menor tempo de cálculo.

Uma vez que, os cálculos de otimização com métodos *ab initio* do tipo DFT direto exige maior esforço computacional. E para os cálculos das propriedades eletrônicas de interesse.

De acordo com Silva *et al.* (2010) os cálculos realizando DFT são computacionalmente onerosos, podendo levar semanas até meses para serem calculados, dependendo do número de elétrons do sistema, devido aos cálculos das integrais de troca e correlação eletrônica, da energia de Hartree e energia cinética dos elétrons.

Diante disso, os métodos semiempíricos podem ser vistos com uma alternativa. Estes métodos foram desenvolvidos baseados em simplificações e aproximações, o que reduzem o tempo computacional. Em geral, os métodos semiempíricos, consistem em desprezar integrais de pequena magnitude que surgem na solução das equações de Hartree-Fock-Roothan, as quais em geral, são integrais de recobrimento (*overlap*) centradas em átomos diferentes e entre orbitais centrados no mesmo átomo. A quantidade de aproximações e a forma de parametrização classificam os métodos semiempíricos.

Os métodos *ab initio*, como o Hartree-Fock, Hartree-Fock-Roothan, Interação de Configuração, por exemplo, partem da aproximação HF, no qual as equações HF são resolvidas para obter spin-orbitais, os quais são usados para construir funções de estado. Estes métodos possuem limitações, em particular a dificuldade computacional de realizar cálculos precisos com conjuntos de bases grandes em moléculas contendo inúmeros átomos. Uma alternativa a estes métodos é a Teoria do Funcional densidade (DFT) proposta por Hohenberg e Kohn (1964).

Segundo Vianna *et al.* (2004), a aplicação da DFT em átomos, moléculas e sólidos tem se mostrado eficiente para o cálculo de propriedades eletrônicas e estruturas do estado fundamental. Em concordância, Shauther *et al.* (2009), enuncia que muitas publicações no campo dos semicondutores orgânicos tem usado o método DFT para otimização de geometrias e cálculos de estruturas eletrônicas, usando o funcional híbrido B3LYP, a ser discutido no próximo capítulo.

Para sistemas pequenos, por exemplo, moléculas, estudadas nesta pesquisa, geralmente utiliza-se DFT para cálculos das propriedades eletrônicas. Nos casos em que o sistema (dímero ou pilha de moléculas) é grande e se precisa avaliar o acoplamento eletrônico várias vezes, os métodos semiempíricos (BALZANI, 2001; NEWTON, 1991) apresentam-se como a alternativa mais viável. Para um sistema formado por duas moléculas neutras, a literatura explora o teorema de Koopmans (BALZANI, 2001) para se estimar, na aproximação de um elétron, as integrais de transferência para buracos ou elétrons, como sendo metade do

desdobramento energético do mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) ou do mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO), respectivamente.

Teoricamente, na maioria das vezes, o ponto de partida para a análise de moléculas orgânicas é a otimização de geometrias, ou seja, a minimização de energia. A configuração nuclear que corresponde ao valor mínimo da energia eletrônica é a geometria de equilíbrio da molécula (ARROIO, *et al.*, 2010). A energia eletrônica é determinada mediante a aproximação de Born-Oppenheimer, ou seja, assumindo-se uma posição fixa dos núcleos, a equação de Schrödinger é resolvida a fim de se encontrar a energia eletrônica da molécula. Este procedimento é repetido para diversas configurações fixas dos núcleos (através das interações SCF - Campo Auto Consistente).

A mecânica molecular é a principal técnica utilizada para avaliar a energia das diferentes conformações moleculares. Diante disso, após desenho das estruturas estudadas, será aplicado o Campo de Força Universal (UFF- *Universal Force Field*). Assim, uma vez obtida a conformação de mínima energia, a estrutura estará pronta para ser empregada nos cálculos de química quântica.

Um campo de força da mecânica molecular contém parâmetros relacionados as interações ligantes (comprimento de ligação, ângulo de ligação) e não-ligantes (eletrostáticas e van de Waals), usadas para calcular a energia e a geometria de uma molécula. A mecânica molecular é um tipo de aproximação que calcula a energia do sistema, utilizando-se uma função de energia empírica, que tenta descrever as ligações covalentes através de potencial tipo “mola” entre os átomos ligados (FRAZÃO, 2009).

O UFF cobre todos os elementos da tabela periódica e tem seus parâmetros determinados a partir de regras simples, que levam em conta apenas os elementos envolvidos, a hibridização e a conectividade. Um ponto importante da utilização do UFF está na possibilidade de utilizar aproximações um pouco mais completas do que as aproximações harmônicas, geralmente utilizados nos outros campos de força (MARTINS, 2010).

Segundo Martins (2010) o UFF descreve o estiramento das ligações de duas formas distintas, por meio do potencial harmônico ou através de uma função de Morse. Ainda de acordo com esse autor, o UFF utiliza expansões de Fourier para descrever todas as formas de distorção angular por três motivos. Primeiro motivo, estas expansões podem fornecer distorções apropriadas de forma que não haja singularidade. Segundo, elas podem fornecer distorções apropriadas para grandes amplitudes de movimentos encontrados em dinâmica

molecular clássica. Por último, suas constantes ( $C_n$ ), podem ser facilmente determinadas para obedecer a condição de contorno fisicamente determinada.

Para a otimização de geometrias de moléculas orgânicas no estado fundamental, o estado da arte neste processo está na combinação DFT/B3LYP/6-31G\*\*, utilizado nesta pesquisa. Para a pré-otimização, os métodos semiempíricos empregados foram: AM1 (*Austin Model 1*), PM3 (*Parametric Method 3*), PM6 (*Parametric Method 6*) e PDDG (*Pairwise Distance Directed Gaussian*). Para o estado excitado, TD-DFT/B3LYP/6-31G\*\* e o método CI-S, que considera apenas excitações simples, com bases STO-3G e 3-21G\*. Os quais serão descritos no capítulo a seguir.

## *CAPÍTULO 3*

### *3.0 FUNDAMENTOS TEÓRICOS*

Newton surge como o criador da primeira teoria analítica da luz e da óptica. Einstein, em 1905, propôs a ideia de que a luz seria constituída por um feixe de partículas, cada uma das quais com uma energia  $h\nu$ . O efeito fotoelétrico<sup>14</sup> foi explicado por Einstein ao considerar a luz incidente como um conjunto de partículas discretas e não como uma onda baseado na ideia proposta em 1905. Schrödinger após estudos de Planck, Einstein e de Broglie concluiu que só seria possível determinar a energia correta de um sistema atômico com a inclusão do comportamento ondulatório proposto por de Broglie para todas as partículas (núcleo e elétron) do sistema. Então Schrödinger inicialmente propôs uma função de onda ( $\Psi$ ), dependendo das coordenadas  $\mathbf{R}$  de todos os núcleos e das coordenadas  $\mathbf{r}$  de todos os elétrons do sistema. Posteriormente, definiu-se o equivalente quanto-mecânico da equação clássica que determina a energia total  $E$  de um sistema como a soma das energias cinética  $T$  e potencial  $V$  (Equação 1).

$$[T + V]\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1)$$

Os operadores, energias cinética e potencial, formam o operador Hamiltoniano ( $H$ ), e ao se aplicar esse operador na função de onda a resposta obtida é a própria função de onda multiplicada pela energia total do sistema, veja equação 2.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Essa equação 2 corresponde a simplificação da equação de Schrödinger, pela aproximação de Born-Oppenheimer. Nesse caso, separa o movimento eletrônico do movimento nuclear. Isso é feito mantendo-se os núcleos fixos durante cada ciclo do movimento eletrônico. Uma vez que, a massa nuclear é muito maior que a massa eletrônica.

Desta forma, os elétrons são descritos por uma função de onda puramente eletrônica, devido a presença do potencial produzido pelos núcleos “congelados”. A melhor função de

---

<sup>14</sup> É a emissão de elétrons por metais expostos a radiação ultravioleta.

onda é obtida quando a energia tenha valor mínimo. Essa energia é a energia eletrônica do sistema, calculada a partir de uma série de equações, as equações de Hartree-Fock (HF).

O primeiro passo, para tratar um sistema molecular quanticamente é estabelecer um Hamiltoniano (H) para seu conjunto de núcleos e elétrons. A equação 3 representa o H para o sistema molecular. O primeiro termo do Hamiltoniano refere-se à energia cinética de cada núcleo, o segundo, representa alguma força externa atuando sobre o núcleo (comumente tomada como nula) e o terceiro termo refere-se a repulsão eletrostática entre os núcleos. O termo seguinte representa a atração eletrostática entre elétron (*i*) e o núcleo (*A*). Os dois últimos termos são energia de repulsão eletrostática e a energia cinética dos elétrons, respectivamente.

$$H = -\frac{1}{2} \sum_A [\nabla_A^2 + V(R_A)] + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{A,i} \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3)$$

Onde:

*A, B*: refere-se aos núcleos;

*R<sub>AB</sub>*: a distância entre os núcleos *A* e *B*;

*R<sub>Ai</sub>*: a distância entre os núcleos *A* e o elétron *i*;

*Z<sub>A</sub>*: carga do núcleo *A*;

*i, j*: são os elétrons;

*r<sub>ij</sub>*: a distância entre os elétrons *i* e *j*;

$\nabla_i^2$ : operador gradiente relativo as coordenadas eletrônicas;

$\nabla_A^2$ : operador gradiente relativo as coordenadas nucleares.

Conforme predito, a equação de Schrödinger pode ser simplificada pela aproximação de Born-Oppenheimer (equação 2). Dessa forma, a função de onda somente é afetada por posições e não pelo movimento dos núcleos. Mas resolver uma função de onda para um sistema de muitos elétrons, ainda é um assunto complicado. Pela TOM a determinação da função de onda é simplificada. Ela aproxima a função de onda como o produto de uma série de funções de um elétron ou orbital, conforme equação 4.

$$\Psi_{\text{eletrônico}} = \Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N \quad (4)$$

Cada função de onda de um elétron é um orbital molecular que é formado de um termo espacial e de spin. Isto não satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, que a função de onda seja assimétrica. Entretanto, a solução para este problema está na construção de uma função de onda a partir do determinante de Slater. A equação 5 descreve esta solução, no caso, se houver  $N$  elétrons em orbitais spins  $x_1, x_2, x_3 \dots x_N$ .

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \dots & x_N(1) \\ x_1(2) & x_2(2) & \dots & x_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ x_1(N) & x_2(N) & \dots & x_N(N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

Sendo os  $x^s$  as funções das coordenadas espaciais e spin de um único elétron, chamados de spin-orbital moleculares. Admite-se que os  $x^s$  são ortogonais, e o fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é uma constante de normalização para  $\Psi$ . Alterar as coordenadas de dois elétrons é equivalente a troca de duas linhas do determinante. Em virtude da propriedade de determinantes, isto implica na inversão do sinal.

A próxima aproximação utilizada é a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (*Linear Combination Of Atomic Orbitals* - LCAO) proposta por Roothaan em 1951, que representa cada orbital molecular como uma combinação linear de orbitais atômicos, veja equação 6.

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^L c_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad (6)$$

Onde,  $\Psi_i$  é o orbital molecular contendo  $L$  orbitais atômicos  $\varphi_{\mu}$ . Os orbitais atômicos são conhecidos como funções de base e as funções de base  $L$  definem o conjunto de bases. O termo  $C_{i\mu}$  é um coeficiente, e ao determinar o conjunto de valores  $C_{i\mu}$  para cada orbital molecular obtêm-se uma solução aproximada para a equação de Schrödinger, utilizando o método HF.

Segundo Vianna, *et al.*, (2004), na DFT o objeto fundamental é densidade eletrônica total. Nesse caso, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda com  $3N$  variáveis, pode ser descrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Os métodos semiempíricos surgem como solução para cálculos em sistemas com

vários átomos, onde todo formalismo auto consistente da teoria de orbitais moleculares usando a expansão em orbitais atômicos (SCF-LCAO-MO) é mantido, e a partir da introdução de parâmetros, busca-se resolver as dificuldades inerentes ao método.

As metodologias *ab initio* procuram resolver o problema químico-quântico dentro do formalismo derivado da mecânica quântica, resolvendo a equação de Schrödinger, sendo que as soluções são obtidas sem nenhuma referência a dados experimentais, salvo algumas constantes físicas. Enquanto, os métodos semiempíricos tentam encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger empregando parâmetros empíricos e restrições matemáticas drásticas comparadas aos métodos *ab initio*.

### 3.1 DFT- TEORIA DO FUNCIONAL DENSIDADE

O termo *ab initio* significa a partir do início ou a partir dos princípios fundamentais, ou seja, são cálculos realizados a partir de constantes físicas fundamentais, usando equações extras, que envolvem uma população eletrônica total da molécula sem o uso de parâmetros experimentais e sem aproximações adicionais. O método HF foi o primeiro método de cálculo da estrutura eletrônica, segundo Sant'Anna (2002), que emprega a equação de Schrödinger completa para tratar todos os elétrons de um sistema químico.

Esse modelo emprega conjuntos de função de base nos cálculos tais como as funções do tipo Slater (STO) e as funções Gaussianas (GTO *e.g.* 3-21G, 6-31G). As funções de base são representações de uma função qualquer por um conjunto de funções conhecidas, cujos coeficientes são cuidadosamente escolhidos, conforme equação 7.

$$f(x) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} c_i\varphi_i \quad (7)$$

As funções  $\varphi_i$  são chamadas de funções de base. A base é o conjunto de funções necessárias para a representação  $f(x)$ . No ponto de vista matemática, quando a base é completa a relação de igualdade acima é válida. No entanto, no ponto de vista prático não se pode usar base infinita, o número total de funções de base, isto é, o tamanho da base, pode ter efeito na qualidade dos resultados.

As bases de valência desdobradas, chamadas também de bases de Pople, descrevem os orbitais mais internos, orbitais de caroço, usando funções contraídas<sup>15</sup>. Para melhor descrever uma ligação química é necessária a inclusão de funções de polarização. Funções de polarização adicionam orbitais do *tipo p* para o hidrogênio e do *tipo d* para os átomos pesados. As funções difusas são necessárias para descrever sistema molecular com presença de elétrons fracamente ligados com expansão da nuvem eletrônica, por exemplo, ânions e estado excitados. A inclusão de funções difusas na base é representada pelo símbolo (\*), ou seja, que as funções difusas do *tipo s* e *p* são adicionadas aos átomos pesados, e (\*\*) que as funções difusas do *tipo s* também são adicionadas ao átomo de H.

Dessa forma, 6-31G\* refere-se ao conjunto de base 6-31G, onde os orbitais de caroço têm 1 função de base com 6 primitivas gaussianas e o de valência 2 funções de base, uma com 3 primitivas gaussianas e outra com apenas 1, com função difusas para átomos pesados, diferentes de hidrogênio, e 6-31\*\* refere-se a inclusão da função para os átomos de hidrogênio (HEHRE, 1986). Assim, a base 6-31G\*\* é útil quando ocorre ligação de hidrogênio.

Na teoria DFT (Density Functional Theory) o principal objetivo é substituir a função de onda, usada no HF para descrever os elétrons, pela densidade eletrônica. Os cálculos de acordo com esta teoria consideram as interações instantâneas de pares de elétrons com spin opostos. Trata-se de uma aproximação baseada na teoria de Hohenberg & Kohn (1964), essa teoria afirma que as propriedades de um sistema são funções da densidade de carga.

A vantagem de se aplicar DFT está no baixo custo computacional comparado a outros métodos *ab initio*, ou seja, no ganho em velocidade computacional e espaço de memória (MORGON & CUSTODIO, 1995), como na redução considerável da dimensão do problema (PEREIRA, 2008).

DFT é um modelo baseado em orbitais moleculares, nesse caso a energia considerada de um conjunto de elétrons sob a influência de um campo externo é um funcional único da densidade eletrônica (função das 3 coordenadas cartesianas:  $x$ ,  $y$ ,  $z$ <sup>16</sup>). A dependência é descrita pelos funcionais de troca e correlação.

---

<sup>15</sup> Os coeficientes não são otimizados e os orbitais de valência são desdobrados em dois conjuntos, os orbitais de valência interna e externa. Por exemplo, para o átomo de carbono têm-se:  $C: 1s\ 2s\ 2p$ , onde  $1s$  representa o caroço,  $2s$  e  $2p$  valência interna e externa, respectivamente.

<sup>16</sup> A função de onda para  $n$  elétrons contém  $3n$  variáveis, ou seja, 3 para cada elétron, mais a parte do spin. A densidade eletrônica é definida como o quadrado da função de onda integrada sobre  $n-1$  coordenadas eletrônicas, nesse caso, a dependência é somente de 3 coordenadas, independente do número de elétrons. Assim, a densidade eletrônica tem sempre o mesmo número de variáveis.

Alguns funcionais foram desenvolvidos a partir da mecânica quântica fundamental e outros da parametrização de funções que melhor descrevem resultados experimentais. Conforme Valentino (2010), o determinante de Slater dos orbitais de Kohn-Sham (KS) corresponde a função de onda exata do operador Hamiltoniano, para um sistema sem correlação eletrônica. Nesse sistema têm-se apenas o termo de troca, pois a energia de correlação é igual a zero. Este termo de troca pode ser determinado pelo método HF usando orbitais KS. Dessa forma, os termos de troca e correlação podem ser decompostos em uma parte DFT “pura” e outra parte HF, chamando-se isto de funcional híbrido.

Atualmente, o modelo do funcional de troca híbrido B3LYP é um dos modelos mais utilizados, em que 3 parâmetros empíricos definem o peso dos termos de troca de Slater, troca de HF, troca de Becke (B indica o funcional de Becke) e do funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (indicado pela sigla LYP) (BECKE, 1993; LEE, *et al.*, 1988), conforme equação 8. Na literatura têm-se verificado maior precisão dos resultados com este funcional, particularmente para moléculas orgânicas, o qual será utilizado nesta pesquisa.

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{Slater} + (1 - a)E_x^{Hartree-Fock} + b\Delta E_x^{Becke} + E_x^{LDA} + c\Delta E_c^{Lee-Yang-Parr} \quad (8)$$

Com  $a$ ,  $b$  e  $c$  sendo os parâmetros a serem ajustados experimentalmente.

O B3LYP é um funcional híbrido que possui dependência da densidade e das derivadas da densidade eletrônica, como também de uma contribuição do termo de troca exato de HF. É um funcional do tipo GGA (*General Gradient Approach*), que apresenta uma dependência em relação ao gradiente da densidade eletrônica em cada ponto do espaço na sua forma funcional.

De acordo com Mazini *et al.* (2010) a minimização da energia total na DFT utilizando as funções densidade eletrônica em função da posição espacial ( $\rho = \rho(\vec{r})$ ), é equivalente ao cálculo das funções de onda do estado fundamental do sistema. O eixo central da DFT está no fato que a mecânica quântica deixa de ser baseada em função de onda e passa a utilizar a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  na descrição dos estados eletrônicos e na obtenção das propriedades dos sistemas (MORGON & CUSTODIO, 1995). Segundo estes autores, os conceitos modernos desta teoria foram formulados inicialmente

“para estados não-degenerados e encontram-se nos trabalhos de Hohenberg e Kohn (1964), sobre gás de elétrons não-homogêneos, de Kohn e Sham (1965 e 1966) para o desenvolvimento de equações auto-consistentes, incluindo-se efeitos de troca e correlação; posteriormente generalizados por Levy (1979) e Lieb (1983) para sistemas contendo estados degenerados”. (MORGON & CUSTODIO, 1995, p.44).

A densidade eletrônica, descrita na equação 9, pode ser obtida a partir da soma dos módulos dos quadrados de um conjunto de orbitais ortonormais de um elétron. Assim a função de onda pode ser integrada sobre  $N$  coordenadas eletrônicas, obtida na dependente de apenas três coordenadas de espaço, independente do número de elétrons em questão.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

Hohenberg & Kohn (1964) propuseram os dois teoremas, considerados hoje os alicerces da DFT: 1. O potencial externo  $v(\vec{r})$ , sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . 2. A energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  exata. A densidade eletrônica do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do mesmo.

Através destes teoremas demonstraram que a energia total ( $E_0$ ) de um sistema, como também todas as propriedades do estado fundamental podem ser determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental ( $E_0 = E_0(\rho)$ ). A energia nesse caso é um funcional da densidade eletrônica (HOHENBERG & KOHN, 1964).

Em DFT o funcional de energia é a soma de dois termos, descritos na equação 10:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (10)$$

Onde,  $E[\rho(\mathbf{r})]$  descreve a interação dos elétrons com o potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . O termo,  $F[\rho(\mathbf{r})]$  é um funcional universal, composto pela soma da energia cinética e eletrônica, e a contribuição das interações intereletrônicas. Esse termo não é conhecido, mas pode ser aproximado em três termos, conforme equação 11.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (11)$$

Onde,  $T[\rho(\mathbf{r})]$  corresponde a energia cinética,  $E_H[\rho(\mathbf{r})]$  a energia colombiana de elétron-elétron e  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  as contribuições de troca e correlação.

A densidade eletrônica exata do estado fundamental corresponde ao mínimo de energia. Assim, tomando a variação de  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa temos, de acordo com o teorema variacional (equação 12):

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12)$$

Kohn & Sham (1965) introduziram funções para exprimir a densidade. Portanto, os orbitais obtidos a partir destas funções são chamados de orbitais de Kohn-Sham, e não possuem o mesmo sentido físico dos orbitais moleculares, assim seu uso é apenas para construção da densidade eletrônica total. A equação de Kohn-Sham pode ser descrita pela equação 13:

$$f^{KS} = T + v_{KS}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

Sendo que,  $f^{KS}$  é operador de Kohn-Sham definido pela soma do operador da energia cinética eletrônica,  $T = -\frac{1}{2}\nabla^2$ , e o operador da energia potencial descrito por um potencial médio efetivo, definido como potencial de Kohn-Sham,  $v_{KS}$ .

Este potencial de Kohn-Sham é descrito pela equação 14, e deve ser resolvido de forma autoconsistente:

$$v_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = v(\mathbf{r}) + v_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})] + v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (14)$$

Onde os termos  $v(\mathbf{r})$ ,  $v_{Hartree}[\rho(\mathbf{r})]$  e  $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  correspondem ao potencial externo, potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, respectivamente.

O potencial externo exprime o potencial de atração núcleo-elétron, enquanto que no potencial de Hartree o campo médio possui sentido por cada elétron, devido a interação colombiana de cada elétron com os outros. O potencial de troca e correlação contém a energia de troca e correlação,  $E_{xc}$ , relacionada a energia de troca,  $E_x$ , necessária para descrever a correlação dinâmica dos movimentos individuais dos elétrons. As equações 15, 16 e 17 descrevem o potencial externo, o potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, respectivamente:

$$v(\mathbf{r}) = v_{ne}(\mathbf{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (15)$$

$$v_{Hartree} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (16)$$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (17)$$

A energia total, em termos de autovalores de Kohn-Sham, pode ser escrita como (equação 18):

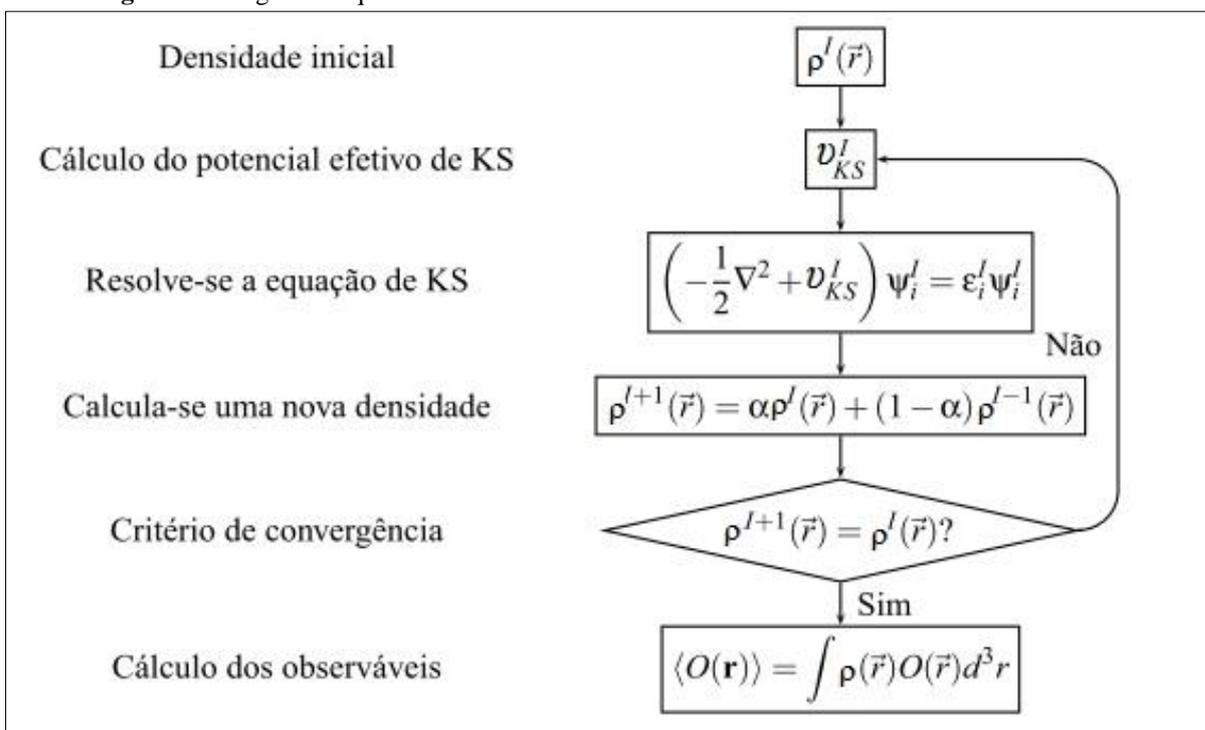
$$E[\mathbf{p}(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{\mathbf{p}(\vec{r})\mathbf{p}(\vec{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \mathbf{p}(\vec{r}) \frac{\delta v_{xc}[\mathbf{p}(\vec{r})]}{\delta \mathbf{p}} d\vec{r} + E_{xc}[\mathbf{p}(\vec{r})] \quad (18)$$

Onde  $\varepsilon_i$  representa autovalores de Kohn-Sham.

A forma exata do funcional  $E_{xc}(\mathbf{p})$  é desconhecida. Dessa forma, é necessário fazer aproximações para calcular este termo, sendo as mais utilizadas segundo Alencar (2012) a LDA e a GGA.

Na figura 9 apresenta um diagrama esquemático do ciclo autoconsistente para resolver a equação de Kohn-Sham. Inicialmente é fornecida uma densidade inicial e calcula-se o potencial efetivo de Kohn-Sham. Em seguida, resolve-se a equação de Kohn-Sham e obtêm-se a nova densidade. Por fim, compara a nova densidade com a inicial. Satisfazendo o critério de convergência calculam-se os observáveis físicos, se não satisfizer, o ciclo é reiniciado até que a convergência seja atingida.

**Figura 9** - Diagrama esquemático do ciclo autoconsistente da DFT.



Fonte: adaptado de ALENCAR (2012)

### 3.2 MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS (AM1, PM3, PM6, PDDG)

Foi usada a primeira vez a expressão semiempírico na Química Teórica em 1931 por Michael Polanyi e Henry Eyring na “tentativa de combinar termodinâmica, cinética química, mecânica quântica e a teoria da ligação de elétrons de valência” (SIMAS & ROCHA, 2007, p.29). O nome semiempírico advém do objetivo de mesclar teoria com resultados experimentais.

Simas & Rocha (2007) descreve que Hirschfelder defendia o método semiempírico como um método suficientemente flexível e poderia ter sido consistente em concordância aos princípios da Mecânica Quântica para qualquer conjunto de fatos químicos. O caráter *ad hoc*<sup>17</sup>, inerente a abordagem semiempírica, para Nye (2007) foi detectado por Hirschfelder.

Para Laschuk (2005) os métodos semiempíricos são chamados assim, porque parte da sua estrutura (esqueleto formal) tem algum grau de fundamentação na teoria *ab initio*, e a outra na empírica. Os problemas encontrados nestes cálculos têm a origem nas aproximações

<sup>17</sup> O caráter *ad hoc* envolve um risco, no sentido da possibilidade de forçar uma concordância entre um modelo semiempírico e experimento, mesmo que o modelo seja baseado em uma teoria errada.

incorporadas em seu formalismo e nas limitações inerentes ao problema da otimização de parâmetros.

Os métodos semiempíricos de estrutura eletrônica eram aplicados, até meados da década de 90, apenas para sistemas moleculares com até uma centena de átomos, mas recentemente com o avanço tecnológico, com computadores mais potentes, com novos métodos numéricos passaram a ser dominados pelos cálculos baseados em DFT. De acordo com Simas & Rocha (2007) o momento atual encontra-se na aurora em que sistemas moleculares, com dezenas de milhares de átomos, estão sendo tratados com métodos semiempíricos, visto a redução de tempo de cálculo.

Em busca da redução do tempo computacional, tanto no tratamento de sistemas moleculares grandes, quanto na obtenção de propriedades que precisam de maior esforço computacional, surgem os modernos métodos semiempíricos de estrutura eletrônica. Nesse contexto de tempo computacional, os métodos semiempíricos estão entre os *ab initio* e os de mecânica molecular. Comparados ao *ab initio*, os métodos semiempíricos possuem uma grande eficiência.

A melhor forma de definir os métodos semiempíricos, de acordo com Simas & Rocha (2007) é por meio da aproximação integral adotada, as expressões usadas no cálculo das parcelas das integrais e também pelo procedimento de parametrização. Em relação a abordagem teórica, estes métodos procuram resolver, de forma autoconsistente, aproximações as equações de Hartree-Fock-Roothaan, utilizando se de parâmetros, obtidos por ajustes numéricos ou derivados de resultados experimentais. Geralmente, utiliza-se base mínima de valência formada por funções do tipo Slater (*STOs- Slater Type Orbitais*) e a partir da combinação linear dos orbitais atômicos constroem-se os orbitais moleculares, a partir da TOM.

Um importante problema está na utilização de base mínima. As funções de base que descrevem os orbitais devem introduzir certa dose de flexibilidade, para que a distribuição de cargas em átomos seja descrita razoavelmente. Nas metodologias *ab initio*, esta flexibilidade se tem conseguido utilizando bases não mínimas. No entanto, o uso destas bases é inviável em métodos semiempíricos. Pois, o esforço para a diagonalização da matriz de Fock, que se consegue pela ortogonalização da base, é proporcional ao cubo do número de funções de base.

Busca-se por meio das técnicas de parametrização encontrar o mínimo global na hipersuperfície de parâmetros, mas o que normalmente encontra-se é mínimo local aceitável. Nos métodos semiempíricos a parametrização tenta-se minimizar o valor da função resposta

com vários parâmetros que definem o método, a partir de técnicas de otimização não linear. Sendo que, esta função resposta, parametricamente definida num espaço de centenas de dimensões, é calculada a partir dos desvios dos resultados preditos, com os de referência, geralmente experimentais.

As técnicas de otimização empregadas segundo Simas & Rocha (2007, p.53) podem ser divididas em dois grupos principais: “(1) técnicas que necessitam apenas da computação da função a ser minimizada e (2) as técnicas que precisam do cálculo das derivadas da função em relação aos parâmetros”.

Em geral, os métodos semiempíricos limitam-se aos elétrons de valência, o que não considera explicitamente os elétrons do caroço, esses poucos contribuem para o comportamento químico da molécula.

A principal diferença entre os diversos métodos semiempíricos encontra-se nas integrais (desprezadas na resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan), no conjunto de funções de base empregadas e nos parâmetros utilizados. Segundo Sant’Anna (2009) os métodos mais utilizados até hoje foram o AM1 (*Austin Model 1* ou Modelo Austin 1) e o PM3 (*Parametric Method 3* ou Método Paramétrico 3). Ambos os métodos possuem aproximações semelhantes, o que os diferem são as parametrizações.

O Método de Hückel foi o primeiro método a surgir, ele despreza completamente as integrais de 2-elétrons. Posteriormente surge o Método de Hückel Estendido, o qual considera alguns efeitos das interações elétron-elétron, através de parametrizações. Em seguida, foram desenvolvidos os métodos CNDO (*Compleat Neglect of Differential Overlap*), INDO (*Intermediate Neglect of Diferencial Overlap*), MINDO (*Modified Intermediate Neglect of Diferencia Overlap*), NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) e MNDO (*Modified Neglect of Differential Overlap*) (SANTO, 2001).

Os métodos semiempíricos foram inicialmente criados para tratamento mecânico quântico de sistemas aromáticos. Dessa forma, segundo Simas & Rocha (2007), Pople e colaboradores criaram os métodos CNDO, NDDO e o INDO com níveis de aproximação das integrais diferentes e consideraram todos os elétrons da camada de valência. De acordo com estes autores (2007), Dewar e colaboradores propuseram em 1969 o método MINDO/1 (*Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap Version 1*), os parâmetros utilizados foram criados de modo a obter calores de formação de moléculas próximos do valor experimental. Em busca de melhoramento adicional foram criados o MINDO/2 e o MINDO/3, onde no primeiro foram adicionadas as geometrias das moléculas na

parametrização, enquanto que no segundo, não houve melhorias. Devido alguns problemas encontrados como, por exemplo, reprodução precária de algumas propriedades moleculares, Dewar e colaboradores, em 1977, elaboraram um método chamado MNDO baseado na aproximação NDDO.

O método MNDO possibilitou a correção de alguns problemas apresentados no método MINDO/3, por exemplo, os cálculos de propriedades termodinâmicas e mecanismos de reação obtiveram maior exatidão. Em contrapartida, alguns problemas ainda persistiam, como a dificuldade de descrever ligações de hidrogênio. Nesse sentido, foi criado um novo método a partir do MNDO, o método AM1 (*Austin Model 1*) em 1985 (DEWAR *et al.*, 1985), com intuito de solucionar os defeitos.

A inovação do método AM1 foi a inclusão de funções Gaussianas esféricas nas integrais de repulsão *caroço-caroço*. Os erros deste método eram menores comparados ao MNDO. Com a inclusão das funções Gaussianas foi possível descrever a ligação de hidrogênio, no entanto, ainda persistiam alguns erros remanescentes atribuídos a uma parametrização incompleta.

Na parametrização busca-se um mínimo global na hipersuperfície de parâmetros. Em busca de um mínimo global que faça sentido químico, Stewart aprimorou o método AM1 com técnicas de parametrização e publicou o método PM3 (*Parametric Method 3*) (STEWART, 1989).

Os métodos AM1 e PM3 são derivações da aproximação NDDO, a diferença entre eles está na maneira como a repulsão caroço-caroço é tratada e como os parâmetros são determinados. Cada método considera as funções de valência  $s$  e  $p$ , tomados do orbital tipo Slater (STO) com os correspondentes expoentes  $\zeta_s$  e  $\zeta_p$  (COSTA, 2006).

Para corrigir a tendência que o método MNDO tinha de superestimar a repulsão entre os átomos, no método AM1, foram adicionados termos gaussianos aos termos *caroço-caroço*. Portanto, a única diferença entre estes métodos está nos expoentes dos orbitais de valência,  $\zeta_s$  e  $\zeta_p$ , que podem ser diferentes para o mesmo átomo. A função de repulsão caroço-caroço é descrita conforme equação 19, entre quaisquer dois núcleos A e B:

$$V_N(A, B) = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) + \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \sum_{i=1}^4 [a_{A,i} e^{-b_{A,i}(r_{AB}-c_{A,i})^2} + a_{B,i} e^{-b_{B,i}(r_{AB}-c_{B,i})^2}] \quad (19)$$

Onde, as constantes  $a_A$ ,  $b_A$  e  $c_A$  são ajustada aos dados moleculares e  $A$  varia de 1 a 4 dependendo do tipo de átomo.  $Z$  representa o número atômico de valência e  $r$  a distância interatômica.

Stewart em 1989 reparametrizou AM1, dando surgimento ao PM3. As integrais de repulsão eletrônica de um centro são consideradas como parâmetros em vez de serem obtidas por dados de espectro atômico. Todos os parâmetros são otimizados simultaneamente, incluindo os termos de dois elétrons. Na equação 19 contém apenas 2 gaussianas por átomo. O método PM3 é essencialmente o AM1 com todos os parâmetros otimizados. Ele é uma versão parametrizada com orbitais  $d$  para geometrias, mas não para calores de formação, momento de dipolo e potencial de ionização, dos metais de transição.

O método PM3 envolve 18 parâmetros por átomo (STEWART, 1989), para conveniência os parâmetros,  $P = P_1, \dots, P_i, \dots, P_N$  ( $i = 1, N$ ), representados: expoentes dos orbitais  $\zeta_s$  e  $\zeta_p$ , termos da integral de um elétron,  $U_{ss}$ ,  $U_{pp}$ ,  $\beta_s$  e  $\beta_p$ ; termos das integrais de dois elétrons,  $G_{ss}$ ,  $G_{sp}$ ,  $G_{pp}$ ,  $G_{p2}$ ,  $H_{sp}$ ; parâmetros da repulsão *caroço-caroço*  $a$ ,  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $c_1$  e  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ . Exceção para o hidrogênio com 11 parâmetros, com os 7 parâmetros envolvendo o orbital  $p$  ausentes.

Conforme Carvalho (2011) o termo de repulsão é modificado em AM1 e PM3 com funções gaussianas atrativas, usadas diretamente para superar a repulsão centrada nas regiões de grande repulsão, e gaussianas repulsivas, colocadas em pequenas separações internucleares. Isso fez com o que os parâmetros por átomos fossem aumentados.

Tanto o AM1 quanto o PM3 são métodos mais antigos e foram parametrizados com técnicas numéricas antigas e com recursos computacionais limitados. Dentre os mais recentes, tem-se o PM6 (*Parametric Model 6*), da série PMX de Stewart, que possui formulações matemáticas diferentes dos seus antecessores, o AM1 e o PM3. Nele foi introduzido na energia de repulsão caroço-caroço parâmetros diatômico, e uma gaussiana esférica na expressão de energia de repulsão *caroço-caroço*.

O método PM6 foi parametrizado com dados de mais de 9.000 compostos, foram utilizados dados experimentais e *ab initio*. Diferente dos métodos anteriores NDDO (MNDO, AM1, PM3) a parametrização não é puramente empírica. A ligação de hidrogênio é mais bem tratada que nos métodos AM1 e PM3.

O método PDDG (*Pairwise Distance Directed Gaussian*) é composto de 4 gaussianas ponderadas com pares de átomos heterodímeros ( $A \neq B$ ), e 3 gaussianas com homodímeros ( $A = B$ ) (Equação 20).

$$\begin{aligned}
 PDDG(A, B) = & \sum_A \sum_{B>A} \frac{1}{n_A + n_B} \\
 & \times \left[ \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 (n_A P_{A_i} + n_B P_{B_j}) \exp(-10 \text{\AA}^{-2} (R_{AB} - D_{A_i} - D_{B_j})^2) \right]
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

A soma é sobre todos os pares de átomos distintos formados por saltos sobre os átomos  $A$  e  $B$ . Cada elemento requer um total de quatro parâmetros otimizável para a função PDDG, dois fatores pre-exponencial,  $P_{A1}$  e  $P_{A2}$ , e dois termos de distância,  $D_{A1}$  e  $D_{A2}$ .

A função é ponderada utilizando o número de elétrons de valência dos átomos  $A$  e  $B$ ,  $n_A$  e  $n_B$ , em um esforço para evitar problemas entre pares de átomos com números atômicos grandes e pequenos. Esta forma funcional permite diferenciar entre os vários grupos funcionais utilizando apenas um pequeno número de parâmetros com base em átomos necessários. A função PDDG utiliza apenas termos de átomo-base para gerar ligações-específicas gaussianas (REPASKY, *et al.*, 2002).

### 3.3 TD-DFT: TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE DEPENDENTE DO TEMPO

Diversos estudos utilizam o método TD-DFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) com intuito de entender as transições eletrônicas de compostos orgânicos, descrever estados fundamentais e excitados, com seus respectivos orbitais moleculares ocupados e virtuais, além de calcular espectros de absorção e emissão. Nesta pesquisa os cálculos TD-DFT foram aplicados para o estado excitado para um grupo de moléculas orgânicas, com intuito de verificar o uso de pré-otimização de geometria para reduzir o número de ciclos de otimização de geometrias e, conseqüentemente, tempo computacional.

Para o estudo de moléculas em estados excitados, como os estudos em que são descritos transições eletrônicas, utiliza-se recursos adicionais como a TD-DFT, baseada em princípios da mecânica quântica dependente do tempo utilizando funcionais da densidade. Em razão do sucesso de aplicação da DFT em estados estacionários, a descrição de estados dependentes do tempo (excitados) em termos do funcional da densidade tem sido realizada. Uma vez que, o formalismo sólido e completo da TD-DFT é recente (AGUILAR, 2008).

De acordo com Aguilar (2008) as primeiras ideias de uma teoria Kohn-Sham dependente do tempo foram de Peukert, Zangwill e Soven, os quais demonstraram que o potencial efetivo de um sistema de partículas não integrantes deveria conter o potencial de Hartree, e uma parte referente aos efeitos de troca e correlação.

A ideia geral foi criada em 1984 por Runge & Gross, arremetida a todos os potenciais dependentes do tempo de interesse. A TD-DFT inclui, em princípio, de forma exata, todos os efeitos de vários corpos através de um potencial de troca e correlação.

O teorema de Runge & Gross (1984), isto é, a versão dependente do tempo do Teorema de Hohenberg e Kohn, pode se enunciado:

“Considerando um sistema de N-elétrons integrantes não relativísticos sob ação de um potencial externo dependente do tempo, duas densidades diferentes,  $n(\vec{r}, t)$  e  $n'(\vec{r}, t)$ , evoluindo a partir do mesmo estado inicial,  $\Psi_0 = \Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N, t_0)$ , e sob influência de dois diferentes potenciais,  $v(\vec{r}, t)$  e  $v'(\vec{r}, t)$  são sempre diferentes desde que estes potenciais sejam expansíveis em séries de Taylor em torno de  $t_0$  e que sejam diferentes por mais de uma simples constante dependente apenas de  $t$ ”, ou seja,  $v(\vec{r}, t) \neq v'(\vec{r}, t) + c(t)$ .”

Todas as propriedades observáveis podem ser calculadas conhecendo-se a densidade, análogo a DFT estacionária, o teorema de Runge e Gross não diz como calcular tais quantidades. Portanto, para resolver este problema utiliza-se um sistema de N-partículas não interagentes sob um potencial externo local,  $v_s(\vec{r}, t)$  introduzido por Kohn e Sham, agora dependente do tempo. De acordo com o teorema de Runge e Gross, este potencial é um funcional da densidade e do estado inicial,  $v_s[n](\vec{r}, t)$ , escolhido de forma que a densidade do sistema de Kohn-Sham seja a mesma do sistema original integrante.

A equação de Schrödinger para sistema não integrante de Kohn-Sham esta descrita na equação 21:

$$i \frac{\partial \varphi_j(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_s[n](\vec{r}, t) \right] \varphi_j(\vec{r}, t) \quad (21)$$

A função de onda de vários corpos exata deste sistema auxiliar é um determinante de Slater dependente do tempo,  $\Phi(\vec{r}, t)$  que também é, conforme o teorema de Runge-Gross, um funcional de densidade  $\Phi[n](\vec{r}, t)$ . A unicidade entre os potenciais e as densidades é válida em qualquer interação partícula-partícula. Esta densidade pode ser obtida pelos orbitais de KS dependentes do tempo, equação 22.

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad (22)$$

O potencial,  $v_s(\vec{r}, t)$  pode então definido como, equação 23:

$$v_s[n](\vec{r}, t) = v(\vec{r}, t) + v_{Hartree}[n](\vec{r}, t) + v_{xc}[n](\vec{r}, t) \quad (23)$$

Análogo a equação 14, o primeiro termo refere-se ao potencial externo, posteriormente o potencial de Hartree, responsável pela interação eletrostática clássica entre os elétrons, e por último o potencial de troca e correlação, funcional de toda a história da densidade, todos dependente do tempo. Conhecer o potencial de troca e correlação é mais complicado que seu análogo independente do tempo. Conhecê-lo implica resolver todos os problemas dependentes do tempo com partículas interagindo via potencial Coulomb.

Uma diferença importante da DFT estacionária, esta no formalismo dependente do tempo, a correspondência biunívoca entre potenciais e densidades pode ser estabelecida somente para um dado estado inicial,  $\Psi_0$ , de forma que os funcionais dependem implicitamente dele. Contudo, se  $\Psi_0$  e  $\Phi_0$  são estados fundamentais não degenerados, eles podem ser determinados unicamente pela densidade, como as outras quantidades.

### 3.4 CI-S BASES STO-3G E 3-21G\*

CI consiste na interação de configurações no qual a função de onda é formada por combinações lineares de configurações eletrônicas geradas por excitações simples, duplas, ou mais. Quando todas as excitações são consideradas é denominado FCI (Full-CI). Nesta pesquisa, foram utilizadas apenas excitações simples (CI-S) com dois conjuntos de bases pequenas.

Os determinantes da base  $\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$  são formados considerando como referência o estado fundamental Hartree-Fock  $|\Phi_0\rangle$  e as excitações possíveis. Um determinante é dito mono-excitado,  $|\Phi_a^r\rangle$ , quando um elétron, então ocupado o spin-orbital  $\Psi_a$  no estado fundamental é promovido para um spin-orbital  $\Psi_r$ , então ocupado. Similarmente, um determinante duplamente excitado  $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ , é quando dois elétrons antes

ocupando os spin-orbitais  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$  são promovidos aos spin-orbitais  $\Psi_r$  e  $\Psi_s$ , respectivamente (VIANNA, *et al.*, 2004).

O método CI fundamenta-se em construir o auto estado  $|\Psi\rangle$  de H como uma combinação linear desses determinantes de Slater, isto é, propõe que, equação 24:

$$|\Psi\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r|\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst}|\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (24)$$

Onde,  $|\Phi_0\rangle$  é o estado Hartree-Fock. Sendo que, esse estado seja tomado como referência para construir os determinantes com excitações. Portanto as configurações  $|\Phi_{a^r\dots}\rangle$  são construídas utilizando-se o conjunto de spin-orbital obtidos pelo método Hartree-Fock e os coeficientes  $C_{a^r\dots}$  são parâmetros variacionais determinados considerando o funcional  $E[\Psi] = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$  com a condição  $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ .

Esta equação 24 representa a função de estado para o CI completo (FCI), o CI é dito truncado quando o número de excitações é limitado.

Um conjunto de base mínima contém apenas um número de funções necessárias para acomodar todos os elétrons de um átomo. A base STO-3G (*Slater Type Orbitals*), isto é, base mínima de orbitais do tipo Slater formadas pela soma de três gaussianas primitivas, foi a mais usada no passado e é o menor conjunto de base que pode ser adotado. Essa base é uma aproximação dos orbitais de Slater através das funções gaussianas. Este conjunto consiste no menor número de orbitais atômicos necessários para acomodar todos os elétrons dos átomos no seu estado fundamental, adotando simetria esférica (HÖLTJE *et al.*, 1996).

Uma flexibilidade maior para descrever os elétrons é conseguida com os chamados conjuntos de bases de valência dividida (3-21G, 4-31G, 6-31G), nos quais as funções que representam os elétrons de valência são divididas em dois componentes: um mais interno e compacto e outro mais externo e difuso. Dessa forma, os orbitais atômicos se expandam ou se contraíam. Por exemplo, a função de base de Pople 3-21G, representa cada orbital interno por uma combinação de três Gaussianas primitivas, e cada orbital de valência é representado por dois grupos de funções, um formado por duas Gaussianas primitivas e o outro por apenas uma.

## ***CAPÍTULO 4***

### ***METODOLOGIA***

Inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica a fim de escolher os sistemas mais interessantes a serem estudados nesta pesquisa, no âmbito da utilização em OPV. Usando todo o arcabouço adquirido e utilizando-se do conhecimento teórico adquirido a partir do estudo da teoria empregada, a partir da Mecânica Quântica e da manipulação dos softwares utilizados na realização dos cálculos de estrutura eletrônica sobre os sistemas escolhidos, a ideia é investigar a possibilidade de esses sistemas serem utilizados na fabricação de OPV, a partir da análise das propriedades de interesse, *gap*, potencial de ionização e afinidade eletrônica.

Para sistemas compostos de muitos elétrons, os cálculos de estrutura eletrônica podem levar dias e até meses. Isso se deve ao cálculo das integrais de troca e correlação eletrônica, da energia de Hartree e energia cinética dos elétrons, as quais requerem maior esforço computacional à medida que o número de elétrons presentes na simulação aumenta. Esse tempo de computação onera o cálculo, pois gera um custo computacional para tal, além de gerar, de certa forma, algum impacto ambiental, decorrente do consumo de energia. Diante disso, buscou-se verificar se é possível economizar tempo computacional, analisando a quantidade de ciclos nas otimizações realizadas com e sem pré-otimização da geometria nos estados fundamental e primeiro estado excitado (S1).

Dentre um rol de inúmeras moléculas orgânicas comumente usadas na eletrônica orgânica (BAO & LOCKLIN, 2007) foram selecionados 43 moléculas, dispostos por família no Quadro 1 do apêndice A, com suas respectivas fórmulas e estruturas químicas. O objetivo é o de investigar a influência de uma pré-otimização por meio de métodos semiempíricos, de baixo custo computacional, para acelerar a subsequente otimização da geometria do estado fundamental utilizando o método DFT/B3LYP/6-31G\*\*. Os métodos semiempíricos utilizados para o estudo do estado fundamental foram o AM1, PM3, PM6 e PDDG, conforme implementados no pacote computacional Gaussian'09.

A possibilidade de se utilizar o método CI-S, juntamente com um conjunto de bases pequeno para acelerar o processo de otimização das geometrias do primeiro estado singlete excitado (S1) utilizando TD-DFT/B3LYP/6-31G\*\* foi avaliado utilizando o conjunto com 16 moléculas da Tabela 3. Note que essas moléculas constam no conjunto das 43 mencionadas anteriormente no Quadro 1 do apêndice A.

Para os cálculos mais simples propostos nesta pesquisa foram utilizados computadores

da própria instituição. Este projeto conta com a colaboração do grupo de Física Atômica e Molecular da Universidade de Brasília que disponibilizou o cluster do grupo e softwares de química quântica para os cálculos que demandaram maior capacidade computacional.

As estruturas iniciais foram obtidas através do desenho das moléculas utilizando a interface gráfica do software Materials Studio 6.1 e todos os cálculos de otimização de geometria foram realizados nesse software.

Com intuito de verificar a redução no tempo computacional ao analisar o número de ciclos, foram adotadas duas metodologias. Inicialmente, para as duas estratégias adotadas, após o desenho das moléculas, foram submetidos a uma otimização de geometria utilizando a Mecânica Molecular, juntamente com o campo de força universal (UFF). É importante destacar que esta etapa é automatizada na maior parte dos pacotes computacionais que dispõem de interface gráfica e comumente chamada de “limpeza de geometria”. É uma etapa necessária, pois, os átomos são dispostos no espaço tridimensional, sem muito cuidado com valores dos parâmetros geométricos atribuídos (ou seja, os comprimentos de ligação, ângulos de ligação e ângulos diédricos iniciais).

Posteriormente, para a primeira metodologia, no estado fundamental, foi feita uma pré-otimização dessas geometrias utilizando os seguintes métodos semiempíricos AM1, PM3, PM6 e PDDG. Logo em seguida, as geometrias otimizadas com esses métodos foram utilizadas como ponto de partida para a otimização da geometria utilizando o método DFT/B3LYP com conjunto de funções de base 6-31G\*\*. Para análise, foram coletados o número de ciclos para a otimização DFT/B3LYP com as geometrias pré-otimizadas utilizando diferentes métodos semiempíricos. As combinações avaliadas foram AM1+B3LYP; PM3+B3LYP; PM6+B3LYP e PDDG+B3LYP. Esses resultados foram comparados com os do método DFT/B3LYP sem otimização prévia, ou seja, com as mesmas geometrias que foram utilizadas no cálculo semiempírico. Além do número de ciclos foi coletado o tempo de cálculo, juntamente com o número de elétrons para cada molécula.

Para o cálculo das geometrias do primeiro estado excitado foram escolhidas 16 moléculas. Partindo da mesma geometria da estratégia anterior (UFF), o passo inicial foi a utilização do método CI-S, conforme implementado no pacote computacional Gaussian'09. O objetivo, nesta etapa é pré-otimizar as geometrias do primeiro estado excitado (S1) para todas as moléculas do conjunto. Foram utilizados dois conjuntos de funções base pequenas nesta etapa: o STO-3G e o 3-21G\*. Posteriormente, foram realizadas otimizações utilizando o método TD-DFT, com o funcional B3LYP e base 6-31G\*\* em dois passos distintos:

- i) partindo da geometria do estado fundamental otimizada o método B3LYP/6-31G\*\*
- ii) partindo da geometria do S1 obtida através do cálculo CI-S e base STO-3G ou 3-21G\*.

O número de ciclos de otimização foi registrado para as três otimizações TD-DFT (com e sem pré-otimização) para uma posterior comparação.

A análise das propriedades de interesse foi realizada para as respectivas moléculas: 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; anidrido maléico; antraceno; p-benzoquinona; pentaceno; T2; T3; TCNE; TCNQ e tetraceno. Os cálculos foram realizados no computador da instituição (IFG) nos programas computacionais Gaussian'09 e Gaussview 5.0, todos comprados com recurso de fomento da FAPEG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás), no qual esta pesquisa foi contemplada.

Os semicondutores orgânicos utilizados em aplicações em OPV apresentam uma série de desafios para a modelagem atomística. Eles, em geral, possuem um número elevado de elétrons, o que limita a utilização de métodos *ab initio*, métodos de alta qualidade. No entanto, as correlações eletrônicas desempenham um papel importante, em especial para determinar a energias de excitação das quais obtêm-se as propriedades ópticas do complexo. A abordagem mais difundida e utilizada para a modelagem de complexos organometálicos é a DFT pois oferece uma razoável precisão a um baixo custo computacional.

A otimização das geometrias das 10 moléculas foram realizadas com os métodos semiempírico/*ab initio* (AM1+B3LYP, PM3+B3LYP, PM6+B3LYP e PDDG+B3LYP) e, posteriormente, *ab initio* direto DFT/B3LYP/6-31G\*\* (B3LYP PURO).

Para análise dos valores do *gap* foram coletadas as energias HOMO e LUMO ( $GAP = LUMO - HOMO$ ). Tendo por objetivo caracterizar as moléculas com potencial para aplicação na fabricação de OPV, calculou-se também o potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (EA) destas. O PI foi calculado a partir das energias retiradas de um elétron e a EA a partir da adição de um elétron. Dessa forma, o cálculo realizado foi, para  $EA = E^0 - E^{-1}$  e  $PI = E+1 - E^0$ , onde  $E^0$  é a energia do estado fundamental de N-elétrons, e  $E^{-1}$  e  $E+1$ , os íons ânion (N+1elétron) e cátion (N-1elétron), respectivamente. Os valores das propriedades investigadas ( $GAP$ , PI e EA) em eletron-Volts (onde 1hartree = 27,2116 eV), foram comparados com os valores experimentais encontrados para as moléculas estudadas.

## ***CAPÍTULO 5***

### ***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

#### ***5.0 ESTADO FUNDAMENTAL***

Conforme descrito na metodologia foram estudadas 43 moléculas, as geometrias dessas moléculas foram desenhadas no programa Materials Studio 6.1 para, posteriormente, realizar os cálculos, e estão dispostas por famílias no Quadro 1, do Apêndice A. Sendo que, para melhor visualização as geometrias apresentadas neste Quadro 1 foram obtidas pelo programa Q-Chem.

Esta pesquisa conta com a colaboração do grupo de Física Atômica e Molecular da Universidade de Brasília que disponibilizou o cluster do grupo para cálculos de maior capacidade computacional. Portanto, depois de desenhadas as geometrias das 43 moléculas, os cálculos de otimização foram realizados no programa Materials Studio 6.1 do cluster deste grupo.

Foram adotadas duas metodologias que visam verificar o tempo computacional dos cálculos de otimização de geometria. Para as duas metodologias adotadas, primeiramente as moléculas passaram por uma otimização de geometria utilizando UFF, com intuito de partir de um único ponto todas as geometrias estudadas, ou seja, realizar uma “limpeza de geometria”.

Posteriormente, na primeira estratégia, as geometrias otimizadas via UFF foram pré-otimização utilizando os seguintes métodos semiempíricos AM1, PM3, PM6 e PDDG. Logo em seguida, as geometrias otimizadas com esses métodos foram utilizadas como ponto de partida para a otimização da geometria e cálculo das energias utilizando DFT/B3LYP com conjunto de funções de base 6-31G\*\*. Na segunda estratégia, as geometrias otimizadas via UFF serviram como ponto de partida para o cálculo direto utilizando DFT/B3LYP/6-31G\*\*.

Visto que a proposta é verificar o tempo computacional, foram coletados o número de ciclos de otimização juntamente com o número de elétrons correspondente de cada molécula, e está descrito na Tabela 1.

Verifica-se, na Tabela 1, que, de um modo geral, 19 moléculas (indicadas por um \* na Tabela 1) se beneficiaram de algum tipo de pré-otimização com métodos semiempíricos, segundo o critério de número de ciclos, ou seja, 44,2% das moléculas foram beneficiadas. Levando em consideração a classe das moléculas observa-se que, dentre as 19 em que a pré-

otimização foi efetiva, 11 pertencem à família dos Policíclicos (antraceno; acridina; 9-bromoantraceno; pentaceno; perileno; tetraceno; naftaleno; rubreno; HBC; 1,4-bis(4-metil-esteril)-benzeno; tetrabenzoporfirina), 2 para cada uma das famílias do Anidrido (PTCDA; anidrido maléico), do Tiofeno (T3; PTA) e da Quinona (F4-benzoquinona e Cl4-benzoquinona), 1 molécula para cada uma das famílias: Imida (3,4,9,10-perileno diimida) e Nitro/Nitrila (TCNQ). Observou-se que as 24 moléculas restantes não se beneficiaram da pré-otimização, uma vez que o número de ciclos para a otimização se manteve e/ou aumentou. Em apenas 10 casos (indicado por uma † na Tabela 1), o número de ciclos aumentou para todos o métodos semiempíricos adotados na pré-otimização e, desses 10 casos, 6 deles foram em oligômero de tiofenos (Tn).

**Tabela 1** - Número de ciclos para as otimizações B3LYP com e sem pré-otimização com semiempíricos para as 43 moléculas no estado fundamental. \*Destacamos os casos em que a pré-otimização reduziu o número de ciclos *ab initio* puro, com o uso de pelo menos um dos quatro métodos semiempírico adotados. †Em alguns casos, a pré-otimização aumentou o número de ciclos da otimização *ab initio*.

<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>AM1+ B3LYP</i>	<i>PM3+ B3LYP</i>	<i>PM6+ B3LYP</i>	<i>PDDG+ B3LYP</i>	<i>B3LYP puro</i>	<i>Nº elétrons</i>
	<i>Ciclos</i>	<i>Ciclos</i>	<i>Ciclos</i>	<i>Ciclos</i>	<i>Ciclos</i>	
<b>Antraceno*</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>94</b>
<b>Azuleno†</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>68</b>
<b>Acridina*</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>94</b>
<b>9-bromoantraceno*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>128</b>
<b>Pentaceno*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>146</b>
<b>Fenazina</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>94</b>
<b>Perileno*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>132</b>
<b>Tetraceno*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>120</b>
<b>Naftaleno*</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>68</b>
<b>Rubreno*</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>14</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>280</b>
<b>HBC*</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>270</b>
<b>1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno*</b>	<b>11</b>	<b>4</b>	<b>11</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>166</b>
<b>Tetrabenzoporfirina*</b>	<b>8</b>	<b>11</b>	<b>5</b>	<b>53</b>	<b>8</b>	<b>266</b>
<b>p-benzoquinona</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>56</b>
<b>1,4-Naftoquinona</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>82</b>
<b>9,10-antraquinona</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>108</b>
<b>2,3-dicloro-1,4-Naftoquinona</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>114</b>
<b>F4-benzoquinona*</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>88</b>
<b>Cl4-benzoquinona*</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>120</b>
<b>Nitrobenzeno†</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>64</b>
<b>Nitro-benzonitrila</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>76</b>
<b>F4-benzenodicarbonitrila†</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>98</b>
<b>Dinitro-benzonitrila†</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>98</b>

**Continuação Tabela 1** - Número de ciclos para as otimizações B3LYP com e sem pré-otimização com semiempíricos para as 43 moléculas no estado fundamental. \*Destacamos os casos em que a pré-otimização reduziu o número de ciclos *ab initio* puro, com o uso de pelo menos um dos quatro métodos semiempírico adotados. †Em alguns casos, a pré-otimização aumentou o número de ciclos da otimização *ab initio*.

<b>Benzonitrila</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>54</b>
<b>TCNE</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>64</b>
<b>TCNQ*</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>104</b>
<b>tDCNE</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>40</b>
<b>mDCNB</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>66</b>
<b>PTCDA*</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>200</b>
<b>NDCA</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>102</b>
<b>anidrido maléico*</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>48</b>
<b>C14-isobenzofurandione</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>140</b>
<b>NTCDA</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>136</b>
<b>T2†</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>86</b>
<b>T3*</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>128</b>
<b>T4†</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>170</b>
<b>T5†</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>212</b>
<b>T6†</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	<b>254</b>
<b>T7†</b>	<b>12</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	<b>296</b>
<b>T8†</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>9</b>	<b>338</b>
<b>PTA*</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>156</b>
<b>3,4,9,10-perileno diimida*</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>200</b>
<b>Ftalimida</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>76</b>

Ao analisar a redução do número de ciclos por método empregado (em destaque na Tabela 1) observa-se que os métodos AM1+B3LYP e PM3+B3LYP promoveram redução de ciclos em 13 moléculas estudadas, enquanto o emprego do método PM6+B3LYP provocou redução em 12 moléculas e o método PDDG+B3LYP em 10 moléculas, das estudadas. Portanto, observou que 30,2% das 43 moléculas estudadas se beneficiaram com a pré-otimização com o método AM1+B3LYP, e com o método PM3+B3LYP foi observada essa mesma porcentagem. Por outro lado, para o método PM6+B3LYP foi observada 27,9% e para o método PDDG+B3LYP 23,3% de moléculas beneficiadas com a pré-otimização. É importante ressaltar que das 19 moléculas que foram beneficiadas com o uso da pré-otimização por semiempíricos para a redução no número de ciclos de otimização, 12 moléculas apresentaram redução em mais de um método semiempírico empregado.

No método AM1+B3LYP as moléculas antraceno, 9-bromoantraceno, pentaceno, tetraceno, naftaleno, rubreno, F4-benzoquinona, TCNQ e PTA apresentaram redução de 1 ciclo. PTCDA e 3,4,9,10-perileno diimida apresentaram redução de 2 ciclos e perileno e HBC de 3 ciclos, em relação ao B3LYP PURO.

Já com a combinação PM3+B3LYP nota-se, nas moléculas 9-bromoantraceno, pentaceno, tetraceno, naftaleno, rubreno e TCNQ, a redução de 1 ciclo. Sobre HBC, anidrido maléico e PTA a pré-otimização resultou na redução de 2 ciclos. Para Perileno e 3,4,9,10-perileno diimida a redução foi de 3 ciclos, enquanto que PTCDA e 1,4-bis(4-metil-esteril)-benzeno apresentaram redução de 4 e 6 ciclos, respectivamente.

Observa-se no método PM6+B3LYP, em relação ao B3LYP PURO, a redução para as moléculas acridina, 9-bromoantraceno, pentaceno, tetraceno, Cl4-benzoquinona e TCNQ de 1 ciclo. Nas moléculas tetrabenzoporfirina e PTCDA, a redução observada foi de 2 ciclos enquanto que para o Perileno, HBC, PTA e 3,4,9,10-perileno diimida, a redução foi de 3 ciclos.

Finalmente, para o método PDDG+B3LYP foi observada a redução de 1 ciclo para o pentaceno, tetraceno, TCNQ, T3 e 3,4,9,10-perileno diimida. Ainda, percebe-se redução de 2 ciclos para HBC, anidrido maléico e PTA. Para perileno e PTCDA a redução foi de 3 e 4 ciclos, respectivamente, em relação ao método B3LYP PURO.

Pode-se verificar, como um todo, dentre as moléculas beneficiadas com a estratégia de pré-otimização de geometrias, isto é, as que apresentaram redução com o uso dos métodos semiempíricos adotados, tal redução se deu em 54,17% para a redução de 1 ciclo; 20,83% para 2 ciclos; 18,75% para 3 ciclos; 4,17% para 4 ciclos e 2,08% para 6 ciclos, não houve redução de 5 ciclos para nenhum método empregado. Isso considerando todos os métodos semiempíricos empregados. Ressalta-se que em uma mesma molécula foi observada redução igual e/ou diferente quando analisado por método, portanto a soma total para esta análise foi de 48, conforme pode ser observado na soma de todos em destaque na Tabela 1.

Concomitante a redução do número de ciclos, tem-se a redução no tempo computacional com a pré-otimização com métodos semiempíricos adotados, Tabela 2. Um caso particular foi observado (indicado por um asterisco e em destaque na Tabela 2), na molécula do Rubreno, em que a redução de um ciclo no método AM1+B3LYP apresentou redução de mais de 1 hora no tempo computacional em relação o método B3LYP PURO. Duas exceções foram observadas (indicados por uma cruz e em destaque na Tabela 2), no caso do T3, a redução foi de 1 ciclo para o método PDDG+B3LYP, em contrapartida houve um acréscimo no tempo de 28,7 segundos. Para 3,4,9,10-perileno diimida foi observado para esse mesmo método a redução de 1 ciclo com acréscimo de 5,4 segundos para a otimização da geometria.

**Tabela 2** - Tempo computacional em segundos (s) para as otimizações B3LYP com e sem pré-otimização com semiempíricos para as 43 moléculas estudadas. \*Observou-se a redução considerável no tempo computacional com a redução de 1 ciclo de otimização com AM1+B3LYP. † No entanto, dois casos foi observado em que a redução de 1 ciclo promoveu aumento no tempo computacional com PDDG+B3LYP.

<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>AM1+</i>	<i>PM3+</i>	<i>PM6+</i>	<i>PDDG+</i>	<i>B3LYP</i>
	<i>B3LYP</i>	<i>B3LYP</i>	<i>B3LYP</i>	<i>B3LYP</i>	<i>PURO</i>
	<i>Tempo</i>	<i>Tempo</i>	<i>Tempo</i>	<i>Tempo</i>	<i>Tempo</i>
	<i>Comp. (s)</i>				
Antraceno	140,8	171,5	352,9	170,7	170,2
Azuleno	170,1	178,3	158,7	178	121,9
Acridina	280,6	212,2	187,5	191,7	212,8
9-bromoantraceno	229,2	239,5	224,5	282,9	259,8
Pentaceno	370,7	371,6	382,9	335,1	455,2
Fenazina	199,4	177,7	178	189,7	189,5
Perileno	347,1	351,7	355	351,1	545,9
Tetraceno	246	249,1	225,7	258,6	323,2
Naftaleno	72,8	72,4	94,1	89,8	89,3
Rubreno*	1773,7	5470,6	6681,4	5958,1	5739,3
HBC	1365,5	2065,7	1564,6	1884,3	2410,9
1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno	1014,7	430,8	1045	996	872,9
Tetrabenzoporfirina	3008	3.600,10	1863,9	14446,9	2426,4
p-benzoquinona	53,2	69,2	70,3	51,4	49,3
1,4-Naftoquinona	129,6	119,8	134,5	116,1	114,3
9,10-antraquinona	204,7	193,6	198,6	180,2	186,7
2,3-dicloro-1,4-Naftoquinona	187,5	216,5	214,8	216,9	165,4
F4-benzoquinona	71,5	90,4	124,2	87,5	93,4
Cl4-benzoquinona	107,1	124,7	-	134,5	98,9
Nitrobenzeno	152,9	113,7	121,5	132,7	88,4
Nitro-benzonitrila	198,8	174	176,9	200,1	162,1
F4-benzenodicarbonitrila	121,2	114,1	115,1	117,9	89,7
Dinitro-benzonitrila	324,8	362,5	301,8	330,3	219,1
Benzonitrila	68,9	69,2	71	70,2	63,2
TCNE	112,6	82,5	82,2	83,3	79,4
TCNQ	245,3	242,6	257,8	235,9	257,9
tDCNE	44,8	45,2	45,3	40,2	42,9
mDCNB	76,7	76,6	74,2	90,6	68,5
PTCDA	1120	755,3	1022,7	794,3	1212,9
NDCA	174,8	241	230,7	235,3	174,3
anidrido maléico	70,2	40,1	70	41,2	58,9
Cl4-isobenzofurandione	178,8	240,2	244,3	179,9	161,3
NTCDA	317,8	316,2	299,3	314,1	265
T2	232,5	207,8	182,3	217,6	150,6
T3†	374	370	422,2	342	313,3
T4	767,8	801,7	735	689,3	590,5
T5	1197,9	1484,5	1146,3	1116,4	977,9
T6	1738,4	1895,8	1914	1820,5	1097,9

**Continuação da Tabela 2** - Tempo computacional em segundos (s) para as otimizações B3LYP com e sem pré-otimização com semiempíricos para as 43 moléculas estudadas. \*Observou-se a redução considerável no tempo computacional com a redução de 1 ciclo de otimização com AM1+B3LYP. † No entanto, dois casos foi observado em que a redução de 1 ciclo promoveu aumento no tempo computacional com PDDG+B3LYP.

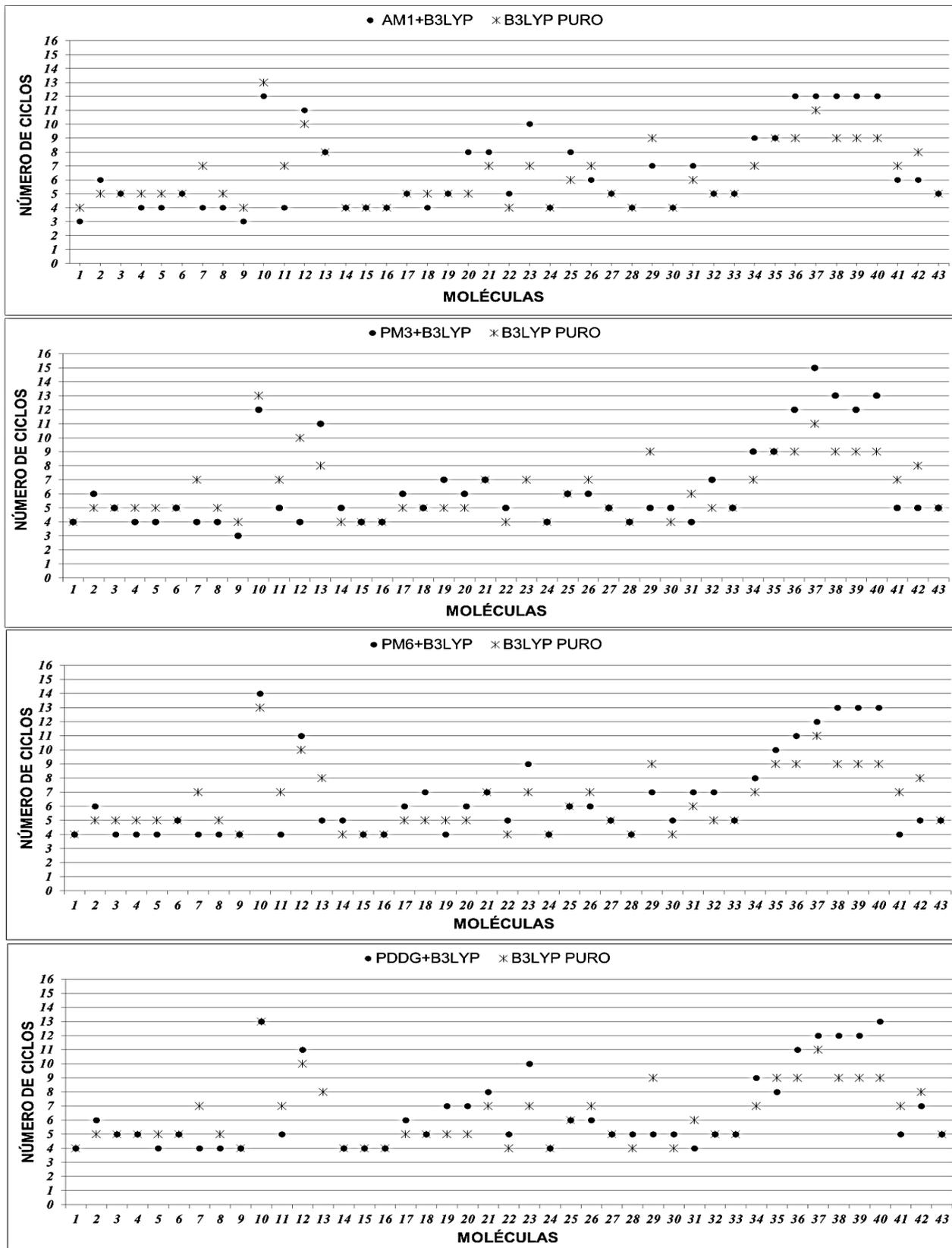
<b>T7</b>	<b>2388,4</b>	<b>2344</b>	<b>2733,2</b>	<b>2235,1</b>	<b>1676,2</b>
<b>T8</b>	<b>3298,6</b>	<b>3601</b>	<b>3742,8</b>	<b>3663,1</b>	<b>2462,3</b>
<b>PTA</b>	<b>315,6</b>	<b>280,7</b>	-	<b>273,9</b>	<b>326,8</b>
<b>3,4,9,10-perileno diimida†</b>	<b>1051,4</b>	<b>874,4</b>	<b>799,9</b>	<b>1136,7</b>	<b>1131,3</b>
<b>Ftalimida</b>	<b>132,8</b>	<b>127,9</b>	<b>127,3</b>	<b>122,9</b>	<b>109,5</b>

A quantidade de ciclos para as 43 moléculas está representada na Figura 10, em cada método empregado. Os dados referentes à otimização direta por B3LYP puro são representados por um asterisco, enquanto aqueles pré-otimizados consistem nos pontos sólidos. O único dado não apresentado no gráfico é o da Tetrabenzoporfirina do método PDDG+B3LYP, para a qual tivemos problemas de convergência, com valor calculado de 53 ciclos. Na Figura 10, os gráficos foram obtidos para cada método e é possível perceber ponto a ponto a contribuição da estratégia de pré-otimização com semiempíricos.

Da Figura 10, conclui-se que a estratégia de pré-otimizar as geometrias com um dos quatro métodos semiempíricos adotados se mostrou eficiente para a redução no número de ciclos e, conseqüentemente, para custo computacional desta etapa. Se extrapolarmos a perspectiva observada aqui para sistemas com moléculas maiores, como no caso dos oligômeros, é razoável se esperar que a redução em número de ciclos seja ainda maior. É importante destacar que, para alguns casos, a pré-otimização com o método semiempírico deixou a geometria mais distante do seu mínimo DFT. Ou seja, o ponto de partida (geometria UFF) estava mais próximo da geometria DFT que a geometria otimizada com o método semiempírico. Porém, pudemos diagnosticar este problema consistentemente em uma classe de moléculas (os oligotiofenos, por exemplo).

**Figura 10** - Gráfico do número de ciclos (eixo vertical) calculados na otimização das geometrias das 43 moléculas (eixo horizontal), no estado fundamental, com pré-otimização com semiempíricos (●) e com otimização direta com B3LYP (\*). Apenas nos casos em que (●) está acima de (\*), a estratégia da pré-otimização resultou em uma piora do processo de otimização *ab initio*. Notação: 1. Antraceno, 2. Azuleno, 3. Acridina, 4. 9-bromoantraceno, 5. Pentaceno, 6. Fenazine, 7. Perileno, 8. Tertraceno, 9. Naftaleno, 10. Rubreno, 11. HBC, 12. 1,4-bis(4-metil-estiril)benzeno, 13. Tetrabenzoporfirina, 14. p-benzoquinona, 15. 1,4-naftoquinona, 16. 9,10-antraquinona, 17. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 18. F4-benzoquinona, 19. Cl4-benzoquinona, 20. Nitrobenzeno, 21. Nitro-benzonitrila, 22. F4-benzenodicarbonitrila, 23. Dinitro-benzonitrila, 24. Benzonitrila, 25. TCNE (Tetracyanoethylene), 26. TCNQ (Tetracyano-p-quinodimethane), 27. tDCNE (Fumaronitrile), 28. mDCNB (1,3-Dicyanobenzene), 29. PTCDA (3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride), 30. NDCA (Naphthalic anhydride), 31. Anidrido maléico, 32. Cl4- isobenzofurandione, 33.

NTCDA (1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride), 34. T2 (Bithiophene), 35. T3 (Terthiophene), 36. T4 (Quaterthiophene), 37. T5 (Quinquethiophene), 38. T6 (Sexithiophene), 39. T7 (Septithiophene), 40. T8 (Octithiophene), 41. PTA (Bisthieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene), 42. 3,4,9,10, perileno diimida, 43. Ftalimida.



Ficou claro, também, que os métodos AM1 e PM3 foram os que mais eficientemente reduziram o número de ciclos necessários para a otimização DFT, sendo, portanto os sugeridos para serem utilizados nesta estratégia. Segundo uma visão superficial, a redução de apenas um ciclo na otimização da geometria do estado fundamental pode não parecer um ganho muito relevante. No entanto, levando em conta as situações em que o número de átomos é muito grande, como é o caso dos oligômeros utilizados em dispositivos fotovoltaicos, (BREDAS, 2014(b)), esta redução pode ser bem maior e, como o tempo dispendido em cada ciclo aumenta com o aumento do tamanho do sistema, o esforço computacional será consideravelmente reduzido utilizando-se desta estratégia.

### 5.1 ESTADO EXCITADO

Para o estado excitado verifica-se, na Tabela 3 e Figura 11, que, de um modo geral, as pré-otimizações realizadas para as geometrias das 16 moléculas, com os métodos CI-S(STO-3G)/TD-DFT e CI-S(3-21G\*)/TD-DFT, resultam em redução significativa no número de ciclos, com redução observada em 14 moléculas – indicado por asterisco na Tabela 3 -, a saber: acridina; anidrido maléico; tetraceno; antraceno; azuleno; benzonitrila; benzoquinona, 1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno; 9-bromoantraceno; Cl4-isobenzofuradione; 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; dinitro-benzonitrila; F4-benzenodicarbonitrila; F4-benzoquinona. Em outras palavras, 87,5% das moléculas estudadas foram beneficiadas com a pré-otimização para o primeiro estado excitado. Em apenas dois casos, Cl4-benzoquinona e Tetrabenzoporfirina (indicado por uma cruz na Tabela 3), a pré-otimização aumentou o número de ciclos do cálculo TD-DFT.

Ao analisar os resultados por método empregado, houve redução no número de ciclos em 11 moléculas estudadas com pré-otimização com o método CI-S(STO-3G)/TD-DFT e para 13 moléculas estudadas com o método CI-S(3-21G\*), em destaque na Tabela 3. Dessa forma, foi observado que 64,7% das moléculas com a pré-otimização do método CI-S(STO-3G) foram beneficiadas com essa pré-otimização, e 76,5% das moléculas com a pré-otimização com o método CI-S(3-21G\*). De modo geral temos 45,8% de redução para 1 ciclo; 33,3% para 2 ciclos; 8,3% para 3 ciclos e 12,5% para 4 ciclos.

**Tabela 3** - Número de ciclos para as otimizações TD-DFT com e sem pré-otimização com CI-S para as 16 moléculas no estado excitado. \*Destacamos os casos em que a pré-otimização reduziu o número de ciclos

DFT(S1)/TD-DFT, com o uso de pelo menos um dos dois métodos utilizados. †Em alguns casos, a pré-otimização aumentou o número de ciclos da otimização DFT(S1)/TD-DFT.

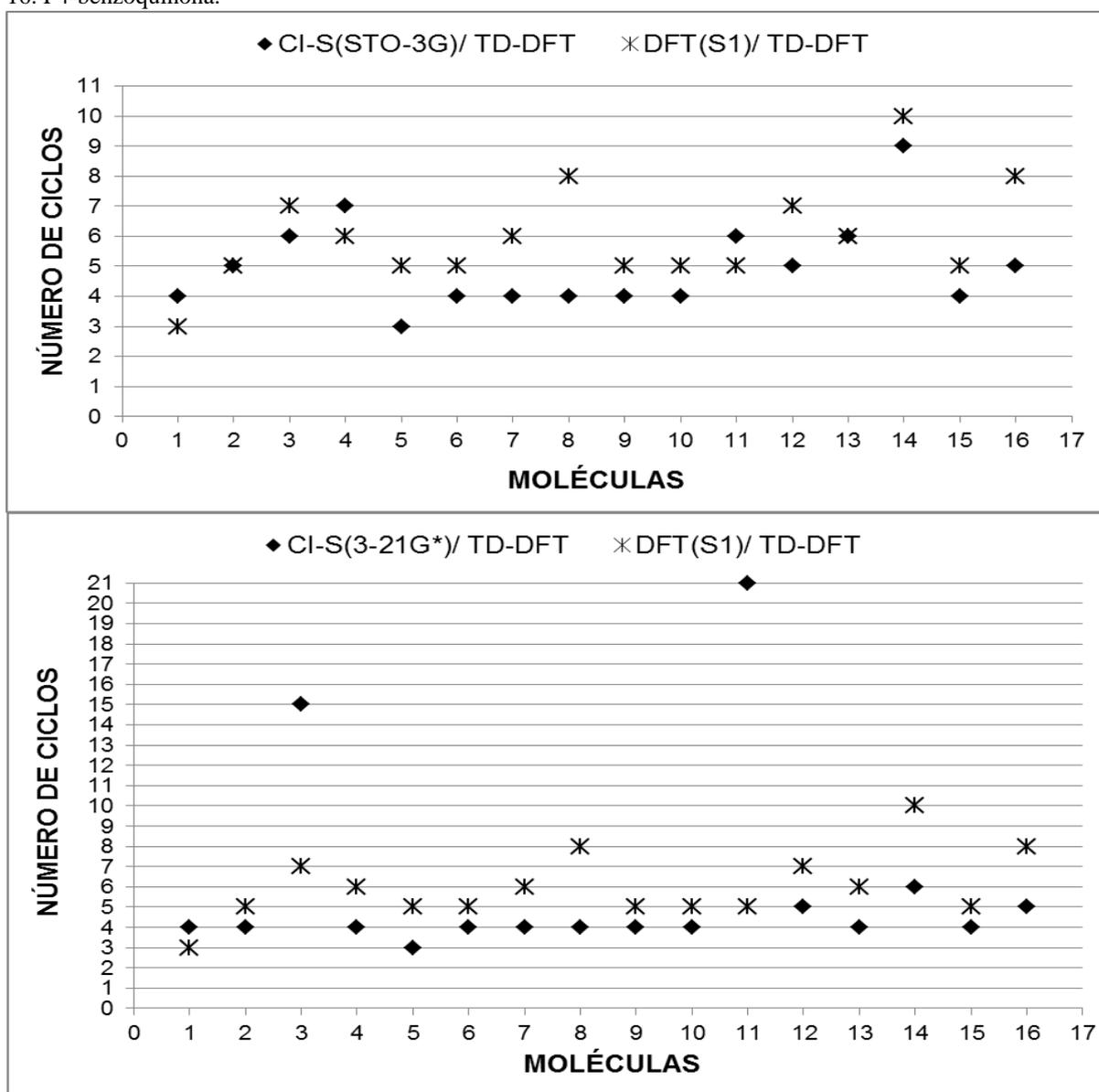
<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>CI-S(STO-3G)/ TD-DFT</i>	<i>CI-S(3-21G*)/ TD-DFT</i>	<i>DFT(S1)/ TD-DFT</i>
	<i>Ciclos</i>	<i>Ciclos</i>	<i>Ciclos</i>
<b>Tetrabenzoporfirina†</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>3</b>
<b>Acridina*</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Anidrido maléico*</b>	<b>6</b>	<b>15</b>	<b>7</b>
<b>Tetraceno*</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
<b>Antraceno*</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
<b>Azuleno*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Benzonitrila*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
<b>Benzoquinona*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>8</b>
<b>1,4-bis(4-metil-estiril)- benzeno*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>9-bromoantraceno*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>Cl4-benzoquinona†</b>	<b>6</b>	<b>21</b>	<b>5</b>
<b>Cl4-isobenzofurandione*</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>7</b>
<b>2,3-dicloro-1,4-naftoquinona*</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
<b>Dinitro-benzonitrila*</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	<b>10</b>
<b>F4-benzenodicarbonitrila*</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>F4-benzoquinona*</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>8</b>

Destaca-se como melhores resultados para a redução no número de ciclos ao analisar com o DFT(S1)/TD-DFT: benzoquinona com redução de 4 ciclos com a pré-otimização tanto por CI-S(STO-3G) quanto para o CI-S(3-21G\*); o dinitro-benzonitrila com redução de 4 ciclos no cálculo CI-S(3-21G\*)/TD-DFT e o F4-benzoquinona, onde se observou a redução de 3 ciclos com pré-otimização nos dois métodos empregados, CI-S(STO-3G) e CI-S(3-21G\*). De maneira análoga ao caso da otimização do estado fundamental, espera-se que, no caso de moléculas com um número maior de átomos, como oligômeros, esta estratégia pode reduzir ainda mais o tempo computacional gasto na otimização do estado excitado.

Representando os dados em porcentagem para a redução dos ciclos com pré-otimização comparado com a otimização DFT(S1)/TD-DFT têm-se que para o método CI-S(STO-3G)/TD-DFT a porcentagem de moléculas beneficiadas foi, para a redução de 1 ciclo 54,5% dos casos; 27,3% dos casos para 2 ciclos; e em 9,1% houve redução tanto de 3 quanto de 4 ciclos. Para o método CI-S(3-21G\*)/TD-DFT observou-se que 38,5% dos casos reduziu tanto 1 ciclo quanto 2 ciclos, (totalizando 77%); 7,7% dos casos 3 ciclos e 15,4% dos casos 4 ciclos.

É importante destacar aqui que o cálculo CI-S(STO-3G) foi mais eficiente que o cálculo CI-S(3-21G\*) em dois casos (anidrido maléico e Cl4-benzoquinona) e menos eficiente em quatro casos (acridina, tetraceno, 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona e dinitro-benzonitrila). No caso do estado excitado, o custo computacional do cálculo de pré-otimização já não é mais inferior ao do cálculo TD-DFT. Isto sugere que o método CI-S(STO-3G) passa a ter o melhor custo versus benefício quando se trata de pré-otimização, conforme observado na Figura 11.

**Figura 11** - Gráficos do número de ciclos (eixo vertical) calculados na otimização das 16 moléculas (eixo horizontal) para o estado excitado, com pré-otimização (♦) e otimização direta (\*). Apenas nos casos em que (♦) está acima de (\*), a estratégia da pré-otimização resultou em uma piora do processo de otimização TD-DFT. Notação: 1. Tetrabenzoporfirina, 2. Acridina, 3. Anidrido maléico, 4. Tetraceno, 5. Antraceno, 6. Azuleno, 7. Benzonitrila, 8. Benzoquinona, 9. 1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno, 10. 9-bromoantraceno, 11. Cl4-benzoquinona, 12. Cl4-isobenzofuradione, 13. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 14. Dinitro-benzonitrila, 15. F4-benzenodicarbonitrila, 16. F4-benzoquinona.



## 5.2 ENERGIAS HOMO E LUMO

Na Tabela 4 estão representadas as energias totais (HF) e as energias HOMO e LUMO das 43 moléculas em estudo. Os dados das energias HOMO e LUMO representam as energias dos orbitais, mais alto ocupado e mais baixo desocupado, respectivamente. A partir destas energias obtidas, foi possível calcular o valor do *gap* para cada molécula (Tabela 4), medida da excitação da molécula. O cálculo do *gap* foi realizado por meio da diferença entre a energia dos orbitais HOMO e LUMO. Os valores das energias HF, HOMO, LUMO e *GAP* estão em Hartree e *GAP* (eV) em elétron-volt.

Quanto menor o valor do *gap*, menor será a energia necessária para a molécula ser excitada. Em materiais orgânicos o *gap* de energia é da ordem de 1,5 a 4,0 eV (CATRO, 2007; LUNA, 2009), outros autores consideram a variação menor 1,5 a 3,5 eV (TONEZER, 2007; SEIDEL, 2008; CANESTRARO, 2010). Essa variação concede-lhes o caráter semicondutor. Diante destes dados é possível verificar na Tabela 4 que o *gap* calculado na maioria das moléculas estudadas está dentro do intervalo verificado na literatura, entre 1,5 e 4,0 eV. Apenas 20 moléculas apresentaram *gap* acima do valor de referência, isso, ao analisar no geral e não por método, e sem comparar com a literatura os valores do *gap* para cada molécula em estudo.

Devido a quantidade de moléculas, a busca pelos dados na literatura para todas as 43 moléculas dos valores do *GAP* se torna dispendioso, e poderia se deparar com muitos dados ainda não publicados. O que tornaria a análise inviável. Portanto, foram selecionadas 10 moléculas do rol das 43, para que os valores obtidos a partir dos cálculos realizados fossem confrontados com a literatura, e assim verificar a veracidade dos dados obtidos.

**Tabela 4** - Valores das energias totais (HF), dos orbitais HOMO e LUMO e *GAP* em Hartree, e o valor do *GAP* em elétron-volt (eV), das 43 moléculas estudadas.

Moléculas/ Dados	AMI+B3LYP					PM3+B3LYP					PM6+B3LYP					PDDG+B3LYP					B3LYP puro				
	HF	HOMO	LUMO	GAP	GAP(eV)	HF	HOMO	LUMO	GAP	GAP(eV)	HF	HOMO	LUMO	GAP	GAP(eV)	HF	HOMO	LUMO	GAP	GAP(eV)	HF	HOMO	LUMO	GAP	GAP(eV)
Antraceno	-532,930	-0,134	0,017	0,151	4,101	-532,930	-0,134	0,017	0,151	4,100	-532,930	-0,137	0,019	0,156	4,252	-532,930	-0,135	0,019	0,154	4,203	-532,930	-0,126	0,010	0,136	3,692
Azuleno	-381,105	-0,126	0,007	0,133	3,611	-381,105	-0,126	0,009	0,136	3,690	-381,105	-0,128	0,011	0,140	3,797	-381,105	-0,126	0,009	0,134	3,657	-381,105	-0,127	0,006	0,133	3,631
Acridina	-548,710	-0,148	0,003	0,151	4,097	-548,710	-0,148	0,003	0,151	4,097	-548,710	-0,152	0,007	0,159	4,319	-548,710	-0,150	0,007	0,157	4,263	-548,710	-0,141	-0,004	0,137	3,730
9-bromoantraceno	-3078,330	-0,132	0,011	0,143	3,885	-3078,330	-0,134	0,013	0,147	4,005	-3078,330	-0,135	0,013	0,149	4,045	-3078,330	-0,131	0,015	0,146	3,979	-3078,330	-0,134	0,013	0,147	4,005
Pentaceno	-836,439	-0,109	-0,013	0,096	2,613	-836,439	-0,110	-0,010	0,100	2,728	-836,439	-0,113	-0,009	0,104	2,817	-836,439	-0,109	-0,009	0,100	2,715	-836,439	-0,100	-0,019	0,081	2,215
Fenazina	-564,489	-0,161	-0,015	0,146	3,983	-564,489	-0,150	-0,009	0,141	3,837	-564,489	-0,151	-0,008	0,144	3,916	-564,489	-0,148	-0,008	0,140	3,801	-564,489	-0,145	-0,018	0,127	3,452
Perileno	-760,001	-0,124	0,005	0,129	3,519	-760,001	-0,126	0,173	0,299	8,134	-760,001	-0,127	0,008	0,134	3,650	-760,001	-0,125	0,007	0,132	3,591	-760,001	-0,120	0,001	0,122	3,311
Tetraceno	-684,685	-0,119	-0,001	0,118	3,219	-684,685	-0,121	0,002	0,122	3,329	-684,685	-0,122	0,002	0,125	3,395	-684,685	-0,120	0,002	0,122	3,317	-684,685	-0,111	-0,008	0,103	2,799
Naftaleno	-381,172	-0,156	0,044	0,200	5,452	-381,172	-0,159	0,046	0,206	5,598	-381,172	-0,160	0,046	0,206	5,597	-381,172	-0,159	0,047	0,205	5,590	-381,172	-0,159	0,046	0,206	5,598
Rubreno	-1597,559	-0,109	-0,003	0,106	2,896	-1597,559	-0,111	0,000	0,111	3,019	-1597,559	-0,114	0,002	0,116	3,150	-1597,559	-0,110	0,000	0,111	3,007	-1597,559	-0,102	-0,009	0,093	2,536
HBC	-1591,838	-0,134	0,012	0,145	3,955	-1591,838	-0,136	0,014	0,151	4,103	-1591,838	-0,136	0,014	0,150	4,083	-1591,838	-0,136	0,015	0,151	4,099	-1591,838	-0,136	0,014	0,151	4,103
1,4-bis(4-metil-estíril)-benzeno	-916,489	-0,129	0,018	0,147	4,009	-916,489	-0,128	0,021	0,148	4,038	-916,489	-0,143	0,040	0,183	4,982	-916,489	-0,136	0,034	0,170	4,617	-916,489	-0,128	0,021	0,148	4,038
Tetrabenzoporfirina	-1584,303	-0,110	-0,014	0,096	2,599	-1584,303	-0,110	-0,014	0,095	2,598	-1584,303	-0,111	-0,015	0,096	2,619	-1584,324	-0,114	-0,014	0,101	2,737	-1584,303	-0,114	-0,009	0,105	2,846
p-benzoquinona	-376,491	-0,156	-0,031	0,125	3,409	-376,491	-0,157	-0,026	0,131	3,557	-376,491	-0,157	-0,024	0,133	3,630	-376,491	-0,157	-0,026	0,131	3,551	-376,491	-0,157	-0,026	0,131	3,557
1,4-Naftoquinona	-528,276	-0,152	-0,020	0,132	3,605	-528,276	-0,153	-0,015	0,137	3,740	-528,276	-0,153	-0,013	0,140	3,803	-528,276	-0,152	-0,015	0,137	3,729	-528,276	-0,153	-0,015	0,137	3,740
9,10-antraquinona	-680,060	-0,149	-0,009	0,140	3,815	-680,060	-0,149	-0,009	0,140	3,818	-680,060	-0,150	-0,004	0,146	3,972	-680,060	-0,148	-0,005	0,144	3,906	-680,060	-0,149	-0,009	0,140	3,816
2,3-dicloro-1,4-Naftoquinona	-1437,445	-0,186	-0,046	0,140	3,807	-1437,445	-0,180	-0,037	0,143	3,889	-1437,445	-0,183	-0,036	0,147	4,005	-1437,445	-0,180	-0,037	0,142	3,874	-1437,445	-0,180	-0,037	0,143	3,889
F4-benzoquinona	-767,623	-0,161	-0,033	0,129	3,501	-767,623	-0,157	-0,025	0,132	3,592	-767,623	-0,156	-0,021	0,134	3,658	-767,623	-0,164	-0,033	0,132	3,588	-767,623	-0,157	-0,025	0,132	3,592
Cl4-benzoquinona	-2194,822	-0,214	-0,077	0,137	3,727	-2194,822	-0,213	-0,072	0,142	3,852	-	-	-	-	-	-2194,822	-0,213	-0,072	0,141	3,847	-2194,822	-0,217	-0,079	0,138	3,751
Nitrobenzeno	-431,084	-0,149	0,011	0,160	4,359	-431,084	-0,146	0,026	0,172	4,667	-431,084	-0,152	0,024	0,176	4,787	-431,084	-0,148	0,026	0,174	4,744	-431,084	-0,146	0,026	0,172	4,667
Nitro-benzonitrila	-522,122	-0,165	-0,016	0,149	4,068	-522,122	-0,163	-0,008	0,155	4,209	-522,122	-0,169	-0,008	0,161	4,375	-522,122	-0,165	-0,007	0,158	4,303	-522,122	-0,163	-0,008	0,155	4,209
F4-benzenodicarbonitrila	-802,611	-0,175	-0,012	0,163	4,445	-802,611	-0,174	-0,008	0,166	4,506	-802,611	-0,173	-0,008	0,165	4,479	-802,611	-0,180	-0,014	0,167	4,542	-802,611	-0,174	-0,008	0,166	4,506
Dinitro-benzonitrila	-723,791	-0,178	-0,026	0,152	4,131	-723,791	-0,178	-0,017	0,160	4,366	-723,791	-0,183	-0,017	0,165	4,503	-723,791	-0,180	-0,016	0,164	4,455	-723,791	-0,178	-0,017	0,160	4,366
Benzonitrila	-320,448	-0,207	0,032	0,238	6,489	-320,448	-0,213	0,035	0,248	6,750	-320,448	-0,212	0,034	0,247	6,712	-320,448	-0,213	0,036	0,249	6,779	-320,448	-0,213	0,035	0,248	6,750
TCNE	-441,757	-0,264	-0,098	0,166	4,511	-441,757	-0,277	0,100	0,376	10,238	-441,757	-0,279	0,098	0,181	4,921	-441,757	-0,278	-0,100	0,178	4,852	-441,757	-0,279	-0,096	0,184	4,998
TCNQ	-669,979	-0,195	-0,097	0,097	2,653	-669,979	-0,204	-0,097	0,108	2,934	-669,979	-0,206	-0,095	0,112	3,035	-669,979	-0,204	-0,097	0,108	2,928	-669,979	-0,208	-0,089	0,119	3,252
tDCNE	-259,701	-0,242	-0,027	0,215	5,849	-259,701	-0,250	-0,025	0,225	6,120	-259,701	-0,252	-0,024	0,228	6,191	-259,701	-0,250	-0,025	0,226	6,143	-259,701	-0,253	-0,022	0,231	6,293
mDCNB	-411,485	-0,224	0,003	0,227	6,177	-411,485	-0,232	0,005	0,236	6,432	-411,485	-0,231	0,004	0,236	6,412	-411,485	-0,232	0,006	0,237	6,462	-411,485	-0,232	0,005	0,236	6,432
PTCDA	-1353,242	-0,158	-0,051	0,108	2,930	-1353,242	-0,156	-0,051	0,105	2,866	-1353,242	-0,164	-0,049	0,115	3,127	-1353,242	-0,157	-0,050	0,106	2,896	-1353,242	-0,156	-0,052	0,104	2,834
NDCA	-677,792	-0,160	-0,009	0,151	4,112	-677,792	-0,148	-0,008	0,140	3,801	-677,792	-0,160	-0,008	0,152	4,130	-677,792	-0,148	-0,008	0,141	3,830	-677,792	-0,148	-0,008	0,140	3,801
anidrido maléico	-372,863	-0,217	-0,064	0,153	4,160	-372,863	-0,221	-0,071	0,151	4,100	-372,863	-0,199	-0,052	0,147	3,992	-372,863	-0,223	-0,063	0,159	4,336	-372,863	-0,204	-0,092	0,112	3,039
Cl4-isobenzofurandione	-2344,346	-0,193	-0,039	0,155	4,207	-2344,346	-0,193	-0,034	0,159	4,338	-2344,346	-0,203	-0,036	0,168	4,559	-2344,346	-0,194	-0,033	0,161	4,382	-2344,346	-0,200	-0,041	0,159	4,327
NTCDA	-974,408	-0,169	-0,049	0,119	3,240	-974,408	-0,166	-0,046	0,120	3,266	-974,408	-0,178	-0,045	0,134	3,639	-974,408	-0,167	-0,046	0,121	3,290	-974,408	-0,176	-0,049	0,127	3,459
T2	-1092,265	-0,125	0,054	0,179	4,876	-1092,265	-0,124	0,057	0,181	4,919	-1092,265	-0,134	0,059	0,193	5,254	-1092,265	-0,122	0,059	0,181	4,929	-1092,265	-0,117	0,058	0,176	4,776
T3	-1637,814	-0,111	0,037	0,148	4,034	-1637,814	-0,117	0,048	0,165	4,500	-1637,814	-0,122	0,044	0,165	4,497	-1637,814	-0,112	0,047	0,159	4,335	-1637,814	-0,104	0,043	0,147	3,995
T4	-2183,364	-0,104	0,028	0,132	3,593	-2183,364	-0,113	0,041	0,154	4,191	-2183,364	-0,117	0,037	0,154	4,195	-2183,364	-0,106	0,040	0,146	3,970	-2183,364	-0,097	0,035	0,132	3,585
T5	-2728,912	-0,100	0,022	0,122	3,320	-2728,912	-0,107	0,034	0,141	3,844	-2728,912	-0,113	0,032	0,145	3,943	-2728,912	-0,096	0,027	0,123	3,356	-2728,912	-0,092	0,030	0,122	3,332
T6	-3274,463	-0,097	0,019	0,116	3,159	-3274,463	-0,107	0,033	0,140	3,815	-3274,463	-0,111	0,027	0,138	3,745	-3274,463	-0,100	0,032	0,132	3,583	-3274,463	-0,090	0,027	0,117	3,180
T7	-3820,013	-0,096	0,016	0,112	3,042	-3820,013	-0,106	0,032	0,138	3,754	-3820,013	-0,112	0,028	0,139	3,796	-3820,013	-0,092	0,023	0,115	3,140	-3820,013	-0,088	0,025	0,113	3,069
T8	-4365,563	-0,094	0,014	0,109	2,959	-4365,563	-0,106	0,030	0,136	3,691	-4365,563	-0,111	0,026	0,137	3,739	-4365,563	-0,098	0,028	0,126	3,431	-4365,563	-0,087	0,023	0,110	2,989
PTA	-2423,043	-0,098	0,064	0,162	4,396	-2423,043	-0,099	0,058	0,158	4,291	-	-	-	-	-	-2423,043	-0,098	0,061	0,159	4,327	-2423,043	-0,089	0,060	0,149	4,055
3,4,9,10-perileno diimida	-1314,143	-0,146	-0,038	0,108	2,927	-1314,143	-0,143	-0,037	0,106	2,878	-1314,143	-0,149	-0,035	0,113	3,088	-1314,143	-0,143	-0,037	0,106	2,890	-1314,143	-0,142	-0,037	0,105	2,846
Ftalimida	-506,471	-0,154	0,012	0,166	4,509	-506,471	-0,151	0,016	0,166	4,529	-506,471	-0,154	0,018	0,172	4,674	-506,471	-0,150	0,016	0,166	4,526	-506,471	-0,141	0,020	0,161	4,381

Para melhor análise dos dados obtidos e comparação com a literatura, foram selecionadas 10 moléculas: 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; anidrido maléico; antraceno; p-benzoquinona; pentaceno; T2; T3; TCNE; TCNQ; tetraceno. Foram refeitos os cálculos para estas moléculas, calculados no computador da instituição (IFG) com o programa computacional Gaussian'09 e Gaussview 5.0.

Assim, foram realizados novamente os cálculos com estas 10 moléculas utilizando pré-otimização com métodos semiempíricos (AM1+B3LYP, PM6+B3LYP, PM3+B3LYP e PDDG+B3LYP) e B3LYP PURO, ou seja, otimização direta com DFT/B3LYP. Foram coletados as energias totais (HF) e as energias dos orbitais HOMO e LUMO, e a partir do cálculo da diferença entre as energias HOMO e LUMO obteve-se o valor do *gap*, e para melhor análise foi convertido esse valor do *gap* para eV, esses dados para as 10 moléculas estão dispostos na Tabela 5. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos do *gap* em eV para cada método empregado e os valores experimentais e suas respectivas fontes, para as 10 moléculas. Pois de posse desses dados será possível fazer uma comparação desses resultados com dados da literatura.

Observa-se que os cálculos realizados no computador da instituição para o 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona para o método PM3+B3LYP, foi observado problema de convergência no cálculo. Verifica-se na Tabela 5 que os valores encontrados do *gap* para as 10 moléculas, independente do nível de cálculo empregado, se mostraram iguais, a diferença quando apresentada encontra-se na terceira ou quarta casa decimal. Com exceção das moléculas 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona que no método PDDG+B3LYP ( $gap = 8,0$  eV) apresentou diferença de 4, para os outros métodos empregados ( $gap = 4,0$  eV), e do T3 que houve uma diferença de 0,3 dos cálculos com pré-otimização ( $gap = 3,4$  eV) para o B3LYP direto ( $gap = 3,7$  eV). Dessa forma, para as análises a seguir do *GAP* e das propriedades PI e EA com a literatura, foram realizadas comparando com os métodos semiempírico/*ab initio* (AM1+B3LYP) e *ab initio* direto (B3LYP PURO).

**Tabela 5-** Valores das energias totais (HF), dos orbitais HOMO e LUMO e GAP em Hartree, e os valores do gap em elétron-volt (eV) para as 10 moléculas.

<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>AM1+ B3LYP</i>					<i>PM6+ B3LYP</i>				
	<i>HF</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>GAP</i>	<i>GAP (eV)</i>	<i>HF</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>GAP</i>	<i>GAP(eV)</i>
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,305	-0,274	-0,130	0,144	3,921	-1.454,305	-0,274	-0,130	0,144	3,921
Anidrido Maléico	-379,293	-0,299	-0,117	0,182	4,950	-379,293	-0,299	-0,117	0,182	4,950
Antraceno	-539,546	-0,193	-0,061	0,132	3,591	-539,546	-0,193	-0,061	0,132	3,591
p-Benzoquinona	-381,458	-0,270	-0,130	0,140	3,818	-381,458	-0,270	-0,130	0,140	3,819
Pentaceno	-846,822	-0,169	-0,088	0,081	2,211	-846,822	-0,169	-0,088	0,081	2,211
T2	-1.104,827	-0,202	-0,046	0,155	4,225	-1.104,827	-0,202	-0,046	0,155	4,228
T3	-1.656,642	-0,188	-0,062	0,126	3,415	-1.656,642	-0,188	-0,062	0,126	3,419
TCNE	-447,518	-0,335	-0,182	0,153	4,163	-447,518	-0,335	-0,182	0,153	4,162
TCNQ	-678,585	-0,269	-0,177	0,092	2,509	-678,585	-0,269	-0,177	0,092	2,509
Tetraceno	-693,185	-0,179	-0,077	0,102	2,778	-693,185	-0,179	-0,077	0,102	2,777
<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>PM3+ B3LYP</i>					<i>PDDG+ B3LYP</i>				
	<i>HF</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>GAP</i>	<i>GAP(eV)</i>	<i>HF</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>GAP</i>	<i>GAP (eV)</i>
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-	-	-	-	-	-0,049	-0,362	-0,068	0,295	8,021
Anidrido Maléico	-379,293	-0,299	-0,117	0,182	4,949	-379,293	-0,299	-0,117	0,182	4,949
Antraceno	-539,546	-0,193	-0,061	0,132	3,591	-539,546	-0,193	-0,061	0,132	3,593
p-Benzoquinona	-381,458	-0,270	-0,130	0,140	3,819	-381,458	-0,270	-0,130	0,140	3,819
Pentaceno	-846,822	-0,169	-0,088	0,081	2,212	-846,822	-0,169	-0,088	0,081	2,214
T2	-1.104,827	-0,202	-0,046	0,155	4,227	-1.104,827	-0,202	-0,046	0,155	4,226
T3	-1.656,642	-0,188	-0,062	0,126	3,416	-1.656,642	-0,188	-0,062	0,126	3,416
TCNE	-447,518	-0,335	-0,182	0,153	4,162	-447,518	-0,335	-0,182	0,153	4,161
TCNQ	-678,585	-0,269	-0,177	0,092	2,509	-678,585	-0,269	-0,177	0,092	2,509
Tetraceno	-693,185	-0,179	-0,077	0,102	2,778	-693,185	-0,179	-0,077	0,102	2,780
<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>B3LYP PURO</i>									
	<i>HF</i>	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>GAP</i>	<i>GAP (eV)</i>					
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,305	-0,274	-0,130	0,144	3,920					
Anidrido Maléico	-379,293	-0,299	-0,117	0,182	4,949					
Antraceno	-539,546	-0,193	-0,060	0,132	3,600					
p-Benzoquinona	-381,458	-0,270	-0,130	0,140	3,819					
Pentaceno	-846,822	-0,169	-0,088	0,081	2,207					
T2	-1.104,827	-0,202	-0,046	0,155	4,226					
T3	-1.656,643	-0,194	-0,057	0,137	3,724					
TCNE	-447,518	-0,335	-0,182	0,153	4,161					
TCNQ	-678,585	-0,269	-0,177	0,092	2,507					
Tetraceno	-693,185	-0,179	-0,077	0,102	2,777					

### 5.3 ANÁLISE DOS VALORES DAS ENERGIAS GAP, PI, EA

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6 para as 10 moléculas investigadas, verifica-se que a pré-otimização da geometria com o nível AM1 (AM1+B3LYP) não diferem dos valores dos GAP's de energia obtidos através da otimização direta com B3LYP/6-31G\*\* (B3LYP PURO) de energia. Com exceção do T3 que houve uma diferença de 0,3 dos cálculos com pré-otimização (3,4 eV) para o B63LYP PURO (3,7 eV). Uma vez que, para uma molécula ser um semiconductor o valor do gap segundo a literatura pode variar de 1,5 a 4,0 eV. Nesse caso, as moléculas anidrido maléico, T2 e TCNE apresentaram os valores do gap

4,9 eV; 4,2 eV e 4,2 eV, respectivamente. De acordo com esses valores, estas 3 moléculas não seriam apropriados para produção de OPV. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores experimentais disponíveis até o momento, independente do nível de cálculo empregado.

Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, é interessante que o *gap* de energia seja pequeno, o que facilita e promove uma separação rápida de cargas. Enquanto que, para dispositivos eletroluminescentes, um *gap* de energia maior é requerido para aumentar a probabilidade de aniquilação entre os pares elétron-buraco.

Os Diodos Orgânicos Emissores de Luz (Organic Light Emitting Diode – OLED) são compostos orgânicos moleculares provenientes da deposição de filmes finos no vácuo. A molécula orgânica servirá como “facilitador” de injeção de lacunas na camada emissiva polimérica. Diferente das OPVs nos OLED o mecanismo é de eletroluminescência. A cor da luz emitida dos OLEDs, em geral, é caracterizada pelo valor do *gap* de energia do material utilizado como camada eletroluminescente.

Nas células fotovoltaicas orgânicos é interessante que o *gap* de energia seja pequeno, o que facilita e promove uma separação rápida de cargas. Em contrapartida, nos dispositivos eletroluminescentes um *gap* de energia maior é requerido para aumentar a probabilidade de aniquilação entre os pares elétron-buraco.

Ao analisar os dados das propriedades de interesse para as 10 moléculas a fim de selecionar as melhores para construção de OPV, juntamente com essas análises, serão analisadas as melhores candidatas a OLED, no intuito de melhor caracterizar estas moléculas no âmbito dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Visto que, os dispositivos fotovoltaicos podem ser divididos em duas classes, detecção de luz (fotodetectores) e conversão de potencia elétrica (células solares: OPV) (CANESTRARO, 2010).

Sendo assim, de acordo com os valores da Tabela 6, as melhores candidatas a OPV são as moléculas: Pentaceno (2,207 eV), TCNQ (2,507 eV) e o Tetraceno (2,777 eV). As melhores candidatas a OLED são: Anidrido Maléico (4,950 eV), T2 (4,226 eV) e o TCNE (4,16 eV).

**Tabela 6** - Valores calculados do *GAP* de energia (eV) para AM1+B3LYP e B3LYP PURO, com suas respectivas fontes, para as 10 moléculas. \*Melhores candidatas a OPV.

<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>AM1+ B3LYP</i>	<i>B3LYP PURO</i>	<i>GAP exp. (eV)</i>	<i>FONTES</i>
	<i>GAP (eV)</i>	<i>GAP (eV)</i>		
<b>2,3-dicloro-1,4-naftoquinona</b>	3,921	3,920	-	
<b>Anidrido Maléico</b>	4,950	4,950	-	
<b>Antraceno</b>	3,591	3,600	3,3	RETONDO & FARIA, 2009
<b>p-Benzoquinona</b>	3,818	3,819	-	
<b>Pentaceno*</b>	2,211	2,207	2,2	RETONDO & FARIA, 2009
<b>T2</b>	4,225	4,226	2,00 - 4,00	ORTIZ, 2008
<b>T3</b>	3,415	3,724	3,7	
<b>TCNE</b>	4,163	4,161	-	
<b>TCNQ*</b>	2,509	2,507	2,5	ORTIZ, 2008
<b>Tetraceno*</b>	2,778	2,777	2,6	RETONDO & FARIA, 2009

Para as melhores candidatas a OPV, segundo o critério do valor do *GAP*, em relação ao nível de cálculo, os dados obtidos se mostraram iguais, tanto entre eles, quanto em relação a literatura. No que diz respeito ao número de ciclos de otimização, as melhores moléculas: Pentaceno, TCNQ e Tetraceno, a pré-otimização reduziu 1 ciclo de otimização *ab initio*. Logo, isto demonstra que a pré-otimização além de não influenciar na qualidade dos resultados para o *gap*, ou seja, apresentou dados confiáveis, reduziu o tempo de cálculo, segundo o critério de número de ciclos e tempo computacional. Em vista disso, conclui-se que a metodologia sugerida de pré-otimização de geometrias com métodos semiempíricos se mostrou eficiente.

Tendo por objetivo caracterizar as moléculas com potencial para aplicação na fabricação de OPV calculou-se também o Potencial de Ionização (PI) e a Afinidade Eletrônica (EA) destas 10 moléculas. O valor de PI e EA foram calculados pela diferença de energia entre uma molécula neutra e o íon, ou seja,  $EA = E^0 - E^{-1}$  e  $PI = E^{+1} - E^0$ , onde  $E^0$  é a energia do estado fundamental de N-elétrons, e  $E^{-1}$  e  $E^{+1}$ , os íons ânion (N+1elétron) e cátion (N-1elétron), respectivamente. E no final os valores foram convertidos em elétron-volt (1 Hartree = 27,2116 eV) para melhor compará-lo com o da literatura. Estes cálculos dos valores de EA e PI estão apresentados nas Figuras 12 e 13, respectivamente, para cada método empregado.

É possível verificar nas Figuras 12 e 13 que os valores de EA e PI se mostraram próximos, independente do método semiempírico empregado, portanto, as análises comparativas a literatura foram realizadas com o método semiempírico/*ab initio* (AM1+B3LYP) e *ab initio* direto (B3LYP PURO).

**Figura 12** - Cálculo da EA para cada método empregado com e sem pré-otimização para as 10 moléculas selecionadas, e as respectivas conversões da EA em eV.

MÉTODO AM1+B3LYP	E°	E <sup>-1</sup>	EA	EA eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,30474	-1.454,36941	0,06467	1,75990
Anidrido maléico	-379,29273	-379,32072	0,02799	0,76166
Antraceno	-539,54630	-539,54718	0,00088	0,02386
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,50689	0,04914	1,33724
Pentaceno	-846,82197	-846,86127	0,03930	1,06944
T2	-1.104,82657	-1.104,80822	-0,01835	-0,49927
T3	-1.656,64171	-1.656,64970	0,00798	0,21722
TCNE	-447,51834	-447,62623	0,10789	2,93596
TCNQ	-678,58519	-678,70363	0,11844	3,22307
Tetraceno	-693,18471	-693,20797	0,02326	0,63298

MÉTODO PM3+B3LYP	E°	E <sup>-1</sup>	EA	EA eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-	-	-	-
Anidrido maléico	-379,29273	-379,32072	0,02798	0,76151
Antraceno	-539,54630	-539,54717	0,00087	0,02370
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,50679	0,04905	1,33465
Pentaceno	-846,82197	-846,86126	0,03929	1,06927
T2	-1.104,82657	-1.104,80814	-0,01842	-0,50130
T3	-1.656,64171	-1.656,64967	0,00796	0,21656
TCNE	-447,51834	-447,62626	0,10793	2,93684
TCNQ	-678,58519	-678,70364	0,11845	3,22333
Tetraceno	-693,18471	-693,20797	0,02325	0,63276

MÉTODO B3LYP PURO	E°	E <sup>-1</sup>	EA	EA eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,30474	-1.454,36945	0,06471	1,76088
Anidrido maléico	-	-	-	-
Antraceno	-539,54629	-539,54701	0,00071	0,01939
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,50680	0,04906	1,33500
Pentaceno	-846,82196	-846,86134	0,03937	1,07144
T2	-1.104,82656	-1.104,80818	-0,01838	-0,50026
T3	-1.656,64255	-1.656,64489	0,00234	0,06372
TCNE	-447,51834	-447,62626	0,10793	2,93683
TCNQ	-678,58518	-678,70372	0,11854	3,22562
Tetraceno	-693,18471	-693,20799	0,02327	0,63332

MÉTODO PM6+B3LYP	E°	E <sup>-1</sup>	EA	EA eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,30474	-1.454,36945	0,06471	1,76077
Anidrido maléico	-379,29273	-379,32077	0,02804	0,76300
Antraceno	-539,54630	-539,54717	0,00087	0,02360
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,50682	0,04907	1,33530
Pentaceno	-846,82197	-846,86127	0,03930	1,06939
T2	-1.104,82655	-1.104,80815	-0,01840	-0,50073
T3	-1.656,64171	-1.656,64962	0,00791	0,21516
TCNE	-447,51834	-447,62627	0,10793	2,93690
TCNQ	-678,58519	-678,70364	0,11845	3,22315
Tetraceno	-693,18465	-693,20791	0,02326	0,63300

MÉTODO PDDG+B3LYP	E°	E <sup>-1</sup>	EA	EA eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-0,04922	-	-	-
Anidrido maléico	-379,29273	-379,32072	0,02799	0,76166
Antraceno	-539,54630	-539,54714	0,00084	0,02289
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,50679	0,04905	1,33473
Pentaceno	-846,82197	-846,86123	0,03926	1,06823
T2	-1.104,82656	-1.104,80819	-0,01837	-0,49987
T3	-1.656,64171	-1.656,64964	0,00793	0,21579
TCNE	-447,51834	-447,62627	0,10793	2,93693
TCNQ	-678,58519	-678,70363	0,11844	3,22289
Tetraceno	-693,18471	-693,20793	0,02322	0,63181

Legenda:	
E°	Energia da molécula neutra
E <sup>-1</sup>	molécula: ânion
EA	afinidade eletrônica: E°- E <sup>-1</sup>

**Figura 13** - Cálculo de PI para cada método empregado com e sem pré-otimização para as 10 moléculas selecionadas, e as respectivas conversões de PI em eV.

MÉTODO AM1+B3LYP	E°	E <sup>+</sup>	PI	PI eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,30474	-1.453,96637	0,33837	9,20771
Anidrido maléico	-379,29273	-378,89948	0,39325	10,70094
Antraceno	-539,54630	-539,29326	0,25304	6,88567
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,10294	0,35480	9,65470
Pentaceno	-846,82197	-846,60342	0,21855	5,94720
T2	-1.104,82657	-1.104,55859	0,26798	7,29213
T3	-1.656,64171	-1.656,39881	0,24290	6,60968
TCNE	-447,51834	-447,10879	0,40955	11,14442
TCNQ	-678,58519	-678,25899	0,32620	8,87652
Tetraceno	-693,18471	-692,95178	0,23294	6,33856

MÉTODO PM3+B3LYP	E°	E <sup>+</sup>	PI	PI eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-	-	-	-
Anidrido maléico	-379,29273	-378,89949	0,39324	10,70067
Antraceno	-539,54630	-539,29325	0,25305	6,88596
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,10299	0,35476	9,65354
Pentaceno	-846,82197	-846,60340	0,21857	5,94767
T2	-1.104,82657	-1.104,55857	0,26800	7,29271
T3	-1.656,64171	-1.656,39880	0,24291	6,61002
TCNE	-447,51834	-447,10882	0,40952	11,14365
TCNQ	-678,58519	-678,25899	0,32620	8,87636
Tetraceno	-693,18471	-692,95176	0,23295	6,33895

MÉTODO B3LYP PURO	E°	E <sup>+</sup>	PI	PI eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,30474	-1.453,96635	0,33839	9,20813
Anidrido maléico	-	-	-	-
Antraceno	-539,54629	-539,29307	0,25322	6,89050
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,10298	0,35476	9,65358
Pentaceno	-846,82196	-846,60351	0,21845	5,94443
T2	-1.104,82656	-1.104,55859	0,26798	7,29210
T3	-1.656,64255	-1.656,39347	0,24908	6,77796
TCNE	-447,51834	-447,10882	0,40951	11,14354
TCNQ	-678,58518	-678,25902	0,32617	8,87553
Tetraceno	-693,18471	-692,95181	0,23290	6,33762

MÉTODO PM6+B3LYP	E°	E <sup>+</sup>	PI	PI eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-1.454,30474	-1.453,96632	0,33842	9,20893
Anidrido maléico	-379,29273	-378,89943	0,39330	10,70234
Antraceno	-539,54630	-539,29326	0,25304	6,88557
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,10298	0,35476	9,65360
Pentaceno	-846,82197	-846,60343	0,21854	5,94673
T2	-1.104,82655	-1.104,55854	0,26801	7,29305
T3	-1.656,64171	-1.656,39874	0,24298	6,61179
TCNE	-447,51834	-447,10882	0,40952	11,14360
TCNQ	-678,58519	-678,25899	0,32620	8,87647
Tetraceno	-693,18465	-692,95173	0,23292	6,33805

MÉTODO PDDG+B3LYP	E°	E <sup>+</sup>	PI	PI eV
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	-	-	-	-
Anidrido maléico	-379,29273	-378,89949	0,39324	10,70075
Antraceno	-539,54630	-539,29322	0,25308	6,88663
p-Benzoquinona	-381,45774	-381,10298	0,35476	9,65360
Pentaceno	-846,82197	-846,60337	0,21860	5,94846
T2	-1104,82656	-1104,55859	0,26797	7,29182
T3	-1656,64171	-1656,39880	0,24291	6,60997
TCNE	-447,51834	-447,10882	0,40952	11,14356
TCNQ	-678,58519	-678,25898	0,32621	8,87663
Tetraceno	-693,18471	-692,95173	0,23298	6,33969

Legenda:	
E°	Energia da molécula neutra
E <sup>+</sup>	molécula: cátion
PI	potencial de ionização: E <sup>+</sup> - E°

Nas Tabelas 7 e 8, apresentamos os resultados da EA e do PI, respectivamente, para as 10 moléculas escolhidas nesta pesquisa com os métodos AM1+B3LYP e B3LYP PURO. Verifica-se que os valores destas propriedades são praticamente iguais para ambos os níveis de cálculo utilizados.

**Tabela 7** - Valores calculados da EA com os métodos AM1+B3LYP e B3LYP PURO e os valores experimentais com suas respectivas fontes, para as 10 moléculas.

<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>AM1+ B3LYP</i>	<i>B3LYP PURO</i>	<i>EA exp. (eV)</i>	<i>FONTE</i>
	<i>EA (eV)</i>	<i>EA (eV)</i>		
<b>2,3-dicloro-1,4-naftoquinona</b>	1,760	1,761	2,21 ± 0,10	HEINIS, <i>et al.</i> , 1988
<b>Anidrido Maléico</b>	0,762	0,762	1,40 ± 0,20	COMPTON, <i>et al.</i> , 1974
<b>Antraceno</b>	0,024	0,019	0,570 ± 0,020	LYONS, <i>et al.</i> , 1968
<b>p-Benzoquinona</b>	1,337	1,335	1,89 ± 0,30	COOPER, <i>et al.</i> , 1975
<b>Pentaceno</b>	1,069	1,071	1,392 ± 0,043	CROCKER, <i>et al.</i> , 1993
<b>T2</b>	-0,499	-0,500	0,075 ± 0,020	SIEGERT, <i>et al.</i> , 2011
<b>T3</b>	0,217	0,064	-	-
<b>TCNE</b>	2,936	2,937	3,17 ± 0,20	CHOWDHURY & KEBARLE, 1986; MILIÁN, <i>et al.</i> , 2004
<b>TCNQ</b>	3,223	3,226	2,80 ± 0,10	COMPTON & COOPER, 1977; KLOTS, <i>et al.</i> , 1974
<b>Tetraceno</b>	0,633	0,633	1,067 ± 0,043	CROCKER, <i>et al.</i> , 1993

**Tabela 8** - Valores calculados de PI para os métodos AM1+B3LYP e B3LYP PURO e os valores experimentais com suas respectivas fontes, das 10 moléculas.

<i>Moléculas/ Métodos</i>	<i>AM1+ B3LYP</i>	<i>B3LYP PURO</i>	<i>PI exp. (eV)</i>	<i>FONTE</i>
	<i>PI (eV)</i>	<i>PI (eV)</i>		
<b>2,3-dicloro-1,4-naftoquinona</b>	9,208	9,208	9,5	REDCHENKO, <i>et al.</i> , 1980
<b>Anidrido Maléico</b>	10,701	10,701	11,11 ± 0,05	GALASSO, <i>et al.</i> , 1977
<b>Antraceno</b>	6,886	6,890	7,41 ± 0,05	ELAND, 1972; CLAR & SCHMIDT, 1977
<b>p-Benzoquinona</b>	9,655	9,654	9,99 ± 0,05	DOUGHERTY & MCGLYNN, 1977
<b>Pentaceno</b>	5,947	5,944	6,61 ± 0,02	SCHMIDT, 1977
<b>T2</b>	7,292	7,292	7,83	KRAAK & WYNBERG, 1968
<b>T3</b>	6,610	6,778	-	-
<b>TCNE</b>	11,144	11,144	11,765 ± 0,008	KNOWLES & NICHOLSON, 1974
<b>TCNQ</b>	8,877	8,876	9,6	ZAKRZEWSKI, 1996; HERMAN & BATRA, 1974
<b>Tetraceno</b>	6,339	6,338	6,97 ± 0,02	SCHMIDT, 1977

Quando comparados com os valores experimentais, o valor da Afinidade Eletrônica (como pode ser observado na Tabela 7) para a molécula TCNE (2,937 eV) foi o que mais se aproximou do experimental ( $3,17 \pm 0,20$  eV) com um erro relativo de 7,35%. A molécula que mais discordou do valor experimental foi o T2 (0,500 eV vs.  $0,075 \pm 0,020$  eV) com um erro relativo próximo de 800%. Tal discrepância se deu por grande diferença entre os valores de energia calculados. Sugerindo que se refaça todo processo de cálculo para essa molécula. Através dos valores do Potencial de Ionização apresentados na Tabela 8, o valor do PI da molécula que mais se aproximou do valor experimental foi o 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (9,208 vs. 9,5 eV), ocasionando um erro relativo de 3,07 %. A molécula que mais se afastou do valor de referência quanto ao PI foi o Pentaceno com um erro relativo de 10,01%.

É importante analisar os dados de EA e PI para moléculas orgânicas, uma vez que, esses dados estão relacionados à excitação eletrônica. EA refere-se a energia necessária para inserir elétrons no orbital-spin, enquanto que PI refere-se a energia necessária para remover um elétron. Materiais com maior EA são chamados de aceitadores e são responsáveis pelo transporte dos elétrons. Enquanto que os materiais com menor PI é doador de elétrons, sendo a fase que transporta os buracos.

Materiais doadores de elétrons têm um PI pequeno, ou seja, são ricos em elétrons e facilmente oxidados, e os materiais aceitadores de elétrons têm uma alta EA, são deficientes em elétrons e facilmente reduzidos (SILVA, 2012). Uma vez de posse dos valores reais para PI e EA das moléculas orgânicas é possível selecionar os melhores semicondutores orgânicos, com pequenos valores de PI e com maiores valores para EA, e assim obter uma OPV viável através da combinação de diferentes PI e EA.

Para o caso das 10 moléculas estudadas, concluímos, a molécula que apresentou a maior EA foi o TCNQ enquanto que, a com menor EA foi o Antraceno. Para o PI, temos que, a molécula que apresentou o maior valor foi TCNE e menor PI foi o Pentaceno. Desta forma, concluímos que o TCNQ é a molécula com maior característica de aceitador, enquanto que o Pentaceno foi a que apresentou o maior caráter de doador.

Análise do comprimento de onda indica a faixa espectral de absorção das moléculas em questão. De maneira geral, os polímeros conjugados absorvem fótons no intervalo de comprimento de onda do ultravioleta ao verde ( $300\text{nm} < \lambda < 500\text{nm}$ ) e emitem fótons no intervalo do violeta ao vermelho ( $390\text{nm} < \lambda < 850\text{nm}$ ), o que representa um intervalo de energia entre as regiões de absorção e emissão maior que o dos semicondutores inorgânicos

(DIAS & SILVA, 2012). Um dos parâmetros que limita as OPVs é o espectro solar, pois, polímeros conjugados como NDMO±PPV (*poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4 phenylene vinylene*), têm seu pico de absorção a cerca de 500nm, com maiores fluxos de fótons acontecem por volta de 700nm (BRABEC; SARICIFTCI; HUMMELEN, 2001).

Uma eficiência fotovoltaica elevada requer uma absorção de luz eficiente e um bom transporte de carga, isto é, foto corrente elevada exige absorção de luz em todo o espectro solar (MAYER, *et al.*, 2007). Visto que, no silício para obter 90% de absorção da luz, é necessário que os dispositivos apresentem camadas receptoras de  $\sim 1\mu\text{m}$ , nos polímeros, devido ao alto coeficiente de absorção ( $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), camadas com espessura da ordem de 100 a 150nm produzem o mesmo efeito (DIAS & SILVA, 2012).

A compatibilidade dos materiais com o espectro solar está fundamentalmente relacionada ao valor do *gap*. Como o *gap* nos materiais orgânicos é superior ao do silício, por exemplo, no silício com *gap* de 1,1 eV a absorção é de 77% da radiação incidente sobre a Terra, enquanto que nos polímeros é reduzida para  $\sim 30\%$ . O que explica a baixa eficiência das OPVs (DIAS & SILVA, 2012).

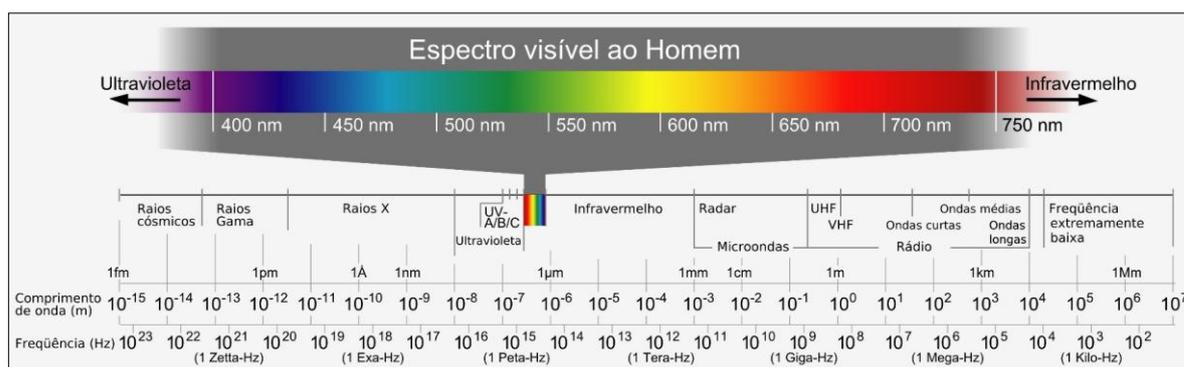
O comprimento de onda foi calculado a partir dos valores correspondentes da energia *gap*(eV), apresentadas na Tabela 9, com base na equação  $E = hc/\lambda$ , onde  $E$  é a energia do *GAP*,  $h$  a constante de Planck ( $4,14 \times 10^{-15}$  eVs),  $c$  a velocidade da luz ( $3,0 \times 10^8$  m/s) e  $\lambda$  o comprimento de onda. O fator de escolha do método B3LYP puro para o cálculo do comprimento de onda foi atribuído a equivalência dos valores calculados para o *gap*, independente do nível de cálculo, portanto se mostraram similares.

**Tabela 9** - Valores de HOMO e LUMO e *GAP*, em Hartree, obtidos com método DFT/B3LYP direto.

<i>Moléculas/Métodos</i>	<i>B3LYP PURO</i>			
	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	<i>GAP</i>	<i>GAP (eV)</i>
<b>2,3-dicloro-1,4-naftoquinona</b>	-0,274	-0,130	0,144	3,920
<b>Anidrido Maléico</b>	-0,299	-0,117	0,182	4,949
<b>Antraceno</b>	-0,193	-0,060	0,132	3,600
<b>p-Benzoquinona</b>	-0,270	-0,130	0,140	3,819
<b>Pentaceno</b>	-0,169	-0,088	0,081	2,207
<b>T2</b>	-0,202	-0,046	0,155	4,226
<b>T3</b>	-0,194	-0,057	0,137	3,724
<b>TCNE</b>	-0,335	-0,182	0,153	4,161
<b>TCNQ</b>	-0,269	-0,177	0,092	2,507
<b>Tetraceno</b>	-0,179	-0,077	0,102	2,777

Na Tabela 10, estão representados os valores dos comprimentos de onda máximos das 10 moléculas investigadas, calculados a partir dos valores calculados do *gap* para o método B3LYP PURO. A faixa espectral indicada, está relacionada à faixa correspondente ao comprimento de onda calculado, com base na Figura 14.

**Figura 14** - Espectro Solar, com ênfase no espectro visível.



**Tabela 10** - Dados dos comprimentos de onda e sua respectiva faixa espectral para as 10 moléculas, cujo valor do *gap* utilizado foi obtido no método DFT/B3LYP direto.

<i>Moléculas/ B3LYP PURO</i>	<i>Comprimento de onda máximo.</i>	<i>Faixa espectral</i>
	<i>nm</i>	
<b>2,3-dicloro-1,4-naftoquinona</b>	316,47	Ultravioleta
<b>Anidrido Maléico</b>	250,69	Ultravioleta
<b>Antraceno</b>	344,60	Ultravioleta
<b>p-Benzoquinona</b>	324,91	Ultravioleta
<b>Pentaceno</b>	562,27	Verde
<b>T2</b>	293,59	Ultravioleta
<b>T3</b>	333,17	Ultravioleta
<b>TCNE</b>	298,14	Ultravioleta
<b>TCNQ</b>	494,89	Azul
<b>Tetraceno</b>	446,83	Azul

Com base na Tabela 10, verificou-se que os comprimentos de onda estão em sua maioria na faixa do ultravioleta, absorvendo também na faixa do verde e azul. Dessa forma, conclui-se que as 10 moléculas estudadas absorvem numa faixa significativa de frequências

do espectro eletromagnético, apresentando vantagens na absorção de energia em relação os fotovoltaicos convencionais, uma vez estes absorvem mais fortemente na faixa do visível.

A taxa de conversão da energia luminosa em energia elétrica, isto é, relação entre a quantidade de fótons que incide sobre a célula e a quantidade de energia elétrica convertida, de acordo com Vasconcelos (2013), das células de terceira geração, ou seja, as OPVs e as células sensibilizadas por corantes, ainda é muito baixo. Segundo esse autor, o baixo rendimento das células orgânicas é explicado pela não absorção de luz na região do infravermelho, com comprimento de onda superior a 900nm, e por perdas de energia acarretadas por recombinação de cargas elétricas. Os polímeros apresentam uma mobilidade de cargas muito menor que os seus equivalentes inorgânicos, para além do seu espectro (a parte da luz absorvida) não coincidir com o espectro da luz solar (SILVA, 2008).

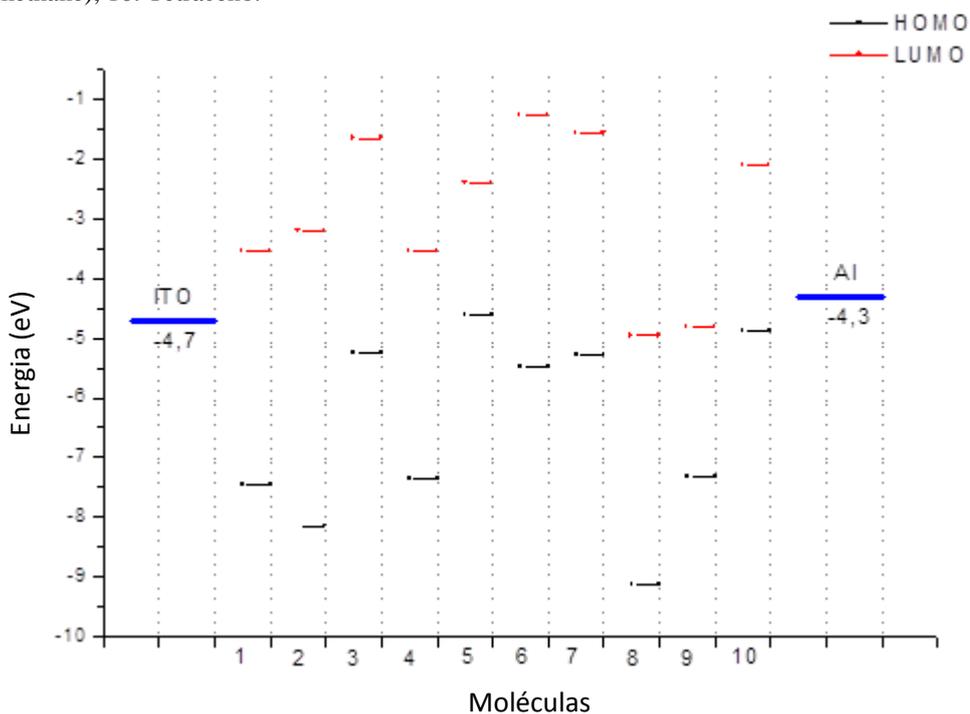
De acordo com (MAHER, 2005), quanto mais baixa a energia do LUMO da molécula orgânica maior caráter de aceitador esta possui, enquanto que para doadores consideram-se as moléculas com mais alta energia do HOMO. Da análise da Tabela 9, percebe-se que na ordem de mais baixa energia do LUMO temos o maior potencial de aplicação de uso como aceitadores em OPVs para as seguintes moléculas, na ordem de mais energia: TCNE e TCNQ (-0,18 eV), p-Benzoquinona e 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (-0,13 eV). Já como doadores, podemos citar as seguintes moléculas: Pentaceno (-0,18 eV), T3 e Antraceno (-0,19 eV) e T2 (-0,20 eV).

A estrutura de uma OPV ou um OLED é praticamente a mesma. Logo, a diferença encontra-se que na OPV as cargas geradas são separadas, gerando uma diferença de potencial, enquanto que no OLED a luz é emitida pela superposição dos elétrons e buracos em uma região espacial e sua recombinação. Sendo assim, para que um semicondutor orgânico seja um bom OLED é necessário que este material possua um comprimento de onda máximo dentro da faixa espectral visível. Dessa forma, conclui-se que os únicos candidatos possíveis a OLED são o Pentaceno, TCNQ e Tetraceno, com base na Tabela 10. Pois a análise do comprimento de onda referente a energia *gap*, informa a faixa espectral emitida pelo OLED. Sendo que, o Tetraceno é o melhor candidato a OLED, por apresentar maior *gap*, menor EA e PI intermediário.

Porém, ainda devemos analisar os valores das funções trabalho dessas moléculas para concluir o estudo. A Figura 15 mostra o diagrama de energia dos valores HOMO/LUMO das moléculas comparados com as funções trabalho dos eletrodos ITO (óxido de índio e estanho)

e Al (alumínio), mostrando que o nível de energia necessário para que as moléculas sejam candidatas a dispositivos OPV é cumprido, para a fabricação de dispositivos que utilizam o ITO e o Al como eletrodos.

**Figura 15** - Diagrama de energias calculadas em DFT/B3LYP direto (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o cátodo (ITO), com as 10 moléculas estudadas e o ânodo utilizado (Al), obtido no método DFT/B3LYP direto. Notação: 1. 2,3-dicloro-1,4-naftoqionona, 2. Anidrido maléico, 3. antraceno, 4. p-benzoquinona, 5. Pentaceno, 6. T2 (Bithiophene), 7. T3 (Terthiophene), 8. TCNE (Tetracyanoethylene), 9. TCNQ (Tetracyano-p-quinodimethane), 10. Tetraceno.



## CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foram propostas duas estratégias de pré-otimização do estado fundamental e primeiro estado excitado utilizando-se métodos semiempíricos e o método CI-S com base pequena, respectivamente.

Dos resultados aqui apresentados pode-se concluir que a estratégia de pré-otimização com métodos semiempíricos empregados foi significativa quanto à redução no número de ciclos, ou seja, do custo computacional, da otimização DFT/B3LYP. De um modo geral, a pré-otimização ou reduziu o número de passos da otimização DFT/B3LYP ou os manteve inalterados.

No estudo de uma família de moléculas (oligômeros, por exemplo) é interessante utilizar a estratégia de pré-otimização para uma das moléculas da família. Esta etapa pode avaliar se o método semiempírico aproxima mais a geometria inicial da geometria DFT, deixando evidente a eficiência desta abordagem, ou não. Além disso, esta pesquisa apontou os métodos AM1 e PM3 como os mais eficazes para o uso desta estratégia em moléculas orgânicas. Mesmo adicionando mais uma etapa ao processo, espera-se que a estratégia de pré-otimização do estado fundamental utilizando métodos semiempíricos reduza o tempo de cálculo devido ao baixo custo computacional deste método.

Para o estado excitado, o ganho obtido com a pré-otimização utilizando o método CI-S e a base STO-3G está claro na Figura 11. É interessante notar que o aumento da base não melhora muito a qualidade da geometria e, por conseguinte, através da otimização CI-S/(STO-3G), que é o cálculo de menor custo computacional disponível no Gaussian'09 para otimização do primeiro estado excitado, já é possível obter uma redução considerável do esforço computacional.

Como o custo computacional do cálculo CI-S é consideravelmente maior, comparado com o custo do cálculo semiempírico, os resultados desta pesquisa apontam para o método CI-S com base STO-3G o de melhor custo-benefício para a pré-otimização da geometria do primeiro estado excitado de moléculas orgânicas. Diferente da situação encontrada na otimização do estado fundamental, a pré-otimização utilizando o método CI-S deve ser avaliada com cuidado, uma vez que o método CI-S é de maior custo computacional (comparado com o semiempírico) e a adição de mais esta etapa pode não resultar em uma redução do tempo computacional total.

Para caracterizarmos os semicondutores orgânicos como sendo bons candidatos a dispositivos OPV, realizamos um estudo das propriedades eletrônicas *gap* de energia, afinidade eletrônica, potencial de ionização e o comprimento de onda. Para que o transporte de carga seja eficiente é necessário que ocorra perda e ganho de elétrons simultaneamente. Como a dissociação do par de elétron-buraco não ocorre rapidamente, uma solução viável é associar dois materiais com diferentes EA e PI. Pois, se não utilizar essa solução a tendência do elétron é de retornar ao estado fundamental, levando à recombinação das cargas, ou seja, à emissão de luz (diodos emissores de luz orgânicos: OLED). O que impossibilita a dissociação das cargas e difusão dos transportadores de cargas até os eletrodos, e conseqüentemente a coleta das cargas pelos eletrodos. Por fim, não haverá conversão de luz em eletricidade, condição necessária para caracterização de um OPV.

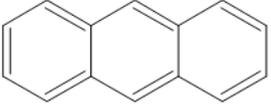
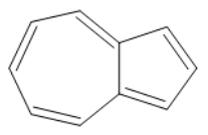
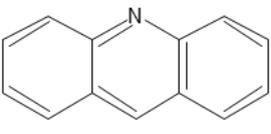
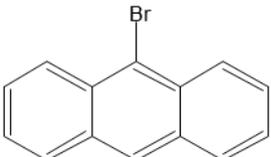
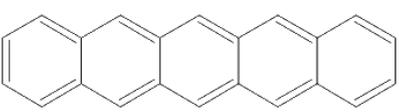
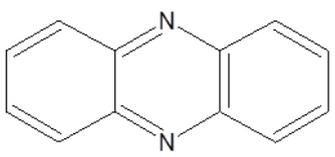
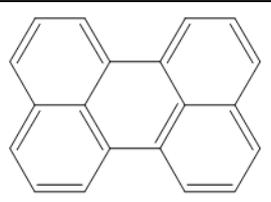
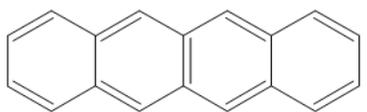
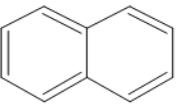
Temos que a conversão da luz solar em energia elétrica nas células solares depende da geração de cargas positivas e negativas, e da captura das mesmas pelos eletrodos antes da recombinação dos pares elétrons-buracos. De forma geral, os dispositivos orgânicos são baseados em junção entre dois tipos distintos de materiais, ambos semicondutores, um que seja doador e um receptor de elétrons, para que obtenha boa eficiência de dissociação de cargas é necessário combinar materiais com diferentes EA e PI.

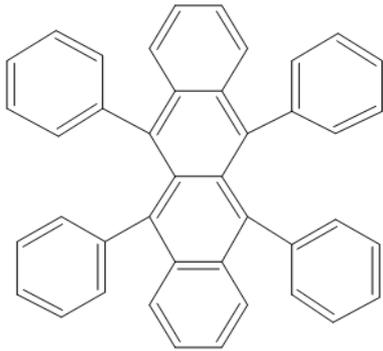
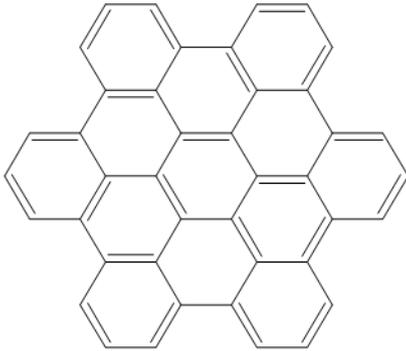
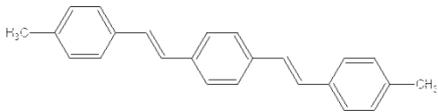
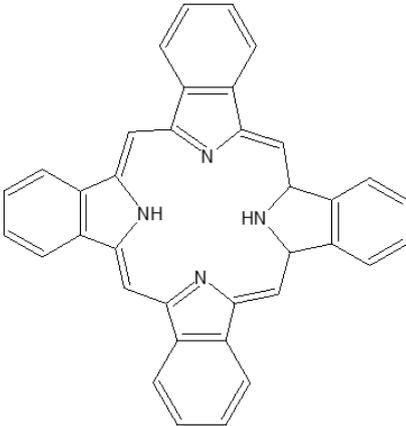
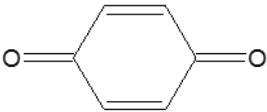
Com a análise de todas estas propriedades, verificamos que as melhores candidatas a OPV são o Pentaceno (menor *gap* e PI) e TCNQ (maior EA). E as melhores candidatas a OLED são: Anidrido Maléico (maior *gap*), Antraceno (menor EA) e o TCNE (maior PI). Mas, com as moléculas aqui estudadas, deve-se buscar um material que contemple todas as exigências para constituir um OPV. Sendo assim, o TCNQ é o melhor candidato a OPV, da mesma forma beneficiado com a pré-otimização com os métodos semiempíricos AM1 e PM3, com redução de 1 ciclo de otimização. Embora, do ponto de vista da caracterização destas moléculas quanto ao maior potencial de emprego como aceitadores ou doadores em OPVs podemos classificar o: TCNE e TCNQ e p-Benzoquinona com aceitadores e Pentaceno, T3, Antraceno e T2 como doadores.

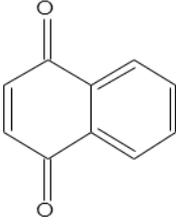
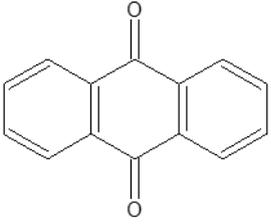
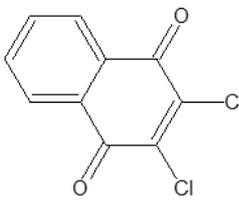
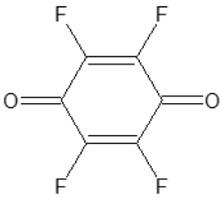
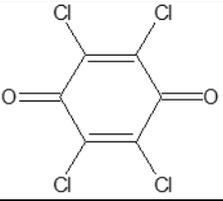
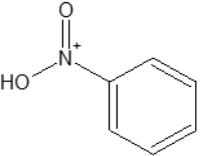
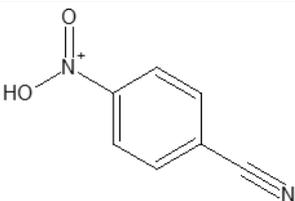
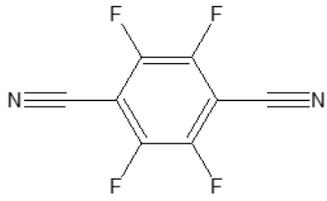
O *gap* encontrado para a maioria das moléculas estudadas está dentro do intervalo apontado pela literatura, entre 1,5 e 4,0 eV. A maioria das 10 moléculas absorve dentro da faixa do ultravioleta, sendo que também há absorção na frequência do verde e do azul.

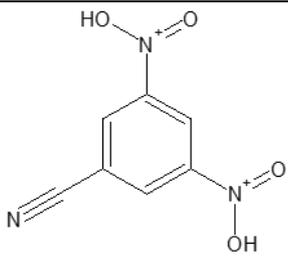
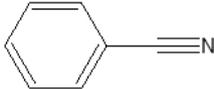
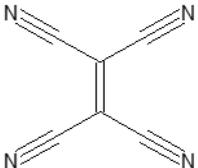
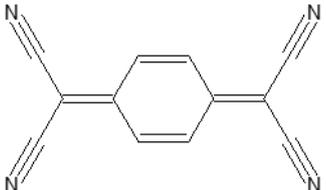
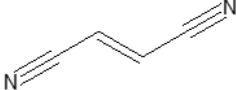
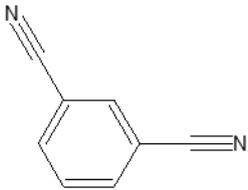
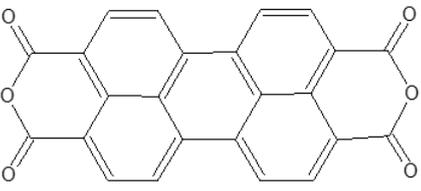
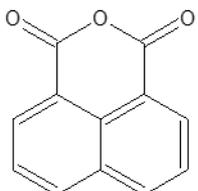
## APÊNDICE A - QUADRO MOLÉCULAS ESTUDADAS

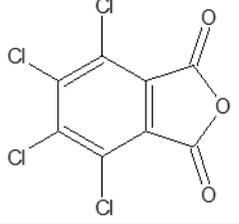
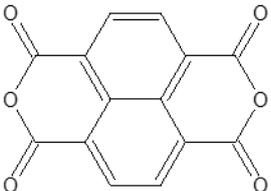
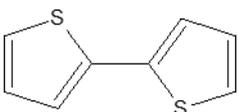
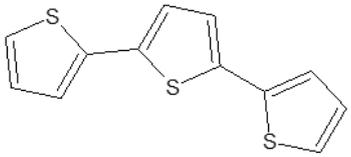
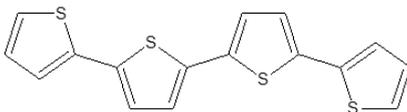
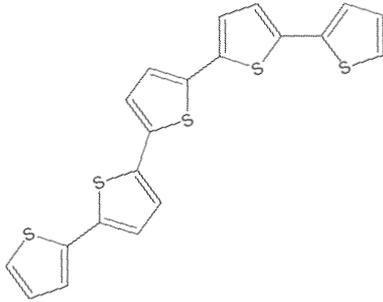
**Quadro 1:** Estruturas das moléculas com suas respectivas fórmulas e estruturas químicas.

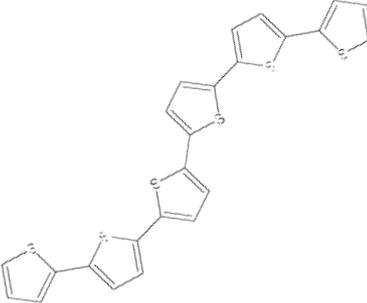
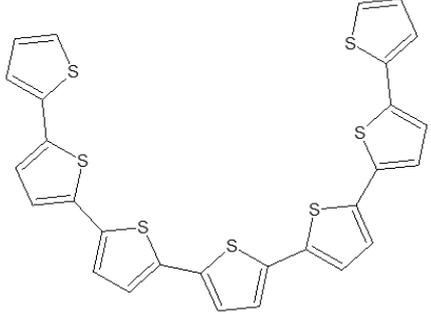
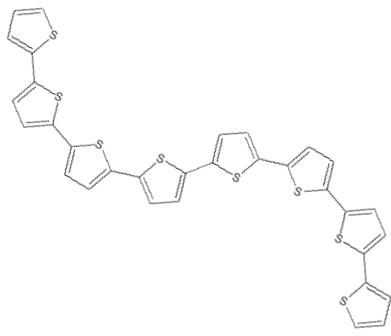
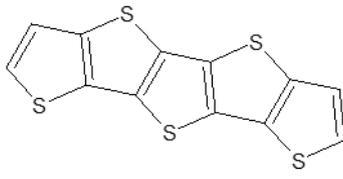
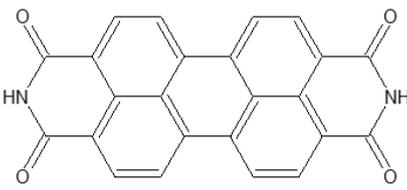
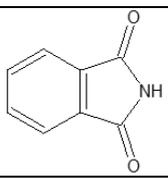
<i>Família</i>	<i>Moléculas</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Estrutura Química</i>	<i>Fonte</i>
<b>Policíclicos</b>	<b>Antraceno</b>	$C_{14}H_{10}$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=anthracene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=anthracene&amp;Units=SI</a>
	<b>Azuleno</b>	$C_{10}H_8$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=azulene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=azulene&amp;Units=SI</a>
	<b>Acridina</b>	$C_{13}H_9N$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=pentacene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=pentacene&amp;Units=SI</a>
	<b>9-bromoantraceno</b>	$C_{14}H_9Br$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1564643&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1564643&amp;Units=SI</a>
	<b>Pentaceno</b>	$C_{22}H_{14}$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=pentacene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=pentacene&amp;Units=SI</a>
	<b>Fenazina</b>	$C_{12}H_8N_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Phenazine&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Phenazine&amp;Units=SI</a>
	<b>Perileno</b>	$C_{20}H_{12}$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=perylene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=perylene&amp;Units=SI</a>
	<b>Tetraceno</b>	$C_{18}H_{12}$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=tetracene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=tetracene&amp;Units=SI</a>
	<b>Naftaleno</b>	$C_{10}H_8$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=naphthalene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=naphthalene&amp;Units=SI</a>

	<b>Rubreno</b>	$C_{42}H_{28}$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=C42H28&amp;NoIon=on&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=C42H28&amp;NoIon=on&amp;Units=SI</a>
	<b>HBC</b>	$C_{42}H_{18}$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Hexabenzo%5Bbc%3Aef%3Ahi%3Ak%3Ano%3Aqr%5Dcoronene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Hexabenzo%5Bbc%3Aef%3Ahi%3Ak%3Ano%3Aqr%5Dcoronene&amp;Units=SI</a>
	<b>1,4-bis(4-metil-estiril)-benzeno</b>	$C_{24}H_{22}$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4820859.html">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.4820859.html</a>
	<b>Tetrabenzo-porfirina</b>	$C_{36}H_{24}N_4$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22529586.html">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.22529586.html</a>
<b>Quinonas</b>	<b>p-benzoquinona</b>	$C_6H_4O_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=benzoquinone&amp;Units=SI&amp;cIE=on&amp;cES=on">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=benzoquinone&amp;Units=SI&amp;cIE=on&amp;cES=on</a>

	<b>1,4-Naftoquinona</b>	$C_{10}H_6O_2$		<a href="http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=8530">http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=8530</a>
	<b>9,10-antraquinona</b>	$C_{14}H_8O_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C84651&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C84651&amp;Units=SI</a>
	<b>2,3-dicloro-1,4-Naftoquinona</b>	$C_{10}H_4Cl_2O_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Dichlone&amp;Units=SI&amp;cIE=on&amp;cES=o">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Dichlone&amp;Units=SI&amp;cIE=on&amp;cES=o</a>
	<b>F4-benzoquinona</b>	$C_6F_4O_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C527219&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C527219&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>
	<b>Cl4-benzoquinona</b>	$C_6Cl_4O_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C118752&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C118752&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>
<b>Nitro/nitrilas</b>	<b>Nitrobenzeno</b>	$C_6H_6NO_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C619727&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C619727&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>
	<b>Nitrobenzonitrila</b>	$C_7H_5N_2O_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C98953&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C98953&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>
	<b>F4-benzenodicarbonitrila</b>	$C_8F_4N_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1835490&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1835490&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>

	<b>Dinitro-benzonitrila</b>	$C_7H_5N_3O_4$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C4110354&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C4110354&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>
	<b>Benzonitrila</b>	$C_6H_5CN$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=benzonitrile&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=benzonitrile&amp;Units=SI</a>
	<b>TCNE</b>	$C_6N_4$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=TCNE&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=TCNE&amp;Units=SI</a>
	<b>TCNQ</b>	$C_{12}H_4N_4$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=tcnQ&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=tcnQ&amp;Units=SI</a>
	<b>tDCNE</b>	$C_4H_2N_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C764421&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C764421&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>
	<b>mDCNB</b>	$C_8H_4N_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C626175&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C626175&amp;Units=SI&amp;Mask=20#Ion-Energetics</a>
<b>Anidridos</b>	<b>PTCDA</b>	$C_{24}H_8O_6$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3%2C4%2C9%2C10-Perylenetetracarboxylic+dianhydride&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3%2C4%2C9%2C10-Perylenetetracarboxylic+dianhydride&amp;Units=SI</a>
	<b>NDCA</b>	$C_{12}H_{11}O_3$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C81845&amp;Mask=400">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C81845&amp;Mask=400</a>

	<b>Anidrido maléico</b>	$C_4H_2O_3$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108316&amp;Units=SI&amp;Mask=20">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108316&amp;Units=SI&amp;Mask=20</a>
	<b>Cl4-isobenzofurandione</b>	$C_8Cl_4O_3$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C117088&amp;Units=SI&amp;Mask=20">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C117088&amp;Units=SI&amp;Mask=20</a>
	<b>NTCDA</b>	$C_{14}H_4O_6$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=NTCDA&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=NTCDA&amp;Units=SI</a>
<b>Tiofenos</b>	<b>T2</b>	$C_8H_6S_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=2%2C2%27-Bithiophene&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=2%2C2%27-Bithiophene&amp;Units=SI</a>
	<b>T3</b>	$C_{12}H_8S_3$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=C12H8S3&amp;NoIon=on&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=C12H8S3&amp;NoIon=on&amp;Units=SI</a>
	<b>T4</b>	$C_{16}H_{10}S_4$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.350580.html">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.350580.html</a>
	<b>T5</b>	$C_{20}H_{12}S_5$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.350594.html">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.350594.html</a>

	<b>T6</b>	$C_{24}H_{14}S_6$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9515841.html?rid=a6b41a5e-ccac-43e9-847d-e15a31d71296">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9515841.html?rid=a6b41a5e-ccac-43e9-847d-e15a31d71296</a>
	<b>T7</b>	$C_{28}H_{16}S_7$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.24589253.html">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.24589253.html</a>
	<b>T8</b>	$C_{32}H_{18}S_8$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9563141.html">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.9563141.html</a>
	<b>PTA</b>	$C_{12}H_4S_5$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.29738226.html?rid=898b090e-f34e-4608-b612-8fbab77f6a67">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.29738226.html?rid=898b090e-f34e-4608-b612-8fbab77f6a67</a>
<b>Imida</b>	<b>3,4,9,10-perileno diimida</b>	$C_{24}H_{10}N_2O_4$		<a href="http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.59846.html?rid=9ffcce35-18e7-41b5-ae5b-73ad5d66d84a">http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.59846.html?rid=9ffcce35-18e7-41b5-ae5b-73ad5d66d84a</a>
	<b>Ftalimida</b>	$C_8H_5NO_2$		<a href="http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Phthalimide&amp;Units=SI">http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Phthalimide&amp;Units=SI</a>

*REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

AGUILAR, C. M. **Aplicação de metodologias teóricas para estudo do processo de solvatação e espectroscopia eletrônica de íons de metais de transição em solução.** Dissertação. Belo Horizonte, MG: 2008. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas. Belo Horizonte, 2008.

ALCÁCER, L. **Introdução a Mecânica Quântica com aplicações à química computacional moderna.** São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012. ISBN: 978-85-7861-144-6.

ALENCAR, A. B. **Estudo da interação entre nanopartículas de ouro funcionalizadas e moléculas doadoras e aceitadoras de elétrons: um estudo por primeiros princípios.** Dissertação. Belo Horizonte, MG: 2012. Universidade de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Física. Belo Horizonte, 2012.

ARROIO, A.; HONÓRIO, K. M.; SILVA, A. B. F. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. **Química Nova.** v. 33, nº 3, p. 649-699, 2010.

ARRUDA, P. M. **Algumas considerações sobre conjuntos de bases para cálculos de propriedades elétricas.** Dissertação. Vitória, 2009. Universidade Federal do Espírito Santo: Centro de Ciências Exatas. Vitória, 2009.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3 ed., Porto Alegre: Bookman, 2006. 968p. ISBN: 85-363-0668-8.

BALDISSERA, G. **Caracterização de moléculas semicondutoras e sua utilização em dispositivos optoeletrônicos.** Curitiba, 2008. Dissertação. Universidade Federal do Paraná: Engenharia e Ciência de Materiais. Curitiba, 2008.

BALZANI, V. **Electron Transfer in Chemistry, Weinheim, New York: Wiley-VCH, 2001.**

BAO, Z; LOCKLIN, J. **Organic Field-Effect Transistors.** 2007. 640p. ISBN: 0-8493-8080-4.

BARANOVSKII, S. D.; WIEMER, M.; NENASHEV, A. V.; *et al.* Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor. **Journal of Physical Chemistry, Letters** 3, 1214, 2012.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **J. Chem. Phys.** 98, 1993. 1372-1377 p.

BENVENUTTI, E. V. **Química Inorgânica: átomos, moléculas, líquidos e sólidos.** 2. ed. rev. Porto Alegre: editora UFRGS, 2006. 218p. ISBN: 85-7025-892-5.

BERNANOSE, A.; COMTE, M.; VOUAUX, P. A new method of light emission by certain organic compounds. **J. Chim. Phys.** n.50, 1953, p.64.

BERNÈDE, J. C. Organic Photovoltaic Cells: History, principle and techniques. **Journal of the Chilean Chemical Society.** v.53, 2008. 1549-1564p

BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic Solar Cells. **Advanced Functional Materials.** 11, 2001, 15 -26p.

BREDAS, JL. Mind the gap! **Materials Horizons**, 1, 2014. 17-20p. (a)

BREDAS, JL; LIMA, I. T.; RISKO, C.; AZIZ, S.; da SILVA FILHO, D. A. **J. Mater. Chem. C.** The Royal Society of Chemistry. 2014 (b)

BRÜTTING, W. **Organic Semiconductors.** Institute of Physics, University of Augsburg, Germany, 2005.

BRUTON, T.; *et al.* **Multimegawatt upscaling of silicon and thin film solar cell and module manufacturing** – MUSIC FM, Final Report RENA-CT94-0008, 1997.

CANESTRARO, C. D. **Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos:** estudos de camada ativa e eletrodos. Curitiba: 2010. Tese. Universidade do Paraná: Setor de Tecnologia, Engenharia e Ciências dos Materiais. Curitiba, 2010.

CARVALHO, L. L. **Modelagem molecular de uma série de compostos inibidores da enzima integrase do vírus HIV-1**. São Carlos: SP, 2011. Tese. Universidade de São Paulo: Instituto de Química de São Carlos. São Carlos, 2011.

CASSIDA, M. E.; HUIX-ROTLANT, M. arXiv:1108.0611v1, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63, 287, 2012.

CASTRO, F. A. **Aplicações de semicondutores orgânicos: de células solares nanoestruturadas a dosímetros de radiação ionizante**. Ribeirão Preto: SP, 2007. Tese: Doutor em Ciências. Universidade de São Paulo: Física Aplicada à Medicina e Biologia. Ribeirão Preto, 2007.

CGEE (Centro de Gestão e Estudos Estratégicos). **Semicondutores Orgânicos**: proposta para uma estratégia brasileira. CGEE: Brasília, 2007. 76p. ISBN: 978-85-60755-06-6.

\_\_\_\_\_. **Energia solar fotovoltaica no Brasil**: subsídios para tomada de decisão. Série Documentos Técnicos 2. CGEE, Brasília: DF, 2010. 40p.

CHARAF-EDDIN, A.; PLANCHAT, A.; MENNUCCI, B.; ADAMO, C.; JACQUEMIN, D. Choosing a Functional for Computing Absorption and Fluorescence Band Shapes with TD-DFT, *J. Chem. Theory Comput.*, 9, 2749. 2013.

CHOWDHURY, S.; KEBARLE, P. Electron affinities of di- and tetracyanoethylene and cyanobenzenes based on measurements of gas-phase electron transfer equilibria. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 5453.

CLAR, E.; SCHMIDT, W. Correlations between photoelectron and phosphorescence spectra of polycyclic hydrocarbons. *Tetrahedron*, 1976, 32, 2563.

CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chemical Reviews*. v. 110, 2010. 6736-6767p.

COMPTON, R. N.; COOPER, C. D. Negative ion properties of tetracyanoquinodimethane: Electron affinity and compound states. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, 4325.

COMPTON, R. N.; REINHARDT, P. W.; COOPER, C. D. Mass spectrometry utilizing collisional ionization of cesium: Maleic anhydride and succinic anhydride. *J. Chem. Phys.*, 1974, 60, 2953.

COOPER, C. D.; NAFF, W. T.; COMPTON, R. N. Negative ion properties of p-benzoquinone: Electron affinity and compound states. **J. Chem. Phys.**, 1975, 63, 2752.

COSTA, R. N. P. **Estudo da atividade antineoplásica das carboquinonas através de descritores quânticos**. Campinas, SP: 2006. Tese. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

CROCKER, L.; WANG, T. B.; KEBARLE, P. Electron Affinities of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Obtained from Electron-Transfer Equilibria. **J. Am. Chem. Soc.**, 1993, 115, 7818.

de DEUS, J. F. **Dispositivos poliméricos emissores de luz branca**. Curitiba, 2008. Tese. Universidade Federal do Paraná: Engenharia e Ciências dos Materiais. Curitiba, 2008.

DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. **Polímeros Semicondutores**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012. ISBN: 978-85-7861-163-7.

DIENSTMANN, G. **Energia Solar uma comparação de tecnologias**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Projeto de Diplomação: Graduação em Engenharia Elétrica. Porto Alegre: RS, 2009. 92p.

DESTRIAU, G.; SADDY, J. Préparation de substances luminescentes particulièrement sensibles à l'action des champs électriques. **Journal de Physique et le Radium**. v.6, n.1, 1945, p.12.

DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; HEALY, E. F.; STEWART, J. J. P. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. **J. Amer. Chem. Soc.**, 107, 1985, 3902-3909.

DOUGHERTY, D.; MCGLYNN, S. P. Photoelectron spectroscopy of carbonyls. 1,4-Benzoquinones. **J. Am. Chem. Soc.**, 1977, 99, 3234.

ELAND, J. H. D. Photoelectron spectra and ionization potentials of aromatic hydrocarbons. **Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.**, 1972, 9, 214.

FOSCHINI, M. **Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescentes.** São Carlos, SP: 2004. Dissertação. Universidade de São Paulo: Instituto de Física de São Carlos. São Carlos, 2004.

FRAZÃO, N. F. **Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios.** São Luís: MA, 2009. Dissertação. Universidade Federal do Maranhão: Centro de Ciências Exatas e Tecnológica. São Luís: MA, 2009.

GALASSO, V.; COLONNA, F. P.; DISTEFANO, G. Photoelectron spectra of 1,2-indandione, 1,3-indandione and heterocyclic analogues. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, 1977, 10, 227.

GAUSSIAN 09, Revision A.1, Frisch et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GOH, C.; MCGEHEE, M. Organic Semiconductors for Low-Cost Solar Cells. In: **The Bridge: Linking engineering and Society.** v.35, n.4, Washington: 2005. p. 35-39. Disponível em: <http://www.nae.edu/Publications/Bridge/Cutting-EdgeResearchinEngineering/OrganicSemiconductorsforLow-CostSolarCells.aspx>. Acesso em: 31/07/2013.

HERMAN, F; BATRA, I. P. Electronic Structure of the Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Molecule. **IBM Research Laboratory**, San Jose: California, 95193, 1974.

HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P. V. R.; WILEY, J. A. **Ab Initio Molecular Orbital Theory.** New York. 1986.

HEINIS, T.; CHOWDHURY, S.; SCOTT, S. L.; KEBARLE, P. Electron Affinities of Benzo-, Naphtho-, and Anthraquinones Determined from Gas-Phase Equilibria Measurements. **J. Am. Chem. Soc.**, 1988, 110, 400.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.** 136 (3B), 1964. B864- B871. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

HÖLTJE, H-D; SIPPL, W.; ROGNAM, D.; FOLKERS, G. **Molecular Modeling: basic principles and applications.** 3ed. New York: VCM, 1996.

IEA (International Energy Agency). Renewable Energy Technologies: Solar Energy Perspectives, **OECD/IEA**, Paris: França, 2011. 228p. ISBN: 978-92-6412-457-8.

KASHA, M. **Chem. Rev.** v.41, n.2, 1947, p.401.

KIM, M. **Understanding Organic Photovoltaic Cells: Electrode, Nanostructure, Reliability, and Performance**. University of Michigan: Materials Science and Engineering, 2009. 115p.

KLOTS, C. E.; COMPTON, R. N.; RAAEN, V. F. Electronic and ionic properties of molecular TTF and TCNQ. **J. Chem. Phys.**, 1974, 60, 1177.

KNOWLES, D. J.; NICHOLSON, A. J. C. Ionization energies of formic and acetic acid monomers. **J. Chem. Phys.**, 1974, 60, 1180.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, 140(4A), 1965. A1133-A1138. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

KRAAK, A.; WYNBERG, H. Charge-transfer interaction of dithienyls and cyclopentadithiophenes with 1,3,5-trinitrobenzene (TNB). **Tetrahedron**, 1968, 24, 3881.

LASCHUK, E. F. **Novo Formalismo semi-empírico para cálculos químico-quânticos**. Tese. Porto Alegre: 2005. Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Instituto de Química. Porto Alegre: 2005.

LEAL, R. C.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, F. C. A.; FEITOSA, C. M. A Química Quântica na compreensão de teorias de Química Orgânica. **Quím. Nova** [online]. 2010, vol.33, n.5, p. 1211-1215. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000500037>. Acesso em: 02/12/13.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5ª ed. Inglesa. São Paulo: Blucher, 1999. ISBN: 85-212-0176-1.

LEE, C., YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, 3, 1988. 785-789p.

LIU, M.; JOHNSTON, M.B.; SNAITH, H. J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. **Nature**. 2013, 501, 395-398p. DOI:10.1038/nature12509.

LOWE, J. P. Quantum Chemistry. 2nd. New York: **Academic Press**, 1993.

LUNA, J. A. G. **Estudo de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônico a base de semicondutores orgânicos utilizando a ressonância magnética detectada eletricamente**. Ribeirão Preto, SP: 2009. Tese. Departamento de Física e Matemática. Ribeirão Preto, 2009.

LYONS, L. E.; MORRIS, G. C.; WARREN, L. J. Electron Affinities and the Electron Capture Method for Aromatic Hydrocarbons. **J. Phys. Chem.**, 1968, 72, 3677.

MAHER, A-I.; ROTH H.K. *e al.* **The influence of the optoelectronic properties of poly(3-alkylthiophenes) on the device parameters in flexible polymer solar cells**. Organic Electronics 6(2005) 65-77.

MARTÍNEZ-OTERO, A.; ELIAS, X.; BETANCUR, R.; MARTORELL, J. High-Performance Polymer Solar Cells Using an Optically Enhanced Architecture. **Advanced Optical Materials**. 7, 2013. 37-42p. DOI: 10.1002/adom.2012200027.

MARTINS, E. P. **Nanorolos de nitreto de boro: um estudo por dinâmica molecular clássica**. Campinas, SP, 2010. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin. Campinas, 2010.

MAYER, A. C.; SCULLY, S. R.; HARDIN, B. E.; ROWELL, M. W.; MCGEHEE, M. D. Polymer-based solar cells. **Materials Today**. v.10, n. 11, 2007. 28-33p.

MAZINI, M. C.; SAMBRANO, J. R.; CAVALHEIRO, A. A.; LEITE, D. M. G.; SILVA, J. H. D. Efeitos da adição de átomos de Mn na rede do GaN via métodos de estrutura eletrônica. **Química Nova**, 33, 4, 2010. 834-840p.

MENG, F.; HUA, J.; CHEN, K.; TIAN, H.; ZUPPIROLI, L. NUESCH, F. Cyanine-fullerene dyad for application in broad spectral response photovoltaic devices. **Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.** 5938, 593814, 2005.

MILIÁN, B.; POU-AMÉRIGO, R.; VIRUELA, R.; ORTÍ, E. On the electron affinity of TCNQ. **Chemical Physics Letters**, 391, 2004. 148-151p. doi:10.1016/j.cpleyy.2004.04.102.

MONTAÑO, J. C. N. **On transport mechanisms in solar cells involving organic semiconductors**. Tese. Tarragona, 2011. Departament d' Enginyeria Electrònica, Elèctrica i Automàtica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, 2011.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional Densidade. **Química Nova**, 18(1), 1995, 44-55p.

NELSON, J. Organic photovoltaic films. **Current Opinion in Solid State and Materials Science** 6, 87, 2002.

NEWTON, M. D. **Chem. Rev.** 767, 1991. 91p.

NUNZI, J-M. Organic photovoltaic materials and devices. **C. R. Physique**, 3, 2002, 523-542p.

NYE, M. J. **J. Comp. Chem.**, 28, 2007, 98-108p.

OLIVEIRA NETO, P. H.; CUNHA, W. F.; SILVA, G. M. Charge carrier untrapping by temperature effects in conjugated polymers. **Europhysics Letters**, 88, 67006, 2009.

ORTIZ, R. P. **Semicondutores orgânicos basados em oligotiofenos tetracianosustituídos: estudo espectroscópico, electroquímico y teórico**. Málaga, 2008. Tese. Universidad de Málaga: Facultad de ciencias – Departamento de Química Física. Málaga, 2008.

PEREIRA, A. M. **Estudo ab-initio e DFT das nitrosaminas**. João Pessoa: PB, 2008. Dissertação. Universidade Federal da Paraíba: Centro de Ciências Exatas e na natureza, Departamento de Química. João Pessoa, 2008.

REDCHENKO, V. V.; FREIMANIS, Y. F.; DREGERIS, Y. Y. Photoelectron Spectroscopy of 2,3-Disubstituted naphthoquinones. **J. Gen. Chem. USSR**, 1980, 50, 1507, In original 1847.

REPASKY, M. P.; CHANDRASEKHAR, J.; JORGENSEN, W. L. PDDG/PM3 and PDDG/MNDO: improved semiempirical methods. **J of Comp. Chem.**, 23, 16, 2002. 1601-1622p.

RETONDO, C. G.; FARIA, P. **Química das sensações**. Campinas, SP: Editora Átomo, 2009. 3º ed. ISBN: 85-7670-143-9.

RIBEIRO, L. A.; OLIVEIRA NETO, P. H.; CUNHA, W. F.; RONCARATTI, L. F.; GARGANO, R.; SILVA FILHO, D. A.; SILVA, G. M. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. **The Journal of Chemical Physics**, 135, 224901, 2011.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U., **Phys. Rev. Lett.**, 52, 997, 1984.

SANT'ANNA, C. M. R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: uma introdução. **Rev. Virtual Química**, 1(1), 2009, 49-57p.

SANTO, L. L. E. **Aplicação de métodos semiempíricos ao estudo da estrutura eletrônica de compostos bioativos**. São Paulo: Campinas, 2001. Tese. Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

SANTOS, M. G. S. **Fabrico e modulação de células solares orgânicas do tipo BHJ**. Aveiro: Portugal, Universidade de Aveiro, 2011. Dissertação. Departamento de Física, Universidade de Aveiro. Aveiro, 2011.

SCALERCIO, S. R. R. A. **Estudo teórico do mecanismo redox de derivados quinolínicos na atividade antimalárica**. Belém, PA: 2010. Dissertação. Universidade Federal do Pará: Faculdade de Farmácia. Belém, 2010. 68p

SCHMIDT, W. Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. V. Correlations with ultraviolet absorption spectra in the catacondensed series. **J. Chem. Phys.**, 1977, 66, 828.

SEIDEL, K. F. **Efeitos do preenchimento de armadilhas de portadores de cargas em transistores orgânicos de efeito de campo**. Curitiba, 2008. Dissertação. Mestre em Física. Universidade do Paraná. Curitiba, 2008.

SHAFIEE, A.; SALLEH, M. M.; YAHAYA, M. Determinacion of HOMO and LUMO of [6,6]-phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly (3-Octyl-thiophene-2,5-diyl) through voltametry characterization. **Sains Malaysiana**. 40, 2, 2011. 173-176p.

SHAUTER, J.; WÜSTEN, J.; LACH, S.; ZIEGLER, Ch. Gas phase and bulk ultraviolet photoemission spectroscopy of 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, and 1,8-naphthalene-dicarboxylic anhydride. **The Journal of Chemical Physics**. 034711, 2009. 131p. doi: 10.1063/1.3180818.

SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.** 16, 578, 1977.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Trad. Maria Aparecida Gomes, 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816p.

SIEGERT, S.; VOGELER, F.; MARIAN, C. M.; WEINKAUF, R. Throwing light on dark states of alpha-oligothiophenes of chain lengths 2 to 6: radical anion photoelectron spectroscopy and excited-state theory. **Chem. Phys.**, 2011, 13, 10350-10363.

SILVA, C. P.; CUPERTINO, L.F; CHEVITARESE, D. S.; PACHECO, M. A. C.; BENTES, C. Aumento da eficiência energética do método DFT através da redução do tempo de cálculo utilizando GPU. **Anais...** Congresso da SBC, 30. Belo Horizonte: MG, 2010. 1790-1803p.

SILVA, H. S. **Transporte eletrônico em sistemas semicondutores orgânicos emissores de luz**. Uberlândia, 2012. Dissertação. Mestre em Física. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2012.

SILVA, P. F. **Novos desenvolvimentos em células fotovoltaicas**. Nautilus. Publicação: Blog de Rerum Natura, 2008. Disponível: [http://dererummundi.blogspot.com.br/2008/03/novos-desenvolvimentos-em-clulas\\_12.html](http://dererummundi.blogspot.com.br/2008/03/novos-desenvolvimentos-em-clulas_12.html). Acesso em: setembro de 2014.

SILVA, R. M. P. **Células Solares Orgânicas baseadas em MEH-PPV**. Aveiro: Portugal, Universidade de Aveiro, 2009. Dissertação. Departamento de Física, Universidade de Aveiro. Aveiro, 2009.

SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B. **Métodos semi-empíricos de estrutura eletrônica em Química Quântica**. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. São Paulo: ed. Livraria de Física, 2007. ISBN: 978-85-88325-87-6.

da SILVA FILHO, D. A. **Transporte de carga em semicondutores orgânicos: estudo de uma nova classe de moléculas com simetria  $C_3$** . Plano de Trabalho de Doutorado. Universidade de Brasília: Instituto de Física. 2010.

da SILVA FILHO, D. A.; COROPCEANU, V.; FICHO, D.; GRUHN, N. E.; BILL, T. G.; GIERSCHNER, J.; CORNIL, J.; BRÉDAS, JL. **Royal Society. Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 365, p. 1435-1452, 2007.

SITE inovação tecnológica. **Eletrônica Orgânica flexível ganha em desempenho e facilidade de fabricação.** 05 jan. 2007. Online. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010110070105>. Acesso em 20/08/2013.

\_\_\_\_\_. **Pesquisadores da Unicamp desenvolvem células solares orgânicas.** 14 mar. 2012(a). Online. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=unicampcelulas-solares-organicas>. Acesso em 07/08/2013.

\_\_\_\_\_. **Células solares transparentes viabilizam janelas que geram energia.** 23 jul. 2012(b). Online. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=celulas-solares-transparentes>. Acesso em 26/05/2013.

\_\_\_\_\_. **Criada primeira célula solar inteiramente de carbono.** 01 nov. 2012(c). Online. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=primeiracelula-solar-inteiramente-carbono>. Acesso em 20/08/2013.

\_\_\_\_\_. **Técnica de impressão melhora eletrônica orgânica em 10 vezes.** 03 jun. 2013(a). Online. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=impressaomelhora-eletronica-organica>. Acesso em 20/08/2013.

\_\_\_\_\_. **Revestimento fotovoltaico dobra de eficiência.** 09 set. 2013(b). Online. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=revestimento-fotovoltaico>. Acesso em 12/09/2013.

SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F. **Elementos de Química Quântica.** Campinas: ed. átomos, 2007. ISBN: 978-85-7670-061-6.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. **J. Comput. Chem.** 10, 2, 1989. 209-210p.

TONEZER, C. **O problema da mobilidade em sistemas orgânicos desordenados modelado por uma equação mestra.** Curitiba, 2007. Dissertação. Mestre em Física. Universidade do Paraná. Curitiba, 2007.

VALENTE, G. T. **Fotogeração, migração e dissociação do éxciton em filmes de Polifluorenos (amorfo e ordenado) próximos de interfaces orgânicas/inorgânicas.** São Carlos, 2012. Dissertação. Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Carlos. São Carlos, 2012.

VALENTINO, M. F. N. **Estudo teórico da relação estrutura atividade da piperina e seus análogos à inibição do citocromo P450 hepático.** Anápolis, 2010. Dissertação. Universidade Estadual de Goiás, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Mestrado em Ciências Moleculares. Anápolis, GO: 2010.

VASCONCELOS, Y. O desafio do Sol. **Pesquisa FAPESP.** Maio: 2013, ed. 207, 72-75p.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional.** Editora Livraria da Física: São Paulo, 2004. 401p. ISBN: 85-88325-16-0.

VILELA, G. D. **Síntese de intermediários avançados para a obtenção de materiais orgânicos eletrônicos.** Porto Alegre, 2010. Dissertação. Instituto de Química. Porto Alegre, 2010.

VOS, A. Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 13, 839, 1980.

ZHAN, C-G.; NICHOLS, J. A.; DIXON, D. A. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: molecular properties from density functional theory orbital energies. **J. Phys. Chem. A.** 107, 20, 2003, 4184-4195p.

ZHANG, G.; MUSGRAVE, C. B. Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations. **J. Phys. Chem. A.**, 111, 8, 2007. 1554-1561p.

ZHANG, F.; PERZON, E.; WANG, X.; MAMMO, W. ANDERSSON, M. R.; INGANAS, O. Polymer solar cells based on a low-bandgap fluorene copolymer and fullerene derivative with photocurrent extended to 850nm. **Adv. Fuct. Mater.** 15, 745, 2005.

WANG, X.; GHADA I. KOLEILAT, JIANG TANG, *et al.* Tandem colloidal quantum dot solar cells employing a graded recombination layer. **Nature Photonics.** 2011. (online).

WANG, X.; PERZON, E.; MAMMO, W.; OSWALD, F.; *et al.* Polymer solar cells with low-bandgap polymers blended with C70-derivative give photocurrent at 1 $\mu$ m. **Thin Solid Films**. 576, 2006, 511-512.

WU, B. C. Thinking small for solar. **MRS Bulletin**, v.37, 2012, p.194-195.

## ANEXO A- ARTIGOS SUBMETIDOS

Foram submetidos dois artigos a Revista Virtual de Química:

**Artigo 1:** ESTRATÉGIAS PARA A REDUÇÃO DO CUSTO COMPUTACIONAL NO PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DAS GEOMETRIAS DO ESTADO FUNDAMENTAL E DO PRIMEIRO ESTADO EXCITADO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

(Cândido, K. de F.; Ramalho, S. S.; da Cunha, W. F.; da Silva Filho, D. A.)

**Artigo 2:** ESTUDOS TEÓRICOS DE OLIGÔMEROS APLICADOS NA COMPOSIÇÃO DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS OU DIODOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ

(Ramalho, S. S.; Cândido, K. de F.; Albernaz, A.)

## *RESUMO DO CURRÍCULO LATTES*

Endereço para acessar: <http://lattes.cnpq.br/9755297058600429>

Possui graduação em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás (IFG) - Câmpus Inhumas (2011). Especialista em Docência do Ensino Superior pela Faculdade Brasileira de Educação e Cultura (FABEC/2012).