

Artigo

Estudos Teóricos de Oligômeros Aplicados na Composição de Células Fotovoltaicas ou Diodos Orgânicos Emissores de Luz

Ramalho, S. S.*; Cândido, K. F.; Albernaz, A.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (2), 454-465. Data de publicação na Web: 20 de março de 2016<http://rvq.sbq.org.br>**Theoretical Studies of Oligomers Used in the Composition of Photovoltaic Cells or Organic Lighting Emitting Diodes**

Abstract: Organic semiconductors were discovered more than one century ago but only in the past 30 years they have attracted the attention of both academy and industry due to their potential applications in new devices such as Organic Lighting Emitting Diodes (OLEDs) and Organic Photovoltaic's (OPVs). In this work, we determined the equilibrium geometries, energy gap, ionization potentials, electron affinities, work function and wavelength of ten oligomers (commonly used in organic electronics) using B3LYP/6-31G(d,p)//AM1 and B3LYP/6-31G(d,p) levels. Through the analysis of electrical properties, we found which oligomers are the best for building OPVs and OLEDs devices.

Keywords: Organic Semiconductors; Organic Photovoltaic Cells; Organic Lighting Emitting Diodes.

Resumo

Os semicondutores orgânicos foram descobertos há mais de um século, mas somente nos últimos 30 anos, eles se tornaram o centro das atenções da indústria e academia, devido ao grande potencial de aplicações em novos dispositivos tais como os Diodos Orgânicos de Emissão de Luz (OLEDs) e Células Fotovoltaicas Orgânicas (OPVs). Neste trabalho, determinamos as geometrias de equilíbrio, os gaps de energia, potenciais de ionização, eletroafinidades, funções trabalho e comprimentos de onda para dez oligômeros (comumente usados na eletrônica orgânica) usando os níveis B3LYP/6-31G(d,p)//AM1 e B3LYP/6-31G(d,p). Através da análise dessas propriedades, verificamos quais são os melhores oligômeros para se construir dispositivos OPVs e OLEDs.

Palavras-chave: Semicondutores Orgânicos; Células Fotovoltaicas Orgânicas; Diodos Orgânicos de Emissão de Luz.

* Instituto Federal de Goiás, Campus Aparecida de Goiânia, Av. Universitária Vereador Wagner da Silva Ferreira, Qd-1, Lt1A- Parque Itatiaia, CEP 74968-755, Aparecida de Goiânia-GO, Brasil.

✉ simoneramalho@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20160033](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160033)

Estudos Teóricos de Oligômeros Aplicados na Composição de Células Fotovoltaicas ou Diodos Orgânicos Emissores de Luz

Simone S. Ramalho,^{a,*} Kamilla F. Cândido,^b Alessandra Albernaz^c

^a Instituto Federal de Goiás, Campus Aparecida de Goiânia. Av. Universitária Vereador Wagner da Silva Ferreira, Qd-1, Lt1A, Parque Itatiaia, CEP 74968-755, Aparecida de Goiânia-GO, Brasil.

^b Instituto Federal de Goiás, Campus Goiânia, Rua 75, nº 46, Centro, CEP 74055-110. Goiânia-GO, Brasil.

^c Universidade de Brasília, Instituto de Física, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

* simoneramalho@gmail.com

Recebido em 20 de março de 2016. Aceito para publicação em 20 de março de 2016

1. Introdução
2. Células solares orgânicas e diodos orgânicos emissores de luz
3. Metodologia
4. Resultados e discussão
5. Conclusão

1. Introdução

Estudos pioneiros sobre a propriedade de semicondutividade em materiais orgânicos foram relatados no começo do século XX.¹⁻³ 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.⁴ 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 com a introdução de programas de apoio a pesquisa científica e tecnológica.

É sabido que a característica de conjugação na cadeia principal de uma molécula orgânica – macromolécula - implica na possibilidade de condução de carga nesse sistema.⁵ Isso ocorre devido à quebra de simetria e à natureza dos entes envolvidos na condução orgânica. Um sistema com nuvem eletrônica deslocalizada tende a possuir interações do tipo π -empacotamento (π -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.⁶

As propriedades eletrônicas dos oligômeros ou polímeros basicamente se reduzem àquelas que apresentam estrutura conjugada, ou seja, alternância entre ligações

simples e duplas. A conjugação π possui um papel determinante nas propriedades eletrônicas do semicondutor, uma vez que a conjugação entre os orbitais p divide a energia coletiva dos orbitais em dois níveis ou bandas, orbitais π ligantes e π antiligantes (π^*), com baixos e altos níveis de energia, respectivamente. Os orbitais π são ocupados, ou seja, o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), e os orbitais π^* permanecem vazios, o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), para o estado fundamental.

O *gap* nas moléculas orgânicas é dado pela diferença de energia dos orbitais HOMO e LUMO, o que representa uma medida da excitação da molécula. Esse *gap* ocorre devido à instabilidade de Peierls, ou seja, as ligações C-C são mais longas que as ligações C=C.⁷ A diferença de energia permite a ocorrência de transições eletrônicas entre os níveis. Em materiais orgânicos o *gap* de energia é da ordem de 1,5 a 4,0 eV,^{7,8} outros autores consideram a variação menor 1,5 a 3,5 eV.⁹⁻¹¹

Os grupos experimentais e teóricos que estudam as aplicabilidades de oligômeros assim como a indústria buscam 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,¹² 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 possuem 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) por meio da transferência de carga do material doador

para o aceitador.^{13,14} 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 (estado em que o elétron e o buraco permanecem localizados e ligados).¹⁵

2. Células solares orgânicas e diodos orgânicos emissores de luz

O princípio de funcionamento de células solares orgânicas (OPV - "*Organic Photovoltaic*") consiste na interação entre fótons e a camada ativa do material orgânico. A Figura 1 (a) representa o diagrama de funcionamento de uma OPV sob iluminação. Um elétron é excitado do orbital HOMO para o LUMO, deixando um buraco no HOMO. De acordo com Shafiee, *et al.*¹⁶ e Santos,¹⁷ 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 diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ânodo (Φ_A) e a energia do nível HOMO. A coleta dos elétrons ocorre em materiais com baixa função trabalho (Al, Ca, entre outros). Por outro lado, a coleta de buracos ocorre no material com maior função trabalho, tais como: o óxido de estanho-índio (*indium tin oxide* – ITO), óxido de estanho-fluor (*fluorine tin oxide* – FTO), óxido de estanho (*tin oxide* – TO), entre outros.

Arroio *et al.*¹⁸ destaca que as energias de HOMO e LUMO são comumente correlacionadas com índices como, PI e EA, devido à utilização como índices de reatividade química. O PI de uma molécula é definido como sendo a energia necessária para remover o elétron de um orbital para o "infinito", enquanto que a EA de uma molécula é a energia liberada quando um orbital recebe um elétron do "infinito".¹⁹

Estas propriedades fornecem dentre outras informações, a transferência de carga (buracos).

Os diodos orgânicos emissores de luz (OLED - "Organic Light Emitting Diode"), são compostos orgânicos moleculares provenientes da deposição de filmes finos no vácuo. Os OLED's têm camadas de cátodo,

moléculas orgânicas e ânodo. A molécula orgânica serve como "facilitador" de injeção de lacunas na camada emissiva polimérica. Este polímero é depositado sobre a camada de ITO com o intuito de fazer com que a altura da barreira de injeção de lacunas entre a interface diminua.²⁰

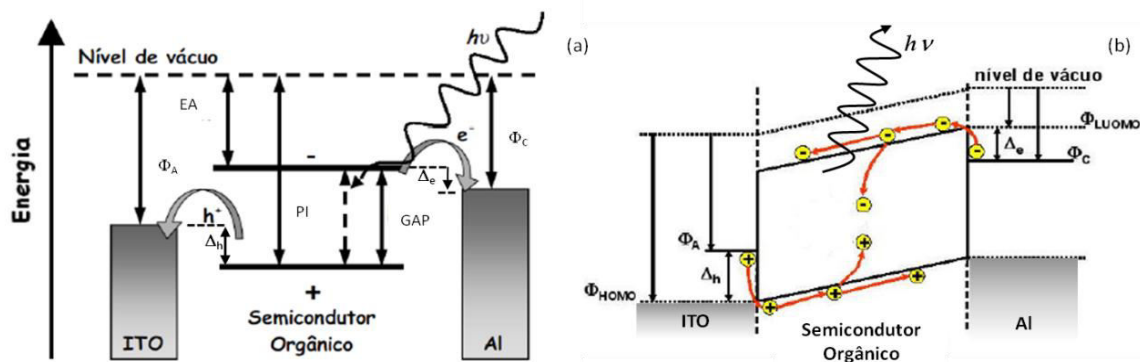


Figura 1. (a) Diagrama de energia para um dispositivo OPV monocamada na estrutura sanduíche. (b) Diagrama simplificado do mecanismo de eletroluminescência para um dispositivo OLED. Φ_{Al} e Φ_{ITO} são funções trabalho do alumínio e do ITO, GAP é o gap de energia

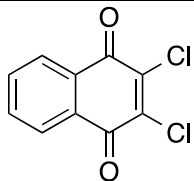
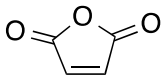
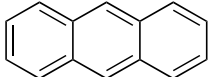
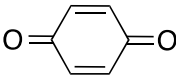
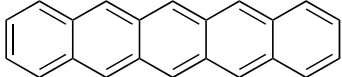
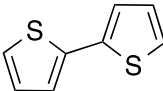
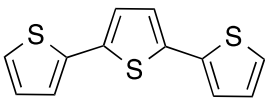
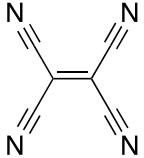
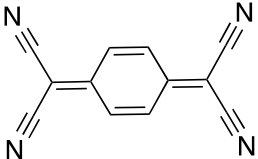
O mecanismo simplificado de eletroluminescência de um OLED pode ser explicado seguindo os passos apresentados na Figura 1(b). Nesta representação, os portadores positivos (buracos) são injetados pelo ITO e essa injeção depende, em primeira aproximação, da diferença de energia (Δ_h) entre a função trabalho do ITO (Φ_A) e a energia do nível HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) (Φ_{HOMO}) do composto orgânico (polimérico ou molécula pequena). Portadores de carga negativa (elétrons) são injetados pelo cátodo e uma melhor ou pior injeção depende da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho do Al (Φ_C) e a energia do nível LUMO (orbital molecular não ocupado de menor energia) (Φ_{LUMO}). A interação de um elétron e uma lacuna leva à formação de um éxciton, emitindo um fóton. A cor da luz emitida dos OLED's, em geral, é caracterizada pelo valor do gap de energia do material utilizado como camada eletroluminescente e é determinada

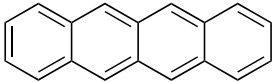
através da expressão $\Delta e = hc/\lambda$, onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda. A injeção de portadores é resultado da diferença dos valores entre a função trabalho do eletrodo e das energias HOMO e LUMO do polímero. Para a injeção de lacunas o eletrodo deve possuir alto valor para a função trabalho. Por outro lado, para a injeção de elétrons, o valor da função trabalho deve ser baixo.

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 e eletrônica molecular.²¹ Os métodos DFT (Teoria do Funcional Densidade) têm sido utilizados para calcular algumas propriedades moleculares, devido à sua capacidade de prever essas propriedades moleculares relativamente exatas, com custo computacional razoável.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo indicar, entre os oligômeros estudados, os melhores candidatos para construção de células solares orgânicas ou diodo orgânico emissor de luz. Para tanto, foram determinados o gap de energia, o potencial de ionização, a afinidade eletrônica e a função trabalho de 10 oligômeros, dispostos no Quadro 1 (comumente usados na eletrônica orgânica).²²

Quadro 1: Estruturas dos 10 oligômeros com suas respectivas fórmulas e estruturas químicas.

<i>Moléculas/ Oligômeros</i>	<i>Fórmula Química</i>	<i>Estrutura Química</i>
2,3-dicloro-1,4-Naftoquinona	$C_{10}H_4Cl_2O_2$	
Anidrido maléico	$C_4H_2O_3$	
Antraceno	$C_{14}H_{10}$	
p-benzoquinona	$C_6H_4O_2$	
Pentaceno	$C_{22}H_{14}$	
2,2'-Bitiofeno (T2)	$C_8H_6S_2$	
2,2':5',2''-Tertiofeno (T3)	$C_{12}H_8S_3$	
Tetracianoetileno (TCNE)	C_6N_4	
Tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ)	$C_{12}H_4N_4$	

Tetraceno	$C_{18}H_{12}$	
-----------	----------------	--

3. Metodologia

A análise das propriedades de interesse foi realizada nos respectivos oligômeros 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona; anidrido maléico; antraceno; p-benzoquinona; pentaceno; 2,2'-Bitiofeno (T2); 2,2':5',2''-Tertiofeno (T3); Tetracianoetileno (TCNE); Tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ) e Tetraceno. Os cálculos foram realizados no Programa Computacional Gaussian09.²³

Os semicondutores orgânicos utilizados em aplicações de OPV e OLED apresentam uma série de desafios para a modelagem atomística. Eles são bastante grandes, o que limita a utilização de métodos *ab initio* de alta qualidade. No entanto, as correlações eletrônicas desempenham um papel importante, em especial para determinar as 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 teoria do funcional da densidade (DFT) pois oferece uma razoável precisão a um baixo custo computacional.

A otimização das geometrias dos 10 oligômeros foi realizada com os métodos semiempírico/*ab initio*: AM1+B3LYP (AM1 - *Austin Model 1* e DFT/B3LYP/6-31G(d,p) - Teoria do Funcional Densidade com funcional híbrido B3LYP e base 6-31G(d,p)) e posteriormente *ab initio* direto DFT/B3LYP/6-31G(d,p) (B3LYP).

Para análise dos valores do gap foram coletadas as energias do HOMO e do LUMO. Tendo por objetivo caracterizar os oligômeros com potencial para aplicação na fabricação de OPV calculou-se também o potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (EA) adiabáticos. O potencial de ionização (PI) foi calculado a partir das

energias obtidas após a retirada de um elétron e a afinidade eletrônica (EA) foi obtida após adição de um elétron. Dessa forma, foram realizados os cálculos 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+1elétrons) e cátion (N-1elétrons), respectivamente. Os valores das propriedades investigadas (gap, PI e EA) em elétron-Volts (onde 1 *hartree* = 27,2116 eV) foram comparados com os valores experimentais encontrados para os oligômeros apresentados no Quadro 1.

4. Resultados e discussão

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1 para os oligômeros investigados, verifica-se que os valores obtidos usando a pré-otimização da geometria com o nível AM1 (B3LYP/6-31G(d,p)//AM1) não diferem dos valores dos gap's de energia obtidos através da otimização direta com B3LYP/6-31G(d,p). Com exceção do T3, para o qual houve uma diferença de 0,3 eV dos cálculos com pré-otimização (3,4 eV) para o B3LYP direto (3,7 eV), não se observou diferença significativa entre os valores obtidos com geometrias AM1 ou geometrias B3LYP/6-31G(d,p). Para um oligômero ser um semicondutor o valor do gap, segundo a literatura, deve variar de 1,5 a 4,0 eV^{7,9}. Nesse caso, os oligômeros anidrido maléico, T2 e TCNE apresentaram os valores do gap 4,9; 4,2 e 4,2 eV, respectivamente. De acordo com esses valores, estes 3 oligômeros não seriam apropriados para produção de OPV. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores experimentais disponíveis até o momento.^{7,9}

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.

Sendo assim, de acordo com os valores da

Tabela 1, os melhores candidatos a OPV são os oligômeros Pentaceno (2,207 eV), TCNQ (2,507 eV) e o Tetraceno (2,777 eV); e os melhores candidatos a OLED são os oligômeros Anidrido Maléico (4,950 eV), T2 (4,226 eV) e o TCNE (4,16 eV).

Tabela 1. Valores calculados do GAP de energia (eV) com B3LYP/6-31G(d,p)//AM1 e B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)

Oligômeros/ Métodos	B3LYP/6-31G(d,p)//AM1	B3LY/6-31G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p)	GAP exp. (eV)
	GAP (eV)	GAP (eV)	
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	3,921	3,920	-
Anidrido Maléico	4,950	4,950	-
Antraceno	3,591	3,600	3,3 ²⁴
p-Benzoquinona	3,818	3,819	-
Pentaceno	2,211	2,207	2,2 ²⁴
T2	4,225	4,226	[2,00-4,00] ²⁵
T3	3,415	3,724	3,7 ²⁵
TCNE	4,163	4,161	-
TCNQ	2,509	2,507	2,5 ²⁵
Tetraceno	2,778	2,777	2,6 ²⁴

Tabela 2. Valores calculados para a eletroafinidade - EA (eV) com B3LYP/6-31G(d,p)//AM1 e B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)

Oligômeros/ Métodos	B3LYP/6-31G(d,p)//AM1	B3LY/6-31G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p)	EA exp. (eV)
	EA (eV)	EA (eV)	
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	1,760	1,761	[2,21 ± 0,10] ²⁶
Anidrido Maléico	0,762	0,762	[1,40 ± 0,20] ²⁷
Antraceno	0,024	0,019	[0,570 ± 0,020] ²⁸
p-Benzoquinona	1,337	1,335	[1,89 ± 0,30] ²⁹
Pentaceno	1,069	1,071	[1,392 ± 0,043] ³⁰
T2	-0,499	-0,500	[0,075 ± 0,020] ³¹
T3	0,217	0,064	[0,660 ± 0,020] ³¹
TCNE	2,936	2,937	[3,17 ± 0,20] ^{32,33}
TCNQ	3,223	3,226	[2,80 ± 0,10] ^{34,35}
Tetraceno	0,633	0,633	[1,067 ± 0,043] ³⁰

Tabela 3. Valores calculados para o potencial de ionização - PI (eV) com B3LYP/6-31G(d,p)//AM1 e B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)

Oligômeros/ Métodos	B3LYP/6-31G(d,p)//AM1	B3LYP/6-31G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p)	PI exp. (eV)
	PI (eV)	PI (eV)	
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	9,208	9,208	9,5 ³⁶
Anidrido Maléico	10,701	10,701	[11,11 ± 0,05] ³⁷
Antraceno	6,886	6,890	[7,41 ± 0,05] ³⁸
p-Benzoquinona	9,655	9,654	[9,99 ± 0,05] ³⁹
Pentaceno	5,947	5,944	[6,61 ± 0,02] ⁴⁰
T2	7,292	7,292	7,83 ⁴¹
T3	6,610	6,778	-
TCNE	11,144	11,144	[11,765 ± 0,008] ⁴²
TCNQ	8,877	8,876	9,6 ⁴³
Tetraceno	6,339	6,338	[6,97 ± 0,02] ⁴⁰

Nas Tabelas 2 e 3 apresentamos os resultados da EA e do PI, respectivamente, para os 10 oligômeros escolhidos neste trabalho. Verifica-se que os valores destas propriedades são praticamente iguais para ambos os níveis de cálculo utilizados. Quando comparados com os valores experimentais, o valor da eletroafinidade (como pode ser observado na Tabela 2) do oligômero TCNE (2,937 eV) foi o que mais se aproximou do experimental (3,17 ± 0,20 eV) com um erro relativo de 7,35%. Para a eletroafinidade, T2 e T3 foram os oligômeros que mais distanciaram do valor experimental. O valor da EA encontrado para o oligômero T2 foi 0,500 eV enquanto que o valor experimental é de [0,075 ± 0,020 eV]³¹ com um erro relativo próximo de ~567%. Para o oligômero T3, o valor encontrado para EA foi de 0,064 eV, que está bem diferente do valor experimental encontrado que é de [0,660 ± 0,020 eV]³¹, com um erro relativo de ~90%. As discrepâncias encontradas nos nossos resultados podem ser advindas do nível de cálculo e da definição do conjunto de funções de base não serem adequados para

descreverem esses oligômeros. Seria necessário um estudo complementar futuro (de nível de cálculo e de funções de base) para os oligômeros T2 e T3 para descrever melhor a eletroafinidade dos mesmos. Através dos valores do potencial de ionização apresentados na Tabela 3, o valor do PI do oligômero 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%. O oligômero que mais se afastou do valor de referência quanto ao PI foi o Pentaceno com um erro relativo de 10,01%.

Foram analisados ainda os valores das funções trabalho desses oligômeros. A Figura 2 mostra o diagrama de energia dos valores HOMO/LUMO (funções trabalho) dos oligômeros comparados com as funções trabalho dos eletrodos ITO e Al, provando que o nível de energia necessário para que os oligômeros sejam candidatos a dispositivos OPV e OLED é cumprido para a fabricação de dispositivos que utilizam o ITO e o Al como eletrodos.

Tabela 4. Valores calculados da barreira energética para injeção de lacunas (Δh) e barreira energética para injeção de elétrons (Δe) e do comprimento de onda para os 10 oligômeros selecionados para o nível *B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p)*

Oligômeros	Δh (eV)	Δe (eV)	Comprimento de Onda Máximo λ (nm)	Faixa espectral
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona	12,16	7,84	316,47	ultravioleta
Anidrido Maléico	4,70	4,30	250,69	ultravioleta
Antraceno	9,94	5,94	344,60	ultravioleta
p-Benzoquinona	12,06	7,84	324,91	ultravioleta
Pentaceno	9,31	6,70	562,27	Verde
T2	10,19	5,56	293,59	Ultravioleta
T3	9,97	5,85	333,17	Ultravioleta
TCNE	13,82	9,26	298,14	Ultravioleta
TCNQ	12,03	9,12	494,89	Azul
Tetraceno	9,57	6,39	446,83	Azul

Na Tabela 4 são apresentados os valores da função trabalho e dos comprimentos de onda máximos dos oligômeros investigados, calculados com o método B3LYP/6-31G(d,p). Para que um semiconductor orgânico seja um bom candidato a OLED é necessário que este material apresente uma alta função trabalho para a injeção de buracos (Δ_h), uma baixa função trabalho para injeção de elétrons (Δ_e) e possua um comprimento de onda máximo dentro da faixa espectral visível. Desta forma, os únicos candidatos possíveis a OLED são o

Pentaceno, o TCNQ e o Tetraceno. Por outro lado, para caracterizar um bom candidato a OPV, além de um baixo gap de energia, é necessário que o semiconductor orgânico apresente uma alta eletroafinidade e um baixo potencial de ionização.

O oligômero com maior eletroafinidade é o TCNQ enquanto que o com menor eletroafinidade é o Antraceno. Para o potencial de ionização, o oligômero que apresentou o maior valor foi TCNE e o oligômero com menor PI foi o Pentaceno.

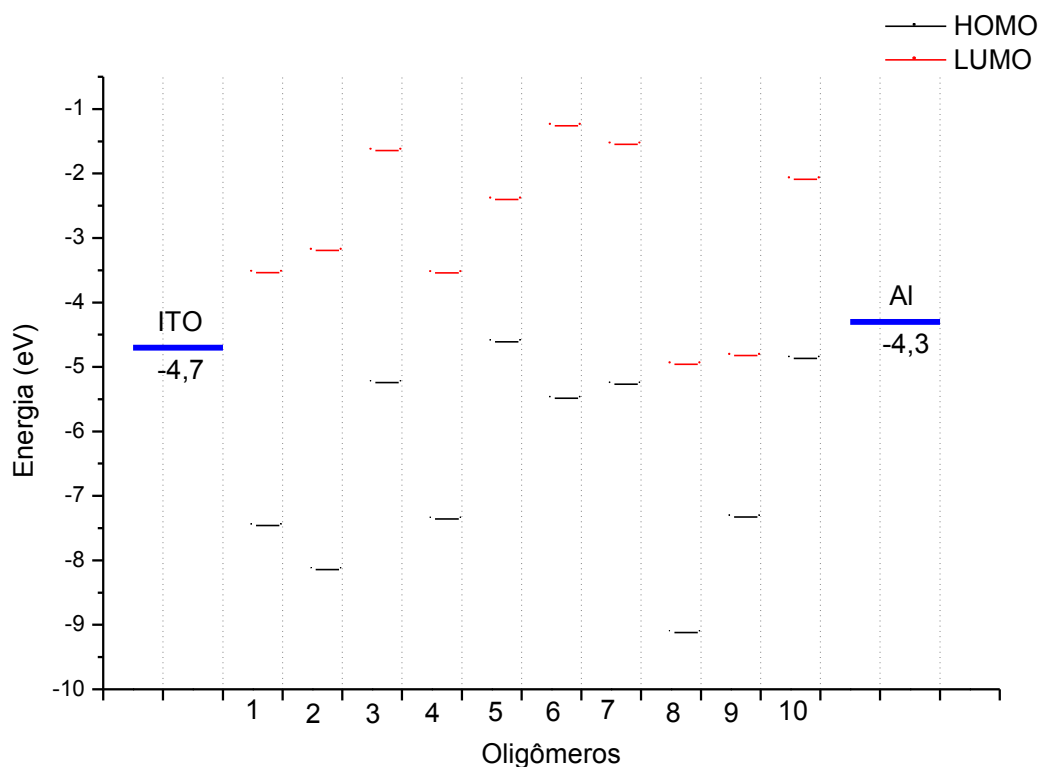


Figura 2: Diagrama de energias (função trabalho, HOMO e LUMO) entre o cátodo (ITO), os oligômeros do Quadro 1 e o ânodo utilizado (Al). Notação: 1. 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 2. Anidrido maléico, 3. antraceno, 4. p-benzoquinona, 5. Pentaceno, 6. T2 (Bithiophene), 7. T3 (Terthiophene), 8. TCNE (Tetracyanoethylene), 9. TCNQ (Tetracyano-p-quinodimethane), 10. Tetraceno

5. Conclusão

Para caracterizarmos os semicondutores orgânicos como sendo bons candidatos a dispositivos OPV e OLED, realizamos um estudo das propriedades eletrônicas gap de energia, eletroafinidade, potencial de ionização, função trabalho e o comprimento de onda. Para que o transporte de carga seja eficiente é necessário que ocorra perda e ganho de elétron simultaneamente. Como a dissociação do par de elétron-buraco não ocorre rapidamente, uma solução viável é associar dois materiais com diferentes EA e PI, caso contrário a tendência do elétron é de retornar ao estado fundamental levando à

recombinação das cargas, ou seja, à emissão de luz (candidato a 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. Com a análise de todas essas propriedades, verificamos que os melhores candidatos a OPV são os oligômeros Pentaceno (menor gap e PI) e TCNQ (maior EA) e os melhores candidatos a OLED são os oligômeros Anidrido Maléico (maior gap), Antraceno (menor EA) e o TCNE (maior PI). Mas, com os oligômeros aqui estudados, deve-se buscar um material que contemple todas as exigências para constituir

um OPV. Sendo assim, o TCNQ é o melhor candidato a OPV. O melhor candidato para constituir um OLED dentre os três oligômeros que emitem luz visível (Pentaceno, TCNQ e o Tetraceno) é o Tetraceno pois, dos três oligômeros, ele é o que apresenta maior gap, menor EA e um PI intermediário.

Referências Bibliográficas

- ¹ Bernanose, A.; Comte, M.; Vouaux, P. A new method of emission of light by certain organic compounds. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1953**, *50*, 64. [[CrossRef](#)]
- ² Destriau, G.; Saddy, J. Préparation de substances luminescentes particulièrement sensibles à l'action des champs électriques. *Journal de Physique et le Radium*, **1945**, *6*, 12. [[CrossRef](#)]
- ³ Kasha, M. Phosphorescence and the Role of the Triplet State in the Electronic Excitation of Complex Molecules. *Chemical Reviews* **1947**, *41*, 401. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, *16*, 578. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Oliveira Neto, P. H.; Cunha, W. F.; Silva, G. M. Charge carrier untrapping by temperature effects in conjugated polymers. *Europhysics Letters* **2009**, *88*, 67006. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Vilela, G. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. [[Link](#)]
- ⁷ Castro, F. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007. [[Link](#)]
- ⁸ Luna, J. A. G.; *Tese de Doutorado*, Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2009. [[Link](#)]
- ⁹ Tonezer, C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2007. [[Link](#)]
- ¹⁰ Seidel, K. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2008. [[Link](#)]
- ¹¹ Canestraro, C. D.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, 2010. [[Link](#)]
- ¹² Valente, G. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2012. [[Link](#)]
- ¹³ Bernède, J. C. Organic Photovoltaic Cells: History, Principle and Techniques. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2008**, *53*, 1549. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Clarke, T. M.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6736. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Baldissera, G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2008. [[Link](#)]
- ¹⁶ Shaifee, A.; Salleh, M. M.; Yahaya, M. Determination 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* **2011**, *40*, 173. [[Link](#)]
- ¹⁷ Santos, M. G. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Aveiro, 2011. [[Link](#)]
- ¹⁸ Arroio, A.; Honório, K. M.; Silva, A. B. F. Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. *Química Nova* **2010**, *33*, 649. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Lowe, J. P.; *Quantum Chemistry*, 2a. ed., Academic Press: New York, 1993.
- ²⁰ Roth, S.; Carrol, D.; *One-Dimensional Metals*, 2a. ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2004.
- ²¹ Zhang, G.; Musgrave, C. B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 1554. [[CrossRef](#)]
- ²² Bao, Z.; Locklin, J.; *Organic Field-Effect Transistors*, 2007. 640p.
- ²³ Gaussian 09, Revision A.1, Frisch et. al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. [[Link](#)]
- ²⁴ Retondo, C. G.; Faria, P.; *Química das sensações*, 3a. ed., Editora Átomo: Campinas, 2009.
- ²⁵ Ortiz, R. P.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Málaga, 2008. [[Link](#)]
- ²⁶ Heinis, T.; Chowdhury, S.; Scott, S.L.; Kebarle, P. Electron affinities of benzo-, naphtho-, and anthraquinones determined from gas-phase equilibria measurements. *Journal of American Chemical Society* **1988**, *110*, 400. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Compton, R. N.; Reinhardt, P. W.; Cooper, C. D. Mass spectrometry utilizing collisional ionization of cesium: Maleic anhydride and

- succinic anhydride. *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 2953. [CrossRef]
- ²⁸ Lyons, L. E.; Morris, G. C.; Warren, L. J. Electron affinities and the electron-capture method for aromatic hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *72*, 3677. [CrossRef]
- ²⁹ Cooper, C. D.; Naff, W. T.; Compton, R. N. Negative ion properties of *p*-benzoquinone: Electron affinity and compound states. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *63*, 2752. [CrossRef]
- ³⁰ Crocker, L.; Wang, T. B.; Kebarle, P. Electron affinities of some polycyclic aromatic hydrocarbons, obtained from electron-transfer equilibria. *Journal of American Chemical Society* **1993**, *115*, 7818. [CrossRef]
- ³¹ Siegert, S.; Vogeler, F.; Marian, C. M.; Weinkauff, R. Throwing light on dark states of α -oligothiophenes of chain lengths 2 to 6: radical anion photoelectron spectroscopy and excited-state theory. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 10350. [CrossRef] [PubMed]
- ³² Chowdhury, S.; Kebarle, P. Electron affinities of di- and tetracyanoethylene and cyanobenzenes based on measurements of gas-phase electron-transfer equilibria. *Journal of American Chemical Society* **1986**, *108*, 5453. [CrossRef]
- ³³ Millán, B.; Pou-Amérigo, R.; Viruela, R.; Ortí, E. On the electron affinity of TCNQ. *Chemical Physics Letters* **2004**, *391*, 148. [CrossRef]
- ³⁴ Compton, R. N.; Cooper, C. D. Negative ion properties of tetracyanoquinodimethan: Electron affinity and compound states. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 4325. [CrossRef]
- ³⁵ Lots, C. E.; Compton, R. N.; Raen, V. F. Electronic and ionic properties of molecular TTF and TCNQ. *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 1177. [CrossRef]
- ³⁶ Redchenko, V. V.; Freimanis, Y. F.; Dregeris, Y. Y. Photoelectron Spectroscopy of 2,3-Disubstituted naphthoquinones. *Russian Journal of General Chemistry* **1980**, *50*, 1507.
- ³⁷ Galasso, V.; Colonna, F. P.; Distefano, G. Photoelectron spectra of 1,2-indandione, 1,3-indandione and heterocyclic analogues. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1977**, *10*, 227. [CrossRef]
- ³⁸ Eland, J. H. D. Photoelectron spectra and ionization potentials of aromatic hydrocarbons. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1972**, *9*, 214. [CrossRef]
- ³⁹ Dougherty, D.; Mcglynn, S. P. Photoelectron spectroscopy of carbonyls. 1,4-Benzoquinones. *Journal of American Chemical Society* **1977**, *99*, 3234. [CrossRef]
- ⁴⁰ Schmidt, W. Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. V. Correlations with ultraviolet absorption spectra in the catacondensed series. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66*, 828. [CrossRef]
- ⁴¹ Kraak, A.; Wynberg, H. Charge-transfer interaction of dithienyls and cyclopentadithiophenes with 1,3,5-trinitrobenzene (TNB). *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3881. [CrossRef]
- ⁴² Knowles, D. J.; Nicholson, A. J. C. Ionization energies of formic and acetic acid monomers. *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 1180. [CrossRef]
- ⁴³ Herman, F.; Batra, I. P. Electronic Structure of the Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Molecule. *Physical Review Letters* **1974**, *33*, 94. [CrossRef]