

# MODELAGEM MOLECULAR DE COPOLÍMEROS ACEITADORES E DOADORES DE ELÉTRONS

*Molecular modeling of electrons donors and acceptors copolymers*

*Simulación computacional de copolímeros aceptadores y donadores de electrones*



Revista  
**Desafios**

Artigo Original  
Original Article  
Artículo Original

Flavio Filho Martins Reis<sup>1</sup>, Liliana Yolanda Ancalla Dávila<sup>1</sup>, Nilo Mauricio Sotomayor Choque<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup>Curso de Licenciatura em Biologia, Campus de Araguaína, Universidade Federal do Tocantins, Araguaína, Tocantins, Brasil.

\*Correspondência: Curso de Licenciatura em Biologia – UFT - Avenida Paraguai, s/nº, esquina com a Rua Uxiramas Setor Cimba | 77824-838 | Araguaína/TO. e-mail [nmsch@uft.edu.br](mailto:nmsch@uft.edu.br)

Artigo recebido em 30/10/2015. Aprovado em 09/12/2015. Publicado em 24/02/2017.

## RESUMO

Com a descoberta de que alguns polímeros poderiam conduzir eletricidade houve uma forte demanda por novos sistemas que pudessem reproduzir ou melhorar as propriedades de materiais metálicos, objetivando principalmente facilidade de síntese, menor custo, e leveza. Atualmente, mais de 85% da produção mundial de células fotovoltaicas envolve a utilização de silício cristalino. A introdução de novos materiais orgânicos com características doadoras e aceitadoras tem sido utilizada para melhorar as propriedades de *gap* dos materiais. Foram estudados teoricamente os copolímeros formados de benzotiadiazole, fluoreno e tiofeno com promissoras propriedades fotovoltaicas. As propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e ópticas foram obtidas com o método semi empírico AM1 e as propriedades ópticas foram obtidas com o método semi empírico ZINDO. Observa-se do estudo teórico que as propriedades eletrônicas e ópticas das moléculas melhoram quando combinados a molécula doadora e aceitadora de elétrons.

**Palavras-chave:** polímeros orgânicos, células fotovoltaicas, Hartree-Fock.

## ABSTRACT

*With the discovery that some polymers could conduct electricity there was a strong demand for new systems that could reproduce or improve the properties of metallic materials, mainly for ease of synthesis, lower cost, and lightness. Currently, more than 85% of the world production of photovoltaic cells involves the use of crystalline silicon. The introduction of new organic materials with donor and acceptor characteristics has been used to improve the gap properties of the materials. Copolymers formed from benzothiadiazole, fluorene and thiophene with promising photovoltaic properties were theoretically studied. The energetic, structural, electronic and optical properties were obtained with the semi-empirical AM1 method and the optical properties were obtained with the ZINDO semi-empirical method. It is observed from the theoretical study that the electronic and optical properties of the molecules improve when combined the donor and acceptor molecule of electrons.*

**Keywords:** Organic polymers, Photovoltaic cells, Hartree-Fock.

## RESUMEN

*Con el descubrimiento de que algunos polímeros pueden conducir la electricidad se ha producido una fuerte demanda de nuevos sistemas que pudieran mejorar las propiedades de los materiales metálicos, principalmente en relación a facilidad de síntesis, menor costo y peso ligero. Actualmente, más del 85% de la producción mundial de células fotovoltaicas implica el uso de silicio cristalino. La introducción de nuevos materiales orgánicos con características de donadores y aceptadores se ha utilizado para mejorar la propiedades de banda prohibida de los materiales. Fueron estudiados através de simulaciones computacionales copolímeros formados de benzotiadiazol,*

*tiofeno y fluoreno com propiedades prometedoras para aplicaciones fotovoltaicas. Las propiedades energéticas, estructurales, electrónicas y ópticas se obtuvieron con el método semiempírico AM1 y las propiedades ópticas se obtuvieron con el método semiempírico ZINDO. Se observa del estudio teórico computacional que las propiedades electrónicas y ópticas de las moléculas mejoran cuando se combinan con las moléculas donadoras y aceptadoras de electrones.*

**Descriptor:** *Polímeros orgânicos, Celdas fotovoltaicas, Hartree-Fock.*

---

## INTRODUÇÃO

O uso de materiais poliméricos como camada ativa em células solares fotovoltaicas apresenta propriedades únicas, sendo as mais importantes a processabilidade (solubilidade em solventes orgânicos), o uso de pequenas quantidades de polímero (filmes em torno de 150 nm de espessura), redução de custo (comparada às células atuais) e possibilidade de modificação química (estruturas pré-desenhadas) para ajustar a energia da banda proibida (*gap*), através da variação das energias das bandas de valência e condução e propriedades consequentes. (HOFFMANN, 2006). Para competir com as outras tecnologias disponíveis as células solares, baseadas em polímeros conjugados, têm que cumprir as seguintes exigências: eficiência e tempo de vida útil. Atualmente, os dispositivos fabricados a partir de polímeros semicondutores apresentam eficiência de cerca de 7% (BRABEC, 2004) e as tradicionais, disponíveis comercialmente, apresenta-se em torno de 10-12% (ZHOU e YANG, 2012).

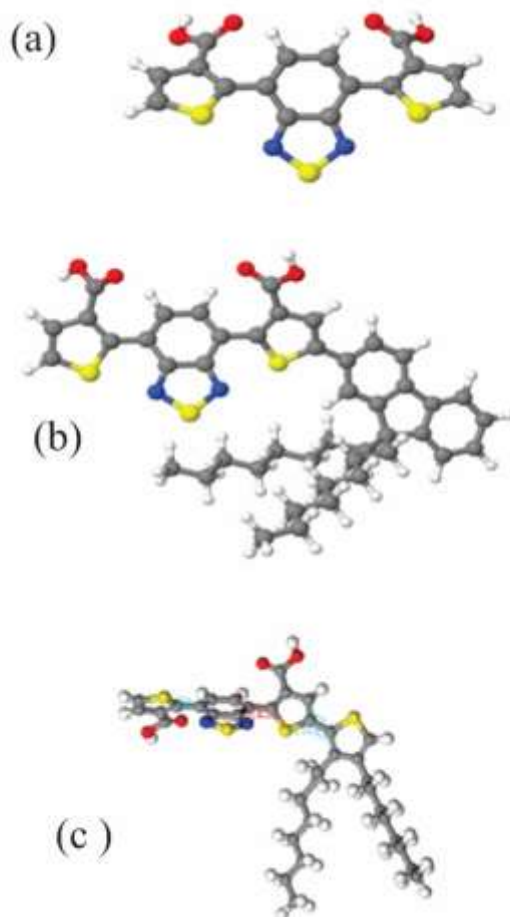
Os polímeros conjugados semicondutores com propriedades de tipo aceitador e doador tem sido usados numa tentativa de controlar/melhorar o *gap* dos materiais. Entre os materiais mais utilizados tem-se o fluoreno (F), tiofeno (T), e benzotiadiazole (BTD) com propriedades específicas na confecção de

células solares (FANG, et al., 2011). Neste trabalho foi focalizado o estudo teórico destas moléculas por meio de métodos semi empíricos que estão dentro do formalismo Hartree-Fock (ROOTHAAN, 1951), mais precisamente o método semi empírico Austin Model 1 (AM1) (DEWAR, et al., 1985), este possui funções de calcular propriedades eletrônicas, energia total e realizar a otimização de geometria. Nas propriedades ópticas foi utilizado o método Zerner Intermediária Negligência de Sobreposição Diferencial (ZINDO) (RIDLEY e ZERNER, 1973) este por sua vez simula os espectros de absorção óptica de moléculas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia teórica usada está dentro do formalismo de Hartree-Fock. Para o estudo das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas utilizamos o método semi-empírico AM1 e para o estudo das propriedades ópticas utilizamos o método semi-empírico ZINDO/SC. Nós estudamos três estruturas etiquetadas da seguinte forma: o tiofeno-2,1,3-benzotiadiazole-tiofeno (TBTDT), o fluoreno-tiofeno-2,1,3-benzotiadiazole-tiofeno (FTBTDT), o tiofeno-tiofeno-2,1,3-benzotiadiazole-tiofeno (TTBTDT) (ver figura Fig. 1).

**Figura 1.** (a) Geometria otimizada da molécula TBTDT obtida com o método semi empírico AM1. (b) Geometria otimizada da molécula FTBTDT obtida com o método semi empírico AM1. (c) Geometria otimizada da molécula TTBTDT obtida com o método semi empírico AM1.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas geométricas dos monômeros TBTDT, FTBTDT, e TTBTDT foram otimizadas com o método semi empírico AM1. O valor obtido de calor de formação mais baixo foi para a geometria do monômero TTBTDT de -114,33 kcal/mol enquanto o mais alto foi obtido para a molécula de TBTDT de -19 kcal/mol, e a molécula de FTBTDT com o valor de -66,96 kcal/mol. O potencial de ionização das moléculas foi o mais baixo de 8,46 eV para FTBTDT enquanto a molécula de TBTDT obteve 8,79 eV e a molécula de TTBTDT obteve 8,81 eV. No caso das propriedades estruturais de comprimentos de ligação e ângulos simples estão dentro dos dados da

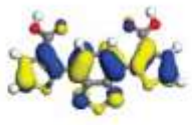

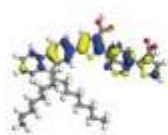



literatura, no caso dos ângulos entre anéis observamos uma variação forte que depende da presença dos radicais, os valores oscilam entre 5 e 60 graus. Na análise das propriedades eletrônicas observamos que a diferença de energia HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) e LUMO (mais baixo orbital molecular desocupado) é mais baixa para a molécula FTBTDT de 6,63 eV seguida da molécula TTBTDT e TBTDT de valor igual de 7,10 eV.

Os polímeros com características aceitadoras (benzotiadiazole) alternados com polímeros doadores tiofeno e fluoreno são promissores na fabricação de células solares. Estes possuem capacidade de aumentarem a energia do HOMO e diminuir a energia do LUMO, conseqüentemente há uma

redução da diferença de energia HOMO-LUMO (*gap*). Note que as cargas no HOMO se concentram sobre o segmento (TTBTDT) isso deve-se ao fato das características doadoras (rico em elétrons) desse

segmento, enquanto que no LUMO as cargas se aglomeram no benzotiadiazole pelo fato deste ser pobre em elétrons (aceitador) ver figura Fig. 2.

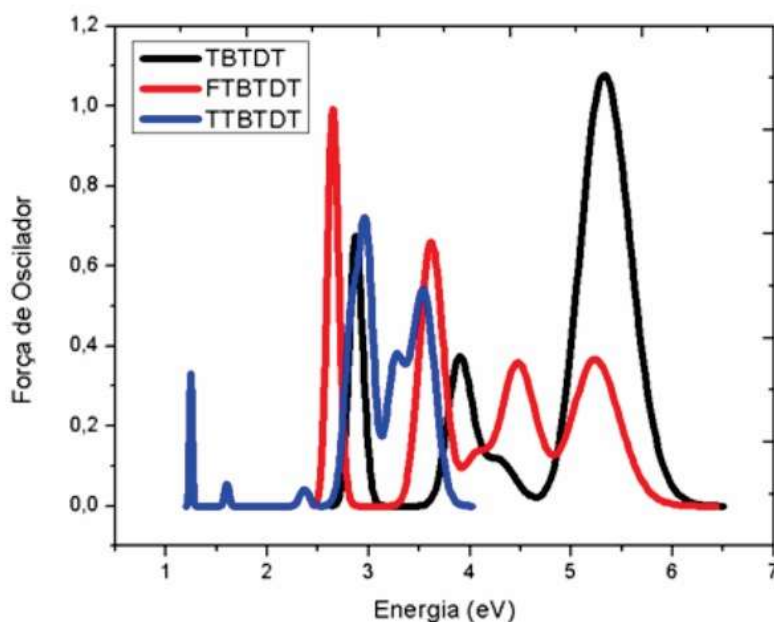
**Figura 2.** Distribuição de carga HOMO e LUMO das moléculas TBTDT, FTBTDT, e TTBTDT obtida com o método semi empírico AM1.

moléculas	HOMO	LUMO
TBTDT	 <p>HOMO= -8.81</p>	 <p>LUMO= -1.68</p>
FTBTDT	 <p>HOMO= -8.46</p>	 <p>LUMO= -1.83</p>
TTBTDT	 <p>HOMO= -8.81</p>	 <p>LUMO= -1.71</p>

Os espectros de absorção óptica (ver figura 3) foram obtidas com método ZINDO/SC (foram utilizadas as moléculas previamente otimizadas com o método AM1), da análise dos picos observa-se que o pico da molécula TTBTDT se desloca em média

47% mais para região do vermelho, (chegando numa região próxima do infravermelho) em relação à molécula FTBTDT, e isso reflete as propriedades doadoras mais fortes do segmento (Tertiofeno).

**Figura 3.** Espectros de absorção óptica das moléculas TBTDT, FTBTDT, e TTBTDT obtidos com o método semi empírico ZINDO/SC.



## CONCLUSÃO

As moléculas estudadas apresentaram resultados satisfatórios em relação aos dados presentes na literatura. Após a combinação da molécula de TBTDT com o tiofeno TTBTDT e fluoreno FTBTDT observou-se uma alteração das propriedades geométricas que foi refletida nas propriedades de calor de formação e potencial de ionização. Nas propriedades eletrônicas os segmentos doadores como o fluoreno e tiofeno alternados com o segmento aceitador 2,1,3-benzotiadiazole tornaram possível uma diminuição na banda de *gap*. Nas propriedades ópticas o tiofeno presente na estrutura TTBTDT provocou um maior deslocamento para a região do vermelho do espectro eletromagnético quando comparado com o monômero que contém o fluoreno na estrutura.

## AGRADECIMENTO

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica INEO e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq pelo suporte

financeiro para a realização do projeto, ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica PIBIC da Universidade Federal do Tocantins (UFT) pela concessão da Bolsa, à UFT e ao Labmade pelas facilidades de infraestrutura física e pelo suporte computacional e material.

---

Todos os autores declararam não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

---

## REFERÊNCIAS

- BRABEC, J.C., Organic photovoltaics: technology and market, **Solar Energy materials & Solar Cells**, v. 83, p. 273 - 292, 2004.
- DEWAR, M. J. S.; ZOEBISCH, E. G.; STEWART, J. J. P.; Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1:a new general purpose quantum mechanical molecular model. **J. Am. Chem. Soc.** v. 107, p. 3902, 1985.

FANG, Z; ESHBAUGH, A. A.; CHANZE, K. S. Low-Bandgap Donor-Acceptor Conjugated Polymer Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells **J. Am. Chem. Soc.** v.133, p.3063–3069, 2011.

HOFFMANN, W., PV solar electricity industry: Market growth and perspective. **Solar Energy Materials & Solar Cells** v. 90, p. 3285–3311, 2006.

RIDLEY, J; ZERNER, M. **Theoret. Chem. Acta.** v. 32, p. 11, 1973.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23 p. 69, 1951.

ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. **Macromolecules**, v. 45, p. 607–632, 2012.