

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS DE ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

RODRIGO ALEXANDRE FERREIRA

ESTUDO TEÓRICO DE FULERENOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS

ANÁPOLIS-GO
2020

RODRIGO ALEXANDRE FERREIRA

**ESTUDO TEÓRICO DE FULERENOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Anápolis-GO

2020



TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL (BDTD)

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Estadual de Goiás a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UEG), regulamentada pela Resolução, **CsA n.1087/2019** sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

Dados do autor (a)

Nome Completo: Rodrigo Alexandre Ferreira

E-mail: rodrigoufgaf@gmail.com

Dados do trabalho

Título: ESTUDO TEÓRICO DE FULERENOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

Data da Defesa: 17/12/2020

Tipo

() Tese (X) Dissertação

Programa de Mestrado em Ciências Moleculares

Concorda com a liberação documento

[X] SIM

[] NÃO **Casos de impedimento:** Período de embargo por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo necessita de justificativa junto à coordenação do curso.

- [] Solicitação de registro de patente;
- [] Submissão de artigo em revista científica;
- [] Publicação como capítulo de livro;
- [] Publicação da dissertação/tese em livro.

Anápolis - GO , 09 / 03 / 2021

Local

Data

Rodrigo Alexandre Ferreira

Assinatura do autor (a)

Prof. Dr. José Davino

[Assinatura]

Assinatura do orientador (a)

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UEG
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

AR696 Alexandre, RODRIGO ALEXANDRE FERREIRA
e ESTUDO TEÓRICO DE FULERENOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS / RODRIGO ALEXANDRE FERREIRA
Alexandre; orientador José Divino dos Santos Divino .
-- Anápolis, 2020.
119 p.

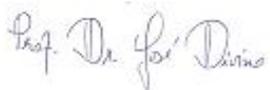
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Mestrado Acadêmico em Ciências Moleculares) -- Câmpus
Central - Sede: Anápolis - CET, Universidade Estadual
de Goiás, 2020.

1. Fullerenos . 2. Funcionalização . 3. Estabilidade
. 4. Energia . I. Divino , José Divino dos Santos ,
orient. II. Título.

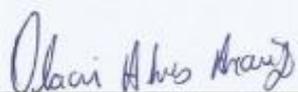
**ESTUDO TEÓRICO DE FULERENOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS RODRIGO ALEXANDRE FERREIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

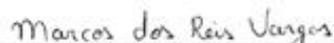
Aprovada em 17/12/2020 por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (Orientador/UEG)



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo (UEG)



Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas (IFG)

ANÁPOLIS – GO

Dedico este trabalho aos meus pais, Orlando Simão Ferreira e Aluceia Aparecida Ferreira, pilares da minha formação como ser humano. Sem eles nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a composição dessa dissertação de mestrado, com destaque para algumas pessoas/instituições em especial.

À universidade Estadual de Goiás (UEG) por me proporcionar um ensino de qualidade, com uma equipe gestora de professores de altíssimo nível.

À coordenação do programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* Mestrado em Ciências moleculares pelo zelo na qualidade do Programa. Na oportunidade, cito o coordenador Luciano Ribeiro, por toda atenção e direcionamento transmitido a todos os mestrandos.

Aos meus pais, que apesar de não estarem vivos, me ajudaram na minha educação, quando presentes me apoiaram e deram suporte para a realização de meus sonhos.

Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos, pelo ensino de excelência, pela grandiosa paciência em transmitir seus conhecimentos, e por todo incentivo concedido. Além de demonstrar ser um excelente professor, orientador e amigo. Por fazer esse trabalho se tornar possível, serei sempre grato.

Ao Prof. Dr. Olacir Alves Araújo pelas contribuições a composição dessa dissertação enquanto membro da banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas do Instituto Federal de Goiás, por aceitar o convite de ser o avaliador da presente dissertação.

Ao Prof. Dr. Osmair Vital de Oliveira, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campos Catanduva. Pela colaboração para composição dessa dissertação, e pela contribuição para a submissão do artigo, imensa gratidão.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa GQTAM, pelas experiências e conhecimentos trocados. Meus sinceros agradecimentos, desejando-lhes de igual forma de sucesso.

À minha noiva Valéria Pereira da Silva, fonte de minha inspiração, por todo amor dado, paciência e apoio.

Às minhas irmãs Telma Cristiane Ferreira e Tereza Cristina Ferreira pelas experiências trocadas.

Aos meus colegas de trabalho, professores, coordenadores e militares do Colégio Estadual da Polícia Militar de Goiás, por sempre me incentivarem a melhorar, pela paciência em todo o processo, meus agradecimentos.

“O importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê”.

Arthur Schopenhauer

Resumo: Neste trabalho, foram investigados teoricamente as propriedades estruturais e eletrônicas dos seguintes fulerenos C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} , neutros e nas formas carregadas. Das funcionalizações desses fulerenos com grupos orgânicos como a tiazolidinationa ($S_2NC - R$), formando os complexos $[C_n] - S_2NC - R$, e com o grupo éster metílico do ácido butírico fenil, formando os PC_nBM . E, das interações das estruturas dos PCPDTBT livre e substituído, com os fulerenos funcionalizados. A partir da criação de algoritmos com linguagem de programação Shell bash e awk, e utilizando os métodos para cálculos quânticos teóricos, o semiempírico PM7, utilizando o pacote MOPAC 2016 e o método ab initio a nível B3LYP, utilizando os conjuntos de bases 6-311G(d,p) e 6-31+G(d,p), foi possível otimizar as estruturas a partir das coordenadas internas dos átomos. Assim, foi possível concluir que as formas aniônicas dos fulerenos representados por C_n^{1-} , C_n^{2-} e C_n^{3-} , foram mais estáveis do que as formas catiônicas C_n^{1+} , C_n^{2+} e C_n^{3+} , por apresentarem menores energias após a inserção de um a três elétrons. O ânion bivalente C_n^{2-} apresentou-se como o mais estável por apresentar uma variação relativa da energia igual $-0,05\%$, enquanto os demais ânions mono e trivalentes apresentaram $-0,038$ e $-0,025\%$, respectivamente. Observou-se que as moléculas do C_{60} e C_{96} apresentaram simetria, e conseqüentemente valores do dipolo elétrico $\vec{\mu}$, igual a zero. Foi possível concluir que ao inserir elétrons na molécula do C_{60} , ocorre a perda da simetria e aumento do volume. E, que os ânions dos fulerenos superiores ao C_{60} , acomodam muito bem cargas elétricas, não alterando assim seus volumes. Observou-se que das funcionalizações dos fulerenos C_{60} , C_{70} e C_{78} , com valores de gap calculado 2,740, 2,682 e 1,652 eV respectivamente, como o grupo tiazolidinationa ($S_2NC - R$) formando os complexos $[C_{60}] - S_2NC - R$, $[C_{70}] - S_2NC - R$ e $[C_{78}] - S_2NC - R$, apresentaram os seguinte valores de gap 1,768, 1,574 e 1,310 eV respectivamente, portanto sendo mais instáveis do que suas formas originais. Nas funcionalizações, formado os compostos $PC_{60}BM$ e $PC_{70}BM$, apresentaram estabilidade por apresentarem maiores gap de energia, iguais a 2,527 e 2,511 eV, respectivamente. Enquanto os compostos $PC_{78}BM$ e $PC_{84}BM$ apresentaram maiores reatividade por apresentarem menores gap de energia como valores

de 1,059 e 0,884 eV. Das interações do PCPDFBT livre e substituído com os fulerenos funcionalizados, observou-se que a melhor combinação é do PCPDTBT, substituído com o grupo cetônico-fenil, por apresentar menor energia do orbital HOMO $-5,609$ eV, com os PC_nBM e os $[C_n] - S_2NC - R$, por fornecerem maiores valores da propriedade V_{oc} . Dessa maneira, essas formas funcionalizadas combinadas com o PCPDTBT modificado são possíveis candidatas as unidades de PSCs, na conversão de energia solar em energia elétrica.

PALAVRAS-CHAVE: Fulerenos, Funcionalização, Estabilidade, Energia.

Abstract: In this work, the structural and electronic properties of the following fullerenes (C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} and C_{96}), neutral and in charged forms, were theoretically investigated. Functionalization of these fullerenes with organic groups such as thiazolidination ($S_2NC - R$) forming the complexes $[C_n] - S_2NC - R$, and with the methyl ester group of phenyl butyric acid forming the PC_nBM . And, of the interactions of free and substituted PCPDTBT structures, with functionalized fullerenes. From the creation of algorithms with Shell bash and awk programming language, and using methods for theoretical quantum calculations, the semi-empirical PM7, using the MOPAC 2016 package and the ab initio method at B3LYP level, using the sets of bases 6-311G (d, p) and 6-31+G (d, p), it was possible to optimize the structures from the internal coordinates of the atoms. Thus, it was possible to conclude that the anionic forms of fullerenes represented by, C_n^{1-} , C_n^{2-} and C_n^{3-} , were more stable than the cationic forms C_n^{1+} , C_n^{2+} e C_n^{3+} , for having lower energies after the insertion of one to three electrons. The divalent anion C_n^{2-} presented itself as the most stable because it presents a relative variation of energy equal to -0.05% , while the other mono and trivalent anions presented -0.038 and -0.025% , respectively. It was observed that the molecules of C_{60} and C_{78} showed symmetry, and consequently electric dipole values $\vec{\mu}$, equal to zero. It was possible to conclude that when inserting electrons in the C_{60} , molecule, there is a loss of symmetry and increase in the bulk occurs. And, that the anions of fullerenes higher than C_{60} , accommodate electrical charges very well, thus not altering their bulks. It was observed that of the functionalization of fullerenes C_{60} and C_{78} with calculated gap values of 2,740, 2,682 and 1,652 eV respectively. As the thiazolidination group ($S_2NC - R$) forming the complexes $[C_{60}] - S_2NC - R$, $[C_{70}] - S_2NC - R$ and $[C_{78}] - S_2NC - R$ presentend the following gap values 1,768, 1,574 and 1,310 eV respectively, therefore being more unstable than their original forms. In the functionalization, the compounds $PC_{60}BM$ and $PC_{70}BM$, were formed, they showed stability because they had a larger energy gap, equal to 2.527 and 2.511 eV, respectively. While the compounds $PC_{78}BM$ and $PC_{84}BM$ showed greater reactivity as they presented a smaller energy gap, with values of 1,059 and 0,884 eV. From the interactions of free and substituted

PCPDFBT with functionalized fullerenes, it was observed that the best combination is the PCPDTBT, substituted with the ketone-phenyl group, as it has less energy from the HOMO -5.609 eV orbital, with the PC_n BM and the $[C_n] - S_2NC - R$, for providing higher values of V_{oc} property. In this way, these functionalized forms combined with the modified PCPDTBT are possible candidates for PSCs units, in the conversion of solar energy into electrical energy.

KEYWORDS: Fullerenes, Functionalization, Stability, Reactivity, Energy.

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

6-31G*	Conjunto de base, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência e 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência e acréscimo de polarização.
6-311G	Conjunto de base, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência, 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência e 1 função gaussiana extra para a parte externa da camada de valência
6-311G(d,p)	Conjunto de base polarizada, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência e 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência com acréscimo de difusão e polarização
B3LYP	Tornam-se funcionais hídracos de três parâmetros Lee-Yang-Parr
DFT	Teoria de funcional densidade
GAUSSIAN	Programa de estruturas eletrônicas Gaussian
GNUPLOT	<i>Software</i> para criação de gráficos 2D e 3D
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior de energia
J_{sc}	Densidade de corrente de circuito aberto
KLFH	Kratschmer, Lamb, Fostiropoulos e Hiffam
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MOPAC	Pacote orbital molecular
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
PCPDTBT	<i>Poly[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']ditiófenos)-alt-4,7(2,1,3 benzotiadiazole)]</i>
PSCs	célula solares de Perovskita que são semicondutor orgânico que pode ser uma célula solar de uma molécula pequena um polímero
PCE	Parâmetro para medir a eficiência da célula solar

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Angstrom, 10^{-10} unidade de comprimento atômico
Δ	Varição
ε	Energia
eV	Elétron volt, unidade elementar
e	Carga elementar

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2. Molécula do fulereno C_{60}	27
Figura 2.4. Imagem dos orbitais moleculares HOMO e LUMO da molécula do C_{60} neutra e carregada	29
Figura 2.5.a. Imagens dos fragmentos estruturais do fulereno C_{60} a) Unidade piracelênica b) Ciclo-hexatrieno c) [5]-radialeno	30
Figura 2.5.b. Imagem da representação dos cinco sítios reativos do C_{70}	31
Figura 2.5.c. Imagem da apresentação do esquema para ilustrar a reatividade da molécula do C_{70}	32
Figura 2.5.d. Gráfico da energia adquirida por fulereno em função da distância infinita.....	32
Figura 2.6.a. Imagem do esquema experimental dos fuleranos expostos a um campo elétrico externo.	33
Figura 2.6.b. Imagem da estrutura da molécula do fulereno C_{96}	34
Figura 2.7.1. Imagem dos isômeros formados a partir do dieno [4+2] elétrons π , com o C_{60}	35
Figura 2.7.2.a. Imagem do esquema de equação da reação da tiolação do C_{60} formando o complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$	37
Figura 2.7.2.b. Imagem do complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$, com R igual á <i>butil</i>	38
Figura 2.7.4.a. I) Imagem das interações da molécula C_2N_2 com a superfície do fulereno livre.II) imagem da interação da molécula C_2N_2 com a superfície do fulereno funcionalizada.	40

Figura 2.7.5.a. Imagens das formulas estruturais do P3HT, PC ₆₀ BM e PC ₇₀ respectivamente.....	42
Figura 2.7.5.b. Imagem da estrutural do PCPDTBT.....	43
Figura 2.7.5.c. Imagem da estrutura do PCDTBT.	43
Figura 2.7.5.d. Imagem do esquema da reação de síntese do polietileno glicol o C ₆₀ PEGA.....	44
Figura 4.2.2. Imagem da fórmula estrutural do Ester metílico do ácido butílico fenil.....	56
Figura 4.4. Processo de fotoexcitação de uma celular solar polimérica.	59
Figura 5.1. I) Variação relativa da energia em função das cargas dos fulerenos, utilizando o método PM7. II). Variação relativa da energia em função das cargas dos fulerenos utilizando o método <i>ab initio</i>	60
Figura 5.2.a. Barras de histogramas representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos C ₆₀ ¹⁻ SINGLETO, C ₆₀ ⁰ – DUBLETO, C ₆₀ ²⁻ – SINGLETO e C ₆₀ ³⁻ – (QUARTETO).	63
Figura 5.2.b. Barras de histogramas, representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos C ₆₀₀ TRIPLETO, C ₆₀₁ – QUARTETO, C ₆₀₂ – TRIPLETO e C ₆₀₃ – QUARTETO.	64
Figura 5.2.c. Barras de histogramas, representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos C ₉₆₀ SINGLETO, C ₉₆₁ – DUBLETO, C ₉₆₂ – SINGLETO e C ₉₆₃ – DUBLETO .	66
Figura 5.2.d. Barras de histogramas, representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos	

C960TRIPLETO, C961 – QUARTETO, C962 – TRIPLETO e C963 – QUARTETO	67
Figura 5.4. Imagens das formas das funções de onda dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO das moléculas C_{60} e C_{96} e de suas formas estruturais.....	69
Figura 5.5. Gráfico de barras de histogramas representando o gap em função da carga das estruturas C_n^0 , C_n^{1-} , C_n^{2-} e C_n^{3-}	70
Figura 5.6.1: Imagem do complexo $[60] - S_2NC - R$	73
Figura 5.6.2. Imagens das estruturas dos complexos $C_{96} - S_2NC - R$, com os radicais npropil, isopropil e fenil.	78
Figura 5.6.3. Imagens das estruturas $PC_{60}BM$, $PC_{70}BM$, $PC_{78}BM$, $PC_{82}BM$, $PC_{84}BM$ e $PC_{96}BM$	81
Figura 5.7.a. Imagem da estrutura do PCPDTBT com as numerações nas posições de substituição do hidrogênio.....	82
.Figura 5.7.b. Gráfico da energia do orbital molecular HOMO em função das substituições dos hidrogênios do PCPDTBT, pelos radicais: metil, etil, nbutil, tbutil, neopentil e fenil.....	82
Figura 5.7.c. Gráfico da energia do orbital molecular HOMO, em função das substituições do hidrogênio da estrutura PCPDTBT, pelo grupo cetona ($RR' - CO$), com R igual metil, etili, nbutil, neopenti, e fenil	83
Figura 5.7.d. Imagens das estruturas PCPDTBT substituído com os grupos cetona-metil e cetona fenil.	84
Figura 5.7.e. I) Imagem das estruturas PCPDTBT com o grupo cetona-metil na posição três. II) Imagem do PCPDTBT com o grupo cetona fenil na posição três.	85

Figura 5.7.f. I) Imagem da estrutura do PCPDTBT substituído na posição quatro, com o grupo cetona-metil. II) Imagem do PCPDTBT substituído na posição quatro com o grupo cetona-fenil.	85
Figura 5.7.g. Imagem do PCPDTBT substituído na posição dois com o grupo cetona-fenil.....	86
Figura 5.7.h. Gráfico da energia do orbital molecular HOMO em função das substituições dos hidrogênios do PCPDTBT, pelo grupo RR' – NH, onde R' representa os radicais: metil, etil, nbutil, tbutil, neopentil e fenil.	86
Figura 5.7.i. Imagem do PCPDTBT combinado como o grupo amina-fenil na posição de substituição três.	87
Figura 5.7.j. PCPDTBT combinado como o grupo amina-fenil na posição de substituição três.	87
Figura 5.7.k. Gráfico da energia do orbital molecular HOMO em função das substituições dos hidrogênios do PCPDTBT, pelo grupo ROR', onde R' representa os radicais: metil, etil, nbutil, tbutil, neopentil e fenil.	88
Figura 5.7.l. Imagem do PCPDTBT substituído na posição três com o grupo eter-fenil	88

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.3. Solventes utilizados na solubilização do fulereno C ₆₀	28
Tabela 2.7.2.I. Comprimentos de ligação da estrutura da tiazolidinona.	37
Tabela 2.7.2.II. Ângulos de ligação entre os átomos que forma da estrutura da tiazolidina. S ₂ NC – R, com R igual a <i>butil</i>	38
Tabela 2.7.4.1.I. Apresentação dos valores E _{ad} e G _{ad} das estruturas.....	40
Tabela 2.7.4.1.II. Valores de energia dos orbitais atômicos HOMO-LUMO.	41
Tabela 4.2.1. Nomenclatura e representação estrutural dos radicais utilizados	55
Tabela 4.3.1. Radicais e grupos funcionais utilizados para as substituições dos hidrogênios do polímero PCPDTBT.	57
Tabela 5.1.I. Valores em média da variação relativa da energia (V _E) por fulereno ionizado.....	62
Tabela 5.3.I Valores dos dipolos elétricos $\vec{\mu}$, das estruturas neutras e carregadas após a ionização.	68
Tabela 5.6.1.I. Valores dos comprimentos de ligações do grupo S ₂ NC – R.	73
Tabela 5.6.1.II 1 Apresentação dos valores dos ângulos de ligação da literatura e dos ângulos calculados nesse trabalho.....	74
Tabela 5.6.2.I. 1 Valores dos gap de energia das moléculas dos fulerenos livres	75
Tabela 5.6.2.II. Valores das energias dos orbitais moleculares HOMO-LUMO e do gap das moléculas funcionalizadas com seus respectivos radicais butil, npropil, nhexil, isopropil e fenil..	76

Tabela 5.6.2.III. Apresentação dos valores dos gap de energia das moléculas neutras e funcionalizadas.....	78
Tabela 5.6.3. Valores das energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e do gap de energia das moléculas funcionalizadas.....	80
Tabela 5.8.I. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc}	89
Tabela 5.8.II. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc}	90
Tabela 5.8.III. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc}	91
Tabela 5.8.IV. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc}	92
Tabela 5.8.V. Valores das energias dos orbitais fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc}	93
Tabela 5.8.VI. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc}	93

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1. Fullerenos de carbono	27
2.2. Geometria do fullereno C_{60}	27
2.3. Solubilidade	28
2.4. Ânions do C_{60}	28
2.5. Reatividade do C_{60} e C_{70}	30
2.6. Fullerenos superiores ao C_{60} e C_{70}	33
2.7. Fullerenos funcionalizados	35
2.7.1. Reações de Diels Alder	35
2.7.2. Reação de tioalação do C_{60}	36
2.7.3. Comprimentos de ligações das junções [6,6] e [5,6]	38
2.7.4. Removedores de gases tóxicos	39
2.7.4.1. Energia de adição E_{ad} e energia de GIBBS G_{ad}	39
2.7.5. Células solares poliméricas	41
3. OBJETIVO	45
3.1. Objetivos gerais	45
3.2. Objetivo específico	45
4. MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1. Escolha dos fullerenos	48
4.1.1. Criação e otimização	49
4.1.2. Variação da energia após a inserção e retirada de elétrons	49
4.1.3. Volume e simetria das estruturas neutras e carregadas	
4.1.4. Estudo do dipolo elétrico $\vec{\mu}$	51
4.1.5. Propriedades eletrônicas das estruturas C_n^0 e C_n^{m-}	52

4.1.6. Formatos das funções de onda.....	53
4.2. Funcionalizações.....	52
4.2.1. Funcionalização com a tiazolidinona $S_2NC - R$	54
4.2.2. Funcionalização dos fulereno de carbono com o grupo Ester	55
4.3. Propriedades eletrônicas do PCPDTBT e derivados.....	56
4.4. Propriedade de tensão de circuito aberto V_{oc}	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Análise energética do C_{60}^0 , e nas formas C_n^{m+} e C_n^{m-}	60
5.2. Análise dos volumes e das simetrias.....	62
5.3. Análise dos dipolos elétricos $\vec{\mu}$, das estruturas.....	66
5.4. Análise das formas dos orbitais de fronteiras HOMO-LUMO.....	69
5.5. HOMO – LUMO dos ânions C_n^{m-}	70
5.6. Análise das funcionalizações dos fulerenos de carbonos.....	72
5.6.1. Comprimento e ângulo de ligação do grupo $S_2NC - R$	72
5.6.2. HOMO – LUMO do complexo $C_n - S_2NC - R$	75
5.6.3. Análise eletrônica dos PC_nBM	78
5.7. Análise dos HOMO do PCPDTBT e seus derivados.....	81
5.8. Análise do V_{oc} das combinações do PCPDTBT e seus derivados.....	89
6. CONCLUSÃO	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXO I: FUNDAMENTAL TEÓRICO	102
1. Equação de Schrödinger.....	102
1.1. O Método Hartree Fock.....	103
1.2. Teoria do funcional da densidade.....	
1.3. Os métodos semiempíricos.....	104
1.4. Os métodos ab initio.....	106

APÊNDICE A - OS PRICIPAIS ALGORITMOS DESENVOLVIDOS	107
1. Algoritmos para cálculos das energias	107
2. Algoritmos para a otimização das estruturas	109
3. Algoritmos para calcular a carga dos fulerenos	110
4. Algoritmos para adição de grupos no PCPDTBT	111
5. Algoritmos para adicionar os radicais no grupo $S_2NC - R$	116
APÊNDICE B - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO	118
APÊNDICE C - ARTIGOS PUBLICADOS	119

1. INTRODUÇÃO

Em 1966, cálculos teóricos já previam a existência e a estabilidade de gaiolas formadas exclusivamente de átomos do elemento químico carbono. E, em 1985, Kroto comprovou experimentalmente através da técnica de espectrometria de massas a existência de tais compostos KROTO; ALLAF; BALM (1991).

A descoberta em 1985, desse novo tipo de alótropo do carbono motivou vários pesquisadores nessa época. E, somente em 1990, o pesquisador R.Taylor especialista em cromatografia, foi capaz de obter amostras puras das moléculas C_{60} e C_{70} em quantidades suficientes para a exploração de suas propriedades físicas e químicas TRIMETHOXSILYLMETHYL; SHERSTYANNIKOVA; VORONKOV (2004).

Os pesquisadores nomearam essas moléculas de fulerenos, em homenagem ao arquiteto americano Richard Buckminster Fuller, responsável pela invenção dos domos geodésicos (forma arquitetônica que segue o mesmo princípio de simetria e estabilidade).

No mesmo ano, Kratschmer desenvolveu um método experimental para a síntese dessas moléculas em quantidades significativas. Seu método experimental representou uma etapa fundamental para a área, com reflexos importantes para o desenvolvimento de equipamentos eletrônicos KRIITSCHMER; FOSTIROPOULOS; HUFFMAN (1990).

Com o avanço de estudos teóricos, grupos de pesquisa têm buscado esforços para a compreensão dessas formas alotrópicas de carbono e de seus derivados, por exemplo, o estudo teórico da modificação superficial dessas moléculas com a funcionalização com moléculas orgânicas YEH (2015).

Estudar teoricamente a funcionalização dos fulerenos tradicionais e superiores se faz necessário devido à busca da modificação de algumas propriedades. Para que possam atender determinadas necessidades nas áreas medicinal e eletrônica. Algumas dessas propriedades envolvem a solubilidade em solventes polares, melhorias na reatividade, a biocompatibilidade, removedores de gases tóxicos e na produção em larga escala de células

fotovoltaicas WU; GAO (2018), YEH (2015), GUPTA; BASANT (2018), CHAMBERLAIN et al., (2008), MARCHIORI; KOEHLER (2014), JOHNSON et al., (2010) e REVELES et al., (2017).

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo realizar o estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas dos seguintes fulerenos C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} , neutros e na forma carregada. Do estudo da modificação superficial através da funcionalização dessas moléculas com compostos orgânicos. E, estudar teoricamente as interações do composto PCPDTBT livre e substituído, com os fulerenos funcionalizados, com o intuito de prever as propriedades eletrônicas, para produção de possíveis estruturas que atendam às necessidades das unidades de célula solares perovskita (PSCs).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FULERENOS DE CARBONO

Os fulerenos de carbono representam uma forma molecular de carbonos, com notável interesse devido as suas propriedades físicas e químicas. O Buckminsterfulereno ou simplesmente o C_{60} , foi identificado pela primeira vez em 1985. É reconhecido com o mais representativo dos fulerenos, que são também classificados como uma nova forma alotrópica do carbono (KROTO *et al.*, 1985). Existem outras formas de fulereno quirais e aquirais incluindo os fulerenos C_{20} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} e C_{84} em várias formas isoméricas e fulerenos gigantes como C_{240} , C_{569} , e C_{960} que existem na forma de icosaédricos DARWISH (2013).

2.2 GEOMETRIA DO FULERENO C_{60} .

A geometria do fulereno C_{60} é um icosaedro truncando onde os átomos do elemento químico carbono se encontram em cada vértice, formando, assim, uma gaiola fechada com geometrias características de pentágonos e hexágonos. Apresenta-se na forma de uma esfera com raio de aproximadamente de 3,55 Å. A molécula é também formada por 30 ligações simples, 60 ligações duplas e a distância das ligações simples e duplas são de 1,45 e 1,38 Å, respectivamente. A figura 2.2 representa a molécula do fulereno C_{60} .

Figura 2.2. Molécula do fulereno C_{60}



Fonte: KAUR *et al.*, (2009)

2.3 SOLUBILIDADE

Desde a descoberta dessas moléculas de carbono, suas propriedades físicas e químicas foram objeto de extensos estudos. A solubilidade, por exemplo, do fulereno, desempenha um papel importante na área das ciências medicinais. A solubilidade do fulereno tem sido investigada intensivamente, mas ainda não existe uma teoria ou explicação única que possa explicar a sua interação com solventes líquidos, formando soluções ZHANG; WANG; WANG (2017).

Solventes orgânicos específicos têm desempenhado um papel importante na descoberta dos fulerenos e na investigação de suas propriedades. O método de Kratshmer-Huffam de isolar a molécula do C_{60} funciona porque esse fulereno se dissolve bem em benzeno BECK; MÁNDI (2006).

A molécula do C_{60} possui maior solubilidade em solventes de hidrocarbonetos aromáticos, do que em hidrocarbonetos saturados ou em solventes polares como: água, álcoois, cetonas e aldeídos MCHEDLOV-PETROSSYAN (2013). A tabela 2.3 apresenta a solubilidade do C_{60} em alguns solventes orgânicos encontrados na literatura.

Benzeno	C_6H_6
Tolueno	C_7H_8
Tetralina	$C_{10}H_{12}$
1,2,4-trimetilbenzeno	C_9H_{12}
1-metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$

Fonte: ZHANG; WANG (2017)

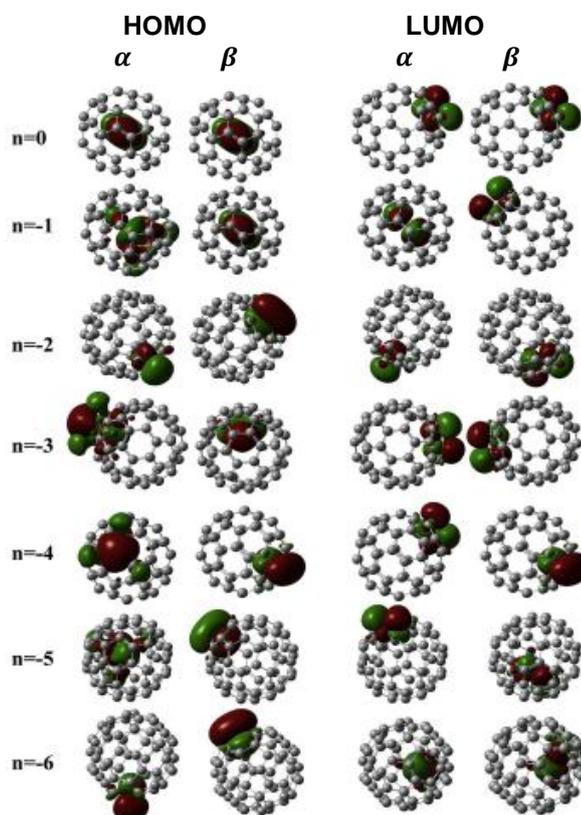
2.4 ÂNIONS DO C_{60}

O fulereno C_{60} , no estado fundamental, possui 60 elétrons ativos. Dados experimentais e estudos teóricos, apontam que esta molécula apresenta propriedades diamagnéticas em seu estado fundamental e tem a capacidade de se tornar paramagnética no estado ativado na forma de ânions.

E, os ânions do C_{60} mostram especificações magnéticas diferentes. Assim, muitas aplicações tecnológicas podem ser definidas por essas propriedades magnéticas TAHERPOUR et al., (2019).

Um estudo teórico, utilizando o método DFT/B3LYP com base de cálculo 6-31G*, revela que há diferença de energia e no formato dos orbitais moleculares HOMO-LUMO, mostrando que a forma é distorcida quando essas moléculas se apresentam na forma de ânions como apresentado na figura 2.4 TAHERPOUR et al., (2019).

Figura 2.4. Imagem dos orbitais moleculares HOMO e LUMO da molécula do C_{60} neutra e carregada.



Fonte: TAHERPOUR et al., (2019)

A molécula do C_{60} foi examinada eletronicamente, e nesse estudo indica que essa forma de carbono pode sofrer ionização, resultando em alterações eletrônicas. Trabalhos pioneiros mostram que a retirada de elétrons das espécies neutras do C_{60} resultam em uma redistribuição dos níveis de energia

dos orbitais moleculares HOMO-LUMO, de modo que as propriedades eletrônicas associadas ao intervalo de gap podem ser modificadas SANTOS; LONGO; TAFT (2001).

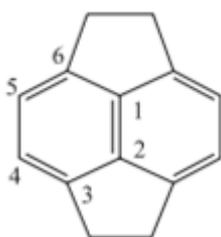
A alta eletronegatividade do fulereno C_{60} recebeu bastante atenção desde a sua descoberta em 1985. Esta propriedade exclusiva fornece uma compreensão em nível estrutural eletrônico do comportamento eletroquímico, que é crucial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, por exemplo, o método da dissolução de ânions de fulerenos para a produção de baterias UEDA; NISHIYAMA; YOSHIMOTO (2020).

2.5 REATIVIDADE DO C_{60} E C_{70}

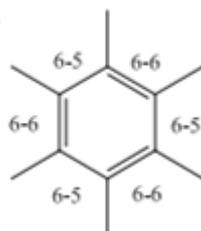
A molécula do C_{60} possui seis unidades denominadas piracelênicas, constituídas por dois pentágonos e dois hexágonos. Sendo que é nessa região da molécula que ocorrem as reações químicas, nas posições indicadas 1,2. Os anéis de seis membros se parecem com o ciclo-hexatrieno enquanto os anéis de cinco membros de parecem com [5]-radialeno. A figura 2.5.a apresenta as imagens dos fragmentos estruturais do fulereno C_{60}

Figura 2.5.a. Imagens dos fragmentos estruturais do fulereno C_{60} a) Unidade piracelênica b) Ciclo-hexatrieno c) [5]-radialeno

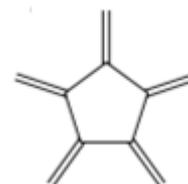
a)



b)



c)



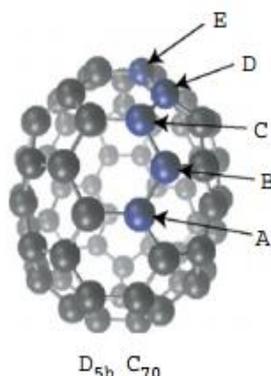
Fonte: JOSÉ et al., (2010)

A maioria dos autores considera a molécula do C_{60} como não sendo aromática e, por isso, não apresenta reatividade típica de arenos. A explicação da não aromaticidade dos anéis de seis membros é resultante do desvio

substancial do ângulo de 120° , esperados para os carbonos sp^2 . Dessa forma não apresentando uma superfície planar com possibilidades de ressonância dos elétrons JOSÉ et al., (2010).

A capacidade de aceitar elétrons faz com que o C_{60} se comporte como uma olefina eletrodeficiente. Assim, o C_{60} reage facilmente com nucléofilos em reações de adição, mas não sofre reações de adição eletrofilica típicas de alcenos simples. A molécula do C_{60} apresenta seus 60 átomos com sítios equivalentes, no entanto, a molécula do C_{70} pode ser classificada em cinco itens de reatividade afirma UENO; SAITO (2007). A figura 2.5.b. apresenta os cinco sítios de reatividade do fullereno C_{70} .

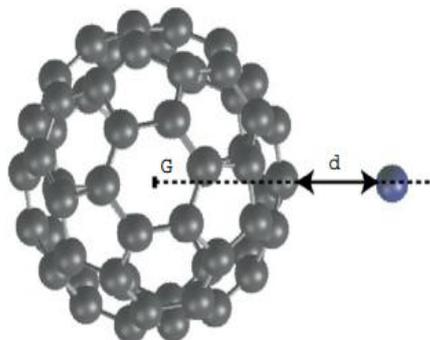
Figura 2.5.b. Imagem da representação dos cinco sítios reativos do C_{70} .



Fonte: UENO; SAITO (2007)

Dessa maneira, a reatividade do fullereno pode ser quantificada, calculando-se as energias totais do sistema, tomando como referencial um átomo da superfície da gaiola interagindo com o átomo de carbono a uma distancia "d", como mostra o esquema da figura 2.5.c.

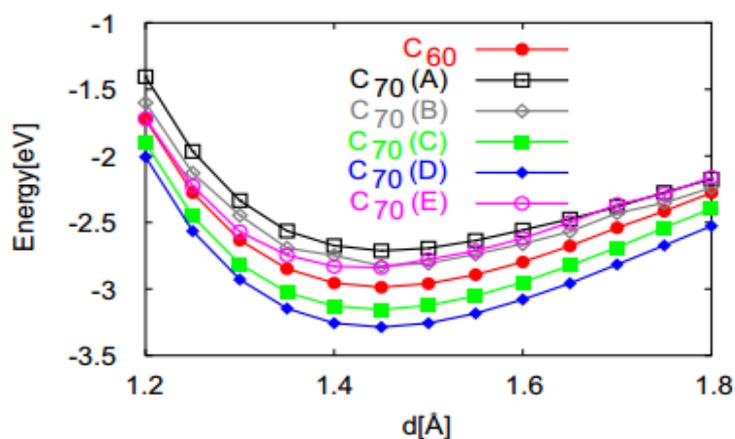
Figura 2.5.c. Imagem da apresentação do esquema para ilustrar a reatividade da molécula do C_{70} .



Fonte: UENO; SAITO (2007)

Os pesquisadores UENO; SAITO (2007) definiram que a reatividade de cada sítio está associada com o ganho de energia, associada à configuração de energia mínima em relação a distância infinita. Assim, quanto maior o ganho de energia, mais reativo será o local ou sítio. A figura 2.5.d. apresenta o gráfico da energia adquirida em elétron volt (eV), em função da distância infinita para a molécula do C_{60} e para os cinco sítios (A, B, C e D) da molécula C_{70} .

Figura 2.5.d. Gráfico da energia adquirida por fullereno em função da distância infinita.



Fonte: UENO; SAITO (2007)

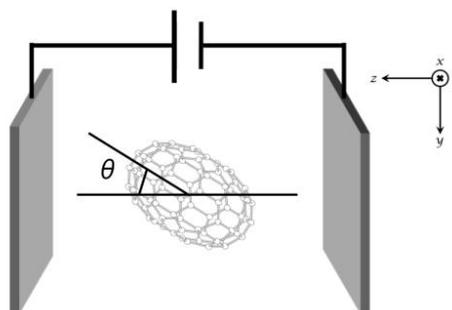
Definiram assim, que os sítios mais reativos são os locais C e D da molécula C_{70} , devido à quantidade de energia adquirida ser maior que os demais UENO; SAITO (2007).

2.6 FULERENOS SUPERIORES AO C_{60} E C_{70}

O interesse em fulerenos superiores ao C_{60} e C_{70} aumentou, devido às novas rotas de síntese e de isolamento dessas novas formas moleculares de carbono. Os pesquisadores Kratschmer, Lamb, Fostiropoulos e Huffam (KLFH) foram os primeiros a relatarem uma técnica para preparar quantidades macroscópicas do C_{60} e C_{70} . Usando o mesmo método de preparação desenvolvido pelos pesquisadores KLFH, Diederich e Whetten obtiveram evidência da presença de fulerenos superiores como C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{94} e C_{96} , empregando a separação cromatográfica da fuligem solúvel em tolueno COLT; SCUSERIA (1992).

Nos últimos quatro anos, moléculas formadas por 60 a 78 átomos do elemento químico carbono, foram investigadas teoricamente, expondo-as a um campo elétrico externo. Utilizando o método teórico DFT (teoria do funcional da densidade), para resolver a equação de Schrodinger, juntamente com método de triagem, os pesquisadores SORIMACHI; OKADA (2016) concluíram que a energia total do fulereno, aumenta com o quadrado do campo elétrico externo. A figura 2.6.a. apresenta o esquema experimental proposto pelos pesquisadores SORIMACHI; OKADA (2016).

Figura 2.6.a. Imagem do esquema experimental dos fulerenos expostos a um campo elétrico externo.



Fonte: SORIMACHI; OKADA (2016)

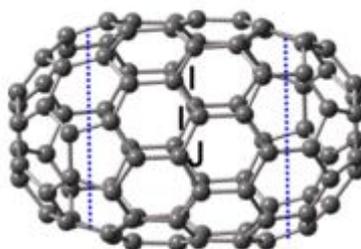
SORIMACHI; OKADA (2016) concluíram que a maioria dos fulerenos superiores possui um perfil de energia assimétrica em relação ao campo elétrico (E). Indicando, assim, que esses fulerenos possuem um momento de dipolo intrínseco ao longo de uma determinada direção molecular

Propriedades fotofísicas das moléculas C_{60} e C_{70} são bem conhecidas na literatura. Porém, pouco se sabe dessas propriedades para fulerenos mais altos como, por exemplo, o C_{84} . A absorção de espectros dessas moléculas na região UV até IR foram obtidas pelos pesquisadores HINO et al., 1993. No entanto, no que se diz respeito aos estados excitados dessas moléculas, pouco se sabe. WANG et al., (2012).

A molécula do C_{96} é considerada até agora um dos maiores fulerenos primitivos que são bem caracterizados estruturalmente. As suas propriedades específicas, por exemplo, a sua estabilidade estrutural, decorrente da conjugação de elétrons π , e de sua boa estabilidade térmica permite amplas aplicações como dispositivos eletrônicos e fotônicos. Devido a essas características são bastantes utilizados como dispositivos ópticos não lineares LOBODA (2013).

Verifica-se que essas propriedades ópticas não lineares, tomando do C_{60} ao C_{96} , aumentam com o tamanho do fulereno, e em geral variam de acordo com a geometria ou devido ao aprimoramento da ressonância. A figura 2.6.b. ilustra a geometria da molécula C_{96} de isomeria D_{3d} LOBODA (2013).

Figura 2.6.b. Imagem da estrutura da molécula do fulereno C_{96} (D_{3d})



C₉₆(D_{3d})

Fonte: LOBODA, (2013)

2.7 FULERENOS FUNCIONALIZADOS

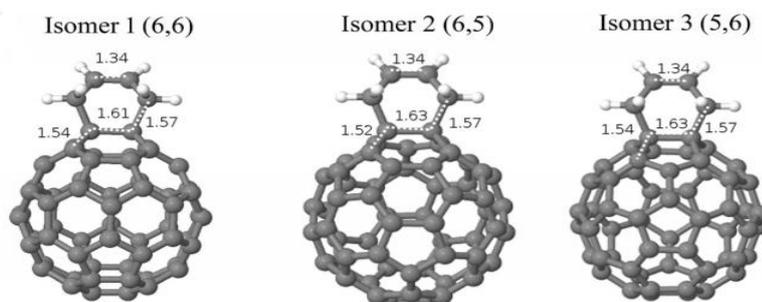
Fulerenos funcionalizados representam uma classe de moléculas com atraentes potencialidades em algumas aplicações, devido as suas propriedades específicas como, por exemplo, fotoquímicas e eletroquímicas. Podem ser usados para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos que podem ser aplicados em diversas áreas como: ciências dos materiais, nanociências e medicinais (CHAMPEIL et al., 2008) (YEH, 2015) (PEYGHAN; SOLEYMANABADI; MORADI, 2013) (CHAMPEIL et al., 2008) (CHAMBERLAIN et al., 2008)(JOHNSON et al., 2010) (SIADATI; MIRABI, 2013) (WU; GAO, 2018).

2.7.1. REAÇÕES DE DIELS ALDER

Típicas reações de Diels Alder são bastante utilizadas para o processo de funcionalização da molécula do fulereno C_{60} . A justificativa é que a termodinâmica das energias dos orbitais HOMO-LUMO, das espécies envolvidas nas reações são favoráveis devido ao abaixamento de energia do sistema. KAWAKAMI; OKADA; MATSUO (2013).

Um dieno formado pelo sistema $[4+2]$ elétrons π , são favoráveis para reagir nas regiões de ligação $[6,6]$, $[5,6]$ e $[6,5]$ da molécula do fulereno C_{60} , devido à liberação de energia e, conseqüentemente, à formação de um conjunto de isômeros, afirma Swart (2009). A figura 2.7.1, apresenta as imagens dos isômeros formados nessa reação.

Figura 2.7.1. Imagem dos isômeros formados a partir do dieno $[4+2]$ elétrons π , com o C_{60} .



Fonte: SWART (2009)

Na ciclo adição de uma molécula do C_{60} , nas regiões de ligação [6,6], resultou a formação de uma espécie termodinamicamente favorável. Esta formação é justificável pela liberação de $1,46 \text{ eV}$ de energia. A equação 2.7.1 foi utilizada para esses cálculos SWART (2009).

$$\Delta E = |C_{60}| + E|C_4H_6| - E|C_{60} - C_4H_6|, \quad 2.7.1$$

As energias calculadas para as adições nas regiões de ligações [6,5] e [5,6] resultaram em menores valores de energia de reação $0,7$ e $0,69 \text{ eV}$, respectivamente. Dessa forma, afirma-se que a adição, na região de ligação [6,6], é mais favorável de acontecer devido ao abaixamento da energia ser maior.

2.7.2. REAÇÕES DE TIOLAÇÃO DO C_{60}

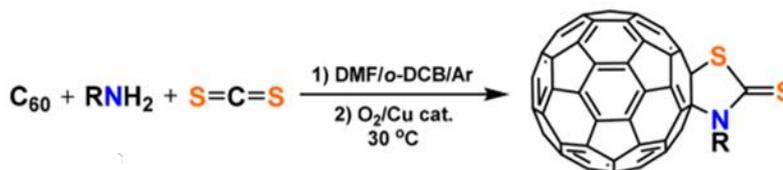
As reações de tiolação do fulereno C_{60} , com grupos orgânicos, são bastante lentas e, geralmente, é necessário o uso de reagentes e solventes caros como o isotiocianato e a tiadiazolidinona (LI et al., 2014).

Para contornar esses problemas, é utilizado solvente a base de moléculas de dissulfeto de carbono (CS_2). Além de ser uma molécula simples e de baixo custo, apresenta forte interação com as moléculas do fulereno C_{60} . O dissulfeto de carbono é empregado na produção do ácido ditiocarbâmico, a partir de reações com aminas primárias.

Este ácido então reage com C_{60} em determinadas condições, formando o complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$, com R igual à *nbutil*, *npropil*, *isopropil*, *nhexil* e *fenil*. O produto final só é possível após uma reação aeróbica oxidativa catalisada por cobre II (Cu^{2+}), afirma WU; GAO (2018).

A figura 2.7.2.a, apresenta o esquema da equação da reação de tiolação do fulereno C_{60} , a partir do dissulfeto de carbono CS_2 , com uma amina primária em determinadas condições reacionais.

Figura 2.7.2.a. Imagem do esquema de equação da reação da tiolação do C_{60} formando o complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$



Fonte: WO; GAO (2018)

A caracterização do produto final foi determinada por Raios-X, pelos pesquisadores, avaliando assim, os comprimentos de ligação e ângulos de ligação entre os átomos que compõem o grupo $S_2NC - R$. A tabela 2.7.2.I apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2.7.2.I. Comprimentos de ligação da estrutura da tiazolidinona

Ligação química	Comprimento de ligação Å
C1-C2	1,597
C2-S1	1,862
S1-C61	1,749
C61-N	1,345
N-C1	1,490
C61-S2	1,634

Fonte: WO; GAO (2018)

Foi observado por WO, GAO (2018) que a ligação $C_{61} - N$ tem comprimento de 1,345 Å, sendo significativamente curta em comparação a típica ligação $C - N$, que é de 1,47 Å. Este valor aproxima-se do comprimento de ligação $C = N$, que é de 1,280 Å. Sugerindo, então, que há conjugação entre os átomos de S_2 , C_{61} e N , que procede da dupla ligação do $C_{61} - N$, portanto sendo responsável pela estrutura pentagonal e planar da tiazolidina WU; GAO (2018). Já a tabela 2.7.2.II apresenta os valores das medidas angulares do grupo $S_2NC - R$.

Tabela 2.7.2.II. Ângulos de ligação entre os átomos que forma da estrutura da tiazolidina. ($S_2NC - R$), com R igual a butil

Ligações entre os átomos	Ângulos de ligações em grau
C1-C2-S1	106,18
C2-S1-C61	94,92
S1-C61-N	111,52
C61-N-C1	120,78
N-C1-C2	106,60
S1-C61-C2	120,15
S2-C61-N	128,34

Fonte: WO; GAO (2018)

A partir dos resultados da tabela 2.7.2.II, os pesquisadores WU; GAO (2018) observaram que o grupo $S_2NC - R$ apresentou uma geometria de um pentágono regular, por apresentar a soma dos ângulos internos igual a 540° . Além de comprovarem que a soma dos ângulos de ligação dos caminhos $S1 - C61 - S2$, $S2 - C61 - S1$ e $N - C61 - S1$ foi de 360° . Dessa forma, indicando que o átomo de carbono C61 apresenta hibridização do tipo sp^2 , ou seja, o sistema é planar. A figura 2.7.2.a. apresenta a imagem do complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$, com R igual a *butil*.

Figura 2.7.2.b. Imagem do complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$, com R igual á *butil*



Fonte: WU; GAO (2018)

2.7.3. COMPRIMENTOS DE LIGAÇÕES DAS JUNÇÕES [6,6] E [5,6]

A molécula do fulereno C_{60} , funcionalizada com o composto orgânico fenilamina, é bastante utilizada para o transporte de peptídeos através da

membrana celular YANG et al., (2007). Existem informações que o processo de funcionalização do C_{60} altera a ligação do tipo C – C, nas junções de ligações, por exemplo, na junção [6,6] é alterada de 1,391 Å para 1,60 Å e, na junção [5,6] é alterada de 1,449 Å para 1,52 Å, após a funcionalização verificando, assim que há um alongamento da ligação química nessas regiões. GALLO; FAVILA; GLOSSMAN-MITNIK (2007).

2.7.4 REMOVEDORES DE GASES TÓXICOS

Moléculas do gás cianogênio (C_2N_2) são consideradas como tóxicas, e ultimamente vem sendo estudadas teoricamente na adsorção de moléculas de fulerenos funcionalizados com o grupo hidroxila ($-OH$). Este estudo tem como objetivo produzir estruturas modificadas que apresentem propriedades em adsorver moléculas tóxicas as suas superfícies.

Foram utilizados cálculos teóricos a nível DFT/B3LYP, usando o conjunto de base 6-311G(d) para otimização estrutural e eletrônica. Este método teórico é bastante utilizado na abordagem para a caracterização de fulerenos NAJA (2016).

2.7.4.1 Energia de adição E_{ad} e energia de GIBBS G_{ad}

A energia de adição (E_{ad}) para uma molécula C_2N_2 sob a superfície de um fulereno foi identificada pela seguinte equação 2.7.4.1.

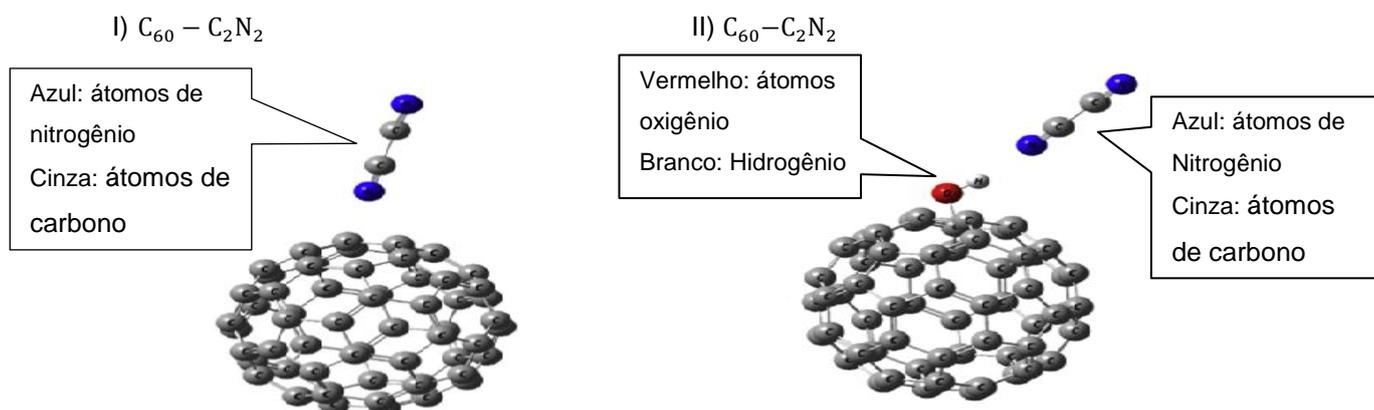
$$E_{ad} = (E_{C_{60}/C_2N_2}) - (E_{C_{60}} - E_{C_2N_2}) \quad 2.7.4.1$$

Onde $E(E_{C_{60}/C_2N_2})$ corresponde à energia do fulereno com uma molécula de C_2N_2 aderida a sua superfície. E, a expressão $E_{C_2N_2}$, sendo a energia da molécula C_2N_2 e $E_{C_{60}}$, representando a energia do fulereno isolado.

A figura 2.7.4.1 apresenta as interações da molécula do gás tóxico cianogênio (C_2N_2), com o fulereno livre e com o fulereno funcionalizado com o grupo hidroxila ($-OH$). Os átomos em azuis representam o elemento químico

nitrogênio, os átomos em vermelho o elemento oxigênio da hidroxila, e em cinza representando átomos do elemento químico carbono.

Figura 2.7.4.1. I) Imagem das interações da molécula C_2N_2 com a superfície do fulereno livre. II) imagem da interação da molécula C_2N_2 com a superfície do fulereno funcionalizada



Fonte: (NAJA, 2016)

A tabela 2.7.4.1.I apresenta os valores obtidos das energias de adição E_{ad} e da energia de adição de GIBBS G_{ad} , obtidos pelos autores.

Tabela 2.7.4.1.I. Apresentação dos valores E_{ad} e G_{ad} das estruturas

Estrutura	E_{ad} (eV)	G_{ad} (eV)
C_{60}	-4,78	-4,65
$C_{60} - OH$	-5,13	-5,03

Fonte: NAJA (2016)

Segundo NAJA (2016) concluiu, através desses resultados, que o processo de adsorver as moléculas de C_2N_2 , à superfície do $C_{60} - OH$ (C_{60} funcionalizado), ao invés do uso da molécula livre do C_{60} , é termodinamicamente favorável devido ao abaixamento de energia. Concluíram também que o grupo hidroxila ($-OH$) apresenta alta energia de ressonância que pode estabilizar o fulereno, permitindo, assim, que o fulereno funcionalizado apresente maior habilidade em adsorver moléculas NAJA (2016).

Foram também investigadas, pelo autor, as energias dos orbitais de fronteiras HOMO-LUMO, como apresentado na tabela 2.7.4.1.II.

Tabela 2.7.4.1.II. Valores de energia dos orbitais atômicos HOMO-LUMO

Estrutura	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)
C ₆₀	-6,15	-2,72
C ₆₀ - OH	-5,96	-2,91

Fonte: NAJA (2016)

Verificando, assim que a energia do orbital molecular HOMO do fulereno livre é mais negativa, com valor de $-6,15$ eV, em comparação a molécula funcionalizada que apresentou um valor de $-5,96$ eV. E, que o valor absoluto do orbital molecular LUMO para o fulereno livre é menos negativo em comparação ao fulereno funcionalizado $-2,72$ e $-2,91$ eV, respectivamente. Dessa forma, com a funcionalização, existe um aumento da reatividade da molécula NAJA, (2016).

2.7.5. CÉLULAS SOLARES POLIMÉRICAS

Unidades de células de filme solar são dispositivos formados por componentes orgânicos que proporcionam propriedades físicas, como: leveza, flexibilidade e armazenamento de energia solar. Com essas propriedades, espera-se que mais pesquisas permitam o desenvolvimento de métodos alternativos para a produção em grande larga escala e com baixo custo VAN DEN BRANDE et al., (2014).

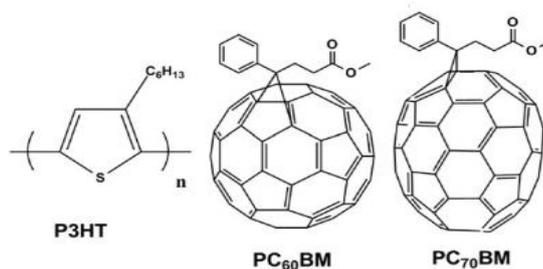
Esses materiais são definidos como copolímeros alternativos, que apresentam partes ricas em elétrons e outras partes deficientes. Com isso, deve-se considerar o mais alto orbital molecular ocupado, o HOMO, e o mais baixo orbital molecular desocupado, LUMO. A transferência de elétrons entre os orbitais de fronteira HOMO-LUMO (regiões ricas em elétrons e regiões deficientes de elétrons), proporciona os materiais absorções de comprimento

de onda no visível próximo ao infravermelho, permitindo, assim, uma maior foto corrente para a célula solar MATSUO (2012).

Bases de células solares definidas por P3HT e PSCs foram investigadas em dois sistemas aceitadores de elétrons, o PC₇₀BM([6,6]-fenil-C-71-ácido-butírico-metil-ester) e PC₆₀BM ([6,6]-fenil-C-61-ácido-butírico-metil-ester). Os pesquisadores concluíram que o polímero combinado com a espécie PC₇₀BM exibiu uma boa absorção ampla no espectro eletromagnético no visível. Além disso, forneceu um maior valor da propriedade de tensão de circuito aberto, o V_{oc} , com um valor de 0,62 eV, enquanto que a combinação com a estrutura PC₆₀BM apresentou um valor de 0,58 eV ZHANG et al., (2012).

A figura 2.7.5.a apresenta a estrutura do P3HT, do PC₆₀BM ([6,6]-fenil-C-61-ácido-butírico-metil-ester) e do PC₇₀BM ([6,6]-fenil-C-71-ácido-butírico-metil-ester), respectivamente.

Figura 2.7.5.a. Imagens das fórmulas estruturais do P3HT, PC₆₀BM e PC₇₀BM respectivamente.



Fonte: ZHANG et al., (2012)

A combinação de polímeros com as espécies PC₆₀BM e PC₇₀BM, formando o complexo éster metílico do ácido [6,6]-fenil-C_n-butírico (n igual a 60 e 70), tem sido discutida na literatura científica como sendo as melhores escolhas até o momento como excelentes materiais aceitadores de carga elétrica VON HAUFF; DYAKONOV; PARISI (2005).

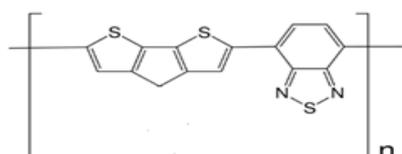
Pesquisadores descobriram que a combinação dessas espécies com polímeros doadores, constituídos por um sistema de elétrons π (orbitais híbridos sp^2), têm sido a melhor combinação devido à geração de excitação de cargas elétricas. Neste sentido, tem-se buscado o estudo da interação de

polímeros com boa condução eletrônica através de elétrons π , com fulerenos modificados ou funcionalizados ZHANG et al., (2012).

É também estudada teoricamente a relação entre os orbitais de fronteiras HOMO-LUMO, do doador e do aceitador de elétrons, para otimizar a propriedade de circuito aberto V_{oc} . Esta propriedade representa a tensão que compensa o fluxo de corrente elétrica através do circuito externo. O V_{oc} , pode ser determinado através de cálculos quânticos, calculando a diferença entre a energia do orbital molecular HOMO do doador e da energia do orbital molecular LUMO do aceitador BOURASS et al., (2016).

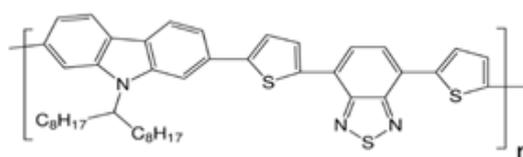
Nessa perspectiva, estudos teóricos utilizando o método DFT, com o conjunto de base para cálculos quânticos 6-311+G(d,p), para investigar as energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO dos seguintes polímeros PCPDTBT Poly[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']ditiófenos)-alt-4,7(2,1,3 benzotiadiazole)] e PCDTBT (poli[-9'-heptdecanyl-2,7-carbozole-alt-5,5-(4', 7' -di 2-tienil-2', 1', 3' - benzotiadiazol)], no intuito de projetar novos compostos a serem utilizados em células solares poliméricas (PSCs) VAN DEN BRANDE et al., (2014). As figuras 2.7.5.b e 2.7.5.c apresentam as imagens estruturais dos polímeros PCPDTBT e PCDTBT.

Figura 2.7.5.b. Imagem da estrutura do PCPDTBT



Fonte: VAN DEN BRANDE et al., (2014)

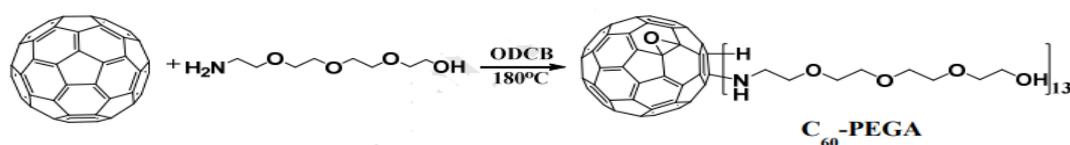
Figura 2.7.5.c. Imagem da estrutura do PCDTBT



Fonte: VAN DEN BRANDE et al., (2014)

Recentemente, um novo derivado de fulereno funcionalizado, com o polietileno glicol o C₆₀-PEGA, foi sintetizado por uma reação de adição nucleofílica simples. A proposta dos pesquisadores ZHANG et al., (2019) é de projetar estes novos materiais à base de fulerenos funcionalizados para atender as necessidades das unidades de células solares com heterojunção invertida. A figura 2.7.5.d apresenta o esquema de reação de síntese do C₆₀-PEGA.

Figura 2.7.5.d. Imagem do esquema da reação de síntese do polietileno glicol o C₆₀PEGA



Fonte: ZHANG et al., (2019)

Estes novos dispositivos são representados como uma nova classe de materiais com novas opções de desempenho eletrônico e flexibilidade, além de ser considerado como uma boa fonte de energia renovável ZHANG et al., (2019).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de uma série de fulerenos de carbono, incluindo os fulerenos C_{60} e C_{70} , e os fulerenos superiores C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} neutros e carregados na forma de íons. Estudo teórico das funcionalizações dos fulerenos com grupos orgânicos específicos; e da análise teórica das interações da estrutura do PCPDTBT e de seus derivados, com os fulerenos funcionalizados.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICO

3.2.1 Escolha dos fulerenos C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} .

3.2.2 Construção de algoritmos com linguagem de programação *shell* *bash* e *awk*, para a construção das estruturas a serem estudadas.

3.2.3 Para otimização das estruturas, foram utilizados os métodos de cálculos quânticos, o Hamiltoniano semiempírico (PM7), utilizando o pacote MOPAC 2016. A teoria do funcional da densidade (DFT). E, o método *ab initio*, usando o pacote GAUSSIAN. Usando o híbrido funcional B3LYP e os conjuntos de base para cálculos quânticos 6-311G(d,p) e 6-31+G(d).

3.2.4 Foram estudadas as seguintes propriedades dos fulerenos neutros e carregados após a inserção e retirada de elétrons.

- i. Variação da energia (ΔE) após a inserção e retirada de elétrons das moléculas, variando de um a três elétrons.
- ii. Volume das estruturas neutras e carregadas.
- iii. Estudo dos dipolos elétricos ($\vec{\mu}$), das estruturas neutras e carregadas.
- iv. Estudo das energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO e do *gap* de energia.
- v. Estudo das formas dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO.

3.2.5 Estudo teórico da modificação superficial dos fulerenos, através da funcionalização com os seguintes compostos orgânicos.

- i. Funcionalização com o grupo tiazolidinona (S_2NC-R), com R sendo substituído por npropil, nbutil, isobutil, nhexil e fenil), formando os complexos $[C_n] - S_2NC - R$.
- ii. Funcionalização com o grupo éster metílico do ácido butírico formando o PC_nBM .

3.2.6 Estudo teórico das interações do polímero PCPDTBT, e de seus derivados, com os fulerenos modificados PC_nBM e $[C_n] - S_2NC - R$.

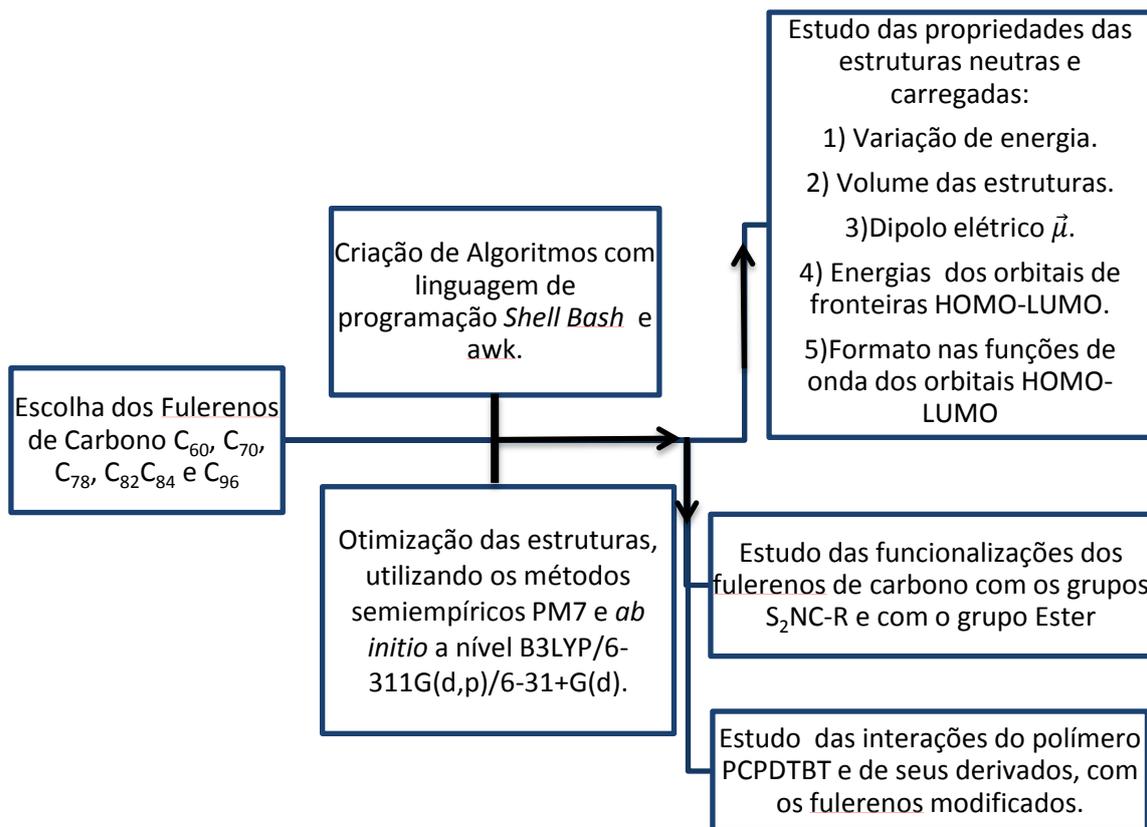
4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi realizado, seguindo as principais etapas: 4.1. Escolha e otimização dos fulerenos de carbono C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} . E, o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de suas formas neutras e carregadas. 4.2. Estudo das funcionalizações dos fulerenos, com compostos orgânicos específicos. 4.3. Análise teórica das propriedades eletrônicas do polímero PCPDTBT e de seus derivados. E, o estudo de suas interações como os fulerenos funcionalizados.

Toda parte experimental foi realizada, utilizando o sistema operacional LINUX. Através da ferramenta console, foi possível criar algoritmos com linguagem de programação *shell bash* e *awk*. O desenvolvimento dos algoritmos foram fundamentais para facilitar as análises dos resultados obtidos.

Para a realização dos cálculos teóricos das estruturas eletrônicas das moléculas dos fulerenos, representados por C_n^0 , (n é igual a 60, 70, 78, 82, 84 e 96) e de seus respectivos íons C_n^{m+} e C_n^{m-} (m variando de 1 a 3 elétrons) foi necessário o uso dos métodos teóricos: semiempírico PM7 (método parâmetro 7), utilizando o pacote MOPAC 2016. E, o método teórico *ab initio*, utilizando o pacote para cálculo GAUSSIAN M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB et al., a nível B3LYP usando os conjuntos de base 6-311G(d,p) e 6-31+G(d).

Esses métodos teóricos consistiram em otimizar as estruturas eletrônicas dos fulerenos neutros e nas formas carregadas. Das estruturas eletrônicas dos fulerenos funcionalizados e do PCPDTBT, e seus derivados. Assim, foram obtidos parâmetros energéticos tais como, energia total, variação de energia em decorrência da ionização, das energias dos orbitais de fronteiras HOMO-LUMO. Para os cálculos das estruturas, foi necessário o uso do computador de alto desempenho da Universidade Estadual de Goiás (UEG), do modelo HpBLY60c Gen9, com RAM de 279,37 GB. O esquema a seguir mostra o fluxograma das etapas realizadas, da parte material e métodos desenvolvidos.



4.1 ESCOLHA DOS FULLERENOS

Nas últimas três décadas, os fullerenos de carbono mantiveram uma posição de destaque nos campos da nanociência e da nanotecnologia. São representados como materiais em escala nanométrica, que exibem propriedades químicas e físicas incomuns não vistas nos alótropos de carbono convencionais DARWISH (2013).

Essas propriedades estão relacionadas ao grande número de arranjos possíveis de seus 12 anéis pentagonais e ao número apropriado de anéis hexagonais. De acordo com o teorema de Euler, os fullerenos possuem um número infinito de gaiolas formadas pelo elemento químico carbono SORIMACHI; OKADA (2016).

Os inputs das coordenadas dos fulerenos C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} , foram obtidos no banco de dados, Guia de Nanocarbonos de fulerenos, nanotubos, grafenos e outros. Assim, foram determinadas as seguintes etapas:

4.1.1. Criação e otimização dos inputs dos fulerenos neutros e carregados. 4.1.2. Variação relativa da energia dos fulerenos em decorrência da inserção e retirada de elétrons. 4.1.3. Estudo do volume e da simetria dos fulerenos neutros e carregados. 4.1.4. Estudo dos dipolos elétricos ($\vec{\mu}$), das estruturas. 4.1.5. Estudo teórico das energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO, e do *gap* absoluto de energia. 4.1.6. Análise das formas das funções de onda dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO.

4.1.1 CRIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO

A princípio, todos os fulerenos mencionados foram estudados a nível teórico Hamiltoniano semiempírico PM7. E, posteriormente, otimizados a nível *ab initio*, utilizando o híbrido funcional B3LYP e o conjunto de base 6-311 G(d,p). Através desses métodos, foi possível estudar determinadas propriedades como seguem os itens abaixo.

4.1.2 VARIAÇÃO DA ENERGIA APÓS A INSERÇÃO E RETIRADA DE ELÉTRONS

O fulereno C_{60} , se comporta como uma espécie eletrofílica, capaz de aceitar uma determinada quantidade de elétrons SANTOS; LONGO; TAFT, (2001). A partir dessa informação, foi possível avaliar a nível teórico a estabilidade dos fulerenos carregados com cargas variando de +3 a -3.

Os íons gerados foram representados pelas seguintes simbologias $C_n^0(Z)$, $C_n^{m+}(Z)$ e $C_n^{m-}(Z)$, onde; n , representa a quantidade de átomos de carbono 60, 70, 78, 82, 84 e 96; m , representa a quantidade de elétrons e Z , representando as multiplicidades SINGLETO e TRIPLETO para cargas pares e zero, e DUBLETO e QUARTETO para as cargas ímpares.

Após a otimização das estruturas, os dados foram trabalhados no Software GNUPLOT, onde foi possível plotar um gráfico bidimensional da variação relativa da energia em função da carga do fulereno. Para a obtenção dos valores das variações relativas das energias de cada estrutura carregada, foi necessário o uso da seguinte equação 4.1.2 I.

$$V_{RE} = \frac{(EC_n^{m\pm}) - (EC_n^0)}{EC_n^0} \times 100\% \quad 4.1.2.I$$

Nessa equação, a expressão V_{RE} representa a variação relativa da energia, após a inserção ou retirada de elétrons do fulereno. No numerador da equação, a expressão $EC_n^{m\pm}$ representa a energia da espécie catiônica ou aniônica, com n igual a de 60, 70, 78, 82, 84 e 96 e, m representando a carga adquirida de -3 a $+3$. E, no denominador EC_n^0 , representando a energia do fulereno neutro no estado fundamental. As equações 4.1.2.I e 4.1.2.II, representam a retirada e a inserção de elétrons respectivamente.



4.1.3 VOLUME E SIMETRIA DAS ESTRUTURAS NEUTRAS E CARREGADAS

As estruturas dos fulerenos conforme a literatura PHAN et al., (2019) podem existir em vários tamanhos e formas, por exemplo, uma variedade comum chamada Buckminsterfulereno ou simplesmente C_{60} , tem forma esférica e simétrica. Já, por outro lado, existem também moléculas com maiores quantidades de carbono, ou seja, com uma quantidade superior que 60 átomos, por exemplo, o fulereno C_{96} , que são bem descritos por esferoides geométricos simétricos.

Assim, foi estudado teoricamente as variações dos volumes e as simetrias das moléculas dos fulerenos neutros e carregados na forma aniônica. Com o intuito de prever alterações em suas estruturas e, conseqüentemente, alterações em determinadas propriedades, por exemplo, o dipolo elétrico ($\vec{\mu}$), que é uma grandeza física vetorial, associada à carga adquirida pela molécula e a distância em relação a um referencial, nesse caso, o centro geométrico do fulereno específico.

Nesse estudo, considerou-se a distância relativa de uma determinada quantidade de átomos em relação ao centro geométrico do fulereno. Para obter uma varredura desses átomos em relação ao centro geométrico, foi necessário criar algoritmos, que podem ser encontrado no apêndice A.

Através do GNU PLOT, foi possível criar barras de histogramas, utilizando os valores de frequência de raios máximos e raios mínimos, tomados a cinco pontos. A equação 4.1.3.I foi utilizada para prever a variação relativa do volume das estruturas carregadas.

$$\Delta_r = \frac{r_{m\acute{a}ximo} - r_{m\acute{i}nimo}}{n} \quad 4.1.3.I$$

Onde a expressão Δ_r representa a variação relativa do volume por região, em relação ao centro geométrico da estrutura. No numerador as expressões $r_{m\acute{a}ximo}$ e $r_{m\acute{i}nimo}$, representam o raio máximo e raio mínimo, todos em relação ao centro geométrico. E, n representando o número de pontos, que nesse caso, foi usado $n = 5$. Com isso, foi possível prever as alterações dos volumes de cada fulereno após a formação de cargas.

4.1.4 ESTUDO DO DIPOLO ELÉTRICO ($\vec{\mu}$)

Os fulerenos C_{60} e C_{70} são extensivamente estudados e encontram-se em vastas aplicações nos campos: óptico, eletrônico, cosmético e biomédico. TABARI; FARMANZADEH (2019). No entanto, estes materiais são fracamente solúveis na maioria dos solventes orgânicos.

A solubilidade desempenha um papel importante no desenvolvimento para várias técnicas que envolvem tais moléculas ZHANG; WANG; WANG, (2017).

A partir dessas informações, foi realizado o estudo teórico dos dipolos elétricos ($\vec{\mu}$), das estruturas dos fulerenos neutros e nas formas aniônicas, formadas após a inserção de elétrons, gerando os ânions mono, bi e tri valentes, representados por C_n^- , C_n^{2-} , C_n^{3-} .

A propriedade do dipolo elétrico ($\vec{\mu}$) está relacionada à polarização das estruturas e, conseqüentemente, altera a suas solubilidades. A otimização dessas estruturas foram feitas por princípio a nível semiempírico PM7 e, posteriormente, pelo método *ab initio* a nível B3LYP/6-311G(d,p). Os dados dos dipolos elétricos $\vec{\mu}$ foram trabalhos na forma de tabelas para melhor compreensão dos valores.

4.1.5 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DAS ESTRUTURAS C_n^0 E C_n^{m-}

As propriedades eletrônicas são fatores importantes que afetam o desempenho fotovoltaico em derivados de fulerenos, afirma BERGER; KIM, (2018). A diferença da energia do orbital molecular LUMO de um aceitador de elétrons. No caso, um derivado do fulereno e a energia do orbital molecular HOMO de um doador de elétrons determina o limite superior da tensão de circuito aberto o V_{oc} ZHANG et al., (2011).

Já a condução energética da força de transição de elétrons do doador para o aceitador é representada pela diferença de energias dos orbitais LUMOS do doador e do aceitador. Assim, uma diferença de energia de 0,3 e 0,5 eV para os LUMO doador e o LUMO aceitador é necessária para a eficiência na geração de cargas SCHARBER et al., (2006) e VAN DEN BRANDE et al., (2014).

Por esses motivos e outros, foram estudados teoricamente as energias do orbital molecular ocupado de maior energia, o HOMO, e da energia do orbital molecular de mais baixa energia desocupado, o LUMO, a nível

B3LYP/6-311G(d,p). Posteriormente, foi determinado o *gap* absoluto das estruturas, utilizando a equação 4.1.5.

$$gap = |HOMO - LUMO| \quad 4.1.5$$

O estudo do *gap* é necessário para prever as estabilidades das estruturas após a formação de carga. Além, de prever a condutibilidade eletrônica.

4.1.6 FORMATOS DAS FUNÇÕES DE ONDA

Os ânions do fulereno C_{60} , apresentam distorções geométricas múltiplas. E, essas alterações estão diretamente relacionadas às alterações dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO, que são chamadas de efeitos k, de distribuição estrutural. A distorção dos orbitais HOMO-LUMO está relacionada às mudanças estruturais da molécula, devido ao rearranjo de elétrons que modificam a superfície e o volume do fulereno quando ele é reduzido a ânions (TAHERPOUR et al., 2019).

Para a análise das formas das funções de ondas dos orbitais moleculares HOMO-LUMO, das espécies neutras e carregadas dos fulerenos estudados nesse trabalho, foi necessário a coleta das informações das coordenadas internas dessas espécies otimizadas, através dos métodos de cálculos teóricos PM7 e *abinitio* B3LYP 6-311G(d,p). Os dados de saída foram trabalhados utilizando o *Software* GABEDIT para fornecer as imagens das formas das funções de ondas das estruturas.

4.2 FUNCIONALIZAÇÕES

Fulerenos de carbonos funcionalizados são amplamente estudados devido às vastas aplicações nas áreas de química dos materiais, de equipamentos eletrônicos e na medicina. Dentro dessa gama de aplicações na área biológica, por exemplo, tem-se o composto fulerenotiazolidinona

$[C_{60}] - S_2NC - R$, que é formado a partir do isômero C_{60} funcionalizado com o grupo tiazolidinationa (S_2NC-R) WU; GAO (2018).

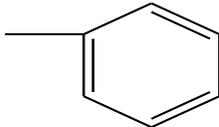
Fulerenos de carbono funcionalizados têm sido, também, ultimamente utilizados como espécies aceitadoras de elétrons, na conversão de energia solar em elétrica, na unidade de células solares poliméricas (PCEs). Dessa forma, tem-se aumentado o estudo desses materiais constituídos por fulerenos modificados, combinados com polímeros adequados, voltados para a área de engenharia de equipamentos eletrônicos ZHANG et al., (2012), EL ALAMY et al., (2017), ZHANG et al., (2019) e VON HAUFF; DYAKONOV; PARISI (2005).

A partir dessas informações, o estudo teórico das funcionalizações dos fulerenos de carbono C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} foi realizado em duas partes. A primeira parte definida por 4.2.1. Estudo teórico das funcionalizações dos fulerenos de carbono com o grupo tiazolidinationa $S_2NC - R$. E, a segunda parte definida por 4.2.2. Estudo teórico das funcionalizações dos fulerenos de carbono com o grupo éster metílico do ácido butírico fenil. Nas duas partes de estudos, foram realizados a nível teórico *ab initio*/B3LYP/6-31+G(d).

4.2.1 FUNCIONALIZAÇÃO COM A TIAZOLIDINATIONA $S_2NC - R$

A construção das estruturas dos complexos iniciou-se colocando as moléculas do grupo tiazolidinationa ($S_2NC - R$), com R igual a npropil, nbutil, nhexil, isopropil e fenil, na superfície de cada fullereno C_n , (n , igual a 60, 70, 78, 82, 84 e 96), formando os complexos $[C_{60}] - S_2NC - R$. A tabela 4.2.1 apresenta a nomenclatura e a fórmula estrutural dos radicais utilizados.

Tabela 4.2.1. Nomenclatura e representação estrutural dos radicais utilizados

Nomenclatura	Estruturas
<i>n-butil</i>	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
<i>n-propil</i>	—CH ₂ CH ₂ CH ₃
<i>Isopropil</i>	$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$
<i>n-hexil</i>	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
<i>fenil</i>	

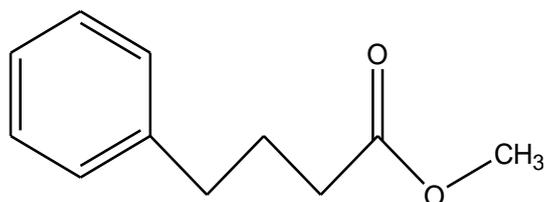
Após as funcionalizações e otimizações feitas das estruturas, foi possível avaliar os comprimentos e ângulos de ligação do grupo tiazolidinona S₂NC – R ligado à superfície do fulereno. Foi possível avaliar as energias dos orbitais moleculares HOMO-LUMO e o *gap* energia.

4.2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DOS FULERENOS DE CARBONOS COM O GRUPO ESTER

Na segunda parte da funcionalização dos fulerenos de carbono, foi realizada, colocando na superfície dos fulerenos, o composto orgânico éster metílico butírico fenil, formando os compostos PC_nBM, com n igual a 60, 70, 78, 82, 84 e 96.

Como já citado nesse trabalho, os fulerenos funcionalizados, formando os compostos [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico metil éster (PC₆₀BM) e [6,6]-fenil-C₇₁-ácido butírico metil éster (PC₇₀BM), são considerados excelentes aceitadores de elétrons. Devido a essas características, são bastante utilizados como dispositivos eletrônicos ZHANG et al., (2012). Nesse sentido, buscou-se, nesse trabalho, outras combinações de fulerenos superiores além dos tradicionais C₆₀ e C₇₀, com o grupo éster, para que se tenha essa mesma característica. A figura 4.2.2 apresenta a fórmula estrutural do éster metílico butírico fenil utilizando nas funcionalizações.

Figura 4.2.2. Imagem da fórmula estrutural do Ester metílico do ácido butílico fenil.



Após a funcionalização das moléculas e da otimização dos complexos formados, foi realizada a investigação das energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO dos complexos PC_nBM , e do *gap* de energia com a intenção de prever a estabilidade dessas estruturas. A funcionalização dos fulerenos, formando os complexos $[C_{60}] - S_2NC - R$ e PC_nBM dessa parte do trabalho, serão posteriormente estudados teoricamente nas interações com o polímero PCPDTBT e seus derivados, com a intenção de avaliar o valor da propriedade do circuito de tensão aberto o V_{oc} .

4.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO PCPDTBT E DERIVADOS

O polímero PCPDTBT Poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']ditiófenos)-alt-4,7(2,1,3 benzotiazol)] é formado pela junção alternada com o ciclopentaditiófenos (CPDT) e o benzotiazol (BT), que apresentam caráter doador e aceitador de elétrons, respectivamente. Essa classe de polímero vem sendo estudada para a obtenção de novos dispositivos eletrônicos, combinados com o fulereno funcionalizado, para atender determinadas áreas de equipamentos eletrônicos VAN DEN BRANDE et al., (2014).

Este polímero é eficiente para tal estudo, devido ao *gap* ser de banda baixa, por apresentar uma excelente absorção de fótons e uma boa combinação com os fulerenos funcionalizados, tais como os $PC_{61}BM$ e $PC_{71}BM$. Conseqüentemente, apresentando uma boa eficiência promissora na conversão de potência (PCE) nas unidades de células solares poliméricas MÜHLBACHER et al., (2006).

A partir dessas informações, foi realizado nesse trabalho o estudo teórico estrutural e eletrônico do polímero PCPDTBT e seus derivados, substituídos em determinadas posições. Utilizando como substituintes, radicais orgânicos e determinados grupos funcionais, como apresenta a tabela 4.3.I. Após a otimização do polímero, substituído a nível *ab initio* B3LYP/6-31+G(d), foi possível investigar as energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO e do *gap* de energia.

Tabela 4.3.1. Radicais e grupos funcionais utilizados para as substituições dos hidrogênios do polímero PCPDTBT

Radicais	Grupos Funcionais
Metil	Amina
Etil	Eter
Nbutil	Cetona
Tbutil	
Neopentil	
Fenil	

Posteriormente, foi estudada a interação desse polímero substituído como os fulerenos funcionalizados $[C_{60}] - S_2NC - R$ e PC_nBM , na intenção de prever a propriedade de tensão de circuito aberto o V_{oc} , que é um parâmetro útil para prever a eficiência de uma celular solar polimérica.

4.4 PROPRIEDADE DE TENSÃO DE CIRCUITO ABERTO V_{oc}

A tensão de circuito aberto definida por V_{oc} é uma propriedade de tensão que compensa o fluxo da corrente do circuito externo. Assim, o V_{oc} é bastante estudado no parâmetro (PCE). Parâmetro esse que determina a eficiência de uma celular solar polimérica orgânica (PSCs), no que diz respeito à conversão de energia solar em energia elétrica. A equação 4.4.I apresenta a fórmula para medir o parâmetro o PCE de uma célula solar definida por PSCs.

$$PCE = \left[\frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \right] \times 100\% \quad 4.4.I$$

A expressão J_{sc} representa a densidade da corrente elétrica do circuito aberto, ou da densidade de corrente de tensão aplicada. O termo FF, representa o fator de preenchimento que mede a intensidade de transporte fotogerado. E, P_{in} , representa a potência de luz incidente. Enquanto V_{oc} , representando a tensão de circuito aberto QI; WANG, (2013), PINA et al., (2013) e MÜHLBACHER et al., (2006). O V_{oc} , pode ser obtido e avaliado a partir de cálculos de química quântica como mostra a equação 4.4.II.

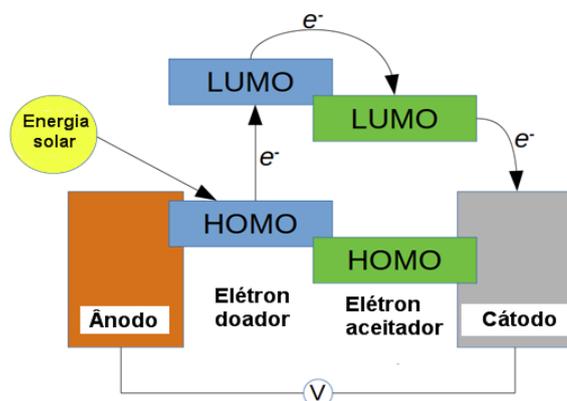
$$V_{oc} = \frac{1}{e} (|E_{DoadorHOMO}| - |E_{PCnBM LUMO}|) - 0,3 \text{ eV} \quad 4.4.II$$

Nessa equação o V_{oc} , é determinado a partir da diferença de energia do orbital molecular HOMO, da espécie doadora de elétrons, e da energia do orbital molecular LUMO, do aceitador de elétrons. e , representando a carga elementar de um elétron. O valor decimal $-0,3$ é considerado com um fator empírico.

O valor absoluto do V_{oc} não é definido, o que se sabe é que o seu valor é diretamente proporcional, na melhor combinação energética dos orbitais HOMO do doador de elétrons, e do orbital LUMO do aceitador de elétrons. Dessa forma, tem-se que, quanto maior o valor absoluto do V_{oc} , mais dificilmente o elétron recebido pelo aceitador retornará para o doador, afirma BUNDGAARD; KREBS (2007)

Pesquisas pioneiras nessa área, afirmam que além do valor absoluto do V_{oc} , que deve ser alto, a energia dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO do doador de elétrons, nesse caso, o polímero, deve ser maior do que a do aceitador de elétrons. Nesse caso, representados pelos fulerenos funcionalizados. A figura 4.4, apresenta uma representação do processo de fotoexcitação, do funcionamento de uma celular solar polimérica.

Figura 4.4. Processo de fotoexcitação de uma celular solar polimérica.



Fonte: BUNDGAARD; KREBS (2007)

Essas condições são necessárias porque permitem o processo de fotoexcitação, ou seja, o elétron excitado do HOMO para o LUMO do doador é transferido para o LUMO do aceitador SCHARBER et al., (2006) EL ALAMY et al., (2017) BOURASS et al., (2016) GIACALONE; MARTÍN, (2010) ZHANG et al., (2011).

A partir dessas informações teóricas, foi realizado, nesse trabalho, o estudo teórico das interações, envolvendo os aceptores de elétrons éster-metílico-[6,6]-(C_n)-fenil-C_{n1}-butírico ou simplesmente PC_nBM e com o complexo [C₆₀] – S₂NC – R, com a unidade polimérica PCPDTBT e seus derivados substituídos.

Vale ressaltar que todas as estruturas do doador e aceitador foram otimizadas a nível *ab initio*/B3LYP/6-31+G(d). E, usando a equação 4.4.II, foi possível investigar as melhores combinações de acordo com o valor absoluto do V_{oc} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

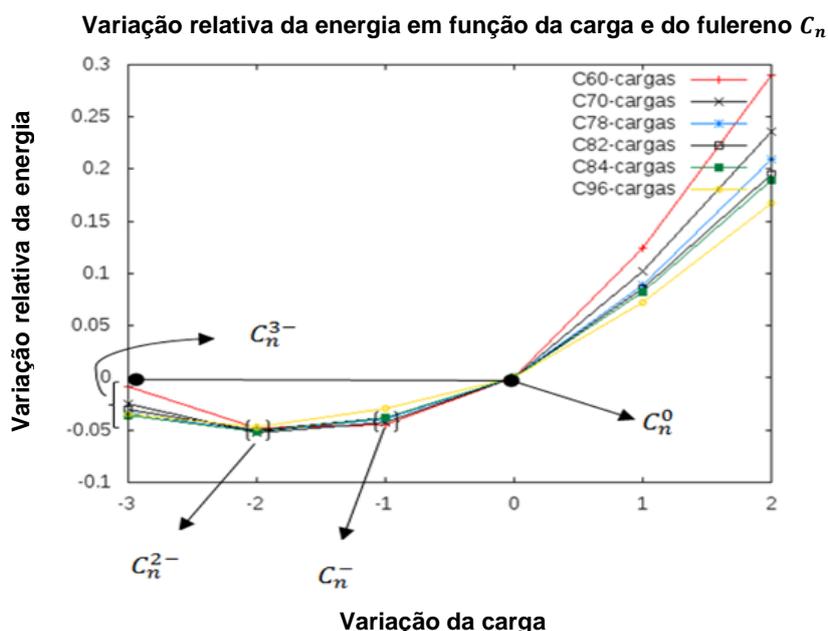
Das etapas realizadas nesse trabalho, seguindo o uso dos métodos teóricos de cálculos quânticos, o semiempírico PM7 e *ab initio*, e utilizando expressões matemáticas, gráficos, tabelas e imagens, foi possível coletar e discutir uma gama de resultados, como são apresentados nos itens abaixo.

5.1 ANÁLISE ENERGÉTICA DO C_{60}^0 , E NAS FORMAS C_n^{m+} E C_n^{m-} .

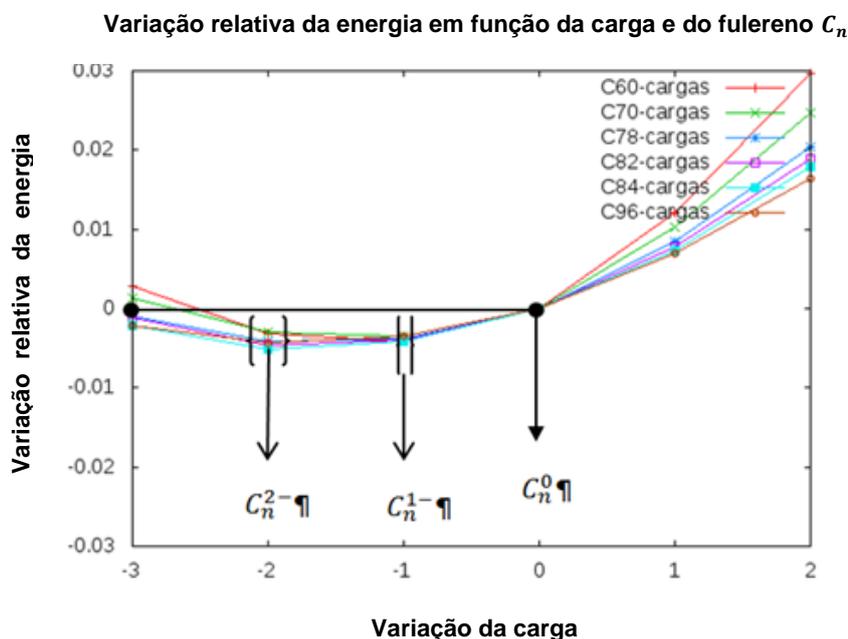
Utilizando a equação 4.1.2.I, foi possível obter a variação relativa da energia das moléculas dos fulerenos C_n^0 , n igual 60, 70, 78, 82, 84 e 96, após a inserção e retirada de elétrons, formando as espécies representadas por C_n^{m+} e C_n^{m-} (m igual a 1, 2 e 3). Os valores foram trabalhados no *software* GNUPLOT, onde foi possível plotar gráficos da variação relativa da energia em função da carga. A figura 5.1, apresenta respectivamente os resultados obtidos, utilizando os métodos semiempíricos PM7 e *ab initio*, respectivamente.

Figura 5.1. I) Variação relativa da energia em função das cargas dos fulerenos, utilizando o método PM7. II) Variação relativa da energia em função das cargas dos fulerenos utilizando o método *ab initio*.

I) Gráfico da variação relativa da energia em função da carga a nível PM7.



II) Gráfico da variação relativa da energia em função da carga a nível *ab initio* B3LYP/6-311G(d,p).



Os resultados dos gráficos da figura 5.1 apresentam que tanto o método semiempírico PM7 da figura 5.1.a.I), quanto o método *ab initio* da figura 5.1. II), utilizados nesse trabalho, apresentam a tendência de abaixamento da energia do sistema ao inserir elétrons aos fulerenos de carbonos neutros (C_n^0), até a forma do ânion bivalente C_n^{2-} .

E, a partir desse ânion bivalente, a energia do sistema aumenta quando se faz com que ele receba mais um elétron, formando as espécies de ânion trivalente (C_n^{3-}). Este ânion trivalente apresentou energia próxima, porém, mais baixa, do que as moléculas neutras C_n^0 . Nota-se, assim, que há um limite da inserção de elétrons nas moléculas, devido ao aumento da energia a partir no ânion bivalente C_n^{2-} .

No entanto, observou-se que com o processo de retirada de elétrons das moléculas neutras C_n^0 , no estado fundamental, gerando as espécies catiônicas mono, bi e trivalentes representadas por C_n^{1+} , C_n^{2+} e C_n^{3+} , houve um grande aumento da energia do sistema.

O aumento da energia foi observado tanto no método semiempírico quanto no método *ab initio*. Dessa forma, o processo de retirada de elétrons

por ionização é inviável. E, conseqüentemente, é bastante improvável a existência dessas espécies na natureza.

A tabela 5.1.I apresenta os valores em média da variação relativa da energia (V_{RE}), por fulerenos ionizados, formando os ânions mono bi e tri valentes.

Tabela 5.1.I. Valores em média da variação relativa da energia (V_E) por fulereno ionizado.	
Ionização dos fulerenos C_n^0	V_E(media)
$C_n^0 + e^- \rightarrow C_n^{1-}$	-0,0385
$C_n^0 + 2 e^- \rightarrow C_n^{2-}$	-0,0500
$C_n^0 + 3 e^- \rightarrow C_n^{3-}$	-0,0253

Os valores da tabela 5.1.I corroboram com resultados descritos acima. E, a partir desses valores, foi possível indicar em ordem crescente de estabilidade os ânions C_n^{1-} , C_n^{2-} e C_n^{3-} , como mostra o esquema 5.1.

$$C_n^{3-} < C_n^{1-} < C_n^{2-} \quad 5.1.$$

Dessa forma, nota-se que o ânion bivalente C_n^{2-} é o mais estável, enquanto o menos estável é o ânion trivalente C_n^{3-} , e intermediários a eles o ânion monovalente C_n^{1-} .

5.2 ANÁLISE DOS VOLUMES E DAS SIMETRIAS

Como já discutido no item anterior, as formas aniônicas representadas por C_n^{m-} , são mais estáveis do que as formas catiônicas C_n^{m+} . Essa informação só foi possível, utilizando os métodos teóricos já citados. Nesse sentido, foi realizado o estudo teórico dos volumes das estruturas aniônicas representadas por $C_n^{m-}(Z)$, onde n é igual 60, 70, 78, 82, 84 e 96 e m representa a carga variando de 0 a -3, e Z , representando as multiplicidades SINGLETO, DUBLETO TRIPLETO e QUARTETO.

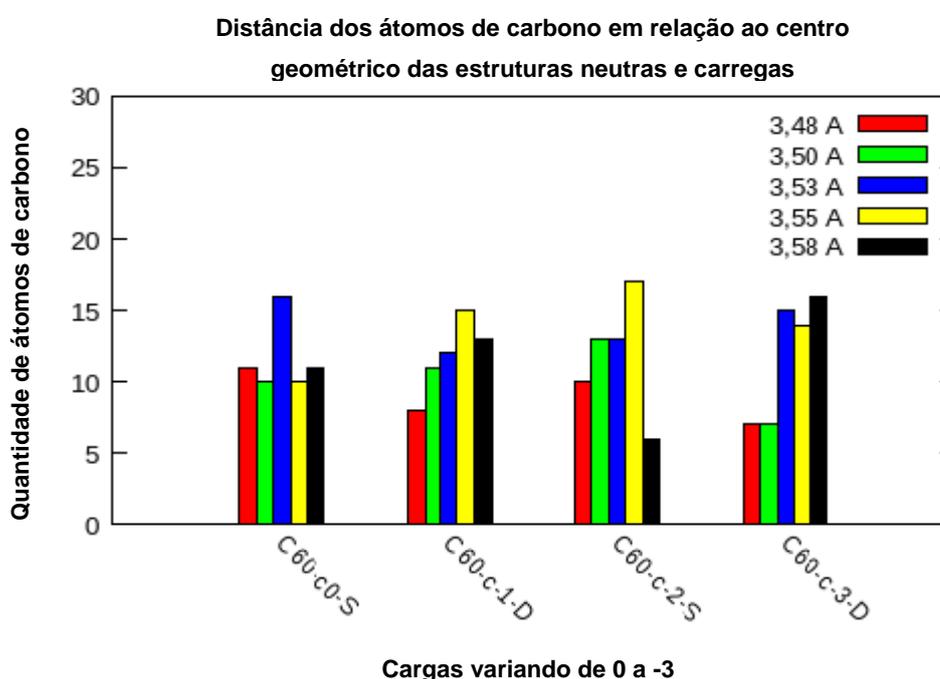
A figura 5.2.a apresenta os dados na forma de barras de histogramas, da frequência de átomos de carbono por região, em relação ao centro geométrico das estruturas $C_{60}^0(S)$, $C_{60}^{1-}(D)$, $C_{60}^{2-}(S)$ e $C_{60}^{3-}(D)$, (S igual a SINGLETO e D igual a DUBLETO). A barra vermelha e verde representam,

respectivamente, os raios mínimos 3,48 e 3,50 Å, a barra amarela e preta, representam, respectivamente, os raios máximos 3,55 e 3,58 Å, e a barra em azul representa o ponto médio entre as barras que representam os raios máximos e mínimos e, apresenta o valor de 3,53 Å. Para facilitar o entendimento dos dados dos histogramas foi necessário utilizar a seguinte equação:

$$Q\% = \frac{A_{\text{mínimo/máximo}}}{C_{60}} \times 100\% \quad 5.2$$

Nessa equação $Q\%$, representa a quantidade em porcentagem de átomos com raios mínimos ou máximos e, $A_{\text{mínimo/máximo}}$ representando a quantidade de átomos com raios mínimos e máximos.

Figura 5.2.a. Barras de histogramas, representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos C_{60}^0 (SINGLETO), C_{60}^{1-} (DUBLETO), C_{60}^{2-} (SINGLETO) e C_{60}^{3-} (QUARTETO)



Observou-se na figura 5.2.a, que a molécula neutra $C_{60}^0(S)$ apresentou simetria entre barras que representam valores de raios mínimos (barras vermelhas e verdes), e raios máximos (barras amarelas e pretas), tomando como referencial a barra azul, que representa o ponto médio.

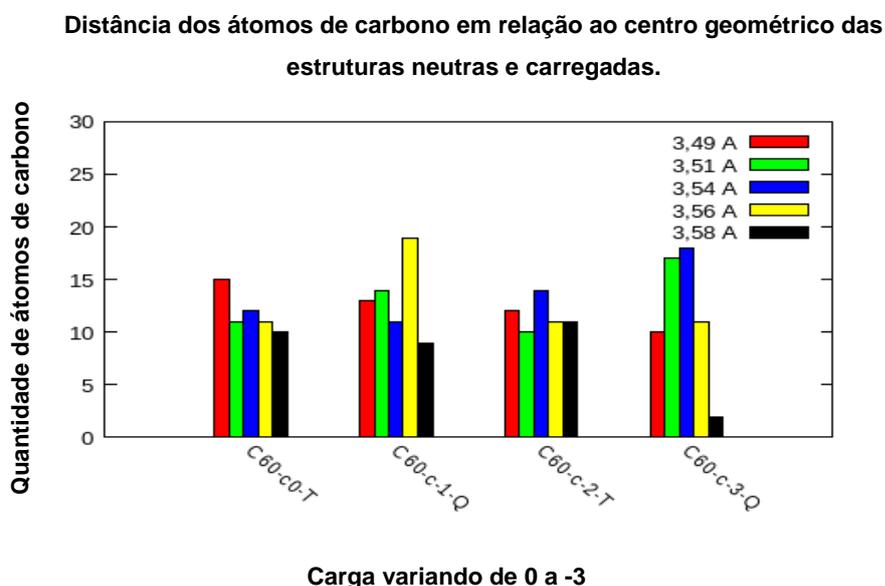
Com essa característica, pode-se dizer que a molécula é simétrica, quando se encontra no estado com carga zero e multiplicidade SINGLETTO. Observou-se a perda da simetria, quando ocorre mudança de estado eletrônico, em decorrência da inserção de elétrons, por exemplo, pode-se notar que quando ocorre a mudança do $C_{60}^0(S)$ para o $C_{60}^{1-}(D)$, carregado com uma carga, há aumento de quase 50% de átomos de carbono a uma região mais distante (barras amarelas e pretas), em relação ao centro geométrico do ânion $C_{60}^{1-}(D)$.

A perda de simetria é também observada quando o ânion bivalente $C_{60}^{2-}(S)$ é ionizado até a forma de ânion trivalente $C_{60}^{3-}(T)$. Há aumento de mais de 50% de átomos de carbono com distâncias ou raios maiores (barras amarelas e pretas), em relação ao centro geométrico desse ânion.

Dessa forma, a molécula neutra ao ser adicionada com elétrons perde a simetria e, conseqüentemente, aumenta de volume, possivelmente decorrente da repulsão eletrônica devido à presença de mais uma carga negativa.

A figura 5.2.b apresenta os dados na forma de barras de histogramas, da frequência de átomos de carbono por região, em relação ao centro geométrico das estruturas $C_{60}^0(T)$, $C_{60}^{1-}(Q)$, $C_{60}^{2-}(T)$ e $C_{60}^{3-}(Q)$. (T igual a TRIPLETTO e Q igual a QUARTETTO).

Figura 5.2.b. Barras de histogramas, representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos C_{60}^0 (TRIPLETTO), C_{60}^{1-} (QUARTETTO), C_{60}^{2-} (TRIPLETTO) e C_{60}^{3-} (QUARTETTO).



A molécula neutra do $C_{60}^0(T)$, no estado eletrônico TRIPLETO, apresentou uma pequena alteração de aproximadamente 10%, em sua simetria em comparação ao estado eletrônico neutro $C_{60}^0(S)$. Essa alteração pode estar associada à configuração eletrônica do estado TRIPLETO, que apresenta elétrons desemparelhados, enquanto que no estado SINGLETO os elétrons estão emparelhados.

Ao inserir um elétron a forma $C_{60}^0(T)$, formando o ânion $C_{60}^{1-}(Q)$, observou-se no gráfico da figura 5.2.b, que o ânion é mais simétrico em comparação à forma neutra, por apresentar as quantidades de 27 e 28 átomos de carbono com raios mínimos e máximos respectivamente, ou seja, de 45% e 44% de átomos da molécula do C_{60} . Enquanto que a forma neutra apresentou algo próximo de 43,3% e 33,3 %, para átomos com raios mínimos e máximos, respectivamente.

Pode-se notar também através dos resultados que, considerando as cargas negativas ímpares, por exemplo, comparando o C_{60}^{3-} , com as multiplicidades DUBLETO e QUARTETO, as duas estruturas apresentaram assimetrias em relação à forma neutra C_{60}^0 . No entanto, o ânion C_{60}^{3-} , com multiplicidade DUBLETO e mais expandido, ou seja, apresentou maior volume em relação ao ânion C_{60}^{3-} , com multiplicidade QUARTETO, pois apresentou mais de 50%, de átomos com raios mínimos e apenas 11,6%, com raios máximos em relação ao centro geométrico. Enquanto que, o outro ânion apresentou 43,3% e 33,3%, de raio mínimo e máximo respectivamente.

E, para os ânions $C_{60}^{1-}(D)$ e $C_{60}^{1-}(Q)$, com multiplicidade DUBLETO e QUARTETO, respectivamente, notou-se que, o ânion com multiplicidade DUBLETO é mais distorcido em comparação ao ânion com multiplicidade QUARTETO, por apresentar valores de aproximadamente 45%, para raios máximos e 33%, para raios mínimos. Enquanto, o ânion $C_{60}^{1-}(Q)$ apresentou aproximadamente 45% e 46%, de raio máximos e mínimos, respectivamente. Dessa forma, apresentando simetria.

Para as cargas pares, observou-se que o ânion bivalente C_{60}^{2-} , com multiplicidade SINGLETO, apresentou 35% e 33,3% de raio mínimo e máximo, respectivamente. Enquanto, o ânion C_{60}^{2-} , com multiplicidade TRIPLETO

apresentou 38,3% e 35%, de raio mínimo e máximo, respectivamente. A partir desses resultados, pode-se notar que estes ânions bivalentes, independentemente da multiplicidade, assumem formas que mais se aproximam de uma simetria, conseqüentemente formando estruturas mais estáveis. Como já foram estudadas nesse trabalho, as formas aniônicas bivalentes são as formas mais estáveis.

Para os demais fulerenos superiores com mais de 60 átomos de carbono (C_{70} , C_{80} , C_{82} , C_{82} e C_{96}), pode-se observar que suas moléculas apresentaram assimetria para formas neutras $C_n^0(S/T)$, considerando as multiplicidades SINGLETTO e TRIPLETTO.

Observa-se também que, ao serem ionizadas, formando os ânions mono, bi e tri valentes (levando em consideração as multiplicidades para as cargas ímpares DUBLETO e QUARTETO, e para as cargas pares SINGLETTO e TRIPLETTO), o volume não se altera após a ionização, sendo praticamente constante, por exemplo, como se pode observar nas figuras 5.2.c. 5.2.d, que apresentam os resultados de barras de histogramas para o C_{96} .

Figura 5.2.c. Barras de histogramas, representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos C_{96}^0 (SINGLETTO), C_{96}^{1-} (DUBLETO), C_{96}^{2-} (SINGLETTO) e C_{96}^{3-} (DUBLETO)

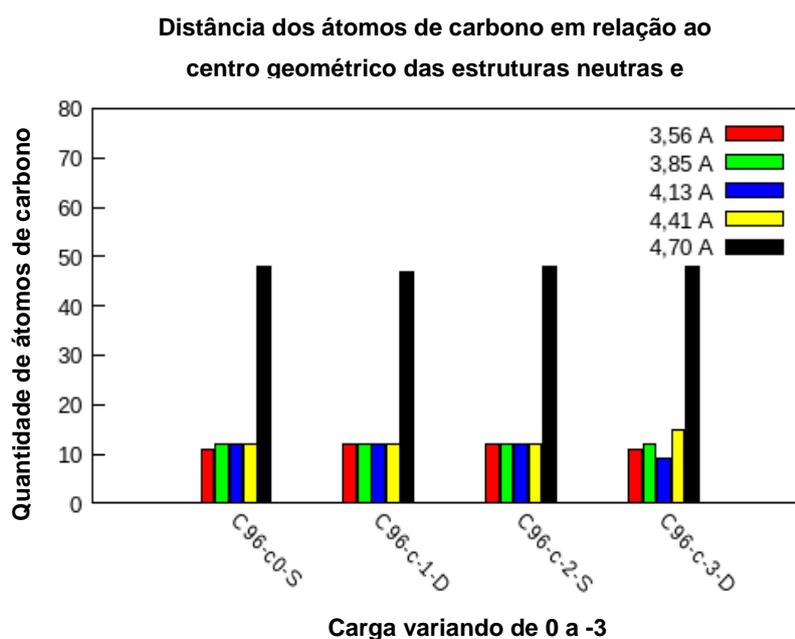
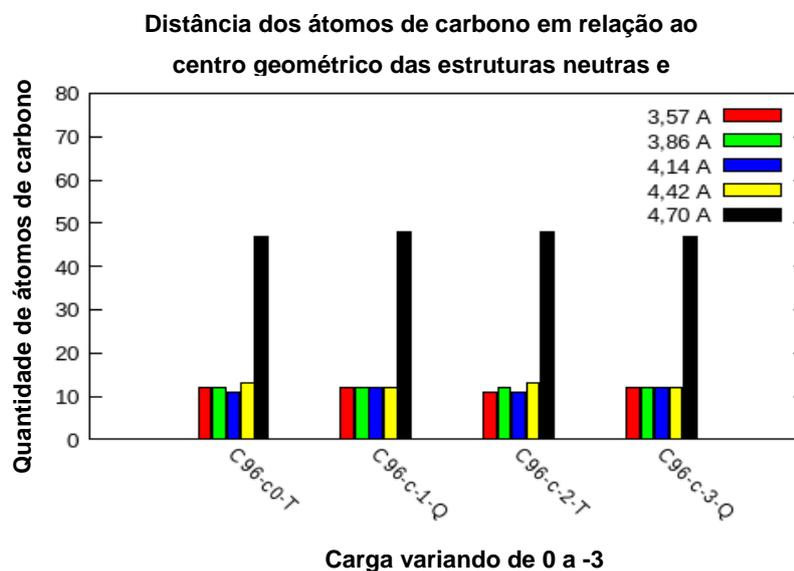


Figura 5.2.d. Barras de histogramas, representando a frequência de átomos de carbono por região em relação ao centro geométrico dos C_{96}^0 (TRIPLETO), C_{96}^{1-} (QUARTETO), C_{96}^{2-} (TRIPLETO) e C_{96}^{3-} (QUARTETO)



Observou-se, através das figuras 5.2.c e 5.2.d, que o volume da molécula não é alterado quando há inserção de elétrons, formando as espécies representadas por C_{96}^{1-} , C_{96}^{2-} e C_{96}^{3-} , com suas devidas multiplicidades.

Ligeiras alterações podem ser notadas para as formas aniônicas C_{96}^{3-} (DUBLETO) e C_{96}^{3-} (QUARTETO), mas, no geral, observou-se que o volume permanece constante.

Dessa forma, observou-se que as estruturas superiores ao C_{60} , acomodam muito bem cargas elétricas, de tal forma que o volume dessas estruturas não se alteram com a presença de mais um elétron.

5.3 ANÁLISE DOS DIPOLOS ELÉTRICOS ($\vec{\mu}$), DAS ESTRUTURAS

Após a otimização teórica com o método *ab initio* a nível B3LYP/6-311G(d,p), foram coletados os valores dos dipolos elétricos ($\vec{\mu}$), das moléculas neutras e carregadas nas formas mono, bi e tri valentes. A tabela 5.3.I apresenta os valores dos dipolos elétricos levando em consideração as multiplicidades SINGLETO, DUBLETO, TRIPLETO e QUARTETO.

Tabela 5.3.I Valores dos dipolos elétricos ($\vec{\mu}$) das estruturas neutras e carregadas após a ionização

$C_n^0(S/T)$	Dipolo Debye	$C_n^{1-}(D/Q)$	Dipolo Debye	$C_n^{2-}(D/Q)$	Dipolo Debye	$C_n^{3-}(D/Q)$	Dipolo Debye
$C_{60}^0(S)$	0,0000	$C_{60}^{1-}(D)$	0,0000	$C_{60}^{2-}(S)$	0,0000	$C_{60}^{3-}(D)$	0,0000
$C_{60}^0(T)$	0,0000	$C_{60}^{1-}(Q)$	0,0000	$C_{60}^{2-}(T)$	0,0000	$C_{60}^{3-}(Q)$	0,0000
$2C_{70}^0(S)$	0,0110	$C_{60}^{1-}(D)$	0,6162	$C_{70}^{2-}(S)$	0,0619	$C_{70}^{3-}(D)$	0,2264
$C_{70}^0(T)$	0,0190	$C_{60}^{1-}(Q)$	0,1902	$C_{70}^{2-}(T)$	0,0114	$C_{70}^{3-}(Q)$	0,0103
$C_{78}^0(S)$	0,4337	$C_{78}^{1-}(D)$	1,8695	$C_{78}^{2-}(S)$	3,0931	$C_{78}^{3-}(D)$	3,4518
$C_{78}^0(T)$	0,1954	$C_{78}^{1-}(Q)$	1,0008	$C_{78}^{2-}(T)$	2,2314	$C_{78}^{3-}(Q)$	0,1702
$C_{82}^0(S)$	0,3407	$C_{82}^{1-}(D)$	0,5477	$C_{82}^{2-}(S)$	0,7199	$C_{82}^{3-}(D)$	0,5774
$C_{82}^0(T)$	0,8934	$C_{82}^{1-}(Q)$	0,9101	$C_{82}^{2-}(T)$	0,4103	$C_{82}^{3-}(Q)$	0,0360
$C_{84}^0(S)$	0,5229	$C_{84}^{1-}(D)$	1,6218	$C_{84}^{2-}(S)$	2,607	$C_{84}^{3-}(D)$	2,7690
$C_{84}^0(T)$	0,3160	$C_{84}^{1-}(Q)$	1,5636	$C_{84}^{2-}(T)$	2,042	$C_{84}^{3-}(Q)$	0,2842
$C_{96}^0(S)$	0,0004	$C_{78}^{1-}(D)$	0,0728	$C_{96}^{2-}(S)$	0,0586	$C_{96}^{3-}(D)$	0,0213
$C_{96}^0(T)$	0,0102	$C_{78}^{1-}(Q)$	0,0255	$C_{96}^{2-}(T)$	0,0218	$C_{96}^{3-}(Q)$	0,0002

Analisando os resultados da tabela 5.3.I, observou-se que os ânions mais polarizados foram os $C_{84}^{2-}(S)$, $C_{84}^{3-}(D)$, $C_{78}^{2-}(S)$ e C_{78}^{3-} , com valores de dipolo elétrico respectivamente de 2,607, 2,7690, 3,0931 e 3,4518 DEBYE. Colocando-os em ordem crescente de dipolo tem-se $C_{84}^{2-}(S) < C_{84}^{3-}(D) < C_{78}^{2-}(S) < C_{78}^{3-}(D)$. Assim, o ânion $C_{84}^{2-}(S)$ é o menos polarizado, enquanto o ânion $C_{78}^{3-}(D)$ é o mais polarizado, enquanto os demais intermediários.

Para as demais moléculas, ao inserir elétrons em suas gaiolas, o dipolo em alguns casos permaneceu constante, com é o caso do $C_{60}^0(S)$, que permaneceu com valor zero mesmo após a inserção de carga. E, para as demais ânions o valor do dipolo se altera em pouco, de uma forma para outra, como pode ser visto para as estruturas: $C_{82}^0(S)$, $C_{82}^{1-}(D)$, $C_{82}^{2-}(S)$ e $C_{82}^{3-}(D)$.

De todos os fulerenos superiores ao C_{60} estudados, nota-se que a molécula do C_{96}^0 , é a única com valor do dipolo próximo de zero, apresentando assim pouca polarização em sua estrutura e, conseqüentemente, sendo mais simétricas que os demais. E, quando transformada nas formas aniônicas

C_{96}^{1-} , C_{96}^{2-} e C_{96}^{3-} , os dipolos tiveram valores próximos do valor da molécula neutra, por exemplo, o ânion C_{96}^{3-} (Q) apresentou dipolo igual a $\vec{\mu} = 0,0002$ DEBYE.

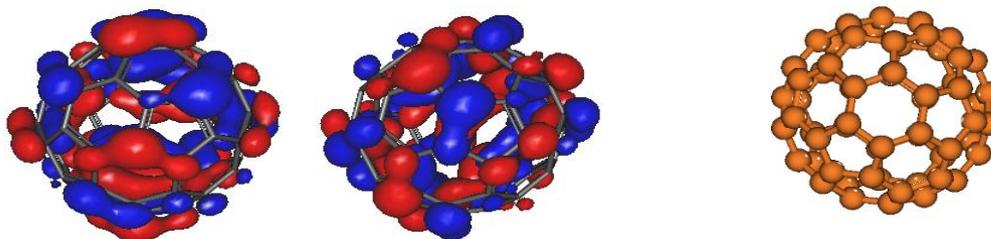
Dessa forma, pode se dizer que o fulereno C_{96} acomoda muito bem cargas elétricas, mantendo a sua simetria. E, que possivelmente seus ânions apresentaram pouca solubilidade em solventes polares.

5.4 ANÁLISE DAS FORMAS DOS ORBITAIS DE FRONTEIRAS HOMO-LUMO

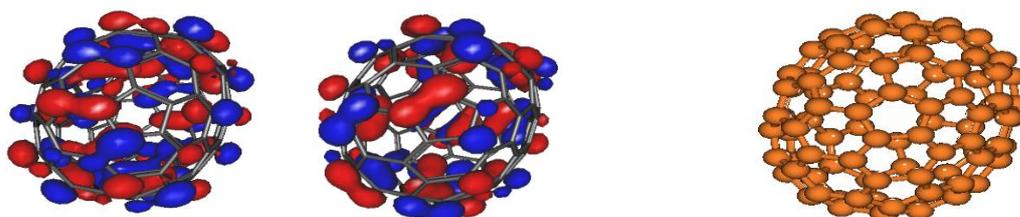
A molécula do C_{60} , como já discutida nesse trabalho, apresenta propriedades apolares devido a sua geometria esférica ser praticamente simétrica. O dipolo elétrico ($\vec{\mu}$), dessa molécula como já foi discutido no item 5.3, é igual a zero, isso demonstra que o somatório das cargas ao longo dos eixos x,y e z é nulo. Foi discutido também que o elipsoide C_{96} apresentou dipolo próximo de zero na forma neutra com multiplicidade SINGLETTO. A figura 5.4, apresentam os formatos das funções de onda das moléculas neutras do fulereno C_{60} e C_{96} .

Figura 5.4. Imagens das formas das funções de onda dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO das moléculas C_{60} e C_{96} e de suas formas estruturais.

I) Imagens das formas dos orbitais HOMO-LUMO do C_{60} . II) Apresentação estrutural do C_{60} $\vec{\mu} = 0,0000$ DEBYE.



III) Imagens das formas dos orbitais HOMO-LUMO do C_{96} . IV) Apresentação estrutural do C_{96} $\vec{\mu} = 0,0004$ DEBYE.



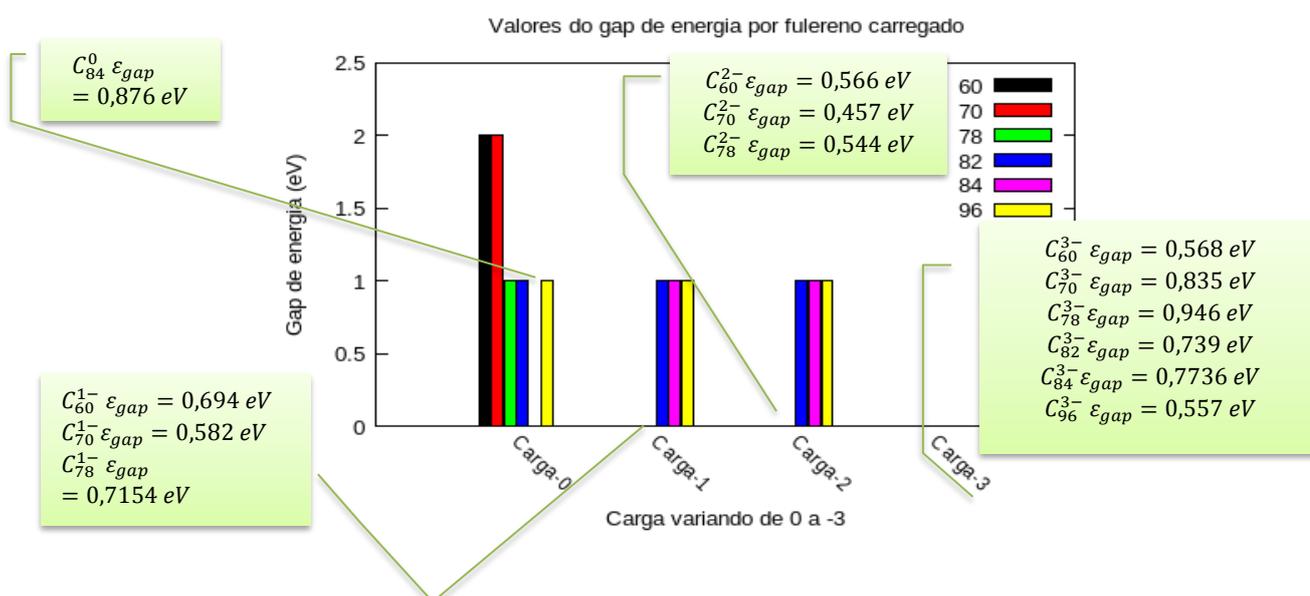
Observando as figuras 5.4: I) e 5.4 II) 5.4 III) e 5.4 IV), notou-se que existe simetria na distribuição dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO, para as moléculas do C_{60} e C_{96} . Essa característica da distribuição uniforme das funções de onda dos orbitais HOMO-LUMO é resultante do aparecimento de um plano de simetria nas moléculas.

5.5 |HOMO – LUMO| DOS ÂNIONS C_n^{m-}

O gap, como se pode ver na equação 4.1.5, é uma propriedade que fornece o valor absoluto da energia entre os orbitais HOMO-LUMO, sendo um importante indicador de estabilidade. Assim, moléculas ou íons com baixo valor de gap são mais reativas, enquanto para espécies com alto valor de gap indicam alta estabilidade, conseqüentemente baixa reatividade ZHANG, (2007).

Utilizando a equação 4.1.5, foi possível prever os gap dos fulerenos neutros C_n^0 , e de seus respectivos ânions mono, bi e trivalentes (C_n^{1-} , C_n^{2-} e C_n^{3-}), com n igual 60, 70, 78, 82, 84 e 96. A figura 5.5, apresenta o gráfico de barras de histogramas da frequência de moléculas e ânions, de acordo com o valor do gap em função das cargas variando de 0 a -3.

Figura 5.5. Gráfico de barras de histogramas representando o gap em função da carga das estruturas C_n^0 , C_n^{1-} , C_n^{2-} e C_n^{3-} .



Os resultados do gráfico 5.5 indicam que das moléculas neutras dos fulerenos estudados, o mais instável foi o fulereno C_{84}^0 , com um gap de energia de 0,876 eV. Para as moléculas C_{60}^0 e C_{70}^0 (barra preta e vermelha), observou-se que foram as que apresentaram maiores valores absoluto de gap (valores próximos de 2 eV), conseqüentemente são as mais estáveis. Intermediária a essas moléculas, com valores de gap em próximos de 1 eV, ficaram os fulerenos C_{78}^0 , C_{82}^0 e C_{96}^0 (barras: verde, azul e amarela).

Observou-se que os ânions mono e bivalentes (C_n^{1-} e C_n^{2-}) das moléculas C_{82} , C_{84} e C_{96} apresentaram valores do gap absoluto próximo de 1 eV. Em contrapartida, os ânions (C_n^{1-} e C_n^{2-}), formados pelas moléculas C_{60} , C_{70} , e C_{78} , apresentaram valores próximos de 0,5 eV, indicando assim instabilidade.

Nesse estudo, foi observado que ao inserir elétrons na molécula do fulereno neutro C_{82}^0 , cujo valor absoluto do gap é de 1,2591 eV, formando os ânions C_{82}^{1-} e C_{82}^{2-} , os valores dos gap obtidos foram de 1,430 e 1,344 eV, respectivamente. Este resultado mostra que as espécies carregadas são mais estáveis do que a forma molecular, por possuírem maior gap. No entanto, observou-se que ao inserir três elétrons a essa molécula, formando o ânion C_{82}^{3-} , o gap foi de 0,739 eV, isso mostra que o ânion trivalente é a forma mais instável desse fulereno de 82 átomos de carbono.

A molécula do fulereno C_{84} é mais instável do que suas formas aniônicas, como se pode observar na figura 5.5.a. Esta instabilidade está associada ao baixo valor absoluto do gap que é de 0,878 eV, enquanto para as formas aniônicas C_{84}^{1-} e C_{84}^{2-} , os valores foram de 1,356 e 1,157 eV, respectivamente. Dessa forma, os ânions desse fulereno são mais estáveis.

Porém ao inserir três elétrons na molécula de 84 átomos de carbono, gerando a espécie C_{84}^{3-} , esta por sua vez apresentou instabilidade em comparação a sua forma neutra e aos ânions C_{84}^{1-} e C_{84}^{2-} , por apresentar um gap menor com valor de 0,7736 eV.

As moléculas menores C_{60} , C_{70} e C_{78} , ao se transformarem em ânions, observou-se um abaixamento no valor absoluto do gap. Para o C_{60} , por exemplo, inserindo elétrons formando as espécies C_{60}^{1-} , C_{60}^{2-} e C_{60}^{3-} , notou-se que

são as mais instáveis, por possuírem menores gap com valores de 0,6942, 0,5662 e 0,5682 eV, respectivamente.

Para a inserção de elétrons no fulereno C_{70} , notou-se que a formação do ânion mais instável é da espécie C_{70}^{2-} , com valor do gap absoluto de 0,457 eV. E, sendo, portanto, a forma de ânion bivalente C_n^{2-} mais instável por apresentar o menor gap de energia absoluto nessa forma.

A molécula do C_{78} , com gap de próximo de 1 eV, quando inserida com elétrons, gerou espécies mais reativas, por apresentarem menores gap, por exemplo, a formação do ânion bivalente C_{78}^{2-} , que apresentou gap de 0,544 eV.

Avaliando as três formas de ânions dos fulerenos de carbono C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} , observou-se que todas as formas de ânions trivalentes dessas moléculas são instáveis, por apresentarem gap com menores valores em comparação a suas formas neutras.

5.6 ANÁLISE DAS FUNCIONALIZAÇÕES DOS FULERENOS DE CARBONOS

O estudo teórico das funcionalizações dos fulerenos C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} foi realizado em duas partes: 4.2.1. Estudo teórico das funcionalizações dos fulerenos de carbono com o grupo tiazolidinona (S_2NC-R), formando os complexos $[C_n] - S_2NC - R$. E, 4.2.2. A funcionalização dos fulerenos de carbono com o composto orgânico éster metílico do ácido butílico fenil, formando o composto PC_nBM . Os itens a seguir se referem aos resultados e discussão.

5.6.1. COMPRIMENTO E ÂNGULO DE LIGAÇÃO DO GRUPO $S_2NC - R$

Das funcionalizações das moléculas dos fulerenos com o grupo tiazolidinona (S_2NC-R), com R, representando os radicais orgânicos que podem ser vistos na tabela 4.2.1.a, da seção do material e métodos. Todas as estruturas obtidas foram otimizadas a nível ab initio B3LYP/6-31+G(d).

A figura 5.6.1.a apresenta a imagem do C_{60} funcionalizado com o grupo tiazolledinetona segundo WU, GAO (2018).

Figura 5.6.1: Imagem do complexo [60] – $S_2NC - R$



Foram avaliados os comprimentos de ligação e ângulos de ligação da estrutura da tiazolidinona (S_2NC-R), com intenção de comparar com os resultados encontrados na literatura. A tabela 5.6.1.I. apresenta os valores dos comprimentos de ligação encontrados na literatura, e os valores calculados nesse trabalho.

Tabela 5.6.1.I. Valores dos comprimentos de ligações do grupo $S_2NC - R$

Ligações Químicas	Comprimento de ligação da literatura (WU; GAO, 2018)	Comprimento de ligação calculado
C1 – C2	1,597	1,655
C2 – S1	1,862	1,837
S1 – C61	1,749	1,448
C61 – N	1,345	1,278
C61 – S2	1,630	1,724

Segundo WU; GAO (2018), o comprimento da ligação C61 – N é de 1,345 Å, que é próxima do comprimento da ligação dupla do tipo C = N, que é de 1,280 Å. Sugerindo, assim, que é possível ter uma conjugação eletrônica entre os orbitais moleculares dos átomos S2, C61 e N.

Os resultados dos valores calculados, nesse trabalho, corroboram com essa afirmação, devido ao comprimento de ligação (C61 – N), calculando ser próximo de uma típica ligação dupla do tipo C = N (semelhante a uma carbonila). Como pode ser visto na tabela 5.6.1.I, o valor calculado para essa ligação foi de 1,278 Å.

Ainda WU; GAO (2018) afirma que a soma dos ângulos internos dos caminhos S1 – C61 – N, C2 – S1 – C61, C1 – C2 – S1, N – C1 – C2 e C61 – N – C1 é de 540°. Logo, apresentando uma geometria de um pentágono, ou que o grupo é constituído por uma cadeia heterocíclica formada por cinco membros. Foram calculados os valores dos ângulos internos do grupo S₂NC – R , seguindo o mesmo caminho dos autores, como mostra a tabela 5.6.1.II.

Tabela 5.6.1.II. Apresentação dos valores dos ângulos de ligação da literatura e dos ângulos calculados nesse trabalho.

Caminho	Ângulo de ligação da literatura (WU; GAO, 2018)	Ângulo de ligação calculado
C1 – C2 – S1	106,18	105,25
C2 – S1 – C61	94,92	90,59
S1 – C61 – N	111,52	111,58
C61 – N – C1	120,78	119,5
N – C1 – C2	106,60	108,36
S1 – C61 – S2	120,15	120,93
S2 – C61 – N	128,34	127,48

Ao somar os valores dos ângulos internos calculados dos caminhos S1 – C61 – N, C2 – S1 – C61, C1 – C2 – S1, N – C1 – C2 e C61 – N – C1, notou-se que o valor obtido que foi de 535,28°, é próximo de 540°, corroborando assim com discussão na literatura. Pode-se observar também que, a soma dos caminhos S1 – C61 – S2, S2 – C61 – N e N – C61 – S1 foi de 359,92°, bem próximo do valor de 360° da literatura. Indica-se, assim, que o átomo de carbono C61 apresenta de fato hibridização do tipo sp² e, conseqüentemente, havendo uma conjugação eletrônica.

5.6.2 |HOMO – LUMO| DO COMPLEXO $[C_n] - S_2NC - R$

Com o objetivo de compreender a reatividade após as funcionalizações dos fulerenos de carbonos C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} , foram coletados os valores dos gap absoluto e o gap dos complexos formados após a funcionalização $C_{60} - S_2NC - R$ e otimização a nível ab initio B3LYP/6-31+G(d).

A tabela 5.6.2.I, apresenta os valores das energias do orbitais de fronteira HOMO-LUMO, e do gap de energia das moléculas de carbono C_{60} , C_{70} , C_{78} , C_{82} , C_{84} e C_{96} .

Tabela 5.6.2.I. Valores dos gap de energia das moléculas dos fulerenos livres						
	C₆₀	C₇₀	C₇₈	C₈₂	C₈₄	C₉₆
ϵ_{HOMO} (eV)	-6,4	-6,338	-5,786	-5,608	-5,402	-5,903
ϵ_{LUMO} (eV)	-3,66	-3,656	-4,134	-4,361	-4,61	-4,394
E_g (eV)	2,74	2,682	1,652	1,247	0,792	1,509

Observando a tabela 5.6.2.I, notou-se que os fulerenos C_{60} e C_{70} , como já discutidos, são os mais estáveis, enquanto o fulerenos C_{84} , é o mais reativo. Os demais apresentaram estabilidades intermediárias.

A tabela 5.6.2.II apresenta os valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO e, do valor absoluto do gap dos complexos $[C_n] - S_2NC - R$, com n igual a 60, 70, 78, 82, 84 e 96, e R, representando os radicais substituídos butil, npropil, nhexil, isopropil e fenil.

Tabela 5.6.2.II. Valores das energias dos orbitais moleculares HOMO-LUMO e do gap das moléculas funcionalizadas com seus respectivos radicais butil, npropil, nhexil, isopropil e fenil

$[C_{60}] - S_2NC - R$	R= butil	R= npropil	nhexil	isopropil	fenil
ϵ_{HOMO} (eV)	-5,93	-5,935	-5,935	-5,917	-5,88
ϵ_{LUMO} (eV)	-4,166	-4,164	-4,173	-4,129	-4,123
E_g (eV)	1,764	1,771	1,762	1,788	1,757

$[C_{70}] - S_2NC - R$	R=Butil	R= npropil	nhexil	isopropil	fenil
ϵ_{HOMO} (eV)	-6,000	-6,000	-6,000	-6,000	-5,924
ϵ_{LUMO} (eV)	-4,426	-4,421	-4,421	-4,396	-4,387
E_g (eV)	1,574	1,579	1,579	1,604	1,537

$[C_{78}] - S_2NC - R$	R=Butil	R= npropil	nhexil	isopropil	fenil
ϵ_{HOMO} (eV)	-5,751	-5,753	-5,747	-5,7412	-5,707
ϵ_{LUMO} (eV)	-4,438	-4,438	-4,433	-4,418	-4,403
E_g (eV)	1,313	1,315	1,314	1,3232	1,304

$[C_{82}] - S_2NC - R$	R=Butil	R= npropil	nhexil	isopropil	fenil
ϵ_{HOMO} (eV)	-5,707	-5,71	-5,706	-5,688	-5,673
ϵ_{LUMO} (eV)	-4,423	-4,426	-4,421	-4,406	-4,383
E_g (eV)	1,284	1,284	1,285	1,304	1,29

$[C_{84}] - S_2NC - R$	R=Butil	R= npropil	nhexil	isopropil	fenil
ϵ_{HOMO} (eV)	-5,628	-5,710	-5,625	-5,613	-5,600
ϵ_{LUMO} (eV)	-4,633	-4,426	-4,631	-4,618	-4,6
E_g (eV)	0,995	1,284	0,994	0,995	1,0

$[C_{96}] - S_2NC - R$	R=Butil	R= npropil	nhexil	isopropil	fenil
ϵ_{HOMO} (eV)	-5,96	-5,956	-5,96	-5,946	-5,917
ϵ_{LUMO} (eV)	-4,385	-4,512	-4,507	-4,492	-4,47
E_g (eV)	1,537	1,444	1,539	1,454	1,447

Segundo WU, GAO (2018), o complexo $[C_n] - S_2NC - R$, com R sendo o radical butil apresentou 43% de rendimento, enquanto os demais complexos apresentaram os seguintes valores: 22% com o radical isopropil, 25% com o

radical npropil, 33% com o radical nhexil e 0% com o radical fenil. Assim, o complexo formado com o radical butil é o mais estável.

A partir dessas informações as análises dos valores do gap após a funcionalização, foram avaliadas tendo como referencial o complexo $[C_{60}] - S_2NC - \text{butil}$. Para o melhor entendimento dos valores da tabela 5.6.2.II, foi utilizada a equação 5.6.2.

$$V\% = \left(\frac{\text{gap final}}{\text{gap inicial}} - 1 \right) 100 \quad 5.6.2$$

A equação expressa a variação percentual do gap de uma substituição para outra. Dessa forma, observou-se um aumento de 0,4, 0,1 e 1,36%, para as substituições dos radicais npropil, nhexil e isopropil, respectivamente. Enquanto que, para o radical fenil, a variação foi de -0,4%. Isso indica que o complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$, com o radical fenil, apresenta o menor gap e consequentemente, sendo a forma mais instável.

Para o complexo $[C_{70}] - S_2NC - R$, obteve-se o seguinte valor de 0,31% para as substituições com os radicais npropeil e nhexil. Com o radical isopropil valor de 1,9%, e para o radical fenil em valor de -2,35 %. Notou-se que com o radical fenil o gap é menor.

O complexo $[C_{78}] - S_2NC - R$ teve com menor variação percentual na substituição com o radical fenil com valor de -0,68%, indicando maior instabilidade. E, para as demais substituições com os radicais npropil, nhexil e isopropil, obtiveram-se os seguintes valores 0,15, 0,07 e 0,76%, indicando um pequeno aumento do gap absoluto em comparação com a substituição com o radical butil.

A estrutura $[C_{82}] - S_2NC - R$, substituída com o radical isopropil, apresentou variação percentual de 1,55%, uma variação maior do que as demais substituições, indicando dessa maneira que a estrutura é a mais estável para essa combinação.

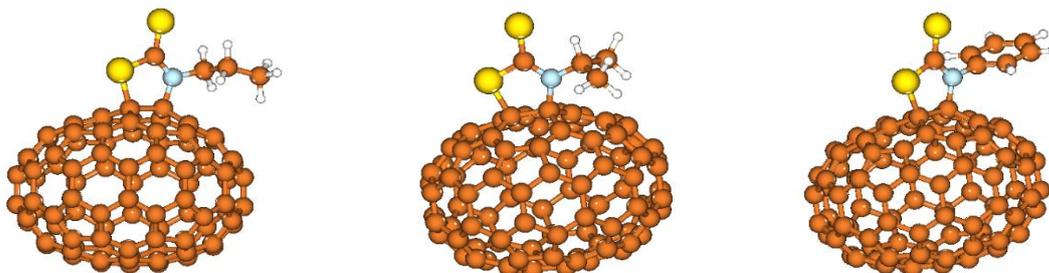
Para o complexo $[C_{84}] - S_2NC - R$, a substituição que gerou uma maior variação percentual foi com o radical npropil com valor de 29%, indicando uma

alta estabilidade em comparação às demais combinações que apresentaram pequenas variações.

Em contrapartida, o complexo $[C_{96}] - S_2NC - R$ apresentou três possíveis estruturas reativas por apresentarem menores valores do gap absoluto. Apresentando variação percentual de $-6,0$, $-5,4$ e $-5,8\%$, para as substituições com os radicais npropil, isopropil e fenil, respectivamente. A figura 5.6.2, apresenta as imagens desses complexos com os devidos radicais.

Figura 5.6.2. Imagens das estruturas dos complexos $[C_{96}] - S_2NC - R$, com os radicais npropil, isopropil e fenil. Amarelo, átomos de enxofre; azul, átomos de nitrogênio; e branco, átomos de hidrogênio.

I) Substituição com o radical npropil. II) Substituição com o radical isopropil. III) Substituição com o radical fenil.



Fonte do trabalho

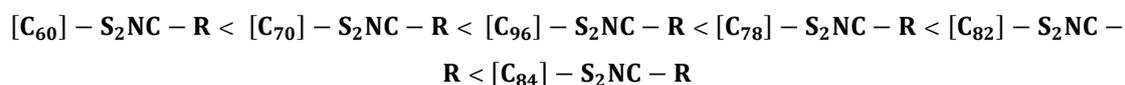
A tabela 5.6.2.III, apresenta os valores dos gap das moléculas livres, e dos valores em média dos gap das estruturas $[C_n] - S_2NC - R$.

Tabela 5.6.2.III. Apresentação dos valores dos gap de energia das moléculas neutras e funcionalizadas

Molécula	E_g (eV)	Moléculas Funcionalizadas	E_g (eV)
C_{60}	2,740	$[C_{60}] - S_2NC - R$	1,768
C_{70}	2,682	$[C_{70}] - S_2NC - R$	1,574
C_{78}	1,652	$[C_{78}] - S_2NC - R$	1,310
C_{82}	1,247	$[C_{82}] - S_2NC - R$	1,289
C_{84}	0,792	$[C_{84}] - S_2NC - R$	1,053
C_{96}	1,509	$[C_{96}] - S_2NC - R$	1,484

Os resultados da tabela 5.6.2.III apresentam os valores em média dos gap absoluto de cada complexo $[C_n] - S_2NC - R$, com R substituído pelos radicais npropil, isopropil, nhexil, butil e fenil.

Os resultados apresentam que as estruturas mais estáveis, por apresentarem maior gap absoluto, foram para o complexo $[C_{60}] - S_2NC - R$, com um valor 1,768 eV. Em contrapartida, o complexo constituído pelo fulereno C_{84} ($[C_{84}] - S_2NC - R$) apresentou o menor gap, sendo, portanto, o mais instável e conseqüentemente o mais reativo das formas funcionalizadas. Dessa forma, em ordem crescente de reatividade, tem-se:



Assim, o menos reativo das estruturas é a estrutura formada pelo fulereno C_{60} . O mais reativo formado pelas estruturas constituídas pelo fulereno C_{84} , enquanto as demais estruturas intermediárias.

Analisando os valores do gap absoluto das moléculas neutras C_{60} , C_{70} e C_{78} , observou-se uma diminuição significativa após as suas funcionalizações com o grupo $S_2NC - R$. Dessa forma, a funcionalização dessas moléculas produzem estruturas mais reativas.

Para os fulerenos C_{82} e C_{96} , nota-se que o gap altera-se um pouco da forma livre para as formas funcionalizadas. Enquanto que para a molécula do C_{84} , com um gap de 0,792 eV, quando funcionalizada, produz uma estrutura mais estável com um gap de 1,053 eV. Assim, o que apresenta menor gap, após a funcionalização se estabiliza em relação

5.6.3 Análise eletrônica dos PC_nBM

Na busca por novos dispositivos eletrônicos, constituídos por fulerenos funcionalizados, foram calculados teoricamente, a nível B3LYP/6-311+G(d,p), as energias dos orbitais moleculares HOMO-LUMO dos fulerenos C₆₀, C₇₀, C₇₈, C₈₂, C₈₄ e C₉₆ funcionalizados com o composto orgânico éster metílico do ácido butírico fenil, formando os compostos PC_nBM.

A tabela 5.6.3.I apresenta os resultados das energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO e do gap de energia dos PC_nBM, com n igual a 60, 70, 78, 82, 84 e 96.

Tabela 5.6.3. Valores das energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e do gap de energia das moléculas funcionalizadas

	PC ₆₀ BM	PC ₇₀ BM	PC ₇₈ BM	PC ₈₂ BM	PC ₈₄ BM	PC ₉₆ BM
ϵ_{HOMO} (eV)	-5,674	-5,995	-5,36	-5,513	-5,279	-5,667
ϵ_{LUMO} (eV)	-3,525	-3,484	-4,301	-4,274	-4,395	-4,247
E_g (eV)	2,527	2,511	1,059	1,239	0,884	1,42

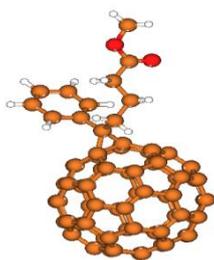
Analisando os dados da tabela 5.6.3.I, notou-se que os fulerenos C₆₀ e C₇₀, funcionalizados, formando os compostos PC₆₀BM e PC₇₀BM, respectivamente, foram os que apresentaram maiores valores do gap absoluto de energia (2,527 e 2,511 eV), indicando, assim, estabilidade.

Observou-se que as moléculas do C₇₈ e C₈₄, funcionalizadas com o mesmo composto, formando os PC₇₈BM e PC₈₄BM, apresentaram menores valores do gap absoluto com valores de 1,059 e 0,884 eV, respectivamente, indicando, assim, instabilidade e, conseqüentemente, indicando maior reatividade. Já os compostos PC₈₂BM e PC₉₆BM apresentaram valores de gap intermediários.

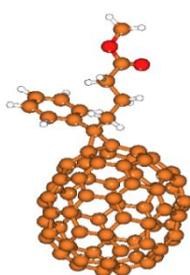
Dessa forma, em ordem crescente de reatividade, tem-se o PC₆₀BM < PC₇₀BM < PC₉₆BM < PC₈₂BM < PC₇₈BM < PC₈₄BM. Assim, o PC₆₀BM é o mais estável e o PC₈₄BM menos estável, os demais são intermediários. As figuras 5.6.3, apresentam as estruturas dos fulerenos funcionalizadas com o éster-metílico-butírico-fenil, formando os PC_nBM, onde n representa 60, 70, 78, 82, 84 e 96.

Figura 5.6.3. Imagens das estruturas PC₆₀BM, PC₇₀BM, PC₇₈BM, PC₈₂BM, PC₈₄BM e PC₉₆BM.

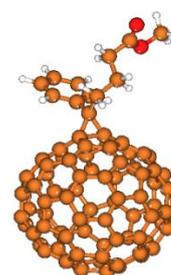
I) Imagem do PC₆₀BM



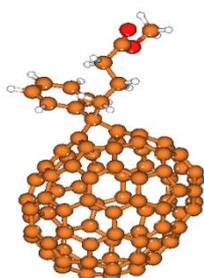
II) Imagem do PC₇₀BM



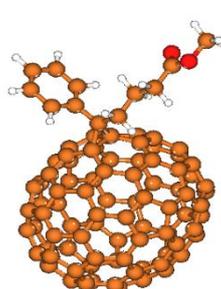
III) Imagem do PC₇₈BM



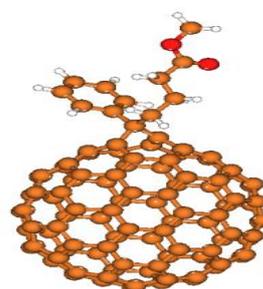
IV) Imagem do PC₈₂BM



V) Imagem do PC₈₄BM



VI) Imagem do PC₉₆BM



Após as funcionalizações dos fulerenos de carbono, com os grupos específicos discutidos nesse trabalho, formando as estruturas $[C_n] - S_2NC - R$ e PC_nBM com n igual a 60, 70, 78, 82, 84 e 96, a próxima etapa será da avaliação teórica das interações desses fulerenos modificados com o polímero PCPDTBT.

5.7 ANÁLISE DOS HOMO DO PCPDTBT E SEUS DERIVADOS

Scharber et al. (2006) afirma que a eficiência de uma célula solar polimérica PSCs, constituída por um doador de elétrons e um fulereno funcionalizado como aceitador de elétrons, está relacionada ao valor aproximado de -4.3 eV para a energia do orbital molecular LUMO do aceitador, e para o orbital molecular HOMO do doador de elétrons uma energia próxima de $-5,7$ eV.

A partir dessas informações, foram coletados os dados dos valores dos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO), da estrutura do composto PCPDTBT, e de seus derivados, substituídos em posições pré-

Analisando o gráfico da figura 5.7.c, notou-se que o melhor resultado é na substituição do hidrogênio na posição dois, por apresentar valores mais baixos próximos da literatura, por exemplo, a substituição com os grupos cetona-metil e cetona-fenil indicaram valores de $-5,589$ e $-5,687$ eV, respectivamente. As figuras 5.6.d. apresenta as imagens do PCPDTBT, substituído pelos cetona-metil e cetona-fenil.

Figura 5.7.d. Imagens das estruturas PCPDTBT, substituído com os grupos cetona-metil e cetona fenil.

I) PCPDTBT substituído na posição dois com o grupo cetona-metil. II) PCPDTBT substituído na posição dois com o grupo cetona-fenil.

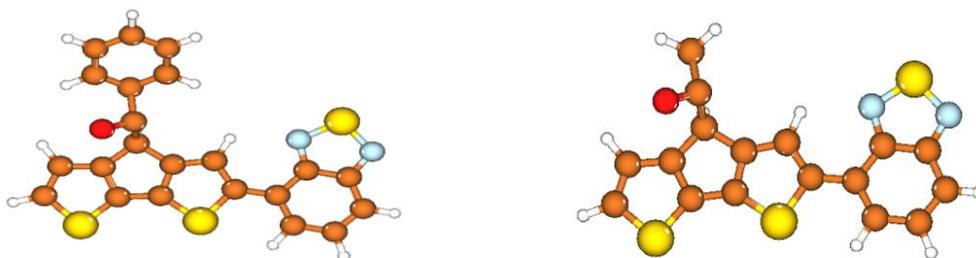


Já na posição três de substituição, utilizando todos os radicais, com exceção do metil, os valores das energias dos orbitais moleculares HOMO tiveram valores muito próximos de $-5,408$ eV. Enquanto para o metil o valor foi mais alto em torno de $-5,104$ eV. Possivelmente, nessa posição, o grupo metil não favorece significativa estabilidade do sistema por meio do efeito indutivo, característico desse grupo.

Utilizando o grupo cetona-fenil nessa mesma posição três, a energia do orbital HOMO foi de $-5,408$ eV, menor em comparação ao grupo cetona-metil. Dessa maneira, o grupo cetônico com o radical fenil, apresentou ser a melhor escolha. As imagens da figura 5.7.e apresentam as substituições na posição três, utilizando o grupo cetônico, combinados com os radicais metil e fenil.

Figura 5.7.e. I) Imagem das estruturas PCPDTBT com o grupo cetona-metil na posição três. II) Imagem do PCPDTBT com o grupo cetona fenil na posição três.

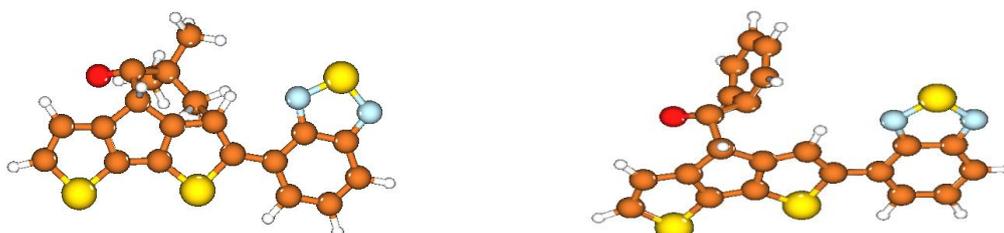
I) PCPDTBT substituído na posição três com o grupo cetona-fenil. II) PCPDTBT substituído na posição três com o grupo cetona-metil.



As substituições dos hidrogênios do PCPDTBT, na posição indicada por quatro, para todos os grupos, apresentaram energia do orbital HOMO próximo de $-5,609$ eV. Na substituição, com o grupo cetona-tbutil, o valor da energia do HOMO foi de $-5,609$ eV. Enquanto para a substituição com o grupo cetona-fenil apresentou maior energia. A figura 5.7.f mostra as imagens dessas duas combinações com o cetona-tbutil e cetona-fenil.

Figura 5.7.f. I) Imagem da estrutura do PCPDTBT substituído na posição quatro, com o grupo cetona-metil. II) Imagem do PCPDTBT substituído na posição quatro com o grupo cetona-fenil.

I) PCPDTBT substituído na posição quatro com o grupo cetona-tbutil. II) PCPDTBT substituído na posição quatro com o grupo cetona-fenil.



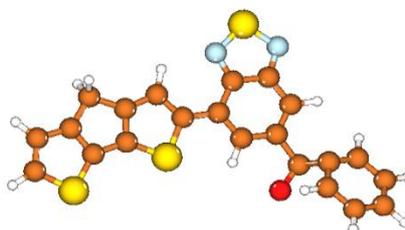
Provavelmente, o efeito indutivo do grupo tbutil foi o principal fator causador do abaixamento da energia do orbital HOMO, ao invés do fator de ressonância do anel aromático.

Nas substituições indicadas por cinco, observou-se que a melhor combinação é com o grupo cetona-neopentil, por abaixar a energia do orbital HOMO próximo de $-5,7$ eV. Já, na combinação com o grupo cetona-nbutil,

ocorreu um aumento da energia, apresentando um valor próximo de $-4,7$ eV. As demais substituições apresentaram valores intermediários a essas duas substituições.

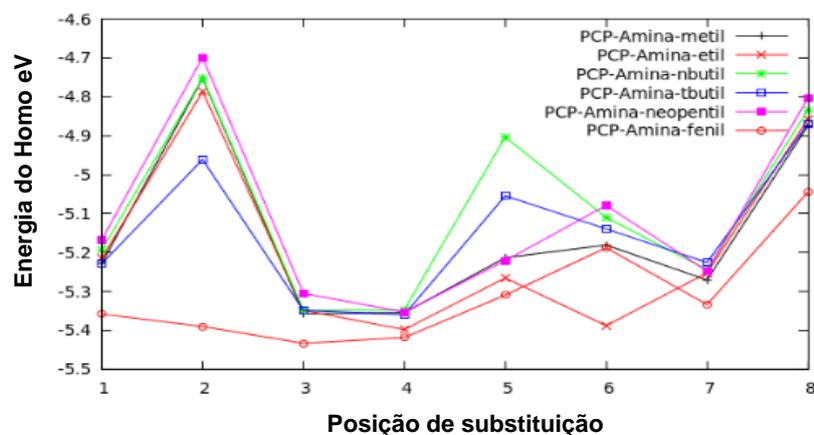
Na posição de substituição sete, todas as estruturas apresentaram valores de energia do orbital molecular HOMO próximas de $-5,407$ eV. A figura 5.7.g. apresenta a imagem PCPDTBT, substituído na posição sete com o grupo cetona-fenil.

Figura 5.7.g. Imagem do PCPDTBT substituído na posição dois com o grupo cetona-fenil.



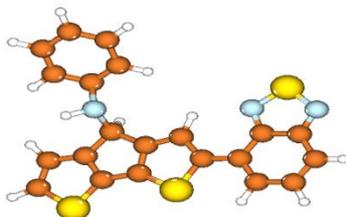
Os resultados a seguir são referentes às substituições com o grupo $RR' - NH$ (ammina), com R' igual a metil, etil, nbutil, neopentil e fenil. Foram avaliadas todas as energias do orbital molecular HOMO e, comparadas com valor da literatura que é de $\cong -5,7$ eV. A imagem 5.7.h. apresenta o gráfico da energia do orbital molecular HOMO em função dessas substituições.

Figura 5.7.h. Gráfico da energia do orbital molecular HOMO em função das substituições dos hidrogênios do PCPDTBT, pelo grupo $RR' - NH$, onde R' representa os radicais: metil, etil, nbutil, tbutil, neopentil e fenil.



Avaliando os resultados do gráfico da figura 5.7.h, a melhor combinação foi com o grupo amina-fenil, como mostra a figura 5.7.i, por apresentar, por exemplo, na posição três de substituição, um valor de aproximadamente de $\cong -5,5$ eV, valor menor que para as demais substituições.

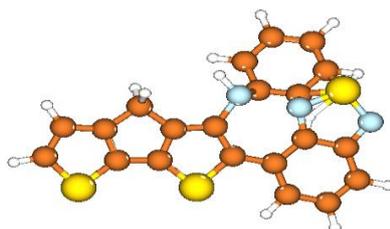
Figura 5.7.i. Imagem do PCPDTBT combinado como o grupo amina-fenil na posição de substituição três.



Essa diminuição da energia do orbital HOMO, possivelmente está associada a efeitos de ressonância do anel somados com par de elétrons disponível do nitrogênio.

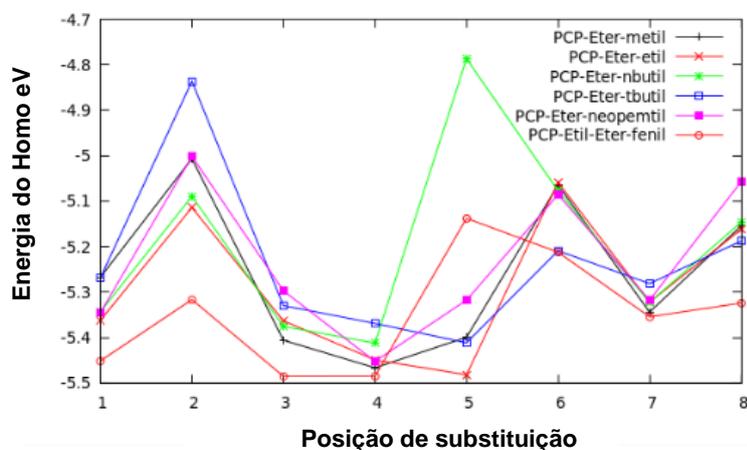
Nas posições de substituição de número cinco e seis, as energias dos orbitais moleculares HOMO são alteradas, devido a efeitos estéricos, por exemplo, com a substituição com o grupo amina-fenil na posição cinco, como mostra a figura 5.7.j, o fenil está muito próximo do átomo de enxofre que é volumoso. Dessa forma, aumentando a energia do sistema.

Figura 5.7.j. PCPDTBT combinado como o grupo amina-fenil na posição de substituição três.



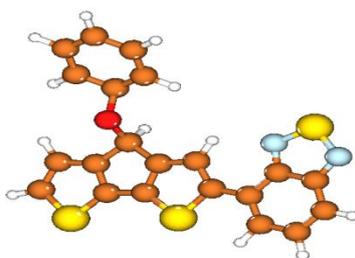
Os resultados a seguir são referentes às substituições dos hidrogênios do PCPDTBT, pelo grupo ROR', com R' igual aos radicais metil, etil, nbutil, neopentil e fenil. O gráfico da figura 5.7.k apresenta a energia do orbital HOMO em função das substituições com o grupo ROR'.

Figura 5.7.k. Gráfico da energia do orbital molecular HOMO em função das substituições dos hidrogênios do PCPDTBT, pelo grupo ROR', onde R' representa os radicais: metil, etil, nbutil, tbutil, neopentil e fenil.



Nas substituições nas posições três e quatro, a energia do orbital molecular HOMO ficou próxima de $\cong -5,5$ eV. Notou-se novamente que o radical orgânico fenil é o principal causador da estabilidade do orbital HOMO, devido ao efeito da ressonância do anel com a estrutura do PCPDTBT. A imagem 5.7 I apresenta a imagem do PCPDTBT, substituído na posição três com o grupo $-OR$, onde R representa o radical fenil.

Figura 5.7.I. Imagem do PCPDTBT substituído na posição três com o grupo eter-fenil



Assim, pode-se observar como nos outros resultados já discutidos, que o efeito de ressonância do grupo fenil é bem mais pronunciado que o efeito indutivo negativo das metilas dos radicais volumosos. Após este estudo teórico, e das análises dos resultados da estrutura eletrônica do PCPDTBT substituído, a próxima etapa foi avaliar os resultados da combinação dessas estruturas substituídas, com os fulerenos modificados PC_nBM e $[C_{60}] - S_2NC - R$, afim de

obter a propriedade da tensão de circuito aberto o V_{oc} , adequada para a eficiência de uma celular solar polimérica PSCs.

5.8 ANÁLISE DO V_{oc} DAS COMBINAÇÕES DO PCPDTBT E SEUS DERIVADOS

A partir das informações teóricas do item 4.4 e dos resultados discutidos nos itens 5.6 e 5.7 desse trabalho, foi possível buscar e identificar as melhores combinações das estruturas do PCPDTBT e de seus derivados, com os fulerenos funcionalizados PC_nBM e $[C_n] - S_2NC - R$. A fim de obter um composto que seja promissor nas unidades definidas por PSCs.

As tabelas 5.8.I, 5.8.II, 5.8.III, 5.8.IV e 5.8.V apresentam os resultados a nível DFT/B3LYP/6-311G(d,p) das energias dos orbitais moleculares HOMO-LUMO, das estruturas aceitadores de elétrons PC_nBM e $[C_n] - S_2NC - R$, combinadas com as estruturas dos doadores de elétrons PCPDTBT e seus derivados. Além do valor do gap de cada estrutura e do valor da propriedade V_{oc} .

Tabela 5.8.I. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc} .

Estrutura	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	V_{oc} (eV)
$PC_{60}BM$	-6,043	-3,540	2,134	---
PCPDTBT	-5,356	-2,757	2,599	1,516
PCPDTBT-fenil-p5	-5,426	-2,645	2,781	1,586
PCPDTBT-CO-fenil-p2	-5,687	-3,044	2,643	1,847
PCPDTBT-CO-metil-p2	-5,589	-3,029	2,56	1,749
PCPDTBT-CO-fenil-p4	-5,609	-2,975	2,634	1,769
PCPDTBT-NH-fenil-p3	-5,433	-2,811	2,622	1,593
PCPDTBT-O-fenil-p3	-5,485	-2,821	2,664	1,645

(-CO-, -NH- e -O- representa as funções orgânicas: cetona, amina e éter respectivamente. p2 (posição 2), p4(posição 4), p3(posição 3).

Analisando os resultados da tabela 5.8.I, observou-se que, de todos os valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO dos doadores de elétrons representados pelo PCPDTBT e seus derivados, foram maiores em comparação ao do aceitador de elétrons PC₆₀BM. Além disso, notou-se que em todos os casos que o valor do V_{oc} , é maior para combinações dos PCPDTBT, substituídos com o PC₆₀BM, ao invés da combinação do PCPDTBT livre.

Pode-se notar também através dos resultados da tabela 5.8.I. que existe uma relação da menor energia do orbital molecular HOMO do doador, com o aumento da propriedade V_{oc} , por exemplo, o PCPDTBT, substituído na posição dois e quatro com o grupo cetona-fenil, apresentaram, respectivamente, energias do HOMO de $-5,657$ e $-5,609$ eV, e combinados com o PC₆₀BM, apresentaram, respectivamente, valores do V_{oc} de $1,847$ e $1,769$ eV.

Entretanto, na combinação do PCPDTBT livre, com energia do orbital HOMO igual a $-5,356$ eV, com o PC₆₀BM, apresentou um valor de $1,516$ eV do V_{oc} . Indicando, assim, que quanto mais estável for o orbital molecular HOMO do doador maior será o valor da propriedade V_{oc} , quando combinado com aceitador ideal. A tabela 5.8.II apresenta os resultados do PCPDTBT e de seus derivados, combinados com o aceitador PC₇₀BM.

Tabela 5.8.II. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc} .

Estrutura	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	V_{oc} (eV)
PC ₇₀ BM	-6,000	-3,485	2,515	---
PCPDTBT	-5,356	-2,757	2,599	1,571
PCPDTBT-fenil-p5	-5,426	-2,645	2,781	1,621
PCPDTBT-CO-fenil-p2	-5,687	-3,044	2,643	1,902
PCPDTBT-CO-metil-p2	-5,589	-3,029	2,56	1,804
PCPDTBT-CO-fenil-p4	-5,609	-2,975	2,634	1,824
PCPDTBT-NH-fenil-p3	-5,433	-2,811	2,622	1,648
PCPDTBT-O-fenil-p3	-5,485	-2,821	2,664	1,700

-CO-, -NH- e -O- representa as funções orgânicas: cetona, amina e éter respectivamente. p2 (posição 2), p4(posição 4), p3(posição 3).

Ao combinar o PCPDTBT e seus derivados substituídos com o aceitador de elétrons PC₇₀BM, notou-se também que as energias dos orbitais moleculares HOMO-LUMO, dos doadores de elétrons, são mais altas do que as do aceitador PC₇₀BM. Notou-se também que as melhores combinações, doador-aceitador, é com o PCPDTBT com o grupo cetônico com o radical fenil, por apresentar maior valor da propriedade do V_{oc} . A tabela 5.8.III apresenta os resultados para as combinações do PCPDTBT e seus derivados com o aceitador PC₇₈BM.

Tabela 5.8.III. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc} .

Estrutura	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	V_{oc} (eV)
PC ₉₆ BM	-5,667	-4,247	1,42	— — —
PCPDTBT	-5,356	-2,757	2,599	0,809
PCPDTBT-fenil-p5	-5,426	-2,645	2,781	0,879
PCPDTBT-CO-fenil-p2	-5,687	-3,044	2,643	1,140
PCPDTBT-CO-metil-p2	-5,589	-3,029	2,56	1,040
PCPDTBT-CO-fenil-p4	-5,609	-2,975	2,634	1,360
PCPDTBT-NH-fenil-p3	-5,433	-2,811	2,622	0,880
PCPDTBT-O-fenil-p3	-5,485	-2,821	2,664	0,930

-CO-, -NH- e -O- representa as funções orgânicas: cetona, amina e éter respectivamente. p2 (posição 2), p4(posição 4), p3(posição 3)

Para os fulerenos funcionalizados com 96 átomos de carbono, por exemplo, a estrutura PC₉₆BM, observou-se que o valor do V_{oc} diminui em comparação às estruturas formadas pelos fulerenos C₆₀ e C₇₀, combinados com os doadores PCPDTBT substituído.

Essa diminuição é consequência da diferença das energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO das duas estruturas. Notou-se, por exemplo, que o LUMO (-4,247 eV) para a estrutura PC₉₆BM é mais baixo em comparação ao LUMO (-3,485) do PC₇₀BM, enquanto que o HOMO (-5,667 eV) do PC₉₆BM é mais alto do que o HOMO (-6,000 eV) do PC₇₀BM.

Na procura por outros tipos de fulerenos funcionalizados com grupos orgânicos específicos que possam apresentar os parâmetros ideais para a eficiência das PSCs, e da eficiência de conversão de energia PCE, foram avaliadas as propriedades da tensão de circuito aberto V_{oc} , dos fulerenos funcionalizados $[C_n] - S_2NC - R$, combinados com as estruturas do PCPDTBT e de seus derivados.

A tabela 5.8.IV apresenta os valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO-LUMO das estruturas $[C_{60}] - S_2NC - R$ onde R é igual a propil, isopropil, butil, nhexil e fenil e das estruturas PCPDTBT e de seus derivados, do gap de energia de cada estrutura e da propriedade V_{oc} .

Tabela 5.8.IV. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc} .

Estrutura	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	V_{oc} (eV)
$[C_{60}] - S_2NC - R$	-5,919	-4,151	1,768	---
PCPDTBT	-5,356	-2,757	2,599	0,905
PCPDTBT-fenil-p5	-5,426	-2,645	2,781	0,975
PCPDTBT-CO-fenil-p2	-5,687	-3,044	2,643	1,236
PCPDTBT-CO-metil-p2	-5,589	-3,029	2,56	1,138
PCPDTBT-CO-fenil-p4	-5,609	-2,975	2,634	1,158
PCPDTBT-NH-fenil-p3	-5,433	-2,811	2,622	0,982
PCPDTBT-O-fenil-p3	-5,485	-2,821	2,664	1,034

($[C_{60}] - S_2NC - R$, R= propil, isopropil, butil, nhexil e fenil)

Analisando os resultados da tabela 5.8.IV, observou-se que os valores das energias dos orbitais moleculares HOMO-LUMO, dos doadores de elétrons representados pelo PCPDTBT e seus derivados são mais altos do que dos aceitadores de elétrons $[C_{60}] - S_2NC - R$.

Observou-se, também, que quanto mais estável ou menor é a energia do orbital HOMO, maior é o valor da propriedade V_{oc} . A tabela 5.8.V apresenta os valores da estrutura do $[C_{70}] - S_2NC - R$, combinados com o PCPDTBT e seus derivados.

Tabela 5.8.V. Valores das energias dos orbitais fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc} .

Estrutura	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	V_{oc} (eV)
$[C_{70}] - S_2NC - R$	-6,000	-4,410	1,59	— — —
PCPDTBT	-5,356	-2,757	2,599	0,646
PCPDTBT-fenil-p5	-5,426	-2,645	2,781	0,716
PCPDTBT-CO-fenil-p2	-5,687	-3,044	2,643	0,977
PCPDTBT-CO-metil-p2	-5,589	-3,029	2,560	0,879
PCPDTBT-CO-fenil-p4	-5,609	-2,975	2,634	0,900
PCPDTBT-NH-fenil-p3	-5,433	-2,811	2,622	0,723
PCPDTBT-O-fenil-p3	-5,485	-2,821	2,664	0,775

($[C_{70}] - S_2NC - R$, R= propil, isopropil, butil, nhexil e fenil).

Analisando os resultados da tabela 5.8.V para a combinação do ($[C_{70}] - S_2NC - R$ com o PCPDTBT e seus derivados, notou-se que as melhores combinações são aquelas como o grupo cetônico com o radical fenil, na posição dois e quatro, por apresentarem maiores valores da propriedade V_{oc} . O mesmo pode-se observar para as combinações como o aceitador $[C_{96}] - S_2NC - R$, como os PCPDTBT e seus derivados, como mostra a tabela 5.8.VI.

Tabela 5.8.VI. Valores das energias dos orbitais de fronteira HOMO LUMO, do gap de energia e da tensão de circuito aberto V_{oc} .

Estrutura	ϵ_{HOMO} (eV)	ϵ_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	V_{oc} (eV)
$S_2CN-R-C_{96}$	-5,927	-4,473	1,454	— — —
PCPDTBT	-5,356	-2,757	2,599	0,583
PCPDTBT-fenil-p5	-5,426	-2,645	2,781	0,653
PCPDTBT-CO-fenil-p2	-5,687	-3,044	2,643	0,914
PCPDTBT-CO-metil-p2	-5,589	-3,029	2,56	0,816
PCPDTBT-CO-fenil-p4	-5,609	-2,975	2,634	0,836
PCPDTBT-NH-fenil-p3	-5,433	-2,811	2,622	0,660
PCPDTBT-O-fenil-p3	-5,485	-2,821	2,664	0,712

($[C_{70}] - S_2NC - R$, R= propil, isopropil, butil, nhexil e fenil).

Observou-se, na tabela 5.8.VI, que novamente as melhores combinações envolvem os sistemas cetônicos com o radical fenil, nas posições dois e quatro, por estabilizar o orbital molecular HOMO e, conseqüentemente, aumentando o valor da propriedade V_{oc} .

Assim, dos aceitadores estudados nesse trabalho representados por $[C_n] - S_2NC - R$, combinados com as estruturas PCPDTBT e seus derivados substituídos, em especial os grupos cetônicos com o radical fenil, podem ser representados como novos dispositivos nas unidades PCE, que mede a conversão de energia de uma celular solar polimérica PSCs.

6. CONCLUSÃO

Os algoritmos e os métodos teóricos utilizados na criação e otimização se mostraram eficientes. Das análises das variações relativas da energia utilizando tanto o método semiempírico quanto o método *ab initio*, pode-se concluir que as formas aniônicas por C_n^{m-} apresentaram-se mais estáveis do que as formas catiônicas C_n^{m+} , após o processo de ionização. Enquanto que as formas catiônicas C_n^{m+} apresentaram um maior aumento da energia.

Verificou-se, também, que o ânion bivalente C_n^{2-} é a espécie mais estável por apresentar uma variação de relativa de $-0,05\%$, em comparação aos ânions C_n^{3-} e C_n^{1-} , que apresentaram variações de $-0,0253\%$ e $-0,0380\%$, respectivamente.

Das análises do volume e simetria, pode-se concluir que os fulerenos C_{60} e C_{96} neutros apresentaram simetria e dipolos iguais a zero. Para os demais fulerenos, observou-se a perda da simetria e valores de dipolos diferentes de zero.

Conclui-se também que ao inserir elétrons na gaiola do C_{60} , formando os ânions C_{60}^{1-} , C_{60}^{2-} e C_{60}^{3-} , notou-se um aumento do volume e perda da simetria. Enquanto que, nos fulerenos superiores, o volume praticamente não se alterou. Dessa forma, fulerenos superiores ao C_{60} acomodam muito bem a presença de um elétron.

Das análises dos dipolos elétricos $\vec{\mu}$, verificou-se em ordem crescente de $\vec{\mu}$ $C_{84}^{2-}(S) < C_{84}^{3-}(D) < C_{78}^{2-}(S) < C_{78}^{3-}$ foram os mais polarizados com valores de $\vec{\mu}$ iguais a 2,607, 2,7690, 3,0931 e 3,4518 DEBYE, respectivamente. E, os ânions do C_{96} não são tão polarizados, por apresentarem dipolos próximos de zero.

Em relação ao gap de energia, o fulereno C_{84} , das formas neutras estudadas, é o mais instável por apresentar menor gap com um de 0,876 eV. Enquanto os fulerenos C_{60} e C_{70} foram os mais estáveis, apresentando gap próximo de 2,0 eV. Das formas aniônicas estudadas, o ânion C_{78}^{2-} , apresentou ser o menos estável com gap de 0,457 eV, e para todas as formas C_n^{3-} , observou-se instabilidade por apresentar valores próximos de zero.

Das funcionalizações com o grupo $S_2NC - R$, conclui-se que o comprimento de ligação $C61 - N$ é de 1,278 Å, valor próximo do comprimento da ligação dupla $C = N$, que é de 1,250 Å. E, que a soma dos ângulos internos dos caminhos $S1 - C61 - N, C2 - S1 - C61, C1 - C2 - S1, N - C1 - C2$ e $N - C61 - S1$ foi de 535°. Concluindo-se, assim, que há conjugação eletrônica em consequência da planaridade do sistema e que a geometria dos sistema $S_2NC - R$ é formada por pentágono regular.

Analisando os complexos formados $[C_n] - S_2NC - R$, com R , substituído pelo radical fenil, todas as combinações apresentaram valores de gap de energia, mostrando-se instáveis. Na funcionalização das moléculas C_{60} , C_{70} e C_{78} com o grupo $S_2NC - R$, foram obtidas estruturas mais reativas em comparação às formas livres, por exemplo, o C_{60} com gap de 2,74 eV, quando funcionalizado apresentou gap de 1,768 eV.

Nas avaliações das estruturas definidas por PC_nBM , conclui-se que os compostos $PC_{60}BM$ e $PC_{70}BM$ apresentaram estabilidade por apresentarem valores gap, com valores de 2,527 e 2,511 eV, respectivamente. Enquanto que o composto $PC_{78}BM$ e $PC_{84}BM$ apresentou instabilidade por apresentar valores de gap de 1,058 e 0,884 eV.

Das combinações com o PCPDTBT livre e substituído, com os compostos $[C_n] - S_2NC - R$, com R , igual a butil, npropil, isopropil, nhexil e fenil, e com os compostos PC_nBM . Conclui-se que a melhor combinação foi com o PCPDTBT, substituído com o grupo cetônico fenil, por apresentar menores

valores de energia do orbital molecular HOMO, fornecendo maior valor da propriedade do V_{oc} . Conclui-se, também, que quanto menor a energia do orbital HOMO do doador, maior é o valor da propriedade V_{oc} .

Portanto, no geral, os resultados teóricos apresentados aqui podem ser utilizados para apoiar futuros estudos de fulerenos livres e funcionalizados com compostos específicos, que possam atender às áreas voltadas na elaboração de unidades poliméricas solares, as PSCs.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BECK, M. T.; MÁNDI, G. Fullerene Science and Technology Solubility of C 60. **Fullerene Science and Technology**, n. May 2012, p. 37–41, 2006.
- BERGER, P. R.; KIM, M. Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 1, 2018.
- BOURASS, M., TOUIMI, B, M., HAMIDI, M., BENZAKOUR, M., MCHARFI M., SFAIRA M., SEREIN-SPIRAU , F., LERE-PORTE, J., SOTIROPOULOS J., MOHAMED SI., BOUACHRINE. DFT theoretical investigations of π -conjugated molecules based on thienopyrazine and different acceptor moieties for organic photovoltaic cells. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S415–S425, 2016.
- BUNDGAARD, E.; KREBS, F. C. Low band gap polymers for organic photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 11, p. 954–985, 2007.
- CHAMBERLAIN, T., PFEIFFER, R., PETERLIK, H., KUZMANY, H., ZERBETTO F., MELLE-FRANCO, M., STADDON, L., CHAMPNESS, N. Polyarene-functionalized fullerenes in carbon nanotubes: Towards controlled geometry of molecular chains. **Small**, v. 4, n. 12, p. 2262–2270, 2008.
- CHAMPEIL, E., CREAN, C., LARRAYA, C., PESCIPELLI, G., PRONI, G., GHOSEZ, L. Functionalization of C60 via organometallic reagents. v. 64, p. 10319–10330, 2008.
- COLT, J. R.; SCUSERIA, G. E. An ab initio study of the C78 fullerene isomers. **Chemical Physics Letters**, v. 199, n. 6, p. 505–512, 1992.
- DARWISH, A. D. Fullerenes. **Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section A**, v. 109, n. May 2015, p. 436–452, 2013.
- EL ALAMY, A., BOURASS, M., AMINE A., HAMIDI, M., BOUACHRINE, M. New organic dyes based on phenylenevinylene for solar cells: DFT and TD-DFT investigation. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 3, n. 2, p. 75–82, 2017.
- GALLO, M.; FAVILA, A.; GLOSSMAN-MITNIK, D. DFT studies of functionalized carbon nanotubes and fullerenes as nanovectors for drug delivery of

antitubercular compounds. **Chemical Physics Letters**, v. 447, n. 1–3, p. 105–109, 2007.

GIACALONE, F.; MARTÍN, N. New concepts and applications in the macromolecular chemistry of fullerenes. **Advanced Materials**, v. 22, n. 38, p. 4220–4248, 2010.

GUPTA, S.; BASANT, N. Predictive modeling: Solubility of C₆₀ and C₇₀ fullerenes in diverse solvents. **Chemosphere**, v. 201, p. 361–369, 2018.

HINO, S. et al. Ultraviolet photoelectron spectra of C₈₂ and KxC₈₂. **Physical Review B**, v. 48, n. 11, p. 8418–8423, 1993.

JOHNSON, B. H, ALLAGOA. E, THOMAS. L . R, STETLER. G, WALLIS. M, PEEL. H. J, ADALSTEINSSON. T, MCNELIS. B, BARBER. P. R. Influence of functionalized fullerene structure on polymer photovoltaic degradation. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 3, p. 537–541, 2010.

JOSÉ, L, PEREIRA. G, BRONDI. A. R, PEREIRA. R. Quim. Nova,. v. 33, n. 3, p. 680–693, 2010.

KAUR, N. GUPTA, S. DHARAMVIR, K. JINDAL. K. V. Behaviour of a bucky-ball under extreme internal and external pressures. **Shock Waves**, p. 1017–1022, 2009.

KAWAKAMI, H.; OKADA, H.; MATSUO, Y. Efficient Diels À Alder Addition of Cyclopentadiene to Lithium Ion Encapsulated [60] Fullerene. n. c, p. 17136–17137, 2013.

KRIITSCHMER, W.; FOSTIROPOULOS, K.; HUFFMAN, D. R. <Chemical PPhysics Letters 1990 Krätschmer.pdf>. v. 170, n. 2, p. 167–170, 1990.

KROTO, H. W.; ALLAF, A. W.; BALM, S. P. C₆₀: Buckminsterfullerene. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 6, p. 1213–1235, 1991.

LI, F. B. et al. Synthesis of oxazolidinofullerenes/thiazolidinofullerenes: Novel reaction of [60]fullerene with isocyanates/isothiocyanates promoted by ferric perchlorate. **RSC Advances**, v. 4, n. 89, p. 48085–48094, 2014.

LOBODA, O. Nonlinear optical properties of fullerene derivatives. **Carbon Nanostructures**, v. 96, n. 9783642318443, p. 49–97, 2013.

MARCHIORI, C. F. N.; KOEHLER, M. Density functional theory study of the dipole across the P3HT: PCBM complex: The role of polarization and charge

- transfer. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 21, 2014.
- MATSUO, Y. Design Concept for High-LUMO- Level Fullerene Electron-acceptors for Organic Solar Cells. p. 754–759, 2012.
- MCHEDLOV-PETROSSYAN, N. O. Fullerenes in liquid media: An unsettling intrusion into the solution chemistry. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 7, p. 5149–5193, 2013.
- MÜHLBACHER, D, SHARBER, M., MORANA, M., ZHU ,Z., WALLER, D., GAUDIANA, R., BRABEC, C. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2884–2889, 2006.
- NAJA, M. Density functional study of cyanogen (C_2N_2) sensing using OH. v. 134, p. 88–91, 2016.
- PEYGHAN, A. A.; SOLEYMANABADI, H.; MORADI, M. Author's Accepted Manuscript. **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, 2013.
- PHAN, A. L. et al. The influence of electric field and geometry on relativistic Landau levels in spheroidal fullerene molecules. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 114, n. June, p. 113639, 2019.
- PINA, J., MELO, S., BREUSOV, D., SCHERF, U. Donor-acceptor-donor thienyl/bithienyl-benzothiadiazole/quinoxaline model oligomers: Experimental and theoretical studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 36, p. 15204–15213, 2013.
- QI, B.; WANG, J. Fill factor in organic solar cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 23, p. 8972–8982, 2013.
- REVELES, J. U., GOVINDA KC., BARUA, T., ZOPE. P. R Diels-Alder addition to $H_2O @ C_{60}$ an electronic and structural study. **Chemical Physics Letters**, v. 685, p. 198–204, 2017.
- SANTOS, J. D.; LONGO, E.; TAFT, C. A. An investigation of oxidation and reduction of C_{60} , the excited states, energy gaps and stability using semi-empirical and ab initio methods. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 538, p. 211–223, 2001.
- SCHARBER, M. C., MUHLBACHER, D., KOPPE, M., DENK, P., WALDAUF, C., HEEGER, A., BRABEC. P. C. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10 % energy-conversion efficiency. **Advanced Materials**,

v. 18, n. 6, p. 789–794, 2006.

SIADATI, S. A.; MIRABI, A. A DFT study on the functionalization of C₂₀ Fullerene via its 1,3-dipolar cycloaddition with 4-pyridine nitrile oxide. v. 5, n. 3, p. 1099–1102, 2013.

SORIMACHI, J. Y.; OKADA, S. Electrostatic properties of fullerenes under an external electric field: First-principles calculations of energetics for all IPR isomers from C₆₀ to C₇₈. **Chemical Physics Letters**, v. 659, p. 1–5, 2016.

SWART, M. Full paper. v. 60, p. 13111–13123, 2009.

TABARI, L.; FARMANZADEH, D. Interesting adsorption behavior of C₆₀O fullerene oxide isomers toward O₃ and CO molecules: A DFT study. **Applied Surface Science**, v. 479, n. December 2018, p. 569–575, 2019.

TAHERPOUR, A. (ARMAN) et al. Structural distortions of fullerene C_{60n} (n = 0 to -6) by first principle density functional theory. **Journal of Molecular Structure**, v. 1184, p. 546–556, 2019.

TRIMETHOXYSILYLMETHYL, S.; SHERSTYANNIKOVA, L. V; VORONKOV, M. G. E I E I E I. v. 74, p. 551–558, 2004.

UEDA, H.; NISHIYAMA, K.; YOSHIMOTO, S. Highly charged fullerene anions electrochemically stabilized by anionic polymers. **Electrochemistry Communications**, v. 110, n. November 2019, p. 106619, 2020.

UENO, Y.; SAITO, S. Reactivities of C₆₀ and C₇₀. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 2, p. 285–288, 2007.

VAN DEN BRANDE, N. et al. A time dependent DFT study of the efficiency of polymers for organic photovoltaics at the interface with PCBM. **RSC Advances**, v. 4, n. 95, p. 52658–52667, 2014.

VON HAUFF, E.; DYAKONOV, V.; PARISI, J. Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1–4, p. 149–156, 2005.

WANG, P., NI. J., MENG, L., WANG, X. B., SHENG. C. Q., ZHANG. W. H., XU, Y., XU. F. Q., ZHU. J. F., LI. N. H Valence photoemission intensity oscillations of C₈₄. **Carbon**, v. 50, n. 5, p. 1762–1768, 2012.

WU, S.-L.; GAO, X. Copper-Catalyzed Aerobic Oxidative Reaction of C₆₀ with Aliphatic Primary Amines and CS₂. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 83,

n. 4, p. 2125–2130, 2018.

YANG, J., WANG, K., DRIVER, J., YANG, J., BARRON, R. A. The use of fullerene substituted phenylalanine amino acid as a passport for peptides through cell membranes. **Organic and Biomolecular Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 260–266, 2007.

YEH, W. Y. Coordination and reactivity of functionalized fullerenes, open-cage fullerenes, and endohedral metallofullerenes by organometallic complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 784, n. July 2014, p. 13–23, 2015.

ZHANG, B., XU, XIAOWEI., TANG, W., ZHANG, J., ZHUO, Z., WANG, J., XU, Z., WANG Y. Functionalization of fullerene by polyethylene glycol toward promoted electron transport in inverted polymer solar cells. **Organic Electronics**, p. 105502, 2019.

ZHANG, F., XU, X., TANG, W., ZHANG, J., ZHUO, Z., WANG, J., WANG, J., XU, Z., WANG, Y. Recent development of the inverted configuration organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 7, p. 1785–1799, 2011.

ZHANG, F., ZHUO, Z., ZHANG, J., WANG, X., XU, X., WANG, Z., XIN, Y., WANG, J., TANG, W., XU, Z., WANG, Y. Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 97, p. 71–77, 2012.

ZHANG, Y.; WANG, W.; WANG, Y. B. The nature of the noncovalent interactions between fullerene C60 and aromatic hydrocarbons. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1122, p. 34–39, 2017.

ANEXO I: FUNDAMENTAL TEÓRICO

1 Equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger elaborou uma equação fundamental capaz de descrever a energia de um sistema. Com base no princípio de Fermat, Schrödinger estabeleceu uma equação que pudesse descrever o comportamento ondulatório da matéria. Do ponto de vista mecânico a determinação da estrutura e propriedades de um sistema de férmions se resume na resolução da Equação (1.1), que representa a Equação de Schrödinger independentemente do tempo e não relativística (SZABO, A., 1989; PARR, R.; YANG, W., 1989).

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad 1.1$$

Na equação (1.1), o "H" está representando o operador Hamiltoniano nuclear e eletrônico, Ψ a função de estado do sistema sob análise. O operador "H" pode ser expresso por meio da Equação (1.2):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi r_{iA} \epsilon_0} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi r_{iA} \epsilon_0} \quad 1.2$$

Na equação (1.2), os dois primeiros termos representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, o terceiro termo a interação atrativa entre núcleos e elétrons e os dois últimos termos as energias repulsivas das interações entre elétrons e núcleos, respectivamente.

O termo " Z_A " representa a carga do átomo A, " r_{AB} " a distância entre os A e B e os termos " ∇_i^2 " e " ∇_A^2 " representam os operadores Laplacianos, envolvendo a diferenciação com respeito às coordenadas do enésimo elétron e núcleo, respectivamente.

A equação de Schrödinger só pode ser resolvida de forma exata e analítica para sistemas mais simples (SZABO; OSTLUND, 1996). Para situações mais complexas é necessário fazer uso de algumas aproximações e simplificações como a aproximação de Born- Oppenheimer, Hartree-Fock para os métodos *ab initio* e PM7, MNDO para os semiempíricos, por exemplo. (FOCK, 1930; HARTREE, 1928).

1.1 O Método Hartree Fock

Devido à complexidade em volta da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos, foram desenvolvidos métodos aproximados com o intuito de descrever as características de sistemas mais complexos, dentre eles o Método Hartree-Fock (HARTREE, 1928; FOCK, 1930; SLATER, 1930). O método HartreeFock baseia-se na combinação do princípio variacional com a função de onda de um sistema molecular, representada por um determinante de Slater, utilizando-se da aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1996).

Pelo fato de os determinantes de Slater apresentarem-se como funções grandes e de difícil resolução, são utilizados conjuntos de funções de base para a realização dos estudos teóricos. As funções de base mais utilizadas são as do tipo gaussianas, pois é mais fácil resolver integrais desse tipo de função. As funções do tipo gaussianas podem ser escritas em coordenadas cartesianas, como mostra a equação 1.3, de modo que l, m e n são números inteiros, N é a constante de normalização e o valor de r pode ser obtido conforme a equação 1.4 (MORAES, 2008).

$$G(x, y, z) = Nx^l y^m z^n e^{-ar^2} \quad 1.3$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad 1.4$$

A expansão dos orbitais em conjunto fixa de funções de base foi proposto por Roothaan com o objetivo de limitar a variação dos orbitais (ROOTHAN, 1951), e este método ficou conhecido como método de Hartree-

Fock-Roothaan.

1.2 Teoria do funcional da densidade

Hohenberg e Kohn (1964) demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não degenerado pode ser determinada por meio do estudo de sua densidade eletrônica, equações 1.5 e 1.6, de tal modo que a energia é dependente da densidade do sistema no estado fundamental, ou seja, a energia é um funcional da densidade. Kohn e Sham (1965) aperfeiçoaram a DFT utilizando uma abordagem diferente e incluíram um termo referente ao potencial de troca e correlação eletrônica.

$$E_v[\rho(r)] = \int x(r)\rho(r)dr + E[\rho] \quad 1.5$$

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad 1.6$$

A DFT busca o estudo das propriedades fundamentais de sistemas moleculares, utilizando como ferramenta a densidade eletrônica. Porém, a relação entre a energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o potencial de ionização apenas pode ser feito utilizando-se um potencial de troca e correlação exato (JENSEN, 1999 apud TRSIC; PINTO, 2009). O que ocasiona resultados diferentes nas energias obtidas pelo método de Kohn-Sham e pelo método de Hartree-Fock.

De modo geral, a utilização de metodologias híbridas, onde as energias de troca são calculadas, utilizando-se o método de Hartree-Fock, são mescladas com as energias de correlação e de troca obtida com a DFT, com o intuito de otimizar o desempenho das energias calculadas, utilizando-se o DFT (BECKE, 1993).

1.3 Os métodos semiempíricos

Os métodos semiempíricos recebem essa denominação porque são utilizados parâmetros obtidos empiricamente com o intuito de reduzir o tempo computacional, sem tornar seus resultados muito discrepantes quando

relacionados aos obtidos experimentalmente, sendo utilizados para prever efetiva e qualitativamente algumas propriedades moleculares.

O método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) é a base para todos os métodos semiempíricos, utilizando, atualmente, dentre eles o método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), utilizado por exemplo em estudos para otimização de nanotubos de carbono, germânio e silício (VARGAS, 2009) e o método AM1 (*Austin Model 1*), também utilizado em estudos para caracterização de propriedades de nanotubos de ZnO (MORAES, 2008).

Em 1989, Stewart criou o método PM3 (*Parametrized Model 3*), contando com 21 elementos parametrizados, utilizando como base formulações do método AM1. Dentre as implementações feitas, a principal consiste na inclusão de duas gaussianas por átomo ao invés de quatro, na função de repulsão nuclear, como no método AM1 (STEWART, 1989a); (STEWART, 1989b).

Stewart fez uma nova parametrização no método PM3 e implementou o método PM5, aumentando de 21 para 37 elementos parametrizados no programa MOPAC 2002. Ele implementou o método PM6 no programa MOPAC 2009, aumentando para 70 o número de elementos parametrizados (STEWART, 2007); (MOPAC2009, 2008) e o método PM7 no programa MOPAC 2012, no qual foi feita uma reotimização dos parâmetros implementados no método PM6 (STEWART, 2013); (MOPAC2012, 2012).

O método PM7 é considerado uma nova versão do AM1, PM3, com 83 parametrizações, usando dados experimentais e alguns *ab initio* para os átomos: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Lu, Hf, Ta, W, Ph, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, + 15 *lathanide sparkles*. Além de redução no tempo computacional, o PM7 é mais preciso e com correção de graves erros do PM3 e AM1 (MOPAC, 2012). A Tabela 3 mostra a comparação entre os métodos semiempíricos quanto ao número de compostos usados para parametrização.

Tabela I: comparações entre métodos semiempíricos.

Ano	Método	Compostos usados para parametrização experimental	
1977	MNDO	39	Experimental
1985	AM1	~200	Experimental
1989	PM3	~500	Experimental
2007	PM6	> 9000	Experimental e <i>ab initio</i>
2012	PM7	> 9000	Experimental e <i>ab initio</i>

1.4 Os métodos *ab initio*

Métodos *ab initio*, cuja expressão latina significa “desde o princípio” são métodos que buscam a resolução das auto-funções pelo Hamiltoniano fundamental sem parametrizações, ou seja, partindo-se apenas das constantes fundamentais, considerando-se todas as interações eletrônicas em uma molécula (PARR *et al*,1950).

Apresenta como vantagens a confiabilidade e exatidão dos resultados para sistemas de poucos átomos. Portanto, poderiam ser usados como parâmetro para conferir o desempenho de outros resultados calculados com métodos semiempíricos. Entretanto, em sistemas muito grandes, pode tornar o tempo computacional alto devido ao grande número de combinações causadas pelo elevado número de auto-funções.

APÊNDICE A OS PRICIPAIS ALGORITMOS DESENVOLVIDOS

1 ALGORITMOS PARA CÁLCULOS DAS ENERGIAS

```
#!/bin/bash
#constroe tabela variações de energia dos fulerenos, Cn n=60, 70, 78,
80, 82, 84, 96, 240, 540
#Rodrigo e JDsantos, v.01, 22/08/2018

n=(` echo "60 70 78 80 82 84 96 " `)
cp=(` echo "-2 0 2 " `)
ci=(` echo "-3 -1 1 3 " `)

#for ((i=0;i<=8;i++)); do   esemi[$i]=` grep -H "TOTAL ENERGY"
C${n[$i]}-PM7-c0-SINGLET.arc|awk '{print $5}'`; done; for ((i=0;i<=8;i++)); do
echo ${esemi[$i]}; done

i=0; while [ ${i} -le 6 ]; do esemi[${i}]=` grep -H "TOTAL ENERGY"
C${n[${i}]}-PM7-c0-SINGLET.arc|awk '{printf("%6.5f \n", $5)}'; i=` expr ${i} + 1 `
;done; # i=0; while [ ${i} -le 8 ]; do echo ${esemi[${i}]}; i=` expr ${i} + 1 `; done
echo
i=0; while [ ${i} -le 6 ]; do eab[${i}]=`grep -H "SCF Done" C${n[${i}]}-
PM7-c0-SINGLET.log |tail -1 |awk '{printf("%6.5f \n", $6*27.2116)}'; i=` expr ${i}
+ 1 `;done; # i=0; while [ ${i} -le 8 ]; do echo ${eab[${i}]}; i=` expr ${i} + 1 `;
done

i=0
while [ ${i} -le 6 ]
do
j=0
while [ ${j} -le 2 ]
do

nome[${j}]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[${i}]}-PM7-c${cp[${j}]}-
SINGLET.arc|awk '{print $1}'`
esemit[${j}]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[${i}]}-PM7-c${cp[${j}]}-
SINGLET.arc|awk '{printf("%6.5f \n", $5)}'`
eabt[${j}]=` grep -H "SCF Done" C${n[${i}]}-PM7-c${cp[${j}]}-
SINGLET.log |tail -1|awk '{printf("%6.5f \n", $6*27.2116)}'`
desemi=` awk -v a="${esemit[${j}]}" -v b="${esemi[${i}]}"
'BEGIN{printf("%6.5f \n", a-b)}'`
deab=` awk -v a="${eabt[${j}]}" -v b="${eab[${i}]}" 'BEGIN{printf("%6.5f
\n", a-b)}'`
```

```

    echo "${nome[$j]} ${esemit[$j]} ${eabt[$j]} ${desemi} ${deab}
"

j=` expr $j + 1 `

done
echo

j=0
while [ $j -le 2 ]
do

    nome[$j]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[$i]}-PM7-c${cp[$j]}-
TRIPLET.arc|awk '{print $1}'`
    esemit[$j]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[$i]}-PM7-c${cp[$j]}-
TRIPLET.arc|awk '{printf("%6.5f \n", $5)}'`
    eabt[$j]=` grep -H "SCF Done" C${n[$i]}-PM7-c${cp[$j]}-TRIPLET.log
|tail -1|awk '{printf("%6.5f \n", $6*27.2116)}'`
    desemi=` awk -v a="${esemit[$j]}" -v b="${esemi[$i]}"
'BEGIN{printf("%6.5f \n", a-b)}'`
    deab=` awk -v a="${eabt[$j]}" -v b="${eab[$i]}" 'BEGIN{printf("%6.5f
\n", a-b)}'`

    echo "${nome[$j]} ${esemit[$j]} ${eabt[$j]} ${desemi} ${deab}
"

j=` expr $j + 1 `

done
echo

j=0
while [ $j -le 2 ]
do

    nome[$j]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[$i]}-PM7-c${ci[$j]}-
DOUBLET.arc|awk '{print $1}'`
    esemit[$j]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[$i]}-PM7-c${ci[$j]}-
DOUBLET.arc|awk '{printf("%6.5f \n", $5)}'`
    eabt[$j]=` grep -H "SCF Done" C${n[$i]}-PM7-c${ci[$j]}-
DOUBLET.log |tail -1|awk '{printf("%6.5f \n", $6*27.2116)}'`
    desemi=` awk -v a="${esemit[$j]}" -v b="${esemi[$i]}"
'BEGIN{printf("%6.5f \n", a-b)}'`
    deab=` awk -v a="${eabt[$j]}" -v b="${eab[$i]}" 'BEGIN{printf("%6.5f
\n", a-b)}'`

    echo "${nome[$j]} ${esemit[$j]} ${eabt[$j]} ${desemi} ${deab}
"

```

```

j=` expr $j + 1 `

done
echo

j=0
while [ $j -le 2 ]
do

nome[$j]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[$i]}-PM7-c${ci[$j]}-
QUARTET.arc|awk '{print $1}'`
esemit[$j]=` grep -H "TOTAL ENERGY" C${n[$i]}-PM7-c${ci[$j]}-
QUARTET.arc|awk '{printf("%6.5f \n", $5)}'`
eabt[$j]=` grep -H "SCF Done" C${n[$i]}-PM7-c${ci[$j]}-
QUARTET.log |tail -1|awk '{printf("%6.5f \n", $6*27.2116)}'`
desemi=` awk -v a="${esemit[$j]}" -v b="${esemi[$i]}"
'BEGIN{printf("%6.5f \n", a-b)}'`
deab=` awk -v a="${eabt[$j]}" -v b="${eab[$i]}" 'BEGIN{printf("%6.5f
\n", a-b)}'`

echo "${nome[$j]} ${esemit[$j]} ${eabt[$j]} ${desemi} ${deab}
"

j=` expr $j + 1 `

done
echo

i=` expr $i + 1 `

done

```

2 ALGORITMOS PARA A OTMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS

```

#!/bin/bash
#Coleta a última geometria do gaussian09
#Prof. Dr. JDSantos, v.01, 27/02/2018

./zz-coleta-ultima-geometria-g09.sh C240-PM7-c0-SINGLET
./zz-coleta-ultima-geometria-g09.sh C60-PM7-c0-SINGLET
./zz-coleta-ultima-geometria-g09.sh C70-PM7-c0-SINGLET
./zz-coleta-ultima-geometria-g09.sh C78-PM7-c0-SINGLET
./zz-coleta-ultima-geometria-g09.sh C82-PM7-c0-SINGLET
./zz-coleta-ultima-geometria-g09.sh C84-PM7-c0-SINGLET
./zz-coleta-ultima-geometria-g09.sh C96-PM7-c0-SINGLET

```

3 ALGORITMOS PARA CALCULAR A CARGA DOS FULLERENOS

```

!/bin/bash
#construir Cn fullerenes com cargas de -3...0...3; e as multiplicidades: 1, 2, 3, 4
...
#C60 C70 C78 C80 C82 C84 C240
#Rodrigo/JDS - v.001, 27/05/18

nat=$1 #numero de atomos
metodo=$2 #metodo:PM7, PM6, AM1, ...
carga=$3 #carga: ..., -1, 0, 1, ...
mult=$4 #multiplicidades: SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET

nome=C${nat}-${metodo}-c${carga}-${mult}

echo " ${metodo} UHF CYCLES=30000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET
T=19999999 + " > ${nome}.dat
echo " DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK ${mult}
CHARGE=${carga} " >> ${nome}.dat
echo " ${nome} " >> ${nome}.dat
echo " " >> ${nome}.dat
tail -${nat} C${nat}.mol |awk '{print $1" "$2" 1 "$3" 1 "$4" 1 "'}' >>
${nome}.dat

# /opt/mopac/MOPAC2016.exe ${nome}.dat
/home/jdivino/bin/mopac2016/MOPAC2016.exe ${nome}.dat

li=`grep -n "FINAL GEOMETRY" ${nome}.arc|cut -d: -f1|awk '{print $1 + 4}' `
lf=`expr ${li} + ${nat} - 1 `
head -${lf} ${nome}.arc |tail -${nat}| awk '{print $1" "$2" "$4" "$6" "'}' >
temp

echo " ${nat} " > ${nome}-opt.mol
echo " " >> ${nome}-opt.mol
cat temp >> ${nome}-opt.mol

rm temp
Type :quit<Enter> to exit Vim

```

4 ALGORITMOS PARA ADIÇÃO DE GRUPOS NO PCPDTBT

```
#!/bin/bash
#Adição de Grupos:PCPDTBT + -NH-R, -O-R, -CO-R + R: -CH3, -CH2CH3, -
CH2CH2CH2CH3, -C6H5, -C(CH3)3
#Grupos: amina, eter, cetona ... -COORD. INTERNAS
#Radicais: metil, etil, nbutil, tbutil, fenil, neopentil... -COORD. INTERNAS
#Prof. Dr. JDSantos, v.01, 21/03/2019
####Executa:
#./adiciona-doadores-PCDTBT.sh PCDTBT-cadeia-int amina metil

nome=$1          #Nome da cadeia: PCDTBT, PCPDTBT, ... -COORD.
INTERNAS
grupobase=$2     #Grupo funcional: amina (-N-R), éter (-O-R), cetona (-CO-R)
...
radicalbase=$3   #Nome do radical: metil, etil, nbutil, tbutil, fenil, neopentil -
COORD. INTERNAS

####Gera o arquivo Grupo-radical

camGrp=` echo "$PWD/grupos" `      #Caminho da directorio dos grupos
funcionais
cd ${camGrp}
./conecta-grupo-radical.sh ${grupobase} ${radicalbase}
cd ..
grupo=${grupobase}-${radicalbase}

####Constantes
nl=` wc -l ${nome}.dat |awk '{print $1}' ` #num linhas do arquivo cadeia .dat
nat=` expr ${nl} - 4 `                  #Numero de atomos
#nH=8                                  #numero de H em PCPDTBT
nH=` grep "H\ " ${nome}.dat |cat -n |tail -1|awk '{print $1}' `
natsemH=` expr ${nat} - ${nH} `         #Numero atomos sem os H

camGrp=` echo " $PWD/grupos" `          #Caminho da directorio dos
grupos funcionais
cp ${camGrp}/${grupo}.dat .            #copia o grupo do directorio grupo
nlgrp=` wc -l ${grupo}.dat |awk '{print $1}' ` #num linha arq grupo
natgrp=` expr ${nlgrp} - 4 `           #num Atomos do grupo

#camRad=` echo " $PWD/radicais" `       #Caminho da directorio dos
radicais
#cp ${camRad}/${radical}.dat .         #copia o radical do directorio
Radicais
#nlrad=` wc -l ${radical}.dat |awk '{print $1}' ` #num linha arq radical
#natrad=` expr ${nlrad} - 4 `          #num Atomos do radical

nome1=${nome}-${grupo}
```

```
####Keywords cadeia + grupo + radicais
echo " PM7 CYCLES=30000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=19999999 +
DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0
${nome1}
" > ${nome1}.dat
```

```
####LEITURA arquivo - CADEIA
```

```
i=1 ; j=5
while [ ${i} -le ${nat} ]
do

at[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $1}' `
dis[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $2}' `
#odis[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $3}' `
odis[${i}]=` echo "1" `
ang[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $4}' `
#oang[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $5}' `
oang[${i}]=` echo "1" `
tor[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $6}' `
#otor[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $7}' `
otor[${i}]=` echo "1" `
cdis[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $8}' `
cang[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $9}' `
ctor[${i}]=` head -${j} ${nome}.dat|tail -1|awk '{print $10}' `

i=` expr ${i} + 1 `
j=` expr ${j} + 1 `

done
```

```
####LEITURA arquivo - GRUPO + NumH da cadeia
```

```
i=1 ; j=5
while [ ${i} -le ${natgrp} ]
do

at1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk '{print $1}' `
dis1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk '{print $2}' `
#odis1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk '{print $3}' `
odis1[${i}]=` echo "1" `
ang1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk '{print $4}' `
#oang1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk '{print $5}' `
oang1[${i}]=` echo "1" `
tor1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk '{print $6}' `
#otor1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk '{print $7}' `
otor1[${i}]=` echo "1" `
```

```

cdis1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print $8 +
nsH}' `
cang1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print $9 +
nsH}' `
ctor1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print $10 +
nsH}' `
#cdis1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print $8
}' `
#cang1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print $9
}' `
#ctor1[${i}]=` head -${j} ${grupo}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print $10
}' `

i=` expr ${i} + 1 `
j=` expr ${j} + 1 `

done
#####LEITURA arquivo - RADICAL + Num Grupo + NumH da cadeia
#
#i=1 ; j=5
#while [ ${i} -le ${natrad} ]
#do
#
# at2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk '{print $1}' `
# dis2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk '{print $2}' `
# #odis2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk '{print $3}' `
# odis2[${i}]=` echo "1" `
# ang2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk '{print $4}' `
# #oang2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk '{print $5}' `
# oang2[${i}]=` echo "1" `
# tor2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk '{print $6}' `
# #otor2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk '{print $7}' `
# otor2[${i}]=` echo "1" `
# cdis2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" -v
ngr="${natgrp}" '{print $8 + ngr + nsH}' `
# cang2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" -v
ngr="${natgrp}" '{print $9 + ngr + nsH}' `
# ctor2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" -v
ngr="${natgrp}" '{print $10 + ngr + nsH}' `
# #cdis2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print
$8 }' `
# #cang2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}"
'{print $9 }' `
# #ctor2[${i}]=` head -${j} ${radical}.dat|tail -1|awk -v nsH="${natsemH}" '{print
$10 }' `
#
# i=` expr ${i} + 1 `
# j=` expr ${j} + 1 `

```

```

#
#done

#####Escrevendo a funcionalização Cadeia-Grupo-Radical
c2=1
while [ ${c2} -le ${nH} ]
do

#####Keywords cadeia + grupo + radicais
echo " PM7 CYCLES=30000 PREC SHIFT1000 DEBUG LET T=19999999 +
DUMP=250000 AUX GNORM=0.01 PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0
sub${c2}-${nome1}
" > sub${c2}-${nome1}.dat

#####Imprimindo a cadeia sem Hidrogenios
cnat=0
i=1
while [ ${i} -le ${natsemH} ]
do

echo "${at[${i}]} ${dis[${i}]} ${odis[${i}]} ${ang[${i}]} ${oang[${i}]} ${tor[${i}]}
${otor[${i}]} ${cdis[${
i}]} ${cang[${i}]} ${ctor[${i}]} " >> sub${c2}-${nome1}.dat

i=` expr ${i} + 1 `
cnat=` expr ${cnat} + 1 `

done

#####Imprimindo os Hidrogenios, grupos, radicais na cadeia
i=` expr ${natsemH} + 1 ` #Numero do 1o Hidrogenio da cadeia

c1=1
while [ ${c1} -le ${nH} ]
do

if [ ${c1} -ne ${c2} ]
then

echo "${at[${i}]} ${dis[${i}]} ${odis[${i}]} ${ang[${i}]} ${oang[${i}]} ${tor[${i}]}
${otor[${i}]} ${cdis[${
i}]} ${cang[${i}]} ${ctor[${i}]} " >> sub${c2}-${nome1}.dat

i=` expr ${i} + 1 `
cnat=` expr ${cnat} + 1 `

else

```

```

dis1[1]=1.5400000; ang1[1]={ang[ $i$ ]} ; tor1[1]={tor[ $i$ ]} ;
cdis1[1]={cdis[ $i$ ]} ; cang1[1]={cang[ $i$ ]} ; ctor1[1]={ctor[ $i$ ]}
ang1[2]=109.5000000; tor1[2]=000.0000000 ; cang1[2]={cdis[ $i$ ]} ;
ctor1[2]={cang[ $i$ ]}
tor1[3]=120.0000000 ; ctor1[3]={cdis[ $i$ ]}

if [  $\{natgrp\}$  -ge 1 ]
then
j=1
echo "${at1[ $j$ ]} ${dis1[ $j$ ]} ${odis1[ $j$ ]} ${ang1[ $j$ ]} ${oang1[ $j$ ]}
${tor1[ $j$ ]} ${otor1[ $j$ ]}
${cdis1[ $j$ ]} ${cang1[ $j$ ]} ${ctor1[ $j$ ]} " >> sub $\{c2\}$ - $\{nome1\}$ .dat
cnat=`expr  $\{cnat\}$  + 1`
fi

if [  $\{natgrp\}$  -ge 2 ]
then
j=2
cd=`expr ${cdis1[ $j$ ]} +  $\{c2\}$  - 1` ; j2=`expr  $j$  - 1`
echo "${at1[ $j$ ]} ${dis1[ $j$ ]} ${odis1[ $j$ ]} ${ang1[ $j$ ]} ${oang1[ $j$ ]}
${tor1[ $j$ ]} ${otor1[ $j$ ]}
${cd} ${cdis1[ $j2$ ]} ${cang1[ $j2$ ]} " >> sub $\{c2\}$ - $\{nome1\}$ .dat
cnat=`expr  $\{cnat\}$  + 1`
fi

if [  $\{natgrp\}$  -ge 3 ]
then
j=3
cd=`expr ${cdis1[ $j$ ]} +  $\{c2\}$  - 1` ; ca=`expr ${cang1[ $j$ ]} +  $\{c2\}$  - 1` ; j2=`
expr  $j$  - 2`
echo "${at1[ $j$ ]} ${dis1[ $j$ ]} ${odis1[ $j$ ]} ${ang1[ $j$ ]} ${oang1[ $j$ ]}
${tor1[ $j$ ]} ${otor1[ $j$ ]}
${cd} ${ca} ${cdis1[ $j2$ ]} " >> sub $\{c2\}$ - $\{nome1\}$ .dat
cnat=`expr  $\{cnat\}$  + 1`
fi

if [  $\{natgrp\}$  -gt 3 ]
then
j=4
while [  $j$  -le  $\{natgrp\}$  ]
do
cd=`expr ${cdis1[ $j$ ]} +  $\{c2\}$  - 1` ; ca=`expr ${cang1[ $j$ ]} +  $\{c2\}$  - 1` ; ct=`
expr ${ctor1[ $j$ ]} +  $\{c2\}$ 
- 1` ;
echo "${at1[ $j$ ]} ${dis1[ $j$ ]} ${odis1[ $j$ ]} ${ang1[ $j$ ]} ${oang1[ $j$ ]}
${tor1[ $j$ ]} ${otor1[ $j$ ]}
${cd} ${ca} ${ct} " >> sub $\{c2\}$ - $\{nome1\}$ .dat
j=`expr  $j$  + 1`

```

```

cnat=` expr ${cnat} + 1 `
done
fi

```

```

i=` expr ${i} + 1 `

```

```

fi

```

```

c1=` expr ${c1} + 1 `

```

```

done

```

```

c2=` expr ${c2} + 1 `

```

```

done

```

```

#gmolden ${nome}.dat
#gmolden ${radical}.dat
gmolden sub1-${nome1}.dat
gmolden sub3-${nome1}.dat
gmolden sub7-${nome1}.dat

```

5 ALGORITMOS PARA ADICIONAR OS RADICAIS NO GRUPO $S_2NC - R$

```

#!/bin/bash
#Adiciona as funções n-butil, n-propil, isopropil, nhexil , fenil no S2CN-R
#Prof. Dr. JDsantos, Rodrigo , v.01, 07/10/2018

d=0; awk -v d0="${d}" '{print $1" "$2" "$3" "$4" "$5" "$6" "$7"
"$8+d0" "$9+d0" "$10+d0" "}' tempf-but
d=0; awk -v d0="${d}" '{print $1" "$2" "$3" "$4" "$5" "$6" "$7"
"$8+d0" "$9+d0" "$10+d0" "}' tempf-nprop
d=0; awk -v d0="${d}" '{print $1" "$2" "$3" "$4" "$5" "$6" "$7"
"$8+d0" "$9+d0" "$10+d0" "}' tempf-isoprop
d=0; awk -v d0="${d}" '{print $1" "$2" "$3" "$4" "$5" "$6" "$7"
"$8+d0" "$9+d0" "$10+d0" "}' tempf-nhex
d=0; awk -v d0="${d}" '{print $1" "$2" "$3" "$4" "$5" "$6" "$7"
"$8+d0" "$9+d0" "$10+d0" "}' tempf-fenil

C60-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C60-CS2-fenilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C60-CS2-isopropamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C60-CS2-nhexilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C60-CS2-propamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

C70-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

```

C70-CS2-fenilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C70-CS2-isopropamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C70-CS2-nhexilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C70-CS2-propamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

C78-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C78-CS2-fenilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C78-CS2-isopropamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C78-CS2-nhexilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C78-CS2-propamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

C80-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C80-CS2-fenilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C80-CS2-isopropamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C80-CS2-nhexilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C80-CS2-propamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

C82-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C82-CS2-fenilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C82-CS2-isopropamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C82-CS2-nhexilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C82-CS2-propamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

C84-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C84-CS2-fenilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C84-CS2-isopropamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C84-CS2-nhexilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C84-CS2-propamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

C96-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C96-CS2-fenilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C96-CS2-isopropamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C96-CS2-nhexilamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C96-CS2-propamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

C240-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat
C540-CS2-butamina-PM7-c0-DOUBLET-int.dat

APÊNDICE B TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO



APÊNDICE C ARTIGOS PUBLICADOS

Chemical Physics Letters xxx (xxxx) xxx-xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: <http://ees.elsevier.com>

Research paper

Functionalization of fullerene isomers [60, 70, 80 and 82] with R-thiazolidinethione: A DFT study

Rodrigo Alexandre Ferreira^{a,*}, Jeziel Rodrigues dos Santos^{b,*}, Jussara Miguel Falleiros^a,
Elson Longo da Silva^b, José Divino dos Santos^a

^a State University of Goiás, Anápolis Campus, Cep: 75.132-903, GO, Brazil CDMF, LIEC, Federal, Brazil
^b CDMF, LIEC, University of São Carlos, P.O. Box 676, São Carlos Cep 13565-905, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords

Fullerenes
Functionalization
DFT
Thiazolidinethione

ABSTRACT

Here, fullerethiazolidinethione, [C₆₀] structures functionalized with R-thiazolidinethione were theoretically studied where R = propyl, butyl, hexyl, phenyl and the properties are compared to the proposed structures of [C₇₀, C₈₀, C₈₂] under the same conditions. The research used the density functional theory with the hybrid functional B3LYP and basis set 6-31+G(d), to analyze charge transfers, electronic properties and structural modifications. We conclude that the functionalization increases the dipole moment of the complexes allowing higher solubility in polar solvents and increases the stability of the formed structures.

1. Introduction

Fullerenes have been widely studied since they were discovered [1]. However, the application of such nanostructures is limited in aqueous solutions due to their hydrophobic character [2]. The functionalization of carbon nanostructures by several functional groups is considered a powerful tool to modify their properties [2-5], among them the sulfur bond in the [C_{60,70}] cage is promising for the production of compounds with different biological activities motivating research related to the synthesis of these structures [6-8] and boosting theoretical studies on the properties of these compounds.

The adducts of [C₆₀] and [C₇₀] with sulfur binding directly in the fullerene cage are few theoretically studied as they are considered rare examples and recently synthesized with the use of ultrasound (sonochemistry) [7,8]. Fullerenes [C₆₀] and [C₈₂] were isolated only in the form of endohedral complexes and there is no theoretical work predicting the properties of these R-thiazolidinethione functionalized structures. Thiolation is one of the functionalizations that arouses great interest due to potentializing the use of fullerenes in medicinal and materials chemistry, including in solar cells [9-12]. In this work we have theoretically studied fullerethiazolidinethione, structures that start from the isomer [C₆₀] functionalized with R-thiazolidinethione where R = propyl, butyl, hexyl and phenyl, structures already synthesized [6] and proposed structures [C₇₀, C₈₀, C₈₂] with this same functionalization, as a way to predict the properties of these potential structures.

DFT-B3LYP/6-31+G(d) was used, obtaining as main results the Molecular Electrostatic Potential (MEP) of the complexes formed, the lower energy structures, lengths and angles of the bonds of the atoms involved in functionalization, HOMO-LUMO energy gap, ionization potential (IP), electronic affinity (EA), global hardness values (η) and dipole moment. Thus, we hope that the results presented here can collaborate with the functionalization literature of fullerenes and isomers, providing theoretical parameters that facilitate the understanding of electronic and structural properties.

2. Computational methods

The initial structures of C_n with n = 60, 70, 80 and 82 were obtained from the Guide Through the Nanocarbon Jungle database. Models with lower energies were used. These C_n models have 625.08; 729.23; 833.17 and 858.02 Å³ of volume, respectively. For the complexes, the initial configurations were constructed by placing the R-thiazolidinethione molecules, where (R = propyl, butyl, hexyl and phenyl) on the surface of the C_n fullerene isomers. The C_n and complexes (C_n-R-thiazolidinethione) were initially optimized with the semi-empirical Hamiltonian PM7 [13] using the MOPAC2016 program [14]. Subsequently, the structures with minimum energies were re-optimized with DFT calculations, considering the hybrid B3LYP functional with 6-31+G(d) basis set [15]. This procedure was chosen to balance the computational cost and the quality of the results. In addition, some works available in the literature show that this level of theory is sufficient to describe the untouched and functionalized C_n [16-19]. The

* Corresponding authors.

E-mail addresses: prof.jeziel@gmail.com (J.R. dos Santos)<https://doi.org/10.1016/j.cpl.2021.138421>

Received 23 November 2020; Received in revised form 2 February 2021; Accepted 3 February 2021

Available online xxx

0009-2614/© 2021.



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cpllett

Research paper

Theoretical studies of new PCPDTBT derivatives as possible electron donor on polymer solar cells

Rodrigo Alexandre Ferreira Alexandre^a, Osmair Vital de Oliveira^{b,*}, José Divino dos Santos^a^a Universidade Estadual de Goiás, campus Anápolis, CEP: 75132-903, Anápolis, GO, Brazil^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, campus Cotandava, CEP: 15808-305, Cotandava, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
 Polymer solar cells
 PCPDTBT derivatives
 Electron donor
 DFT

ABSTRACT

Density functional theory (DFT) was used to study the donor PCPDTBT and its derivatives based on six small ketone radicals to be employed in polymer solar cells (PSCs). The optimized structures show that the ketone groups preserve the PCPDTBT skeleton planarity. For all PCPDTBT derivatives, the HOMO and LUMO energies, energy gap, and open-circuit voltage are improved in comparison to PCPDTBT. Time-dependence DFT calculations reveal a blue shift of ~37 nm in the absorption spectra for all derivatives. In general, herein six new compounds were studied and characterized from theoretical level, and they are potential candidates for use on PSCs.

1. Introduction

Organic photovoltaics (OPVs) are one of the most promissory photovoltaic technology to be used in the conversion of solar energy into electricity due to their low cost, flexibility, easy fabrication, and low weight [1]. For instance, it is interesting to point out that 65–70% of the electricity consumption around the world is derived from nonrenewable sources like petroleum, coal, and natural gas [2,3]. Therefore, OPVs appear as an important and urgent technology to substitute petroleum derivatives for clean energy generation. OPVs are classified as third photovoltaic generations, which the organic semiconductor can be a small-molecule and polymer solar cells (PSCs) [4]. The PSCs have been reported by the first time in 1995 [5] and they are the most studied due to their low-cost fabrication on a large scale, mechanical flexibility, and low weight as well they are easy to be modified by chemical reactions [6].

Overall, an OPV device is built by the bulk-heterojunction of a donor (hole transport) and acceptor (electron transport) organic semiconductor material sandwiched between an anode (e.g. indium tin oxide) and a cathode (e.g. LiF/Al). In this device, both donor and acceptor must have stronger visible absorption. Moreover, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energies of the donor must be higher than the acceptor. This condition is necessary because, in a photoexcitation process, the electron excited from the HOMO to the donor LUMO is transferred into

the acceptor LUMO. Fig. 1 illustrates the mechanism of a PSC device.

According to the Fig. 1, the PSC mechanism can be divided into four steps: i) the solar energy excite the electron from the HOMO to LUMO of the donor polymer; ii) the electron from the donor LUMO is transferred to acceptor LUMO; iii) the cathode receives the electron from the acceptor HOMO; iv) finally, the electron is transferred from cathode to anode, and the process is reinitialized. Based in Fig. 1, we can highlight some important characteristic for an ideal OPV device: a) the HOMO and LUMO energy level of the donor must be higher than the acceptor; b) low band gap ($|HOMO - LUMO|$) of the polymer; c) high open-circuit voltage (V_{OC}) and d) large short-circuit current (J_{SC}) in the visible and near-infrared regions [7–10]. Therefore, the donor:acceptor combination is crucial for an efficient generation of energy from sunlight in the OPV technology. Much effort has been done in this way, which the acceptor based in the fullerenes is one of the most explored and used in the high-performance PSCs. For instance, the first acceptors used in the PSC were fullerene (C_{60}), [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester ($PC_{61}BM$), and $PC_{71}BM$. They are dominant as acceptors in the PSCs due to their highest efficiency, but they are limited by the low absorption [11,12]. Likewise, the donors have been extensively explored in the literary, but with more intensity than those dedicated to the polymer acceptors. For instance, many efforts were done at the experimental and theoretical level to synthesize and to characterize new polymer donors based on the thiophene rings and carbo moieties [13–18]. Thus, the polymer donor also will be studied here at theoretical level with the intention to obtain

* Corresponding author.

E-mail address: osmairvital@gmail.com (O.V. de Oliveira).<https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2021.138328>

Received 4 November 2020; Received in revised form 16 December 2020; Accepted 4 January 2021

Available online 7 January 2021

0009-2614/© 2021 Published by Elsevier B.V.