

UNIVERSITATEA BABEȘ-BOLYAI
FACULTATEA DE FIZICĂ

REZUMAT

**Studii computaționale ale unor molecule
donor-acceptor cu aplicații în dispozitive
fotovoltaice organice**

Autor:

Sergiu Cristian POP

Conducător științific:

Prof. Dr. Titus Adrian BEU

September, 2012

Keywords: organic photovoltaics, polythiophenes, fullerenes, Density Functional Theory, Molecular Dynamics, charge transfer, Cayley algorithm

Cuprins

1	Introducere	3
2	Fundamente teoretice	4
3	Studii morfologice ale politiofenelor și ale diadelor bazate pe sisteme de tiofene/fulerene	5
3.1	Spectroscopie vibrațională	5
3.2	Simulări de dinamică moleculară ale diadelor cu 3-tiofene	13
4	Transferul de sarcină în heterojoncțiuni bazate pe compuși cu fulerene	18
4.1	Dinamica de electroni în sisteme donor-acceptor	18
4.2	Formalismul dinamicii de electroni	18
4.3	Oligotiofene de tip lanț	19
4.4	Oligotiofene in forma de stea	21
5	Concluzii	25
5.1	Morfologie	25
5.2	Transfer de sarcină	26
5.3	Perspective	26
	Bibliografie	27

1

Introducere

Una dintre limitările sistemelor fotovoltaice inorganice este creșterea continuă a prețului siliciului utilizat ca și materie primă, precum și a altor materiale și tehnologii folosite în procesul de fabricație a celulelor și panourilor fotovoltaice. Tehnologia de ultimă oră în domeniu dezvoltă a treia generație de sisteme fotovoltaice care includ dispozitivele bazate pe diade și pe heterojoncțiuni de polimeri donori/acceptori. Structura lor e bazată pe polimerii conjugați π datorită proprietăților lor semiconductoare. De exemplu, hexatofena a fost deja folosită pentru fabricarea tranzistorilor și a dispozitivelor fotovoltaice organice sub formă de filme subțiri având calități promițătoare pentru posibilitatea fabricării dispozitivelor cu arie mare. Amândouă categoriile, dopate și nedopate au stabilitate chimică și electrochimică în aer. Proprietățile fizice și chimice ale politiofenelor sunt studiate în general fie în soluție fie sub formă de filme subțiri policristaline ce pot fi obținute prin diferite metode: "spin coating" ori tiparire în cazul compușilor solubili, sau prin evaporare în vacuum.

Transferul de sarcină în semiconductorii organici este sensibil la mulți factori cum ar fi: aranjamentul moleculelor, prezența impurităților care pot acționa ca și dopanți sau capcane, etc. Pentru a controla morfologia (optimizarea procesului de formare), a proiecta benzile de energie, la fel ca și optimizarea proprietăților optice și electronice ale filmelor subțiri ce contin oligomeri de tiofenă, un studiu amplu al proprietăților fizice și chimice al acestor tip de polimeri, trebuie realizat. Un alt rol important este jucat de proprietățile vibraționale, care sunt foarte sensibile la schimbările morfologice. De exemplu, prin doping pot fi scoase la iveală informații importante legate de structură care sunt utile pentru dezvoltarea unor noi aplicații.

2

Fundamente teoretice

1. Dinamica moleculară și de rețea în structuri cristaline organice

- (a) Elemente de spectroscopie infraroșie
- (b) Elemente de spectroscopie Raman
- (c) Interacțiuni electroni-fononi

2. Aproximația Hartree-Fock

- (a) Ecuațiile Hartree-Fock
- (b) Ecuațiile Rothaan

3. Măsurători de dinamică moleculară

- (a) Funcții de distribuție radiale
- (b) Coeficienți de difuzie

4. Transfer de sarcină în semiconductori organici

- (a) Formarea de excitoni
- (b) Cuplajul vibronic

3

Studii morfologice ale politiofenelor și ale diadelor bazate pe sisteme de tiofene/fulerene

3.1 Spectroscopie vibrațională

3.1.1 Vibrații ale politiofenelor

În prima parte a acestui studiu este prezentat calculul structurilor de echilibru, ale modurilor normale și spectrele de vibrație ale celor mai mici 12 molecule de politiofenă. Până acum studiile au cuprins numai politiofene cu număr par de cicluri [1, 2]. Noi am considerat în studiul de față și compusii cu număr impar de cicluri.

Toate calculele DFT din acest capitol, din punct de vedere structural sau vibrațional au fost efectuate cu codul GAUSSIAN 03 [3].

3.1.1.1 Geometrii

În vederea determinării celei mai potrivite funcționale de corelație pentru cazuri particulare ale politiofenelor, am efectuat calcule comparative cu B3LYP [4] și PBE [5]. În termeni geometrici, se poate vedea în Tabelul 3.1, o listă a deviațiilor relative a legăturilor de diferite lungimi ale hexatiofenei, obținute din date experimentale [1]. Se poate observa cum funcționala B3LYP poate reproduce destul de precis legăturile dintre cicluri [6, 7] precum și legăturile dintre carbon și sulf [8]. Pe de altă parte calculele efectuate cu funcționala PBE reproduc mai bine datele experimentale referitoare la legăturile duble dintre carbonii aflați în ciclu și cei din ciclu opus atomului de sulf.

Banda interzisă calculată cu funcționala B3LYP tinde asimptotic la valorile publicate de alți

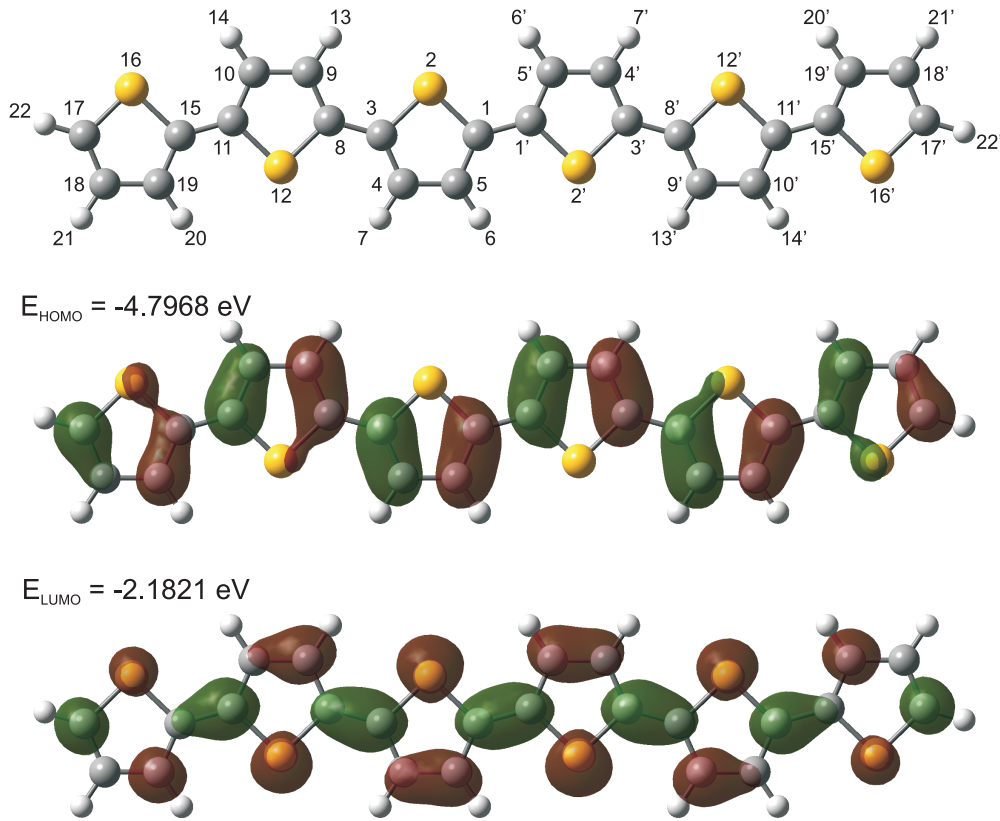


Figure 3.1. Numerele atomilor și orbitalii HOMO-LUMO pentru hexatitofena obținută cu funcționala PBE. autori [8][9] și are o valoare destul de apropiată de valoarea benzii interzise a hexatitofenei, determinată experimental la 2.21 eV raportată în [10].

3.1.1.2 Spectre IR și Raman

Calcululele noastre reproduc bine modurile vibraționale în cazurile în care simetria compușilor studiați (C_{2h} și C_{2v}) este impusă și conservată.

Prezentăm comparativ în Figurile 3.2 datele IR și Raman calculate de noi pentru oligotitofene până la 12-mer. Ca și în cazul optimizării geometriei rezultatele obținute cu setul de bază 6-31G(d) se dovedesc a fi mai aproape de datele experimentale.

În mod convențional, împărțim toată lungimea spectrală (IR și Raman) pentru polititofene în trei regiuni distincte. Prima regiune se extinde până la 1000 cm^{-1} și este caracterizată în special de vibrații în afara planului molecular, dar și de vibrații în planul moleculei localizate către frecvențe

Table 3.1. Legături reprezentative în ciclu și între cicluri C-C / C-S ale hexatîofenei rezultate din experimente [1] și calculate cu funcționalele de corelație B3LYP și PBE.

	Exp. (Ref. [1])	B3LYP	PBEPBE
	Å	error (%)	error (%)
C1C1'	1.445(9)	-0.4	-0.6
C3C8	1.45(1)-1.46(1)	-1.0	-1.2
C11C15	1.45(1)	-0.40	-0.6
C1S2	1.730(7)-1.731(7)	1.6	1.8
S2C3	1.733(8)-1.739(8)	1.3	1.4
C11S12	1.729(7)-1.733(7)	1.5	1.7
C8S12	1.733(7)-1.742(8)	1.2	1.4
C15S16	1.719(8)-1.726(8)	2.0	2.2
C17S16	1.704(9)-1.711(9)	1.6	1.6
C1C5	1.37(1)-1.38(1)	0.5	1.4
C3C4	1.36(1)	1.5	2.4
C8C9	1.36(1)	1.5	2.4
C10C11	1.38(1)	-0.1	0.8
C15C19	1.38(1)-1.40(1)	-0.8	0.1
C17C18	1.31(1)-1.32(1)	3.9	4.7
C4C5	1.40(1)-1.41(1)	0.6	0.4
C9C10	1.40(1)	0.9	0.8
C18C19	1.41(1)-1.42(1)	0.5	0.5

mai ridicate. Această regiune este destul de aglomerată cu vibrații în infraroșu și mai puțin populată cu vibrații Raman. A doua regiune se întinde între 1000 cm^{-1} și 1400 cm^{-1} și este puțin populată de vibrații în infraroșu, pe când vibrațiile Raman sunt mult mai bine reprezentate în special pentru monomer și pentru oligomerii de dimensiuni mari. Al treilea interval se întinde până la 1600 cm^{-1} și este populat intens atât cu vibrații în infraroșu cât și Raman și sunt în cea mai mare parte vibrații în plan.

Se poate observa în figurile 3.2 că există o concordanță între rezultatele calculelor noastre pentru primele trei oligotîofene, cu datele experimentale găsite în literatură, reprezentate în figuri prin linii verticale punctate [1].

Regiunea cuprinsă între $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ este caracterizată în special de moduri de vibrație care

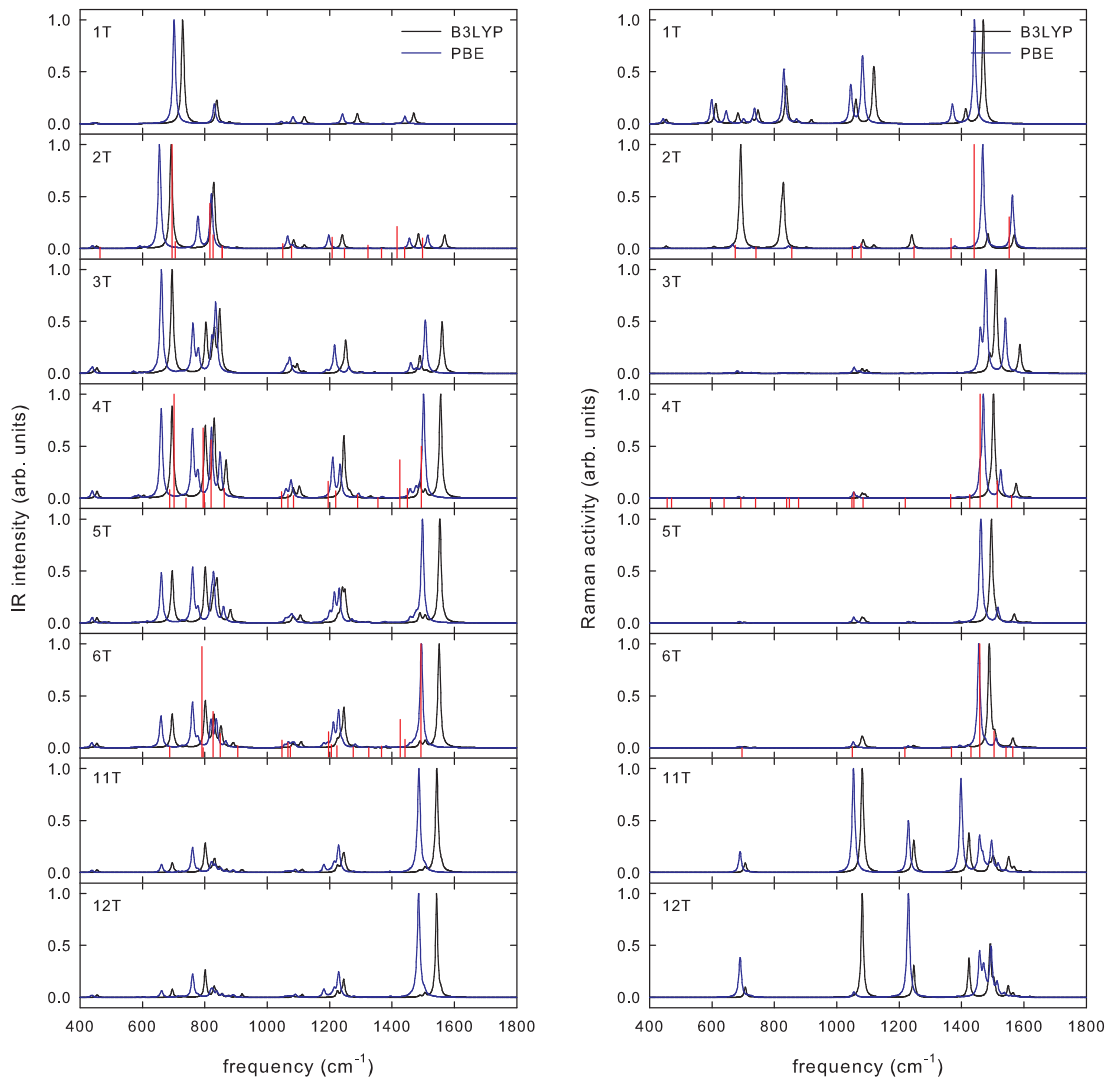


Figure 3.2. Spectrul IR (stânga) și Raman (dreapta) pentru oligotiofenele obținute cu setul de bază 6-31G(d) având simetrie impusă; liniile verticale reprezintă date experimentale [1].

se manifestă în plan și sunt rezultatul unei combinații dintre mișcările longitudinale ale atomilor de H și vibrații de întindere ale legăturilor duble dintre atomii de C.

Două moduri de vibrație în plan de tip Raman obținute experimental sunt localizate la 1460 cm^{-1} pentru tetramer și la 1458 cm^{-1} pentru hexamer [1]. Calculele noastre în care am folosit funcționala PBE reproduc modurile de vibrație cu o mai bună acuratețe decât în cazul dimerului, eroarea relativă scade cu aproximativ 0.5% în cazul tetramerului și cu 0.1% în cazul hexamerului (vezi Fig. 3.3). În cazul hexamerului, valoarea modului de vibrație calculat la 1455 cm^{-1} se potrivește foarte bine

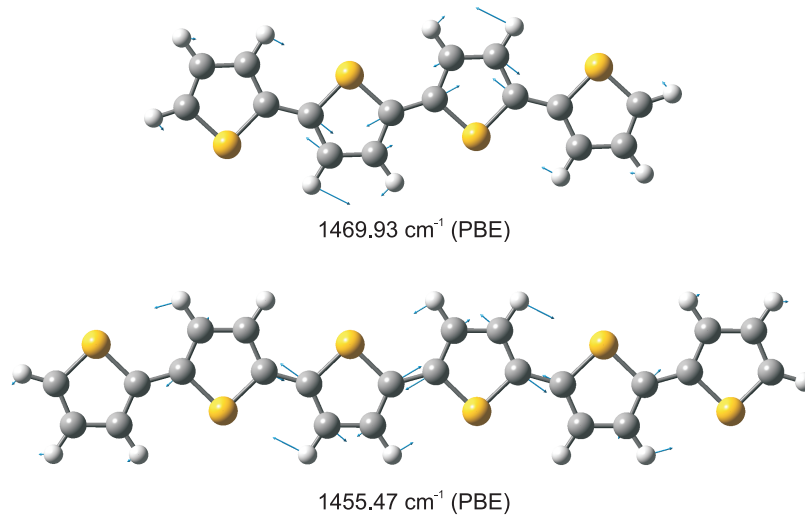


Figure 3.3. Vibrațiile Raman în plan ale tetramerului și hexamerului care corespund modurilor experimentale localizate la 1460 și 1458 cm^{-1} [1], calculate folosind funcționala PBE.

cu datele experimentale obținute de alte grupuri: Bazzaoui *et al.* la 1455 cm^{-1} [11], Loi *et al.* la 1459 cm^{-1} [12], Weinberg-Wolf *et al.* la 1461 cm^{-1} [13] și Brillante *et al.* la 1460 cm^{-1} [14].

Pentru intervalul de frecvențe mai mari de 1600 cm^{-1} , spectrele Raman sunt asemănătoare pentru toți trei oligomerii cu număr par de cicluri și sunt caracterizate de două moduri de vibrație în plan. Cea mai bună concordanță cu datele experimentale este reprodusă de calculele unde se folosește funcționala PBE. Pentru tetramer și hexamer, modul de vibrație cu intensitatea cea mai mare se găsește la frecvențe mai înalte, dar având valori cu 0.7% mai reduse decât datele experimentale (vezi Fig. 3.3).

Un detaliu tehnic care trebuie menționat din nou, de această dată legat de vibrațiile IR și Raman pentru oligomerii până la dodecamer, este faptul că modurile de vibrație cu frecvențe de peste 1000 cm^{-1} sunt mult mai realistic reproduse cu funcționala PBE decât cu B3LYP, bineînțeles continuând să fie reproduse și anumite caracteristici comune tuturor oligomerilor până la hexamer. În ansamblu, din calculele efectuate cu PBE, spectrul IR este puțin translatat spre infraroșu și Raman este puțin mutat spre partea albastră a spectrului (vezi Figurile 3.2).

3.1.2 Vibrațiile diadelor formate din tiofene-fulerene

Următorul studiu este focalizat pe diadele care conțin tiofene. În aceste diade, donorul și acceptorul sunt legate covalent, mod în care multiple configurații geometrice pot fi eliminate atunci când vorbim de pozițiile relative ale donorului față de acceptor.

3.1.2.1 Vibrații active în infraroșu

La o primă privire, toate spectrele seamănă între ele, exceptând un interval care este poziționat spre extremitatea frecvențelor mai scăzute, unde majoritatea modurilor vibraționale sunt rezultatul vibrațiilor lanțurilor de tiofenă. Această regiune spectrală se întinde de la 400 la 900 cm^{-1} . Următoarea regiune reprezentativă cu activitate pronunțată în infraroșu este situată între 1000 și 1500 cm^{-1} și este datorată vibrațiilor fulerenei. Prima regiune este populată în principal cu moduri de vibrație care corespund alungirii legăturilor dintre carbon și sulf din ciclurile de tiofenă, precum și unor vibrații în afara planului ale grupurilor de carbon și hidrogen. A doua regiune nu este diferită pentru ceilalți compusi, indiferent de mărimea lanțurilor de tiofenă. Pentru cazul cu un ciclu de tiofenă, din calculele noastre folosind funcționala PBE, rezultă un mod de vibrație poziționat la 676 cm^{-1} și corespunde vibrațiilor în afara planului cauzate de grupurile C-H. Acest mod de vibrație a fost observat experimental la 700 cm^{-1} de către Lewandowska et al. [15]. În spectrul diadei cu două cicluri de tiofenă, două moduri de vibrație au fost raportate în [16]: primul la 724 cm^{-1} iar al doilea este un triplet care a fost găsit la 769, 785, și 792 cm^{-1} . Aceste moduri de vibrații sunt datorate legăturilor C-S care vibrează în plan și legăturilor C-H care vibrează în afara planului. Ele au fost reproduse destul de exact de calculele noastre la 733, în cazul primului mod de vibrație, și la 773, 783 cm^{-1} pentru triplet. În spectrul de absorpție în infraroșu pentru diadele cu patru tiofene, se pot identifica câteva moduri de vibrație care au fost măsurate experimental pentru diadele cu 1, 2, și 3 cicluri de tiofenă.

În spectrul diadei cu 5 tiofene, primul mod de vibrație calculat la 665 cm^{-1} este datorat vibrațiilor în afara planului al grupurilor de C-H situate la ciclul de tiofenă poziționat la capătul lanțului. Același mod de vibrație a fost observat experimental de [16, 15]. Primul mod vibrație în infraroșu al diadei cu 6 cicluri de tiofenă este localizat la 665 cm^{-1} și este datorat mișcărilor în afara planului ale legăturilor C-H activate la ciclul de terminal de tiofenă. Rezultatul obținut este în concordanță cu datele raportate în [16]. Următorul mod de vibrație obținut la 725 cm^{-1} caracterizează mișcărilor în plan ale grupurilor de C-S distribuite prin lanțul de tiofene. Din nou este în bună concordanță cu datele raportate în [15].

Toți oligomerii studiați prezintă două moduri de vibrație distincte la frecvențe mai înalte: una în jur de 2900 cm^{-1} , datorată alungirii legăturilor grupului de CH_3 în partea de N-methylglycine, și alta la 3200 cm^{-1} datorată alungirii în plan a legăturilor grupului de CH în partea lanțului de tiofenă (Fig. 3.4).

Pentru toți compusii moleculari considerați, modurile de vibrație amintite rămân active și în

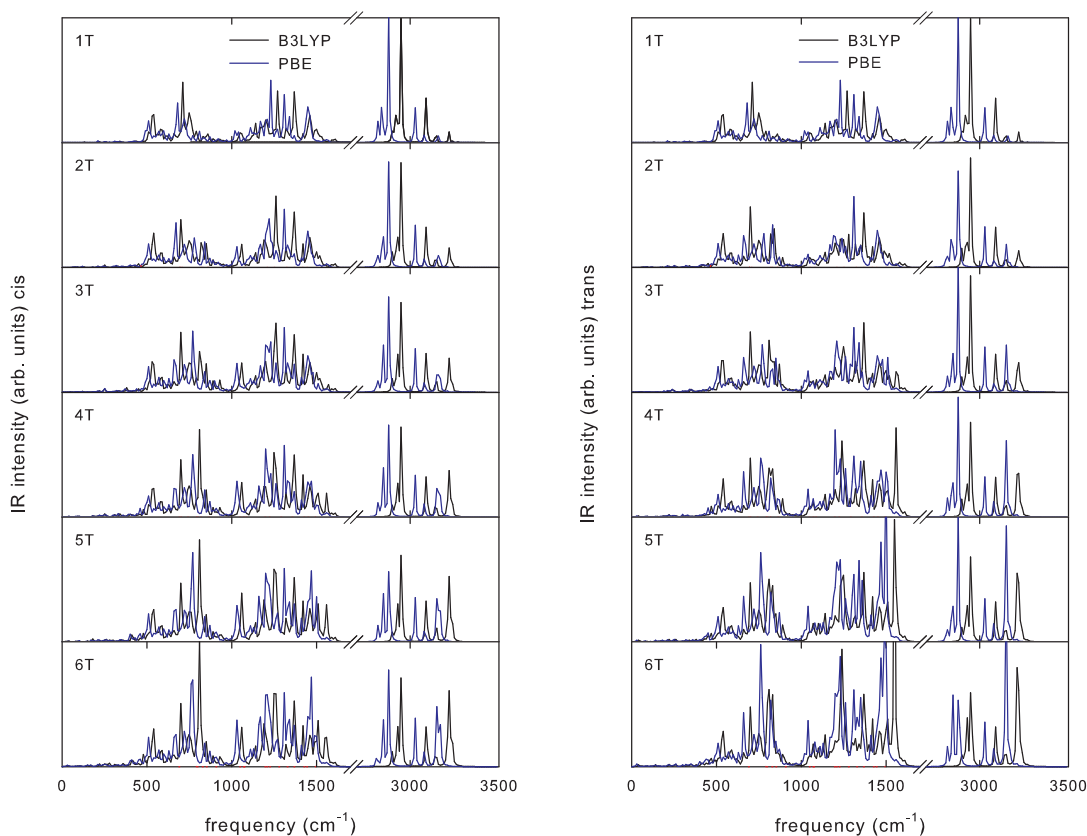


Figure 3.4. Spectrele IR ale diadelor cu tiofene de la 1 la 6 de tip cis (stânga) și trans (dreapta) obținute cu funcționalele B3LYP (negru) și PBE (albastru).

configurația trans. În general, spectrele compusilor trans prezintă o ușoară deplasare către frecvențele mai scăzute, dar în anumite cazuri particulare corespund cu cele ale configurațiilor cis, așa cum se poate observa în spectrul IR din Figura 3.4 dreapta. În ansamblu, funcționala PBE reproduce mult mai bine datele experimentale fără a folosi proceduri de scalare. Spectrele generate folosind funcționala B3LYP reproduc rezultatele obținute cu PBE dar puțin deplasate către frecvențe mai mari. Ca și în cazul lanțurilor de tiofene izolate, se observă o creștere a intensității spectrale cu creșterea dimensiunii moleculare [17].

3.1.2.2 Vibrații active Raman

Analiza spectrelor Raman este făcută în aceeași manieră ca și pentru spectrele în infraroșu. Au fost observate doar câteva diferențe între spectre începând de la sistemele mici până la cele mari. Aceleași diferențe au fost raportate de Barszcz et al. [16]. Sunt doar câteva regiuni spectrale care

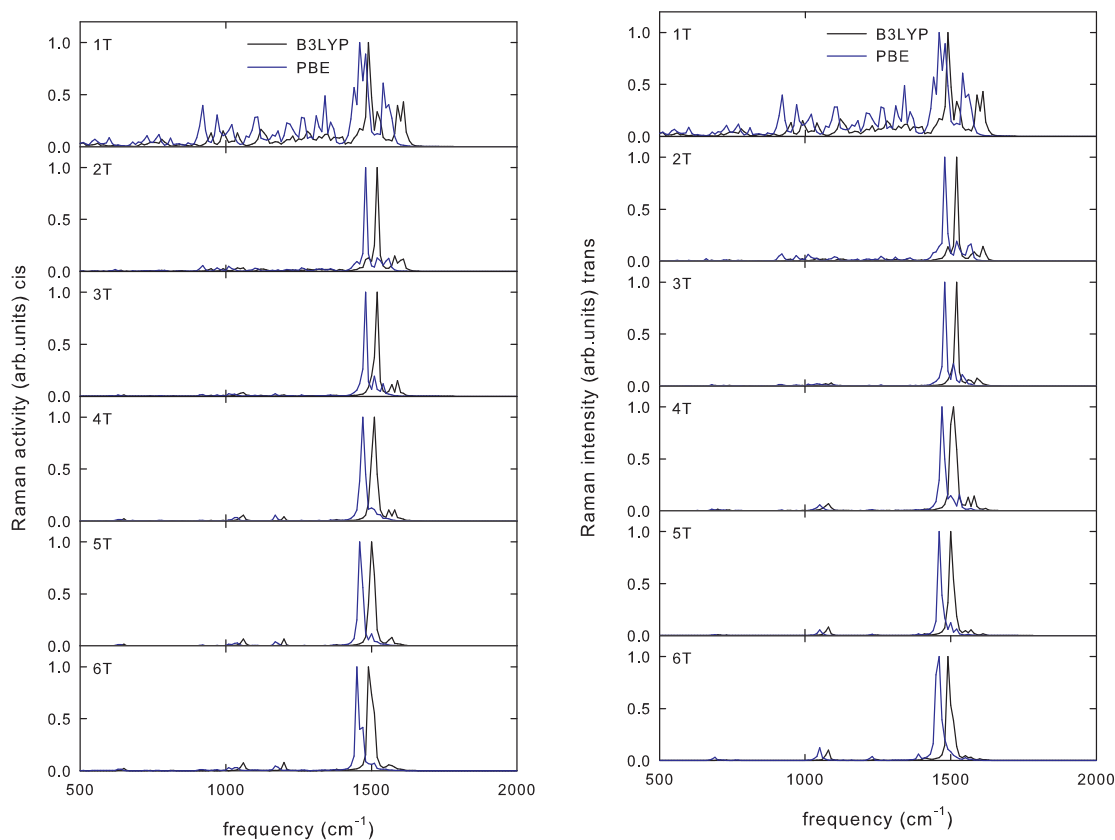


Figure 3.5. Spectrele Raman ale diadelor cu tiofene de la 1 la 6 de tip cis (stânga) și trans (dreapta) obținute cu funcționalele B3LYP (negru) și PBE (albastru).

prezintă caracteristici distincte și dependente de creșterea mărimii sistemului. Cel mai important domeniu de frecvențe se întinde între 1400 și 1600 cm^{-1} . Această regiune este caracteristică pentru frecvențele cu cea mai înaltă intensitate, care sunt determinate în special de alungirile legăturilor C=C. În spectrul experimental al diadei cu un ciclu de tiofenă [16], cele mai importante moduri de vibrație se găsesc între 1000 și 1600 cm^{-1} . Cele mai importante moduri ale acestui interval sunt foarte bine reproduse de calculele noastre unde am folosit funcționala PBE (vezi Figurile 3.5).

În spectrul diadei cu două cicluri de tiofenă, vibrațiile experimentale au fost obținute în [16] la aceleași frecvențe ca și în cazul diadei cu un ciclu de tiofenă. Calculele noastre unde am folosit funcționala PBE reproduc foarte bine modurile experimentale. Modurile sunt complexe și sunt în principal datorate vibrațiilor de alungire în plan al legăturilor duble dintre atomii de carbon.

Spectrul Raman al diadei cu trei cicluri de tiofenă arată puțin diferit de cele precedente. Cea mai importantă caracteristică a fost măsurată în [16] la 1459 cm^{-1} . Această caracteristică a fost calcu-

lată de noi la 1478 cm^{-1} , având aceeași valoare în cazul diadei cu două cicluri de tiofenă. Spectrul următoarelor trei diade este foarte asemănător cu mici excepții. Prima caracteristică spectrală a fost calculată pentru diadele cu patru și cinci cicluri de tiofenă la 1033 cm^{-1} și descrie vibrațiile grupului C-C-H. În cazul diadei cu șase tiofene, prima caracteristică este puțin deplasată la 1036 cm^{-1} .

Caracteristica spectrală de intensitate cea mai mare prezintă mici diferențe în spectrele celor trei diade. Acest mod de vibrație este datorat în principal alungirilor în plan ale legăturilor duble dintre atomii de carbon și este situat la 1473 cm^{-1} în cazul diadei cu patru cicluri de tiofenă fiind de asemenea vizibil și în infraroșu. În spectrele Raman ale diadelor cu cinci și respectiv șase cicluri de tiofenă, se observă o caracteristică la 1458 cm^{-1} (care coincide cu valoarea experimentală măsurată de [16] pentru diadele cu 1, 2 și trei cicluri de tiofenă) și alta la 1452 cm^{-1} .

Ca și în spectrul IR, configurația trans a sistemelor studiate mai sus prezintă aceleași moduri de vibrație cu o mică deplasare către frecvențe mai reduse, figura 3.5 dreapta. Și în acest caz funcționala PBE reproduce mult mai bine datele experimentale decât B3LYP.

3.2 Simulări de dinamică moleculară ale diadelor cu 3-tiofene

Pe lângă avantajele din punct de vedere electronic pe care le oferă diadele, mai există și potențialul de a fi utilizate pentru a obține structuri moleculare auto aranjate, mecanism care nu este pe deplin înțeles.

În acest scop am studiat diada 3-thiophene P3HT-(C₆₀N), care iese în evidență pentru proprietățile ei electronice având o valoare a benzii interzise mai redusă decât a altor compuși, lucru care clasează compusul în poziția de a putea fi utilizat pentru aplicații fotovoltaice. Datorită legăturii covalente dintre donor și acceptor în diade există avantajul de a putea folosi compusul de diada pentru a crește filme subțiri structurate.

Procesul de formare a acestor filme este un proces dinamic și ca atare am făcut investigațiile în această direcție folosind simulări de dinamică moleculară folosind codul de programare AMBER 12 [27]. Sistemul simulat a fost construit din 216 compuși de diadă (fiecare conținând 92 de atomi). Totalul de 19872 de atomi a fost inclus într-o celulă de simulare $6.38 \times 6.08 \times 6.37\text{ \AA}$ și condițiile la limită periodice au fost aplicate în toate cele trei direcții Carteziene.

O echilibrare de aproximativ 1 ns a fost folosită pentru pregătirea configurației inițiale a sistemului. Simulările au fost efectuate atât la temperatura camerei (300K) cât și la temperatura ridicată (1300K), pe o perioadă de 10 ns. Efectuând simulări de dinamică moleculară în ansamblul

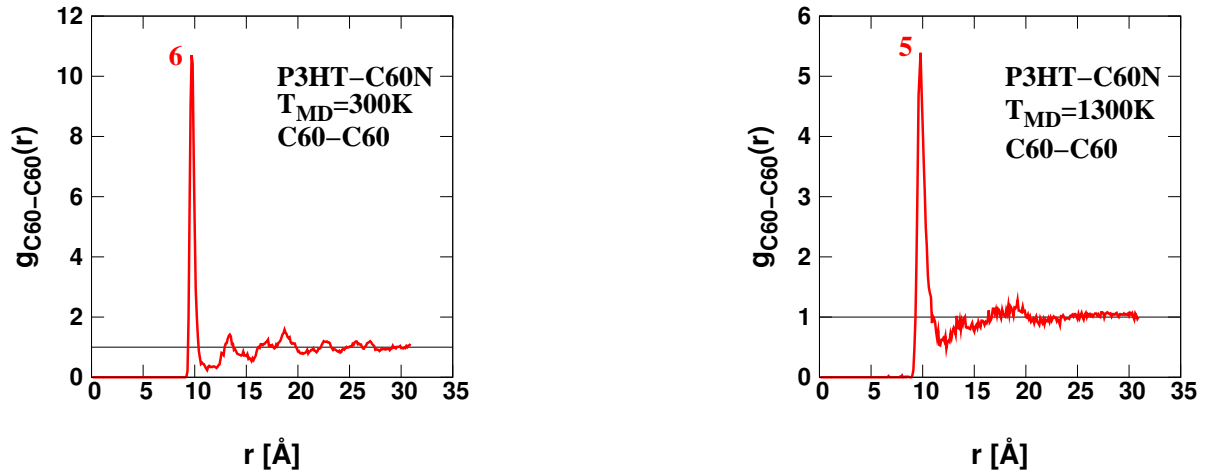


Figure 3.6. Funcțiile radiale de distribuție ale moleculelor C_{60} - C_{60} în sistemul P3HT-(C_{60} N) la 300K (stanga) și 1300K (dreapta).

NVT (cu număr de particule, volum și temperatura constantă) se utilizează propriu-zis definiția cinetică a temperaturii care nu coincide cu ”definiția fizică”. Aceasta din urmă implică de fapt medierea peste un întreg ansamblu de simulări corespunzătoare unei distribuții de energii totale compatibile cu temperatura dată. Principalele mărimi definite ca medii pe traiectoriile MD utilizate pentru a caracteriza evoluția dinamică a morfologiei și mobilitatea diadelor au fost funcția de distribuție de perechi și coeficientul de difuzie.

Funcția de distribuție radială a perechilor C_{60} - C_{60} și C_{60} -tiofene sunt reprezentate în figurile 3.6-3.7. Pe ansamblu, distribuțiile sunt caracterizate de o caracteristică asimptotică spre valoarea 1, fapt ce dovedește că în orice direcție molecula de referință are cel puțin o moleculă vecină. În ceea ce privește peak-urile la distanțe intermediare, există totuși diferențe semnificative.

Așa cum se observă în partea stângă a figurii 3.6, unde RDF pentru perechea C_{60} - C_{60} este simulată la temperatura camerei, probabilitatea cea mai mare constă în formarea unui complex format din șase diade cu 3 tiofene, care înconjoară diada de referință la o distanță medie de aproximativ 9.8 Å. În vecinătăți sferice mai îndepărtate RDF pune în evidență mai multe perechi corespunzătoare la 13, 16.5 și 18 Å.

La temperatura înaltă (1300K), funcția radială de distribuție a perechii C_{60} - C_{60} (dreapta figurii 3.6) menține caracteristicile generale observate la temperatura camerei. Așa cum se observă în figură valoarea numărului de coordonate a caracteristicii evidențiate se reduce de la 6 la 5 în timp ce o a doua caracteristică devine tot mai dificil de identificat, fapt ce semnifică o vecinătate mai puțin structurată.

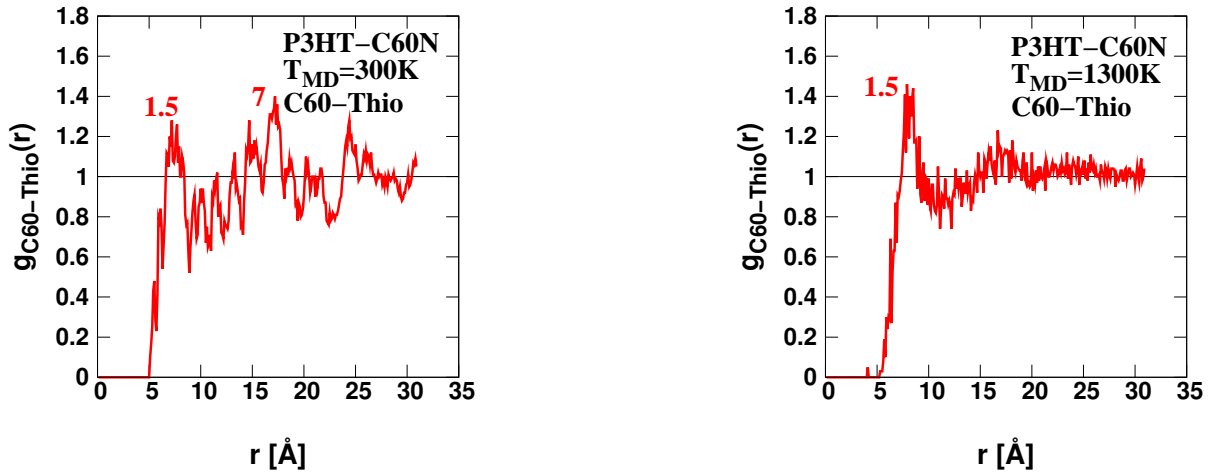


Figure 3.7. Funcția de distribuție radială pentru perechea C₆₀-tiofenă în perechea P3HT-(C₆₀N) la temperatura 300K (stanga) și 1300K (dreapta).

Funcția radială de distribuție a perechii C₆₀-tiofenă (vezi Figura 3.7), completează informația furnizată de funcția radială de distribuție a perechii C₆₀-C₆₀, indicând o anumită structurare între diade. O primă sferă de coordonare este identificată la o distanță de 7.5 Å la 300K care este puțin mutată la aproximativ 8 Å la 1300K, evidențiind 1.5 lanțuri de tiofenă în jurul oricărei molecule de C₆₀N. Având în vedere distanța cea mai probabilă C₆₀-C₆₀ la 9.8 Å, este evident că poziții aliniate pentru două diade alăturate sunt cu totul improbabile. General vorbind, structurarea este mult mai puțin pronunțată decât în cazul C₆₀-C₆₀.

A doua sferă de coordonare C₆₀-tiofenă poate fi identificată la o distanță de 17.3 Å (300K) pentru orice derivativă C₆₀N și rezultă într-o valoare medie de 7 lanțuri de tiofene aflate în vecinătate (stanga figurii 3.7). La temperatura ridicată (dreapta figurii 3.7), funcția radială medie a perechii C₆₀-tiofenă dispăre, ca și în cazul RDF al perechii C₆₀-C₆₀, prezentând un peak la 18 Å.

RDF pentru tiofenă-tiofenă la 300K, arată o probabilitate radială discretă la o valoare maximă de 7 Å, implicând în medie 0.5 lanțuri de tiofene. A doua valoare înregistrată a fost la 12 Å, implicând 3 lanțuri în jurul oricărui lanț de tiofenă. Aceasta structurare vagă dispăre complet la temperaturi ridicate. Este evident că există doar corelații de orientare marginale între lanțurile de tiofenă.

Așa cum a fost menționat în capitolul 2, pentru timpi de evoluție mai mari, se pot calcula coeficienții de auto difuzie cu ajutorul ecuației lui Einstein:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \right\rangle, \quad (3.1)$$

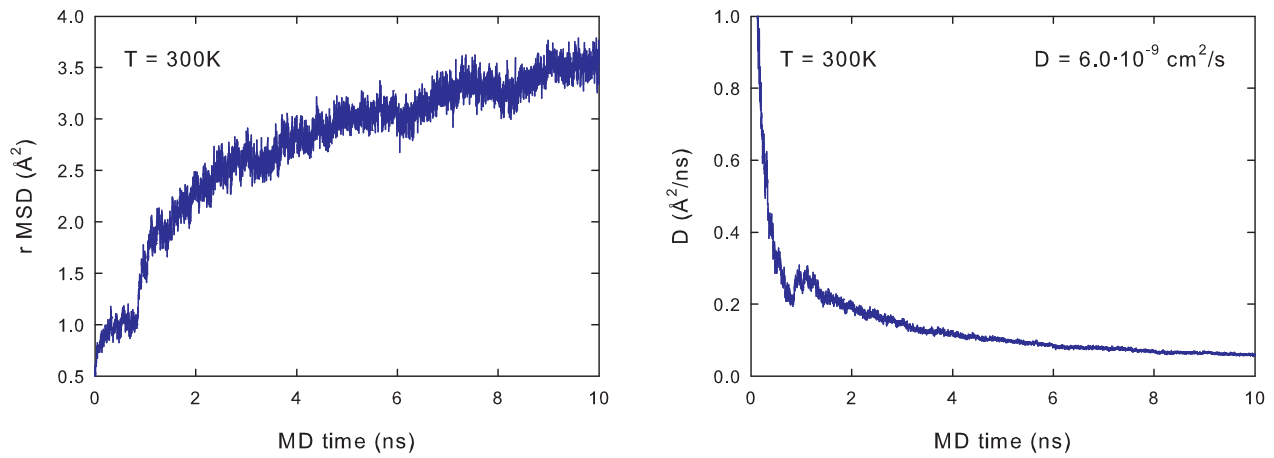


Figure 3.8. Funcția patrată medie și coeficientul de auto difuzie pentru diada P3HT-(C₆₀N) la 300K.

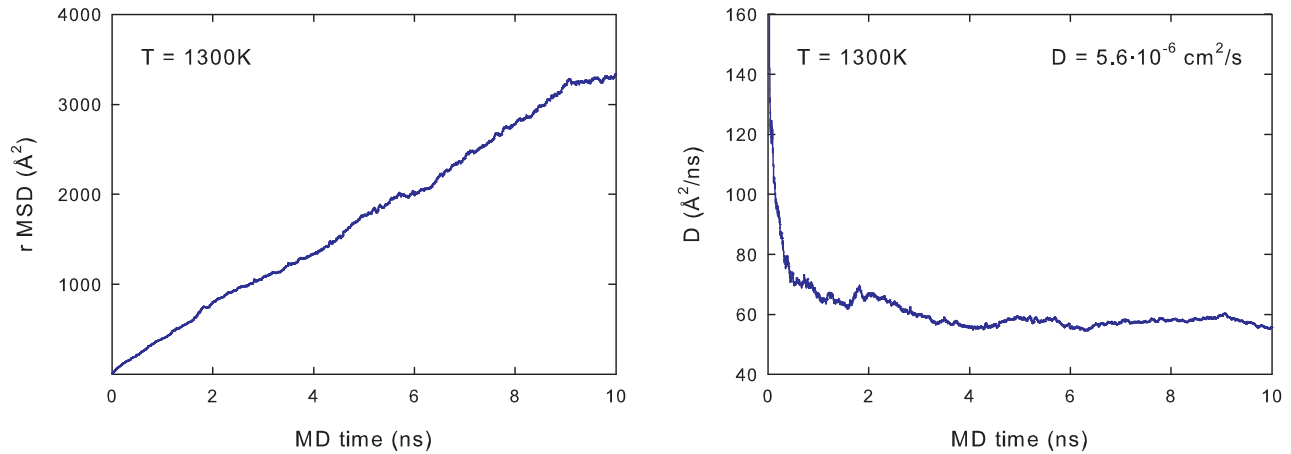


Figure 3.9. Deplasarea patrată medie și coeficienții de auto difuzie pentru diada P3HT-(C₆₀N) la 1300K.

și în mod esențial este proporțională cu deplasarea patrată medie ale particulei în raport cu pozițiile inițiale împartită la timpul de simulare.

Deplasarea patrată medie (MSDs) al diadelor bazate pe tiofene-fulerene la temperaturi de 300K și 1300K, împreună cu coeficienții de auto difuzie corespunzători D sunt arătați în figurile 3.8 și 3.9. Cum se poate observa există o diferență calitativă evidentă între profilul la temperatura scăzută și cel la temperatura ridicată.

Un lucru important care merita menționat este faptul că MSD la 300K sunt cu trei ordine de mărime mai mici decât cei la 1300K, corespunzând unor variații de 2 Å/ns. Mai mult, profilul

MSD la 300K prezintă foarte mult zgomot de fond (stanga figurii 3.8) și în loc să se manifeste quasi-linear în limita $t \rightarrow \infty$, se saturează, indicând o degradare a corelațiilor spațiale între diade.

La temperatura ridicată, dependența de timp quasi liniară a MSD este aparentă (stanga figurii 3.9), și este afectată semnificativ de mai puțin zgomot de fond ca și la temperatura camerei. Coeficientul de difuzie corespunzător (dreapta) este cu trei ordine de mărime mai mare decât la 300K reprezentând o valoare fizică de $5.6 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$.

Una din observațiile importante rezultate din simulările MD ale diadelor P3HT-(C₆₀N), care poate avea o implicație practică este faptul că o auto asamblare eficientă a filmelor subțiri de diade nu poate fi realizată la temperatura camerei unde nu putem vorbi de fenomene de difuzie. Numai la temperaturi ridicate se pot sesiza fenomene de difuzie care pot influența auto asamblarea diadelor.

4

Transferul de sarcină în heterojoncțiuni bazate pe compuși cu fulerene

4.1 Dinamica de electroni în sisteme donor-acceptor

Datorită arhitecturii diferite în comparație cu structurile pe două straturi, heterojoncțiunile în "bulk" prezintă un transfer de sarcină mărit între moleculele donoare și acceptoare deoarece perechile electron-gol se formează în toata masa de "bulk".

În studiul derulat, am investigat pe cale computațională transferul electronic de la donor la acceptor considerând două categorii diferite de donori, în forma de lanț și de stea. Ambele tipuri de molecule donoare pot fi amestecate individual cu derivate de fulerenă (cu rol de acceptor) astfel încât să formeze heterojoncțiuni de "bulk".

4.2 Formalismul dinamicii de electroni

Pentru calculul transferului electronic în sistemele considerate de noi, am folosit metodologia cuantică dezvoltată în grupul Profesorului Francesco Zerbetto, de la Departamentul de Chimie "Giacomo Ciamician" al Universității din Bologna [18, 19, 20].

Metoda se bazează pe o descriere cuantică a dinamicii electronilor în formalismul ecuațiilor Roothaan, evoluția temporală fiind descrisă de algoritmul Cayley. Versiunea îmbunătățită a acestei metode identifică principalele probleme computaționale și a fost publicată recent [21]. În plus, viteza de calcul a fost marită de 50 de ori folosind GPU față de versiunea veche unde s-a folosit CPU.

Ecuația Schroedinger [22] temporală este dezvoltată pe baza algoritmului Cayley [18]:

$$\Phi_j(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \left(\mathbf{I} + \frac{i\Delta t}{2\hbar} \mathbf{H}' \right)^{-1} \left(\mathbf{I} - \frac{i\Delta t}{2\hbar} \mathbf{H}' \right) \Phi_j(\mathbf{r}, t), \quad (4.1)$$

unde Φ_j este funcția de undă a unui orbital molecular cu un electron care face parte dintr-un sistem cu mai mulți electroni, \mathbf{H}' este operatorul Hamiltonian în forma matricială, Δt este pasul de timp de incrementare, t este coordonata temporală, \hbar este constanta lui Dirac și i este unitatea imaginară. Descrierea cuantică în Hamiltonian la un anumit nivel de teorie (HF, DFT, CCSD(T), MCSCF, CI, etc) și a orbitalilor moleculari sunt exprimate ca și combinații liniare a anumitor seturi de baze (cel mai des întâlnite "atom-centered Cartesian Gaussians"), care este abordarea LCAO [23]. Așa cum forma ecuației Hamiltonianului de mai sus reprezintă o matrice, expresiile $1+$, $1-$ și $()^{-1}$ se referă tot la o sintaxă de matrice.

Algoritmul lui Cayley prezintă o soluție pas cu pas în raport cu coordonata de timp, astfel încât prin propagări succesive în timp, o imagine completă a dependenței de timp poate fi stabilită.

4.3 Oligotiofene de tip lanț

În publicații anterioare, Blouin et al. [24] au raportat sintetizarea unui dispozitiv bazat pe donori PCDTBT având o performanță de 3.6%. Dispozitivul este format dintr-o structură bazată pe heterojuncțiune cu o valoare a tensiunii de circuit deschis V_{OC} de aproape 0.9V. Ulterior Park et al. [25] au raportat o eficiență de 6.1 % pentru un dispozitiv bazat pe PCDTBT/[6,6]-phenyl C_{71} butyric acid methyl ester (PC₇₁BM), care este una dintre cele mai mari performanțe obținute pentru sistemele bazate pe heterojuncțiuni studiate până în prezent.

Studiile noastre computaționale sunt focalizate pe sistemul menționat mai sus, PCDTBT [24], ca și molecula donoare și [6,6]-phenyl C_{71} butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) [26] ca și parte acceptoare.

În acest studiu, considerăm două variante de preparare a sistemului. În primul caz efectuăm calculul transferului electronic pentru situația când geometriile relative sunt optimizate. Pentru aceasta am folosit codul GAUSSIAN [3]. În a doua variantă efectuăm același tip de calcule folosind o geometrie extrasă dintr-o serie de simulări de dinamică moleculară pentru care s-a folosit codul AMBER12 [27].

Distanța dintre donor/acceptor a fost optimizată în secvențe folosind două funcționale diferite B3LYP [4] și PBE [5]. În ambele cazuri, distanța donor-acceptor a fost aproape neschimbată

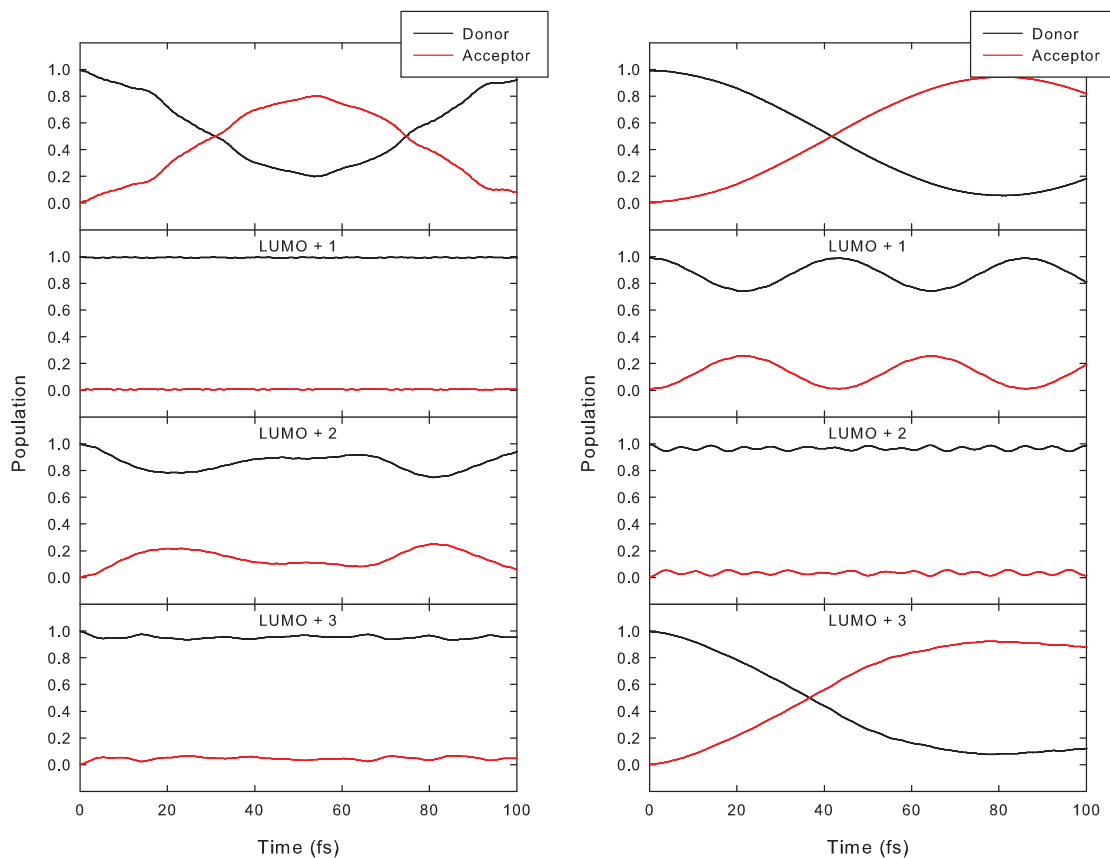


Figure 4.1. Transferul de electroni pentru sistemul PCDTBT/PC70BM optimizat DFT (stânga), respectiv, extras din simulări MD (dreapta) .

(3.4 Å). Transferul total de populație a fost de aproape 60% și cum era de așteptat nu am observat diferențe semnificative între cazurile unde am folosit funcționale diferite.

În figura 4.1 se poate observa evoluția orbitalilor LUMO implicați în transferul electronic în

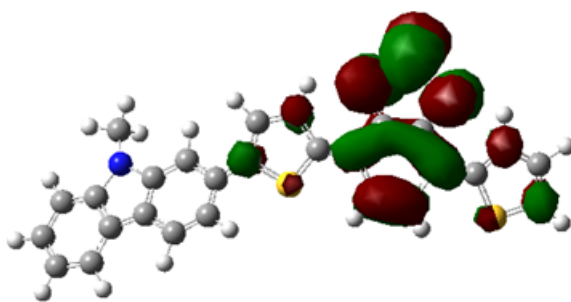


Figure 4.2. Orbitalul LUMO din configurația sistemului PCDTBT/PC70BM extrasă din simulări de dinamică moleculară.

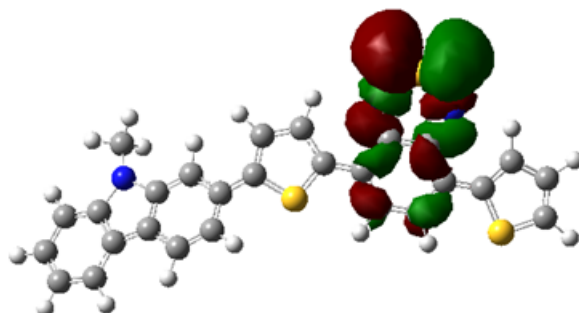


Figure 4.3. Orbitalul LUMO+3 din configurația sistemului PCDTBT/PC70BM extrasă din simulări de dinamică moleculară.

cazul sistemului optimizat. Așa cum se poate observa, principalii orbitali implicați în transfer sunt LUMO și LUMO+2, cu un transfer de populație de 43% și respectiv 13%. Transferul de populație la orbitalul LUMO are loc într-o perioadă de 100 fs.

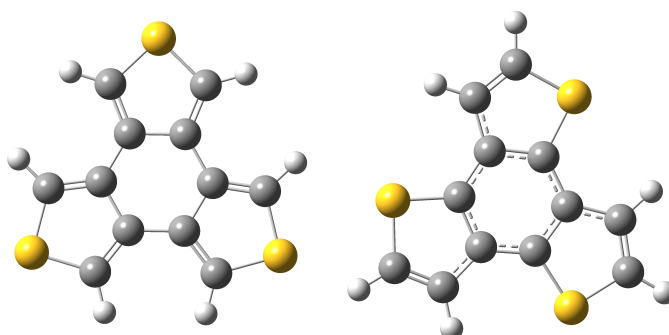
Geometria extrasă din simularile de dinamică moleculară folosită în acest studiu a fost aleasă dintr-o distribuție de geometrii ale sistemului simulat la temperatura camerei. Ca și parte a metodologiei folosirii de geometrii extrase din dinamica moleculară am făcut analiza pentru datele generate în primele 100 fs de simulare. Detaliile transferului electronic care are loc la fiecare dintre orbitali sunt reprezentate în Fig. 4.1 (dreapta). Valoarea aproximativă calculată a transferului de populație al acestui sistem aproape s-a dublat în comparație cu cazul în care distanța relativă dintre donor/acceptor a fost optimizată. Principalii orbitali implicați în transfer sunt LUMO (Fig. 4.2) și respectiv LUMO+3 (Fig. 4.3). Pentru orbitalul LUMO am calculat un transfer de 56% iar pentru LUMO+3, s-a obținut o valoare de 61%.

În concluzie, transferul total de populație în cele două situații analizate este diferit atât din punct de vedere calitativ cât și cantitativ. În ambele cazuri câte doi orbitali joacă un rol principal, LUMO fiind comun în ambele sisteme. După caz, în situația în care sistemul a fost optimizat, LUMO+2 joacă rolul secundar, iar în cazul structurii simulate cu dinamica moleculară, orbitalul LUMO+3 are contribuțiile semnificative imediat după LUMO.

4.4 Oligotiofene în forma de stea

Al doilea tip de sisteme bazate pe donori cu tiofene sunt caracterizate de o geometrie în forma de stea. Acești oligomeri atrag multă atenție deoarece au proprietăți interesante ca de exemplu caracteristici de auto asamblare care pot fi utilizate în forma noi structuri moleculare.

Figure 4.4. Structura tritiofenei trans (stânga) și cis (dreapta).



În calculele de transport am analizat ciclul de tritienobenzenă aflată în două configurații distincte: trans și cis (Figurile 4.4), care au fost descrise în detaliu în [28]. Am construit sisteme moleculare donor/acceptor prin translatarea moleculei planare a donorului în proximitatea fullerenei (acceptorului) astfel încât ciclul de benzen de la molecula donoare să fie paralel și suprapus cu un hexagon de la fulerenă.

Optimizările facute cu cele două funcționale (B3LYP și PBE) arată că pozițiile relative ale moleculelor donor/acceptor depind foarte puțin de funcționala folosită (Tabelul 4.1). Distanțele dintre donor și acceptor obținute cu funcționala B3LYP, depășesc de obicei valorile obținute folosind funcționala PBE. După cum ne așteptam micile diferențe în configurațiile geometrice sunt reflectate de diferențe corespundente în transferul de populație între donor și acceptor.

În concluzie, sistemul care conține tritiofena în configurație trans arată o tendință de creștere al transferului electronic între donor și acceptor când distanța relativă este micșorată, iar în cazul sistemului ce conține tritiofena cis transferul electronic scade odată cu micșorarea distanței.

În ansamblu, sistemul care conține molecula donoare în configurație cis are un transfer electronic crescut în comparație cu sistemul ce conține donorul în configurație trans. Transferul electronic moderat în cazul sistemului trans este descris de toți orbitalii LUMO, iar în cazul sistemului

Table 4.1. Distanța relativă donor-acceptor și transferul de populație mediu pentru tritiofenă (cis și trans) optimizat cu funcționalele B3LYP și PBE

Donor type	Functional	Relative distance [Å]	Population transfer [%]
Trithiophene-trans	B3LYP	3.9	7.7
Trithiophene-trans	PBE	3.7	9.6
Trithiophene-cis	B3LYP	4.1	11.38
Trithiophene-cis	PBE	3.8	11.11

în configurație cis, doar orbitalii LUMO și LUMO+1 sunt responsabili pentru transfer și este cu aproape un ordin de mărime superior celui din configurația trans.

Considerând faptul că distanța dintre donor și acceptor afectează transferul de populație, am ales configurația trans pentru a face un studiu care are ca scop determinarea distanței dintre donor/acceptor unde avem transferul electronic optim.

În concluzie, cel mai bun transfer electronic are loc la o distanță donor/acceptor de 3.4 Å. Cea mai localizată contribuție a orbitalilor la transferul populației are loc la orbitalul LUMO al donatorului (Fig. 4.6, stânga) când ciclul benzenic din molecula donoare este situat în fața unui hexagon din fulerenă. Rezultate similare au fost raportate de Tamura et al. [29]. Orbitalii de pe nivelele superioare LUMO+1 și LUMO+2, arată o distribuție a densității electronice uniform distribuite la nivelul moleculei donoare (Fig. 4.7).

Un fenomen interesant s-a observat la distanțe dintre donor/acceptor sub 3.4 Å, anume activ-

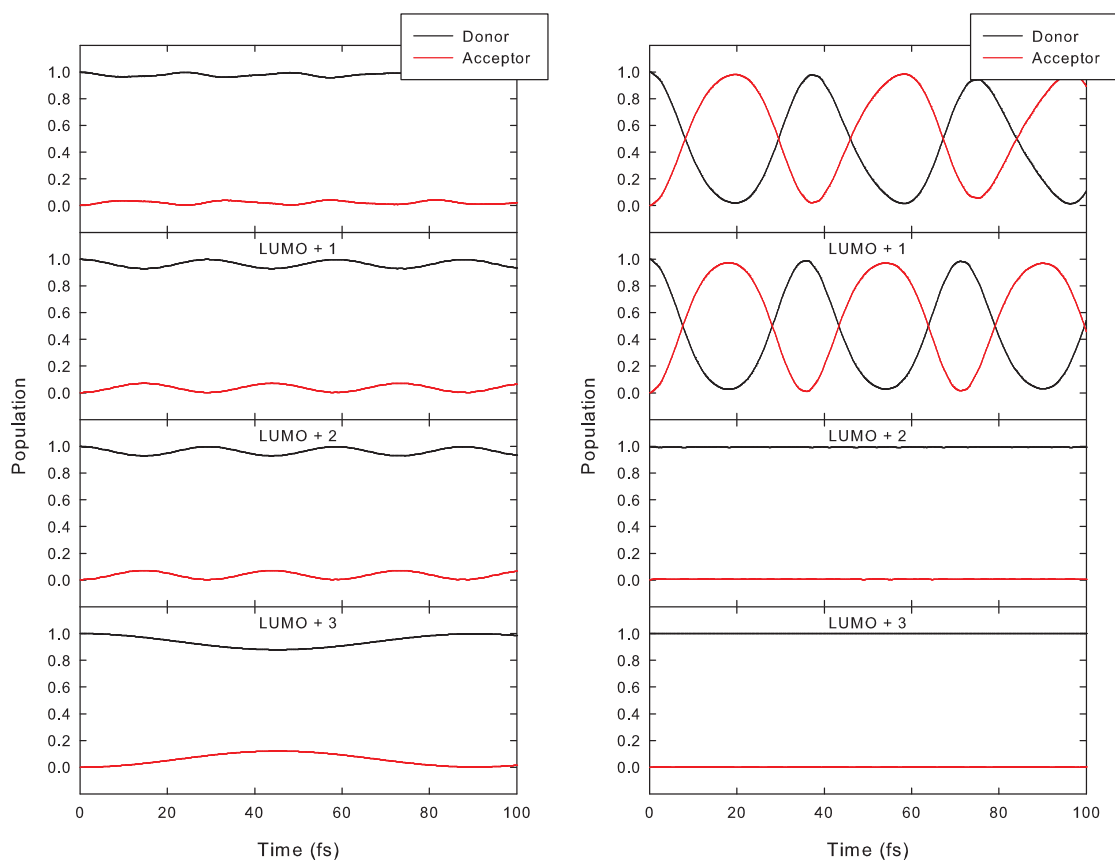


Figure 4.5. Transferul de populație donor-acceptor în tritiofenă trans (stânga și cis (dreapta) la nivelele electronice ale LUMO, LUMO+1, LUMO+2 și LUMO+3.

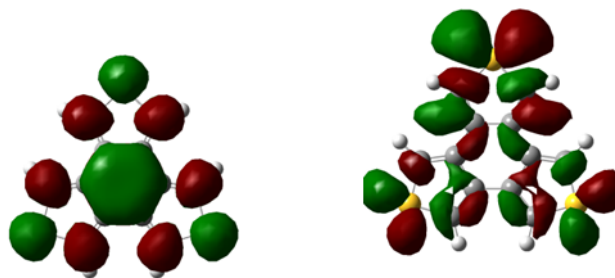


Figure 4.6. Orbitalii LUMO (stânga) și LUMO+3 (dreapta) pentru tritiofena trans unde se produce transferul electronic maxim.



Figure 4.7. Orbitalii LUMO+1 (stânga) și LUMO+2 (dreapta) ai tritiofenei trans.

itatea orbitalilor LUMO+1 și LUMO+2 crește rapid până la o distanță de 3.2 Å și apoi scade pentru distanțe mai mari. Activitatea orbitalilor LUMO și LUMO+3 crește treptat până la o distanță donoraceptor de 3.4 Å, apoi scade la fel ca și activitățile celorlalți doi orbitali (Fig. 4.8).

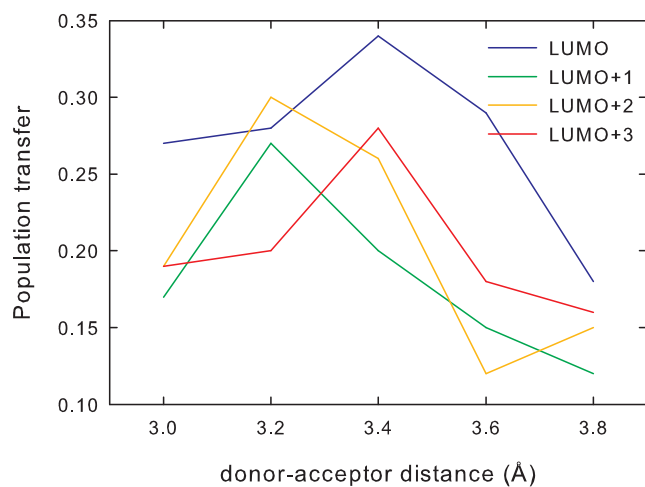


Figure 4.8. Transferul de populație în raport cu distanța intermoleculară.

5

Concluzii

5.1 Morfologie

În această lucrare sunt prezentate investigații computaționale DFT ale vibrațiilor IR și Raman ale politiofenelor până la 12 cicluri și se compară rezultatele cu măsurători experimentale publicate în literatură.

O remarcă generală legată de structurile de echilibru ale oligotiofenelor, dimensiunile legăturilor dintre atomii de carbon aflați în interiorul ciclurilor de tiofenă sunt mai bine reproduse de calculele care folosesc funcționala PBE. Pe de altă parte, legaturile dintre atomii de carbon situați între ciclurile de tiofenă precum și legăturile dintre atomii de carbon și sulf din ciclurile de tiofenă sunt mult mai bine reproduse cu funcționala B3LYP.

Benzile interzise calculate pentru cele 12 lanțuri de tiofenă prezintă o descreștere când dimensiunea tiofenelor crește. Valoarea benzilor interzise calculate cu funcționala B3LYP converge către valoarea măsurată experimental pentru hexatiofenă.

Rezultatele calculelor de vibrații IR și Raman ale politiofenelor obținute cu ambele funcționale sunt în acord cu datele experimentale și sunt superioare datelor calculate anterior chiar și fără a aplica nici o metodă de scalare. Rezultatele obținute cu funcționala B3LYP sunt în concordanță cu datele experimentale în partea inferioară a spectrului (sub 1000 cm^{-1}), care descriu în particular moduri de vibrație în afara planului care sunt caracteristice pentru această parte spectrală. Pe de altă parte funcționala PBE dă rezultate în special în partea spectrală intermediară și superioară (peste 1000 cm^{-1}), unde vibrațiile în plan reproduc foarte precis datele experimentale.

Pentru a doua categorie de sisteme moleculare investigate, diadele compuse din tiofene și fulerene, atât spectrele IR cât și Raman sunt cel mai bine reproduse de funcționala PBE și sunt net superioare altor date calculate anterior atunci când sunt comparate cu date experimentale.

5.2 Transfer de sarcină

Transferul total de populație pentru sistemul care conține molecula donor de tip lanț este mai mare în cazul sistemului care a fost simulat cu dinamică moleculară deoarece are o geometrie care favorizează transferul electronic de la donor la acceptor. În ambele configurații orbitalii LUMO joacă un rol principal și după caz, în structura planară, optimizată, LUMO+2 joacă un rol mai mare iar în structura simulată cu dinamica moleculară, LUMO+3 are o contribuție mai mare.

Distanța relativă pentru sistemele optimizate care conțin donori în formă de stea nu se schimbă semnificativ de la configurația cis la cea trans. Pe de altă parte, transferul electronic este foarte diferit când comparăm configurația cis cu cea trans.

Sistemele care conțin donori de tip cis prezintă un transfer electronic mult mai mare decât în cazul sistemelor care conțin donori de tip trans, ajungând la un transfer mediu de populație de până la 54%. În cazul configurației cis doar orbitalii LUMO și LUMO+1 participă la transfer, în timp ce în sistemul ce conține donorul în configurație trans, transferul de populație este distribuit uniform pe toți cei patru orbitali.

Considerând faptul că distanța relativă dintre donor și acceptor afectează în mod decisiv transferul de populație, am ales configurația trans pentru a face un studiu menit să estimeze distanța dintre donor și acceptor unde se produce transferul optim. Cel mai bun transfer electronic a fost găsit la o distanță de 3.4 Å între donor și acceptor. Orbitalul LUMO al donorului este responsabil pentru cea mai puternică contribuție de transfer localizată când ciclul benzenic al donorului se suprapune cu un hexagon al fulerenei.

5.3 Perspective

Următorul pas al cercetării de față este tratarea celorlalte combinații de molecule donoare și acceptoare amintite în capitolul 4 și care nu au fost analizate în teză. Printre donorii cu potențial ridicat pentru acest tip de aplicații se numără compusul cu caracter donor PCPDTBT (poly[2,6-(4,4-bis-alkyl-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b]dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]) iar molecula accep-

toare potrivită ar fi PC₇₀BM ([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester). O serie de perechi donor-acceptor de acest tip vor fi investigate în detaliu.

Metodologia teoretică va fi similară celei utilizate pe parcursul elaborării acestei teze, constând din: (1) optimizări la nivel DFT ale geometriei moleculare folosind comparativ diferite funcționale de schimb-corelație; (2) simulări de dinamică moleculară pentru investigarea evoluției morfologiei în timpul formării filmelor subțiri; (3) calcule de transfer electronic bazate pe formalismul cuantic utilizat în teză, folosind după caz structuri optimizate sau configurații extrase din dinamica moleculară.

Sistemele care manifestă cel mai bun transfer electronic vor fi folosite mai departe pentru simulări de dinamică moleculară la temperaturi diferite. Cele mai reprezentative configurații rezultate în urma analizei funcției de distribuție radială vor fi folosite pentru a efectua calcule de transfer electronic, iar rezultatele vor fi comparate cu cele obținute în urma calculelor efectuate pentru sistemele optimizate.

Pentru a putea furniza informații practice referitoare la prepararea filmelor subțiri organice bazate pe heterojuncțiuni, în studiile viitoare ne vom axa pe optimizarea poziției relative dintre donor și acceptor, poziție care favorizează în mod pozitiv transferul de sarcină.

Investigațiile detaliate cu privire la transferul de sarcină în configurațiile geometrice reprezentative alese pentru calculul de transfer electronic, vor furniza așa-zise ”diagrame de performanță” care, prin mediere, vor putea fi folosite pentru calculul de mobilități electronice în sisteme extinse bazate pe heterojuncțiuni. Este de așteptat totodată ca rezultatele să furnizeze informații pentru identificarea tipului de semiconductori organici cei mai potriviți pentru a forma structuri auto asamblate.

Bibliografie

- [1] A. Degli Esposti, O. Moze, C. Taliani, J. T. Tomkinson, R. Zamboni, and F. Zerbetto, The intramolecular vibrations of prototypical polythiophenes, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9704-9718.
- [2] A. Degli Esposti, M. Fanti, M. Muccini, C. Taliani, and G. Ruani, The polarized infrared and Raman spectra of a-T6 single crystal: An experimental and theoretical study, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5957-5969.
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman,

- J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B. 01, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [4] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [6] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.-L. Fave, and F. Garnier, Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals, *Chem. Mat.* 7 (1995) 1337-1341.
- [7] S. M. Bouzzinea, M. Hamidi, M. Bouachrine, Density Functional Theory Study of Electroactive Materials Based on Thiophene in Their Neutral and Doped States, *J. Appl. Chem. Res.* 11 (2009) 40-46.
- [8] K.-F. Braun and S. W. Hla, Charge transfer in the TCNQ-sexithiophene complex, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 064707-1-7.
- [9] S. Pesant, P. Boulanger, M. Cote, M. Ernzerhof, Ab initio study of ladder-type polymers: Polythiophene and polypyrrole, *Chem. Phys. Lett.* 450 (2008) 329-334.
- [10] T. C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, F. Wudl, Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 702-710.
- [11] E. A. Bazzaoui, G. Levi, S. Aeiayach, J. Aubard, J. P. Marsault, and P. G. Lacaze, SERS Spectra of Polythiophene in Doped and Undoped States, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 6628-6634.

- [12] M. A. Loi, Q. Cai, H. R. Chandrasekhar, M. Chandrasekhar, W. Graupner, G. Bongiovanni, A. Mura, C. Botta, F. Garnier, High pressure study of the intramolecular vibrational modes in sexithiophene single crystals, *Synthetic Metals* 116 (2001) 321-326.
- [13] J.R. Weinberg-Wolf and L.E. McNeil, Resonant Raman spectroscopy on α -hexathiophene single crystals, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 125202-1-4.
- [14] A. Brillante, I. Bilotti, C. Albonetti, J.-F. Moulin, P. Stoliar, F. Biscarini, and D. M. de Leeuw, Confocal Raman Spectroscopy of α -Sexithiophene: From Bulk Crystals to Field-Effect Transistors, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3119-3127.
- [15] K. Lewandowska, A. Graja, B. Barszcz, A. Biadasz, and D. Wrobel Raman and infrared studies of molecular orientation in fullerene-thiophene films *New J. Chem.* 35 (2011) 1291-1295.
- [16] B. Barszcz, B. Laskowska, A. Graja, E. Y. Park, T. Kim, and K. Lee Vibrational spectroscopy as a tool for characterization of oligothiophene-fullerene linked dyads, *Chem. Phys. Lett* 479 (2009) 224-228.
- [17] S.C. Pop and T.A. Beu, Vibrations of polythiophene, *Computational and Theoretical Chemistry* 995 (2012) 66-74.
- [18] A. Acocella, J. A. Garth, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 5164.
- [19] J. A. Garth, A. Acocella, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 9650.
- [20] A. Acocella, J. A. Garth, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 4101.
- [21] S. Hoefinger, A. Acocella, **S.C. Pop**, T. Narumi, K. Yasuoka, T. Beu, and F. Zerbetto, *GPU-Accelerated Computation of Electron Transfer*, *J. Comput. Chem.* (2012) 33, 2351-2356.
- [22] E. Schroedinger, *Ann. Phys.-Leipzig*, 79 (1926) 361.
- [23] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Mineola, New York, 1996.
- [24] Blouin, N., Michaud, A. Leclerc, M., *A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells*, *Adv. Mater.* 19, 2295–2300 (2007).

- [25] S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A.J.Heeger, *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%*, NATURE PHOTONICS, 3 (2009) 297-303.
- [26] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* 2005,15,1617.
- [27] D.A. Case, T.A. Darden, T.E. Cheatham, III, C.L. Simmerling, J. Wang, R.E. Duke, R. Luo, R.C. Walker, W. Zhang, K.M. Merz, B. Roberts, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, J. Swails, A.W. Goetz, I. Kolossváry, K.F. Wong, F. Paesani, J. Vanicek, R.M. Wolf, J. Liu, X. Wu, S.R. Brozell, T. Steinbrecher, H. Gohlke, Q. Cai, X. Ye, J. Wang, M.-J. Hsieh, G. Cui, D.R. Roe, D.H. Mathews, M.G. Seetin, R. Salomon-Ferrer, C. Sagui, V. Babin, T. Luchko, S. Gusarov, A. Kovalenko, and P.A. Kollman (2012), AMBER 12, University of California, San Francisco.
- [28] J. Fabian and H. Hartmann, *Structure and properties of α -cyclo[N]thiophenes as potential electronic materials-A theoretical study*, J. Phys. Org. Chem. 20 (2007) 554-567.
- [29] H. Tamura, I. Burghardt, and M. Tsukada, *Exciton Dissociation at Thiophene/Fullerene Interfaces: The Electronic Structures and Quantum Dynamics*, J. Phys. Chem C.

Acknowledgments

I would like specially to thank Professor Titus Beu for the guidance and for the many fruitful discussions during my PhD research.

I would like to express my thanks to Professor Francesco Zerbetto who supervised my stay at University of Bologna. I also express my thanks to Dr. Siegfried Hoefinger and Dr. Angela Acocella for the consistent help with the molecular dynamics simulations and the electron transfer calculations.

Many thanks to Dr. Aurel Jurjiu for discussions and proof-reading my thesis.

I would like to acknowledge the PhD funding granted through the Sectional Operational Programme for Human Resources Development 2007-2013 co-financed by the European Social Fund, under the project POSDRU 88/1.5/S/60185 - "Innovative Doctoral Studies in a Knowledge Based Society" and also the CNCSIS-UEFISCSU Project Number PNII-ID PCCE_129/2008.

List of publications

Papers in refreed journals

1. **Sergiu C. Pop**, Titus. A. Beu, "Vibrations of polythiophenes", Computational and Theoretical Chemistry 995 66–74 (2012) (previously named J. Mol. Struct.-THEOCHEM)
ISI: $1.437 / 2 = 0.718$
AIS = 0.305
2. S. Höfinger, A. Acocella, **S. C. Pop**, T. Narumi, K. Yasuoka, T. Beu, and F. Zerbetto, "GPU-Accelerated Computation of Electron Transfer", Journal of Computational Chemistry 33, 2351–2356 (2012).
ISI: $4.583 / 7 = 0.655$
AIS: 1.518
3. A. Moser, I. Salzmann, M. Oehzelt, A. Neuhold, H.-G. Flesch, J. Ivanco, **S. C. Pop**, T. Toader, D. R. T. Zahn, D.-M. Smilgies, and R. Resel, "A Frozen Smectic State in Thin Films of Sexithiophene", (submitted to Applied Physics Letters).
ISI: $3.787 / 11 = 0.344$
AIS = 1.384

Conference contributions

1. D. Karnaushenko, J. Ivanco, T. Toader, P. Schäfer, **S. C. Pop**, D. Marchenko, A. Firsov, W. Braun, D.R.T. Zahn, "Photoemission studies on the formation of top metallic contacts to organic films", 37th International Conference on Vacuum UltraViolet and X-ray Physics (VUVX2010), 11–16 July 2010, Vancouver, Canada, poster presentation.
2. **Sergiu C. Pop** and Titus A. Beu, "Vibrations of Polythiophenes", ElecMol10: 5th International Meeting on Molecular Electronics, 6-10 December 2010, Grenoble, France, poster presentation.
3. **S. C. Pop**, T. Beu, S. Hoefinger, A. Acocella, F. Zerbetto, "Electron transfer in organic solar cells", International Conference on Simulation of Organic Electronics and Photovoltaics, 10-14 June 2012, Oliva, Spain, poster presentation.
4. **Sergiu C. Pop** and Titus A. Beu, "Vibrational spectroscopy of thiophene-fullerene dyads", 31st European Congress on Molecular Spectroscopy, 26-31 August 2012, Cluj-Napoca, Romania, poster presentation.