



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Caratterizzazione *in silico* e ottimizzazione
euristica di celle fotovoltaiche organiche

Relatore: Prof. Antonino Polimeno
Controrelatore: Prof. Enzo Menna

Laureando: Mauro Torsello
Matricola: 625238-CH

Anno Accademico 2011 - 2012

al pensiero creativo

Indice

Elenco dei simboli e degli acronimi	iii
Strumenti hardware e software	vii
1 Introduzione	1
1.1 Le celle fotovoltaiche	1
1.2 Processi nei dispositivi OPV	3
1.3 Caratteristiche di alcuni dispositivi OPV	8
1.3.1 Single-layer	8
1.3.2 Bilayer	10
1.3.3 Bulk heterojunction	11
1.3.4 Celle di tipo ibrido	13
1.4 Tecniche di preparazione e materiali usati	14
1.4.1 Semiconduttori organici e materiali fotoattivi	15
1.5 Caratteristiche elettriche	21
1.5.1 Curva Corrente-Tensione	22
1.5.2 Circuiti equivalenti	23
1.6 Obiettivo della tesi e piano di lavoro	25
2 Metodi	29
2.1 Densità di fotocorrente - J_{PH}	31
2.1.1 Efficienza di fotoassorbimento - η_A	33
2.1.2 Efficienza di diffusione degli eccitoni - η_{ED}	36
2.1.3 Efficienza del trasferimento di carica - η_{CT}	39
2.1.4 Efficienza di raccolta delle cariche - η_{CC}	48

2.2	Tensione a circuito aperto - V_{OC}	49
3	Algoritmi genetici	53
3.1	Operatori genetici	55
3.2	Esempio del benzene	55
3.3	Greenjob	57
4	Ottimizzazione di un dispositivo OPV	61
4.1	Individui migliori	64
4.2	Conclusioni	69
A	Teoria del trasferimento elettronico	71
A.1	Modello di Marcus	71
A.2	Modello di Jortner	76
B	Fattori η_A ed η_{ED}	81
B.1	Efficienza di assorbimento dei fotoni - η_A	81
B.2	Efficienza di diffusione dell'eccitone - η_{ED}	82
C	Fattore η_{CT}	91
C.1	Metodologia di calcolo	96
D	Codifica degli algoritmi genetici	99

Elenco dei simboli e degli acronimi

OPV	Organic PhotoVoltaic (fotovoltaico organico)
LED	Light Emitting Diode (diodo ad emissione luminosa)
OLED	organic LED (LED organico)
EQE	External Quantum Efficiency (efficienza quantica esterna)
ITO	Indium Tin Oxide (ossido di indio e stagno)
P3HT	poli-3-esiltiofene
P3MT	poli-3-metiltiofene
P3OT	poli-3-ottiltiofene
PCBM	estere metilico dell'acido [6,6]-fenil C61-butilirrico
E_f	livello di Fermi
L	lunghezza di diffusione dell'eccitone
D	coefficiente di diffusione dell'eccitone
τ	tempo di vita dell'eccitone
PPV	poliparafenilenvinilene
V_{OC}	tensione ai capi della cella a circuito aperto
DSC	Dye-Sensitized Cells (celle con fotosensibilizzatore)
PEDOT	poli-3,4-etilenediossitiufene
PSS	polistirensolfonato
XSCs	eXcitonic Solar Cells (celle solari eccitoniche)
MSC	Molecular SemiConductor (semiconduttori molecolari)
I_{SC}	corrente ai capi della cella a corto circuito
I	corrente ai capi della cella
I_{MPP}	corrente nel punto di massima potenza
V	tensione ai capi della cella
V_{MPP}	tensione nel punto di massima potenza

P_{MAX}	potenza massima generata dalla cella
η_E	efficienza di conversione elettrica
FF	Fill Factor (fattore di riempimento)
AM1.5	Air Mass spectrum 1.5 (spettro air mass 1.5)
R_{SH}	resistenza di shunt (deviazione)
R_S	resistenza in serie
R_C	resistenza del carico
V_C	caduta di tensione sul carico
n	coefficiente di idealità del diodo
k_B	costante di Boltzmann
T	temperatura
I_0	corrente di saturazione del diodo
I_{DARK}	corrente oscura
I_D	corrente che attraversa il diodo
I_{SH}	corrente che attraversa lo shunt
q	carica elementare dell'elettrone
η_{EQE}	efficienza quantica esterna
η_{IQE}	efficienza quantica interna
B	banda spettrale di assorbimento degli strati organici
Φ	flusso di fotoni attenuato
Φ_0	flusso di fotoni incidente
I_0	potenza del fascio entrante
I	potenza del fascio attenuato
S	irradianza spettrale
h	costante di Planck
\hbar	costante di Planck ridotta
λ	lunghezza d'onda
c	velocità della luce
η_A	efficienza di assorbimento
η_{ED}	efficienza di diffusione dell'eccitone
η_{CT}	efficienza di trasferimento di carica
η_{CC}	efficienza di collezione di carica
α	coefficiente di assorbimento

d	spessore dello strato organico assorbente
Φ_R^A	flusso di fotoni riflesso, in uscita dalla fase A
Φ_R^D	flusso di fotoni riflesso, in uscita dalla fase D
Φ_R	flusso di fotoni riflesso
α_D	coefficiente di assorbimento della fase D
α_A	coefficiente di assorbimento della fase A
d_D	spessore della fase D
d_A	spessore della fase A
L_D	lunghezza di diffusione dell'eccitone nella fase D
L_A	lunghezza di diffusione dell'eccitone nella fase A
n	profilo di densità degli eccitoni
G	velocità di generazione degli eccitoni
ϵ	costante dielettrica del materiale
DFT	Density Functional Theory (teoria del funzionale di densità)
B3LYP	funzionale di scambio e correlazione di Becke e Lee-Yang-Parr
ω	pulsazione
ν	frequenza
V_{RP}	coupling elettronico tra reagenti e prodotti
V_{CS}	coupling elettronico tra stato eccitato e stato a carica trasferita
V_{CR}	coupling elettronico tra stato a carica trasferita e stato fondamentale
S	fattore di Huang-Rhys
S_{CS}	fattore di Huang-Rhys nel processo di separazione di carica
S_{CR}	fattore di Huang-Rhys nel processo di ricombinazione di carica
λ	energia di riorganizzazione totale (esterna + interna)
λ_{in}	energia di riorganizzazione interna
λ_{out}	energia di riorganizzazione esterna
k_{CS}	costante di velocità di separazione di carica
k_{CR}	costante di velocità di ricombinazione di carica
κ_{CS}	costante di velocità ridotta di separazione di carica
κ_{CR}	costante di velocità ridotta di ricombinazione di carica
ΔG°	energia libera di Gibbs
ΔG_{CS}°	energia libera di Gibbs del processo di separazione di carica
ΔG_{CR}°	energia libera di Gibbs del processo di ricombinazione di carica

ΔQ	differenza delle coordinate di equilibrio tra reagenti e prodotti
$D^0 A^0$	complesso nello stato fondamentale
$D^+ A^-$	complesso nello stato a carica trasferita
$D^* A^0$	complesso nello stato eccitato
HOMO _D	HOMO del donatore
LUMO _A	LUMO dell'accettore
$\Delta\phi_D$	differenza della funzione di lavoro tra anodo e HOMO del donatore
$\Delta\phi_A$	differenza della funzione di lavoro tra catodo e LUMO dell' accettore
F	potenziale elettrostatico
j_p	flusso di corrente delle lacune
p	profilo di densità delle lacune
R_{\square}	sheet resistance (resistenza di un foglio)
Ω	unità di misura di resistenza elettrica
GA	Genetic algorithm (algoritmo genetico)
μ -GA	micro Genetic Algorithm (algoritmo genetico micro)
GNU(G++)	compilatore GNU per il C++
G_i	gene i -esimo
f_i	fitness dell'individuo i -esimo
\bar{f}	fitness media
Pop	numero di individui che costituiscono la popolazione
N_D	densità effettiva degli stati nel donatore
N_A	densità effettiva degli stati nell'accettore
CE	Circuito Equivalente
A_{cella}	superficie della cella
D	Donatore
A	Accettore

Strumenti hardware e software

I calcoli sono stati eseguiti con il pacchetto software *Gaussian 09 Revision B.01* [96], utilizzando 8 processori per job. Per gli algoritmi genetici abbiamo usato 4 processori per job, con un quantitativo di RAM variabile in base al tipo di calcolo effettuato. I calcoli sono stati eseguiti presso il LICC[1](Laboratorio Interdipartimentale di Chimica Computazionale), utilizzando il cluster Gollum, sistema in gestione dei Dipartimenti di Scienze Chimiche e Fisica dell'Università di Padova. Gollum monta 96 GB di RAM e 96 processori Intel(R) Xeon(R) E7-8837 a 2.67 GHz, ciascuno costituito da 8 core (senza Hyper-threading). I plot grafici degli orbitali sono stati realizzati utilizzando il software *GaussView* con un'isosuperficie di 0.02 unità atomiche.

La scrittura dei programmi *Darewin* e *Darewin2* che implementano metodi di ricerca euristici è stata effettuata con un software *in-house*, scritto in codice C++ e compilato con il compilatore GNU; le librerie che hanno permesso di parallelizzare il codice sono le Open-MPI.

Capitolo 1

Introduzione

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di illustrare una metodologia per il miglioramento di celle fotovoltaiche organiche a eterogiunzione piatta. Verrà fatta una panoramica sul tipo di celle fotovoltaiche organiche, le molecole impiegate per la produzione dei dispositivi e i principali processi che permettono la conversione della luce in elettricità. Saranno spiegati anche il funzionamento elettrico delle celle fotovoltaiche organiche e il modo in cui abbiamo ricavato una funzione cosiddetta ‘obiettivo’, che descrive la performance elettrica delle celle in funzione di diversi parametri, molecolari ma anche geometrici. Successivamente verrà mostrato com’è stata messa a punto una metodologia per l’ottimizzazione euristica e i vari test effettuati su un sistema molto semplice: il benzene. Infine mostreremo le celle migliori ottenute utilizzando tale metodologia di ottimizzazione.

1.1 Le celle fotovoltaiche

Le celle fotovoltaiche permettono di convertire l’energia luminosa in energia elettrica grazie all’effetto fotovoltaico. L’effetto fotovoltaico venne osservato per la prima volta nel 1839 da Becquerel ed è una delle prove indirette della natura corpuscolare delle onde elettromagnetiche. La teoria che descrive l’effetto fotoelettrico, comprendente anche l’effetto fotovoltaico, venne pubblicata da Einstein nel 1905, che per questa scoperta (non per i lavori ottenuti sulle teorie relativistiche) ricevette il premio Nobel.

Enormi progressi sono stati effettuati nel campo del fotovoltaico inorganico par-

tendo dai diversi tipi di celle derivate dal silicio fino alle celle a giunzione multipla, caratterizzate da rese molto elevate [2]. I dispositivi a più alta efficienza non sono però utilizzabili per l'impiego su larga scala, ma piuttosto impiegati in settori specifici, come ad esempio quello aerospaziale. Ciò è causato dall'elevato costo dei materiali e del prodotto finito che implica un bilancio complessivo di energia sfavorevole ¹.

Nuove prospettive di ricerca si sono aperte in questi anni per il fotovoltaico organico (*Organic Photo Voltaic*, OPV). Esistono oggi diversi tipi di celle fotovoltaiche organiche, che vanno dalle tecnologie più moderne in fase di studio, che riguardano l'uso dei nanotubi di carbonio e dei fullereni, alle meno recenti ma non meno efficienti celle con fotosensibilizzatore (le cosiddette 'celle di Grätzel' [13]) che non sono propriamente organiche ma di tipo ibrido. Le caratteristiche che rendono 'interessante' il fotovoltaico organico sono molteplici e in generale date dal basso costo produttivo e dai facili metodi di sintesi. In particolare le materie prime utilizzate hanno un costo relativamente basso [3].

Di recente le celle polimeriche hanno dimostrato il loro potenziale nel produrre energia elettrica dalla luce in modo economico e semplice [4]. L'ampia gamma di tecniche di processo dei polimeri e la 'relativa' facilità di costruzione hanno portato alla produzione su larga scala di tali materiali, divenuti di uso comune nella vita di tutti i giorni e in ambiti diversi, incluso quello del fotovoltaico [5]. I semiconduttori di tipo organico, sono caratterizzati sia dal basso costo di sintesi che dalla facilità di produzione in film sottili: possono essere depositati per evaporazione sottovuoto e successiva sublimazione (nel caso delle molecole più piccole), con metodi di *solution casting* o con tecnologie di stampa. Inoltre i semiconduttori organici hanno alti coefficienti di assorbimento [6], superiori a 10^5 cm^{-1} , che li rendono buoni come cromofori per applicazioni optoelettroniche. Il *band gap* ² per questo tipo di materiali risulta facilmente manipolabile grazie ai metodi chimici di sintesi e può essere ad esempio modulato per ottenere diodi LED (*Light Emitting Diode*) (OLED nella fattispecie, *Organic Light Emitting Diode*) con diversi colori di emissione [7]. Un altro aspetto importante che

¹Per **bilancio complessivo** intendiamo l'energia prodotta dall'impianto fotovoltaico durante il tempo di vita, meno l'energia spesa per la sua produzione. Un altro fattore molto importante di cui tener conto per rendere conveniente l'utilizzo di un pannello fotovoltaico è la degradazione dei moduli fotovoltaici che può comportare una significativa riduzione di efficienza nel corso del tempo di esposizione.

²Il **band gap** o banda proibita è l'intervallo di energia di un materiale isolante o semiconduttore, compreso tra la banda di valenza e la banda di conduzione, in cui non possono esistere stati elettronici.

rende competitivi i semiconduttori organici è l'alta mobilità dei portatori di carica, con valori di $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [8].

La differenza morfologica maggiore tra i sistemi fotovoltaici organici e inorganici è data dall'organizzazione dei materiali di cui sono costituiti. Nei sistemi organici abbiamo *nano*-film di materiale polimerico organico, invece di *micro*-film di materiale inorganico (come il silicio). Ci sono inoltre sostanziali differenze nella generazione e nel flusso di cariche libere: nei sistemi inorganici abbiamo portatori di carica, liberi di muoversi all'interno delle bande di valenza o di conduzione (grazie al drogaggio del materiale semiconduttore) in un materiale con un'alta costante dielettrica, mentre nel materiale organico abbiamo un sistema molecolare più complesso e meno regolare, con una bassa costante dielettrica, che presenta ancora livelli di orbitali molecolari e la generazione delle cariche libere è posteriore alla formazione iniziale di una specie 'quasiparticellare' denominata eccitone³.

1.2 Processi nei dispositivi OPV

Di seguito riassumiamo in modo schematico il funzionamento di un dispositivo OPV prototipo (vedi Fig. 1.1), individuando i processi principali che permettono la trasformazione di energia.

- Fotoassorbimento - I fotoni di energia $h\nu$ incidono sul lato superiore della cella, attraversando l'elettrodo trasparente e superato il primo strato raggiungono il materiale organico fotoattivo dove producono l'eccitazione degli elettroni appartenenti a molecole con sistemi π -coniugati. I fotoni che non sono assorbiti continuano a percorrere il materiale fino a raggiungere l'elettrodo riflettente e qui rimbalzano tornando indietro, dove possono dar luogo a fotoeccitazione nel materiale fotoattivo oppure attraversare completamente la cella a ritroso e non dar luogo all'assorbimento di energia. L'eccitazione degli elettroni avviene nello strato di materiale fotoattivo, in particolare, nel caso delle celle con miscele bifasiche, l'assorbimento del fotone avviene perlopiù nella fase detta 'donatrice', caratterizzata da particolari energie dei livelli elettronici tali da permettere la

³L'**eccitone** è una quasiparticella che descrive lo stato eccitato della materia condensata, è costituito da una coppia elettrone-lacuna legati insieme da interazione coulombiana, l'eccitone può essere trattato in modo quantistico similmente ad un sistema di tipo idrogenoide.

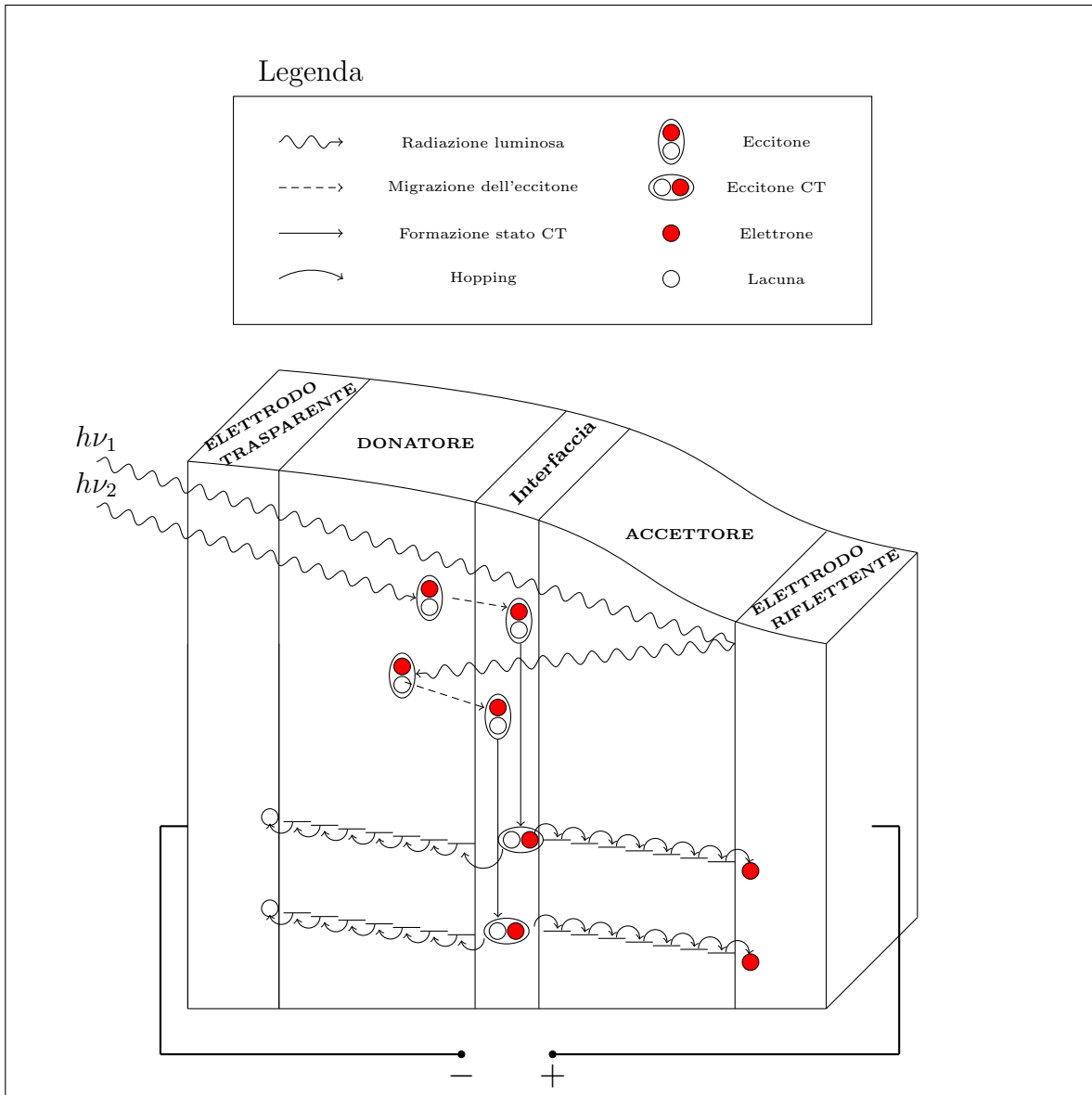


Figura 1.1: Profilo di una cella fotovoltaica organica di tipo bilayer contenente gli spostamenti dell'eccitone dalla fase donatrice all'interfaccia Donatore/Acettore, separazione nei portatori di carica e successivo spostamento dei portatori verso gli elettrodi.

produzione di fotocorrente (nel corso del lavoro verrà considerato anche un possibile assorbimento dato dalla fase 'accettrice'). L'assorbimento dell'energia del fotone produce un eccitone costituito da un elettrone e da una lacuna.

- Diffusione dell'eccitone - L'eccitone formatosi è una specie neutra (a causa del legame ancora presente tra i due portatori di carica opposta, molto vicini tra loro) che può diffondere all'interno del materiale o subire processi di rilassamento⁴ che ne diminuiscono l'energia, riportandolo allo stato fondamentale.
- Dissociazione dell'eccitone - all'interfaccia donatore-accettore grazie al potenziale elettrico in grado rompere il legame eccitonico e dividere i portatori di carica localizzati adesso nelle due fasi distinte⁵. Perché ci sia il trasferimento dell'elettrone dal sistema organico donatore al sistema organico accettore, è necessario che i livelli energetici dei LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e degli HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dell'accettore abbiano energia minore rispetto ai LUMO e agli HOMO del donatore, ciò permette il trasferimento di elettroni dai LUMO del donatore ai LUMO dell'accettore e allo stesso tempo impedisce l'inserimento di buche all'interno degli HOMO dell'accettore (Fig. 1.2).
- Diffusione dei portatori - l'ultimo processo prevede la diffusione dell'elettrone per raggiungere il catodo e della buca che raggiunge l'anodo della cella fotovoltaica (vedi Fig. 1.2). Questo processo viene favorito da un campo elettrostatico generato all'interno della cella, utilizzando due elettrodi conduttori con diverso lavoro di estrazione, oppure ponendo tra gli elettrodi già presenti e lo strato organico, due materiali semiconduttori con diverso lavoro di estrazione su entrambi i lati dello strato fotoattivo⁶.

Le coppie elettrone-lacuna così formate possono diffondere nel materiale e separarsi seguendo due percorsi differenti, fino ad arrivare agli elettrodi della cella, oppure possono ricombinarsi tra di loro⁷.

⁴Il **rilassamento** può avvenire grazie molteplici vie di decadimento radiativo o non radiativo.

⁵In questo caso si parla anche di **eccitoni CT**, in cui elettrone e lacuna risentono ancora di una mutua interazione coulombiana [20].

⁶Il **lavoro di estrazione** di un materiale o funzione di lavoro (*work function*) è l'energia da spendere per estrarre un elettrone dal materiale stesso; si tratta di valori di qualche elettronvolt.

⁷Si possono avere diversi tipi di **ricombinazione dell'eccitone**[14]: la ricombinazione appaiata (*geminate recombination*) che è il contributo più rilevante, dovuta alla ricombinazione diretta dell'eccitone, la ricombinazione di carica (*charge recombination*) che avviene tra i portatori di carica e, quindi, non necessariamente tra cariche provenienti dallo stesso eccitone, specialmente quando lo stesso semiconduttore trasporta sia elettroni che lacune [16].

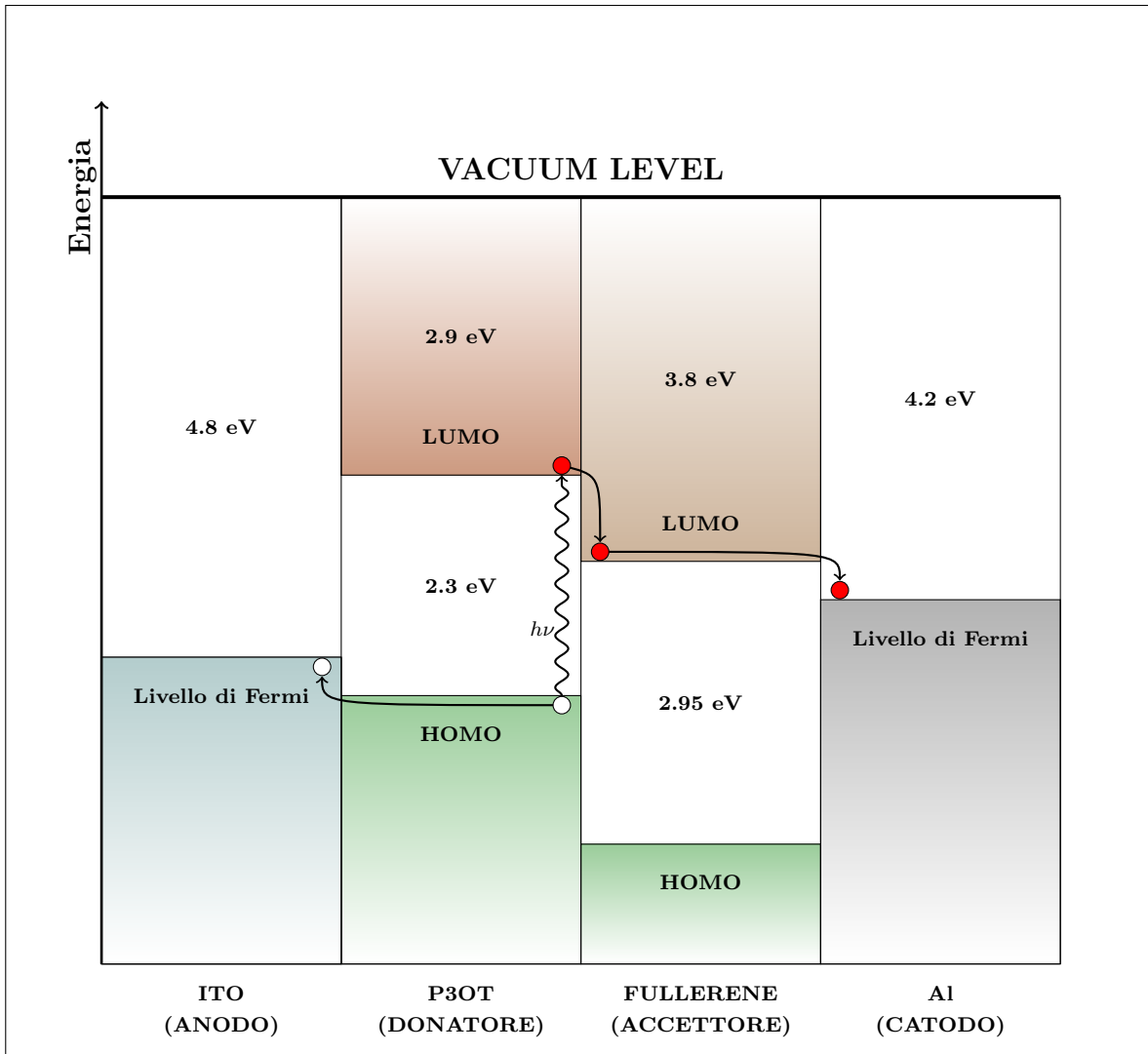


Figura 1.2: Livelli energetici in una cella fotovoltaica d'esempio [61].

Un importante parametro che caratterizza una cella fotovoltaica è l'efficienza quantica esterna (*External Quantum Efficiency* EQE), dato dal rapporto tra il numero di fotoni assorbiti ed il numero di elettroni estratti; aumentare l'efficienza quantica esterna vuol dire ottenere celle fotovoltaiche più performanti, che garantiscono una migliore conversione energetica: ciò viene fatto tra l'altro cercando di minimizzare il processo di ricombinazione dell'eccitone, che rappresenta la causa maggiore delle perdite di efficienza nelle celle fotovoltaiche organiche.

Elevati band gap dei materiali organici permettono l'assorbimento solo di una piccola porzione della luce solare incidente. Un band gap di 1.1 eV (tipico delle celle al silicio) permette di assorbire il 77% della radiazione solare sulla terra [14]. La maggior parte dei semiconduttori organici hanno un band gap di 2 eV che limitano la raccolta al 30% circa. D'altro canto l'alto coefficiente di assorbimento dei materiali organici dell'ordine di 10^5 cm^{-1} rende necessari solo 100 nm di spessore per assorbire la maggior parte dei fotoni quando si usa un contatto posteriore riflettente [14]. Si dovrebbe perseguire un'acquisizione migliore dello spettro riducendo il band gap dei polimeri [66]. La miscelazione dei polimeri coniugati con accettori di elettroni, come i fullereni, è un modo molto efficiente di rompere gli eccitoni formati, in portatori di carica liberi (vedi sezione fullereni). Studi di fotofisica ultraveloce hanno dimostrato che il trasferimento di carica foto-indotta in tali miscele avviene in una finestra temporale di 45 fs, processo molto più veloce di qualsiasi altro tipo di rilassamento (la fotoluminescenza avviene intorno al nanosecondo) [15]. Inoltre le cariche separate in tali miscele, sono metastabili a basse temperature. Per dispositivi fotovoltaici efficienti le cariche devono giungere agli elettrodi appropriati nell'arco del tempo di vita.

I portatori di carica hanno bisogno di una *driving force* per raggiungere gli elettrodi. Ciò viene realizzato grazie alla differenza tra l'HOMO del donatore (quasi-livello di Fermi delle buche) e il LUMO dell'accettore (quasi-livello di Fermi degli elettroni⁸). Questo campo elettrico interno determina la tensione massima a circuito aperto e contribuisce alla deriva campo-indotta (*field-induced*) dei portatori di carica. Anche usando contatti asimmetrici, ovvero con diversa funzione di lavoro⁹ si genera un potenziale interno. Un altro tipo di driving force può essere il gradiente di concentrazione delle cariche che porta ad una corrente di diffusione. Il trasporto di cariche è affetto dalla ricombinazione durante l'arrivo agli elettrodi, specialmente se è lo stesso materiale il mezzo per il trasporto di elettroni e buche [16]. Infine i portatori di carica sono estratti dal dispositivo attraverso due contatti selettivi; di solito vengono usati: strati

⁸I **quasi-livelli di Fermi** sono due livelli di Fermi separati, uno per l'elettrone e l'altro per le lacune, la cui differenza è una misura di quanto il semiconduttore si trova fuori dall'equilibrio; all'equilibrio $E_{fn} = E_{fp} = E_f$. L'uso dei quasi livelli di Fermi è uno strumento potente per lo studio di un semiconduttore in situazione di non equilibrio.

⁹il materiale con un **lavoro di estrazione** maggiore richiede una maggior energia per estrarre un elettrone e, quindi, per il trasporto di una buca, pertanto è un buon trasportatore per gli elettroni, vale l'opposto per l'altro contatto, in cui valori più bassi del lavoro di estrazione lo rendono idoneo al trasporto delle buche

trasparenti di ossido di indio e stagno (ITO *Indium Tin Oxide*, un materiale di tipo metallico con un elevato band gap, pari a 4.8 eV) che eguaglia il livello degli HOMO della maggior parte di polimeri coniugati (o meglio si trova leggermente più in alto con la banda di valenza e funziona come contatto per le buche), oppure contatti di alluminio evaporato (lavoro di estrazione 4.3 eV) che eguaglia i LUMO dell'accettore (cioè funziona come contatto per gli elettroni), il PCBM, estere metilico dell'acido [6,6]-fenil C61-butirrico, che è un derivato del fullerene comunemente impiegato oggi giorno per le peculiari proprietà di solubilità nei solventi organici, grazie al gruppo funzionale legato.

Da diversi studi è risultato che la lunghezza di diffusione degli eccitoni¹⁰ si aggira intorno ai 10 nm mentre lo spessore dello strato organico attivo deve essere dell'ordine dei 100 nm affinché ci sia sufficiente assorbimento di energia radiante [66, 67]. Questi due aspetti legati al funzionamento ottimale della cella pongono un importante limite costruttivo che ha indirizzato la ricerca verso lo studio di celle con eterogiunzione dispersa in bulk in sostituzione alle precedenti celle con eterogiunzione piatta o alle più obsolete celle *single-layer*.

1.3 Caratteristiche di alcuni dispositivi OPV

L'avanzamento dello stato dell'arte e il raggiungimento dei cosiddetti 'colli di bottiglia' per le varie tipologie di celle, ovvero i limiti costruttivi più che altro di tipo morfologico, hanno portato a continui miglioramenti nei metodi di produrre le diverse celle, passando dalle più obsolete celle tipo *single-layer*, alle *bilayer* (o celle a eterogiunzione piana), fino ad arrivare alle *bulk heterojunction* (o celle a eterogiunzione diffusa).

1.3.1 Single-layer

È difficile drogare in maniera controllata i polimeri coniugati, come avviene ad esempio nei semiconduttori inorganici, per i quali si può realizzare facilmente l'inserimento di

¹⁰La **lunghezza di diffusione** degli eccitoni è data dalla relazione $L = \sqrt{D\tau}$ dove D è il coefficiente di diffusione e τ il tempo di vita dell'eccitone. Questi due parametri variano in base al tipo di materiale.

atomi cosiddetti droganti all'interno del reticolo solido. Generare un campo elettrico all'interno di un materiale semiconduttore inorganico è pertanto relativamente facile, agendo sulla disposizione degli atomi droganti n e p (nel caso del silicio si usano P, As, Sb per il drogaggio n e B, Ga, In per il drogaggio p); ciò permette di creare una cella con giunzione p-n caratterizzata appunto da un campo elettrico, a causa dei diversi tipi di difetti presenti nei semiconduttori drogati ¹¹.

Nel caso del fotovoltaico organico, per generare un campo elettrico interno, si può procedere inserendo la matrice organica all'interno di due elettrodi con carattere metallico, che abbiano diverso lavoro di estrazione oppure incorporando interfacce con un secondo semiconduttore nella struttura del dispositivo [9]. In una delle prime celle fotovoltaiche a polimero coniugato riportate in letteratura [10], è stato osservato effetto fotovoltaico in un dispositivo costruito per *spin casting* e conversione termica di un sottile strato di PPV (p-fenilenvinilene) sulla superficie di un elettrodo trasparente ITO e successivo deposito per evaporazione di un contatto a basso lavoro di estrazione sullo strato di PPV. Con l'esposizione a una sorgente luminosa di intensità circa pari a 10 mW/cm² è stata osservata una tensione compresa tra 1.2 e 1.7 V, in dipendenza dal metallo usato. Nella maggior parte dei casi la tensione a circuito aperto della cella è risultata circa uguale alla differenza di lavoro di estrazione dei due elettrodi diviso la carica di un elettrone. Tale tensione, in celle di questo tipo, può essere parzialmente attribuita al lavoro di estrazione dei due elettrodi ¹². Bisogna comunque tenere conto che risultati di ricerche successive hanno dimostrato che ci sono altri fattori contribuenti, come la corrente oscura [11], il *Fermi level pinning* [12] e il gradiente di potenziale chimico [18, 19] ¹³. Le celle single layer producono valori di tensione a circuito aperto

¹¹ricordiamo che l'**elettroneutralità** è garantita, difatti si inseriscono degli atomi neutri, non ioni; il gradiente elettrico è pertanto generato dalla presenza di lacune in eccesso nella zona p ed elettroni nella zona n.

¹²Lavori recenti [17] dimostrano anche che la tensione dipende linearmente dalla differenza di energia HOMO^{donatore}-LUMO^{accettore} in particolare la relazione empirica è la seguente:

$$V_{OC} = \frac{|E^{DONOR\ HOMO}| - |E^{PCBM\ LUMO}|}{e} - 0.3\ V$$

dove V_{OC} è la tensione a circuito aperto, ed e è la carica di un elettrone.

¹³La **corrente oscura** (*dark current*) è un flusso di corrente presente anche quando non c'è fotoassorbimento ed è dovuta alla generazione casuale di buche ed elettroni nella zona interfacciale che vengono spazzati via dal potenziale; il **Fermi level pinning** è un blocco del livello di Fermi che avviene all'interfaccia di un semiconduttore con un alta densità di stati, ogni tentativo di shift causa uno svuotamento o riempimento di elettroni che lo stabilizza al valore iniziale; il **gradiente di potenziale**

ragionevoli (1.2-1.7 V) ma ciò non si può dire per le fotocorrenti prodotte, tipicamente basse. È evidente che si ha un elevato decadimento eccitonico dovuto ad una rapida ricombinazione dell'eccitone data da due principali cause:

- Elevata tendenza a ricombinare invece che a dissociare [18];
- Bassa mobilità dei portatori di carica creati dalla dissociazione.

La natura disordinata di questo tipo di semiconduttori caratterizza il trasporto dei portatori (*carriers*) attraverso meccanismi di *hopping*¹⁴, piuttosto che per trasporto tra bande come all'interno dei semiconduttori inorganici. Nei polimeri coniugati abbiamo un ampio range per i valori di mobilità dei portatori di carica, a causa dell'elevata sensibilità dalla morfologia del materiale polimerico, e ci sono anche evidenze che la mobilità dei portatori aumenti in modo proporzionale alla loro concentrazione [23].

In conclusione si può dire che le celle di questo tipo non permettono un'efficiente separazione dei portatori di carica perché il trasporto avviene all'interno dello stesso materiale semiconduttore e, quindi, non si hanno delle vie preferenziali di trasporto per elettroni e lacune, che conducano le due specie cariche verso direzioni opposte all'interno della fase attiva. Questo è il motivo principale per cui celle di questo tipo hanno una EQE (*External Quantum Efficiency*) molto bassa, con valori compresi tra 0.1-1%, motivo che ha portato a sviluppare le celle di tipo *bilayer*.

1.3.2 Bilayer

Un miglioramento sostanziale dei sistemi OPV è dovuto a C. W. Tang che nel 1985, propose celle fotovoltaiche a doppio strato con semiconduttori organici, caratterizzate da EQE del 15% alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento [3, 21]. Gli eccitoni generati entro pochi nanometri dalla eterogiunzione possono diffondere all'interfaccia e successivamente migrare verso i due elettrodi come elettrone e buca. Sariciftci et al. hanno applicato per primi questa tecnica a doppio strato sui polimeri coniugati, evaporando C₆₀ (fullerene) su uno strato di MEH-PPV (un polifenilenvinilene sostituito)

chimico è creato dal processo di dissociazione degli eccitoni all'interfaccia.

¹⁴L'**hopping** è un meccanismo di trasferimento elettronico immaginabile proprio come dei salti attraverso livelli energetici, discendenti, quasi degeneri o ascendenti in energia (ciò determina la reversibilità dei salti come anche la dipendenza temperatura). Tale meccanismo è incoerente e dipende dal reciproco della distanza, a differenza del meccanismo di superscambio che è coerente e dipende dalla distanza. L'hopping è meno efficace del superscambio, ma diventa importante a grandi distanze.

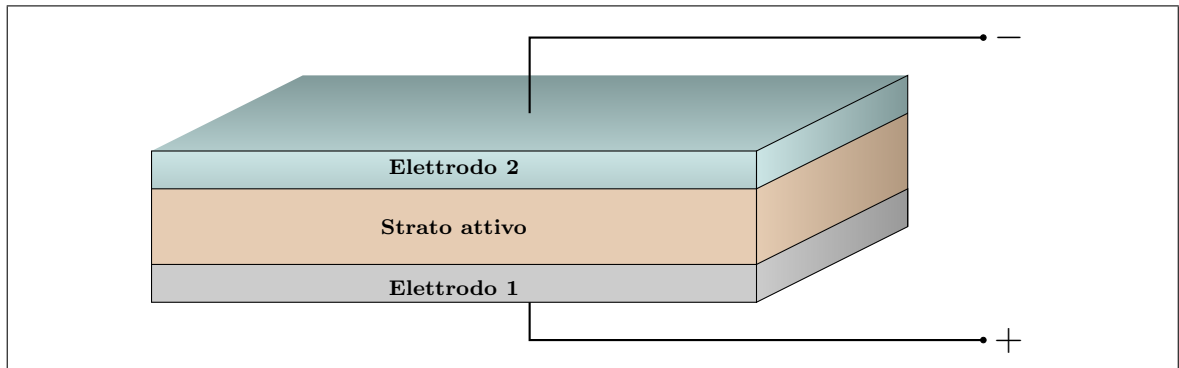


Figura 1.3: Profilo di una cella fotovoltaica tipo single layer.

depositato per spin casting [24]. In questa cella la parte polimerica assorbe la luce visibile e trasporta le buche all'elettrodo ITO mentre il C_{60} con un'affinità elettronica maggiore di 0.7 eV, è usato per accettare elettroni da trasportare all'elettrodo di alluminio o oro. Questi esperimenti dimostrano che per creare celle fotovoltaiche da polimeri coniugati, è necessaria un'interfaccia tra il polimero e un altro semiconduttore per far dissociare l'eccitone. Da studi successivi è risultato che la diffusione dell'eccitone è di 4-20 nm [25, 26, 27, 28, 29]. Per un'acquisizione ottimale dell'energia luminosa il materiale fotoattivo ha uno spessore di circa 100 nm. Un aumento ulteriore dello spessore porta ad una significativa riduzione dei fotoni che raggiungono l'interfaccia tra i due strati semiconduttori, con un conseguente calo della fotocorrente, in corrispondenza del massimo nello spettro di assorbimento ottico [30]. In sostanza la lunghezza di diffusione dell'eccitone e lo spessore dello strato fotoattivo rappresentano i limiti caratteristici di questo tipo di cella, perché per favorire la mobilità lo spessore dovrebbe essere ridotto, ma ciò porterebbe ad un basso assorbimento di energia luminosa incidente; per contro lo spessore non può essere aumentato troppo perché non permetterebbe né agli eccitoni prodotti, né ai fotoni incidenti, di raggiungere l'interfaccia. Proprio questo motivo ha portato allo sviluppo di un nuovo tipo di cella, provvisto di un'eterogiunzione non più piatta bensì diffusa.

1.3.3 Bulk heterojunction

Questo tipo di celle permette di superare il limite presente nelle bilayer poiché lo strato organico è una miscela dispersa dei semiconduttori p ed n. Qui si ha una separazione di

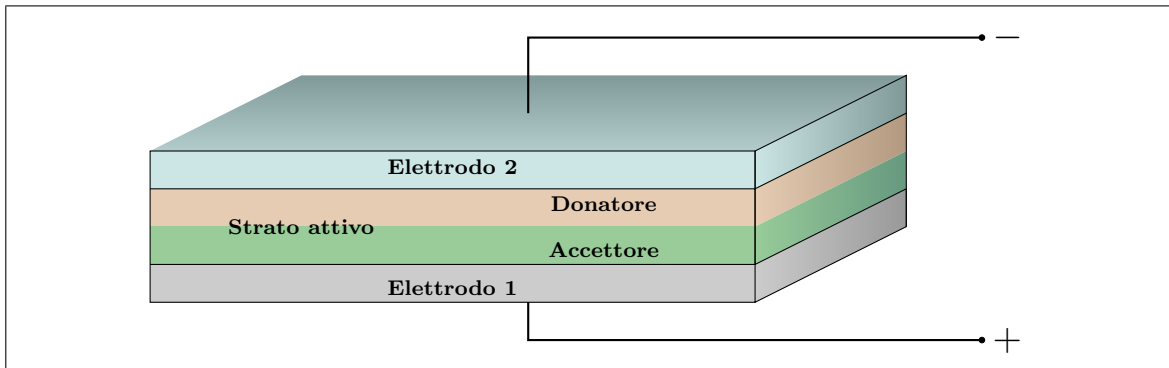


Figura 1.4: Profilo di una cella fotovoltaica tipo bilayer.

fase donatrice-accettrice di 10-20 nm, una eterogiunzione che incrementa molto l'area interfacciale tra donatore e accettore portando ad un incremento dell'efficienza della cella solare [31]. Questa miscela è caratterizzata da una isotropia interna che provoca disordine nel campo elettrico all'interno del quale elettroni e buche dovrebbero muoversi, a differenza della cella bilayer in cui si hanno due strati nettamente separati. Ciò rende necessario un elemento di rottura di tale simmetria spaziale, usando elettrodi con diverso lavoro di estrazione o per merito del gradiente di concentrazione. Le cariche separate hanno bisogno, inoltre, di cammini diversi per giungere ai contatti; in altre parole donatore e accettore devono formare una rete di dimensione nanometrica, interpenetrante e continua (*bicontinuous*) [66]. Le celle bulk heterojunction hanno però lo svantaggio di essere più sensibili alla morfologia della miscela rispetto alle altre tipologie di celle. Questo tipo dispositivi si può ottenere per co-deposizione di pigmenti [32, 33, 34, 35] donatori e accettori o per solution casting di miscele donatrici-accettrici [36, 37] di tipo polimero/polimero [38, 39, 36] polimero/molecole [40, 41, 42] o molecole/molecole [43, 44].

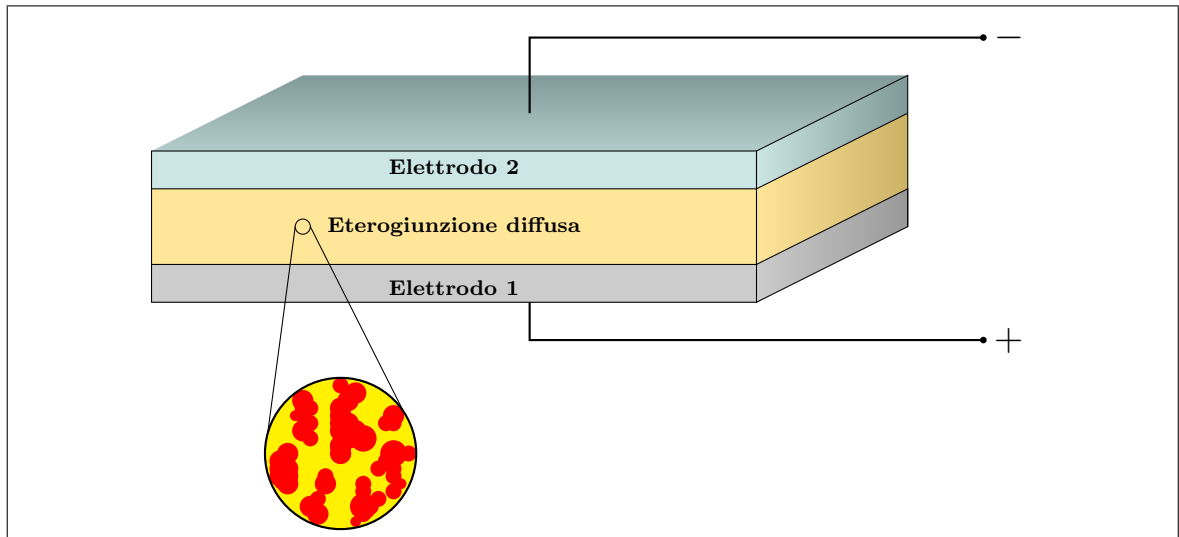


Figura 1.5: Profilo di una cella fotovoltaica tipo bulk heterojunction.

1.3.4 Celle di tipo ibrido

Una cella fotovoltaica di questo tipo ha il vantaggio di combinare le caratteristiche dei semiconduttori organici insieme a quelli inorganici.

Polimero-nanoparticelle - I materiali organici possono essere manipolati facilmente per via chimica, così come si può facilmente controllare il band gap di nanoparticelle di semiconduttore inorganico, controllandone le dimensioni di crescita¹⁵. Le nanoparticelle hanno tra l'altro un elevato rapporto superficie/volume che le rende idonee al trasferimento di carica superficiale. L'accoppiamento di questi due tipi di materiali è molto promettente perché si ha un'efficiente separazione degli eccitoni creati alle interfacce tra semiconduttori di questo tipo. La solubilità di questo tipo di componenti può essere un problema, perché di solito le nanoparticelle sono solubili in solventi acquosi e i semiconduttori organici sono solubili in solventi organici. È utile a tal fine realizzare uno scambio di leganti sulle nanoparticelle, per renderle solubili nei solventi organici più comuni. Questo tipo di leganti però sono un ostacolo al trasporto di carica da una nanoparticella all'altra. Studi teorici affermano che sia possibile por-

¹⁵Le nanoparticelle denominate *quantum dots* hanno proprietà di **confinamento quantico**, che derivano dalla loro dimensione; elettroni e lacune sono costretti a muoversi in un volume ristretto, si parla di oggetti del diametro dell'ordine dei nanometri.

tare il rendimento di questo tipo di celle al 10% [45].

Cella con fotosensibilizzatore - Le celle con fotosensibilizzatore o DSC (*Dye-Sensitized Cells*) sono costituite da un colorante fotosensibile, TiO_2 (titania) e da un sistema redox. Il colorante assorbe la luce solare, garantendo un ampio assorbimento di energia in tutto lo spettro luminoso; esso si comporta come la clorofilla ¹⁶, nel senso che replica la fotosintesi naturale, assorbendo l'energia luminosa con l'eccitazione di elettroni che vengono iniettati nella banda di conduzione della titania nanocristallina (che funziona come la membrana nei cloroplasti delle piante). La titania nanocristallina funziona come semiconduttore di tipo n, e la struttura nanocristallina permette un elevato chemisorbimento delle molecole di colorante, garantendo un'elevata efficienza nella conversione di energia luminosa in energia elettrica. Il sistema redox costituito dalla coppia I_2/I^- permette il trasporto delle lacune al contro-elettrodo. Le celle di Grätzel hanno un'efficienza del 10% circa e, considerando il basso costo dei materiali, piccoli incrementi nell'efficienza potrebbero portare alla produzione su larga scala o, come afferma lo stesso Grätzel in un'intervista rilasciata alla *Technology Review* del MIT, alla creazione di finestre trasparenti alla luce visibile ma che producono energia elettrica assorbendo nell'infrarosso [46].

1.4 Tecniche di preparazione e materiali usati

Le tecniche utilizzate variano in base al tipo di reagenti utilizzati. I polimeri decompongono facilmente con il riscaldamento e l'elevato peso molecolare non ne permette una facile evaporazione, perciò si usano tecniche differenti che escludano il riscaldamento, come quelle riportate in letteratura: *spin-coating*, *doctor blading*, *screen printing* e *inkjet printing*. Tali tecniche impiegate in larga scala potrebbe portare alla produzione con basso consumo di energia. Ciò è molto importante per il bilancio energetico globale, dato dall'energia prodotta dalla cella solare durante il tempo di vita, confrontata con l'energia necessaria alla produzione della cella stessa. La tecnica di evaporazione/sublimazione nel vuoto è invece una scelta molto pulita per la deposizione di film

¹⁶Nelle diverse celle di Grätzel che abbiamo assemblato per il laboratorio didattico di Inorganica III, quella caratterizzata da una curva di scarica di tensione migliore era proprio costruita usando la **clorofilla**.

sottili composti da piccole molecole [31] mentre per creare network interpenetranti di sistemi donatore/accettore o per ottenere drogaggio molecolare, si possono applicare tecniche di coevaporazione [4, 31, 33, 34, 40]. I dispositivi fabbricati hanno una geometria tipo ‘sandwich’, sovrapponendo i diversi strati costituenti. Le strutture delle celle organiche solari sono simili a quelle dei diodi led OLED (*Organic LED*). L’elettrodo inferiore è trasparente permettendo alla luce di giungere nello strato attivo senza che vi sia riflessione. Una cella OPV viene di solito costruita depositando il materiale organico su un’elettrodo trasparente di tipo ITO¹⁷ ed evaporando successivamente il contro elettrodo di alluminio¹⁸ direttamente sullo strato fotoattivo. L’elettrodo ITO viene di solito rivestito da uno strato di PEDOT:PSS, un polimero costituito da un derivato del politiofene e drogato chimicamente con un derivato solfonato del polistirene. Questo processo di rivestimento dell’ITO con il PEDOT:PSS è realizzato in soluzione acquosa [66]. Il processo di rivestimento migliora la superficie dell’elettrodo, riducendo la possibilità di corto-circuiti e migliora pertanto il contatto elettrico con lo strato attivo. Sull’elettrodo di alluminio può venir depositato uno strato di LiF con spessore inferiore al nanometro, che serve per ridurre ulteriormente il lavoro di estrazione [47] del metallo.

1.4.1 Semiconduttori organici e materiali fotoattivi

Il termine ‘semiconduttori eccitonici’ (XSCs *eXcitonic SemiConductors*) è una descrizione meccanicistica che si riferisce ai materiali in cui si formano coppie eccitoniche legate, grazie all’assorbimento della luce. Questa classe di materiali include tutti i semiconduttori organici a temperatura ambiente e molti dei semiconduttori inorganici a basse temperature [62]. I semiconduttori organici sono caratterizzati da una bassa costante dielettrica, rispetto ai semiconduttori inorganici. Confrontando ad esempio il carbonio con un altro elemento del gruppo 14, il silicio, il primo presenta degli elettroni di valenza più fortemente legati all’atomo centrale, infatti nel carbonio cristallino (diamante) $\epsilon = 5.7$, mentre per il silicio cristallino $\epsilon = 11.9$ [76]. Nei semiconduttori organici la costante dielettrica è inferiore di qualche unità rispetto a quella del diamante.

¹⁷Gli elettrodi di tipo ITO sono però costosi, un’alternativa valida è rappresentata dai **nanotubi di carbonio** che potrebbero funzionare come contro elettrodo, grazie all’ampia gamma di proprietà elettriche che li caratterizzano [49].

¹⁸si possono usare anche **altri metalli**, come oro, magnesio e calcio [48].

te e questo aspetto rappresenta un ostacolo nel processo di separazione di elettrone e buca. Nonostante ciò i semiconduttori organici presentano diversi pregi, rispetto ai semiconduttori inorganici, in particolare la possibilità di essere: depositabili su substrati flessibili di tipo plastico, poco costosi e di facile manipolazione.

I semiconduttori impiegati nello strato organico fotoattivo sono di diverso tipo [62, 63]: polimeri, dendrimeri e oligomeri. Le molecole possono essere funzionalizzate in modo diverso, permettendo così di modulare proprietà chimico-fisiche quali la solubilità e il band gap.

Polimeri - Alcuni dei materiali polimerici molto utilizzati, in accoppiamento con i fullereni, sono i polialchiltiofeni. Di solito vengono utilizzati i polialchiltiofeni funzionalizzati con catene alchiliche C_6 (P3HT) o C_8 (P3OT) come fasi donatrici, anche se sono possibili molti altri tipi di funzionalizzazioni, come ad esempio quelle con gruppi solfonilici che ne permettono la solubilità in ambiente acquoso. La polimerizzazione del tiofene viene eseguita con cloruro ferrico in cloroformio, che permette sia la polimerizzazione del monomero che l'ossidazione, permettendo di produrre il polimero drogato (si possono ottenere anche oligomeri del tiofene, vedi sezione Oligomeri). Per la produzione di polimeri regioregolari ¹⁹, si parte da un monomero differente, con gruppi -Br in posizione 2 e 5 (oppure -Br in posizione 2 e -H in posizione 5, dipendentemente dal tipo di reazione di polimerizzazione), usando dei catalizzatori al Nickel. Reazioni di questo tipo portano a polimeri con regioregolarità HT-HT pari o superiore al 98% ²⁰.

Un altro polimero molto utilizzato è il poliparafenilenvinilene (PPV); anche in questo caso si usano dei polimeri il cui monomero è funzionalizzato (per citarne due MEH-PPV e MDMO-PPV vedi (Fig. 1.7)), ciò permette di cambiarne la solubilità e di modulare il band gap. La polimerizzazione del PPV può essere ottenuta mediante reazione di Wittig, partendo dalla 1,4-benzaldeide e la di-ilide oppure per reazione di Heck dell'1,4-dibromobenzene e l'etene, con catalizzatore al palladio.

¹⁹Per **regioregolarità** s'intende il modo con cui i monomeri si legano tra di loro. Si possono avere quattro tipi di accoppiamento dei monomeri: HT-HT, TT-HT, HT-HH e TT-HH (dove H sta per *head* e T per *tail*).

²⁰Metodi di **sintesi** Mc-Cullough, Rieke, GRIM. [55]

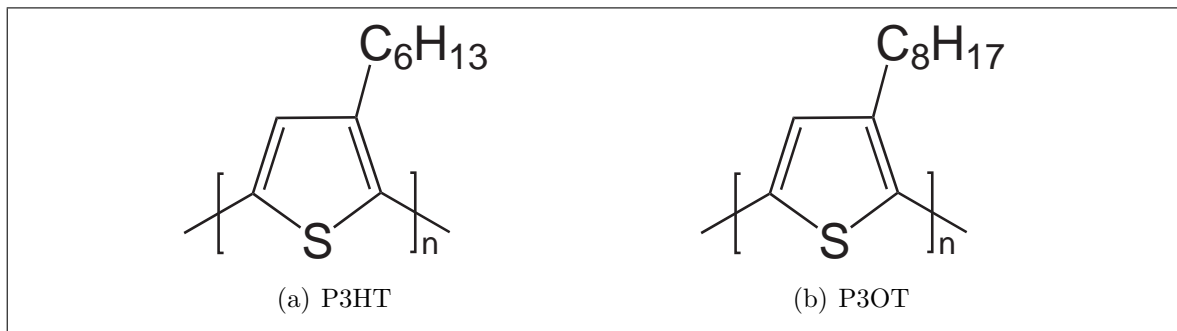


Figura 1.6: I due polimeri del politiofene su menzionati.

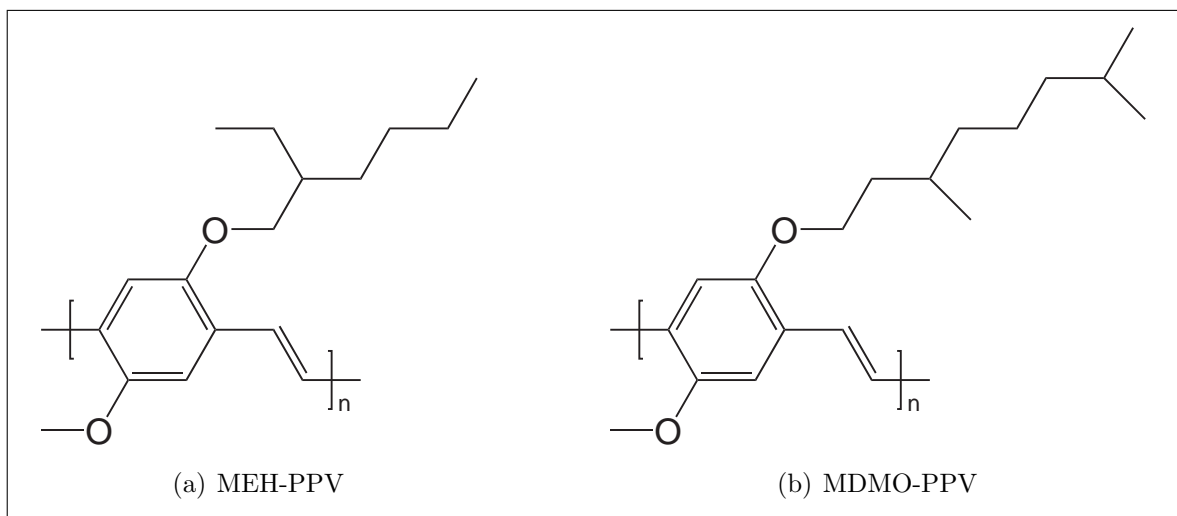


Figura 1.7: I due polimeri del poliparafenilenvinilene.

Dendrimeri - I dendrimeri (termine che deriva dal greco *déndron*, che significa albero) sono delle molecole costituite da unità di base ripetute tridimensionalmente nello spazio, caratterizzate da forme quasi sferiche e ad alta simmetria. Le molecole hanno una caratteristica struttura ‘frattalica’ (vedi Fig. 1.8) e possono essere ottenute mediante due tipi di sintesi:

- Sintesi divergente - il dendrimero è costruito partendo da un *core* multifunzionale che viene ramificato con una serie di reazioni chimiche;
- Sintesi convergente - il dendrimero viene costruito partendo da una serie di molecole che vengono ramificate man mano, ottenendo dei dendroni (paragonabili ai rami di un albero) e solo nella fase finale i dendroni vengono attaccate al core.

I dendrimeri hanno particolari proprietà dovute al confinamento del core rispetto alla superficie esterna, grazie anche all'elevata densità. Sono stati effettuati degli studi anche su sistemi di dendrimeri porfirinici [64] (vedi Sezione porfirina e Ftalocianina).

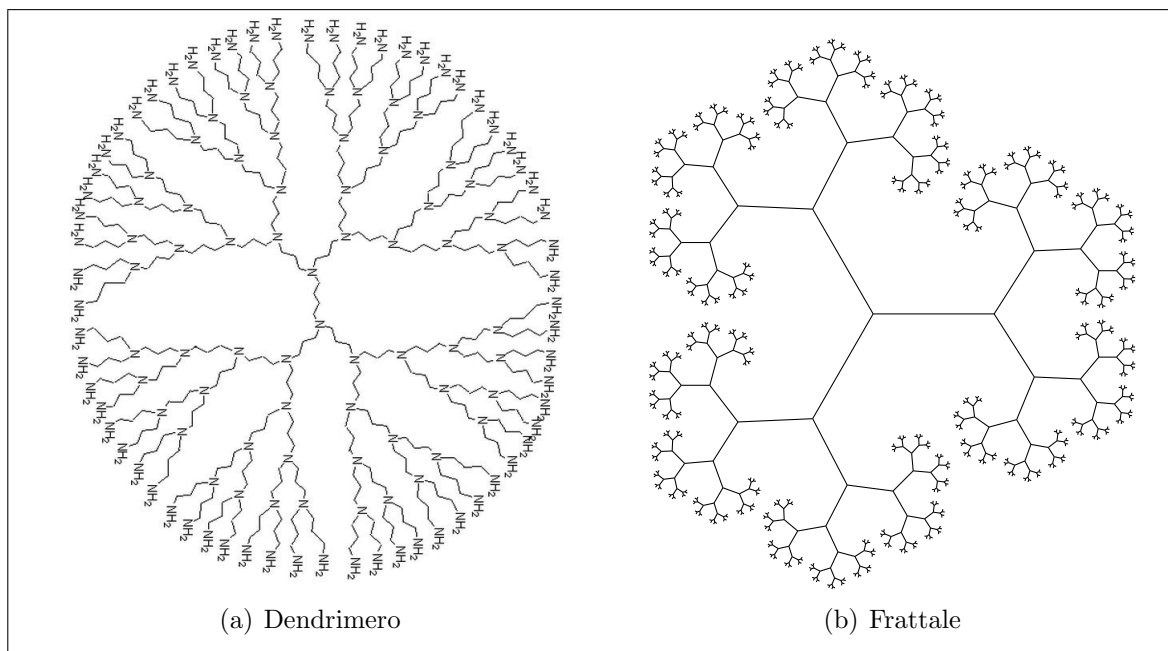


Figura 1.8: Confronto bidimensionale tra un dendrimer di polipropilenimmina e un frattale molto semplice, realizzato in codice TikZ.

Oligomeri - Gli oligomeri (dal greco *oligos*, cioè poco) sono molecole costituite da poche unità monomeriche, che presentano caratteristiche simili a quelle dei polimeri all'aumentare del numero di monomeri costituenti. I vantaggi nell'utilizzo degli oligomeri sono dati dalla facilità nel maneggiarli, perché si tratta di molecole dal peso molecolare medio-basso (se confrontate con i polimeri) e dalla facile caratterizzazione. Tali molecole possono essere attaccate una o più volte ai fullereni, ad esempio con delle reazioni di cicloadizione tra derivati oligomerici del tiofene e fullereni [65]. Gli oligomeri hanno proprietà di assorbimento della luce visibile dovute a transizioni $\pi-\pi^*$ che si spostano ad energie minori in seguito all'incremento delle unità monomeriche costituenti.

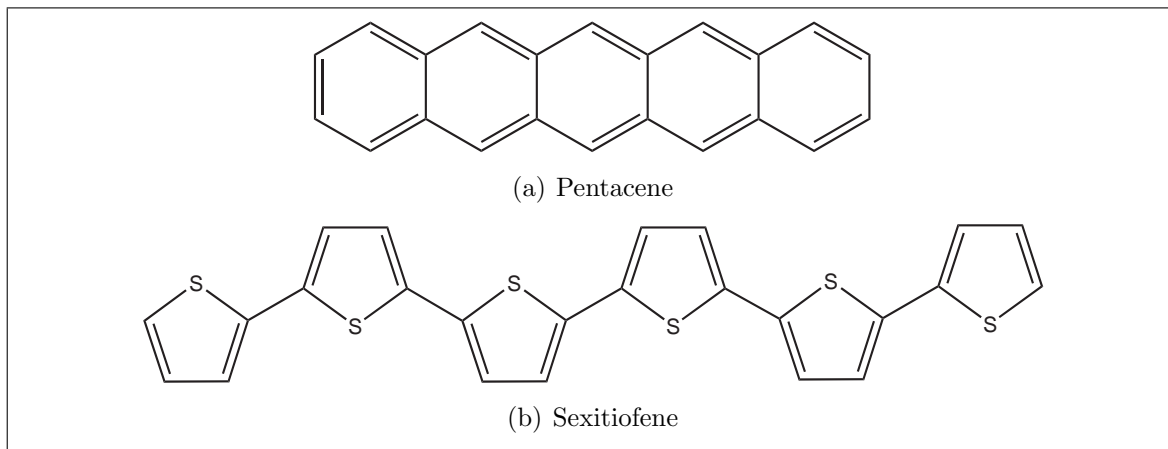


Figura 1.9: I due oligomeri pentacene e sextiofene

Porfirina e Ftalocianina - Le porfirina è un composto di tipo eterociclico, costituito da quattro subunità di pirrolo, legate assieme da altrettanti legami metinici. Queste molecole sono dotate di un sistema π -coniugato esteso costituito da 22 elettroni π . Sono molto studiate come materiale fotoattivo per le celle solari organiche, data la loro capacità di assorbire fotoni e generare elettroni da trasferire a sistemi in grado di accettarli. La struttura porfirinica si ha, peraltro, nella molecola di clorofilla. Le proprietà di queste molecole possono essere cambiate per via sintetica, modificando i gruppi periferici dell'anello porfirinico o per inserzione dell'atomo di metallo all'interno della cavità della molecola. In genere le porfirine sono utilizzate come molecole donatrici, ma i loro usi sono molteplici, possono agire sia da accettori che da donatori, sono inoltre usate come additivi negli strati attivi di sistemi complessi, perché permettono di estendere l'assorbimento spettrale, migliorando così le caratteristiche dei dispositivi fotoattivi [50, 51, 52]. Oltre alle porfirine si possono impiegare le ftalocianine che sono composti eterociclici caratterizzati da una struttura molto simile. Quest'altro tipo di molecole, per molti aspetti simili a quelle appena menzionate, presentano una serie di vantaggi derivanti dall'uso come strato attivo nei dispositivi OPV. Si ha, ad esempio, un assorbimento dello spettro della luce in un intervallo più ampio, garantendo così l'assorbimento di più fotoni con il risultato di ottenere delle fotocorrenti migliori [53]. Un altro vantaggio è dato dall'elevato impaccamento delle ftalocianine: a differenza delle porfirine, in cui vengono di solito incorporati dei sostituenti che ne impediscono l'impaccamento, le ftalocianine sono spesso utilizzate senza gruppi sostituenti; da ciò

risulta che le ftalocianine hanno una lunghezza di diffusione dell'eccitone maggiore [54]; per la ftalocianina blu, ad esempio, che utilizza il rame come metallo nella cavità centrale sono riportati valori di mobilità compresi nel range 8-68 nm [54, 56, 57, 58, 59, 60]²¹. Un primo utilizzo della ftalocianina col rame è stato fatto da Tang nel 1986 nelle prime celle di tipo bilayer [3].

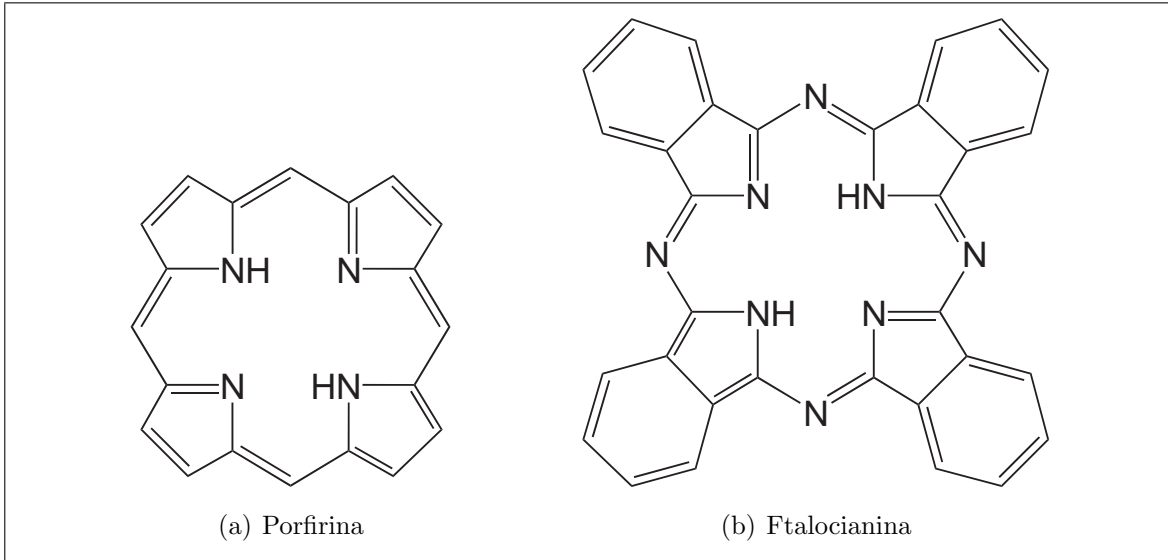


Figura 1.10: Molecole di porfirina e ftalocianina.

Fullereni - Il fullerene è un allotropo del carbonio, caratterizzato da una forma altamente simmetrica, di tipo sferico o ellissoidale, con le strutture possibili di tipo C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} . Il C_{60} e C_{70} sono le forme più comuni, che si generano rispettivamente per il 75% e 24%, con il tipico metodo produttivo di scarica ad arco; il restante 1% è un miscuglio degli altri allotropi [70, 71]. Il C_{60} fu il primo tra questi allotropi (esclusi grafite e diamante) ad essere scoperto nel 1985 da Kroto et. al [72] e nominato successivamente *Buckminster fullerene* in onore a Richard Buckminster Fuller, per i suoi contributi dati nel campo dell'architettura, grazie all'invenzione della cupola geodetica, che ha una forma molto simile al fullerene. Il C_{60} è una molecola aromatica, con una struttura sferica a gabbia, composta da 12 anelli pentagonali, ognuno adiacente a 5 dei 20 anelli esagonali. Il buckminster fullerene funziona come accettore di elettroni,

²¹Il valore massimo è affetto da un'incertezza di ± 20 nm, a causa del fatto che i film puliti di ftalocianina non fluorescono, rendendo difficile una misurazione accurata della **lunghezza di diffusione** dell'eccitone [56].

infatti, è elettrochimicamente possibile ridurlo fino al trasferimento di 6 elettroni [69] e presenta elevati valori di mobilità di carica (circa $10^{-2} - 10^{-1} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [73]). Come già accennato in precedenza, le miscele MSC/fullerene (*Molecular Semiconductors*) sono caratterizzate dall'aver un trasferimento elettronico ultraveloce, con un'efficienza quantica prossima all'unità [74, 75], grazie anche al fatto che la robusta struttura sferica dei fullereni manifesta piccoli cambi strutturali durante il trasferimento elettronico, dando solo piccoli contributi di rilassamento della geometria molecolare [75]. Il problema dei fullereni è che sono poco solubili. Wudl et al. hanno sintetizzato un derivato del fullerene, il PCBM, un fullerene sostituito che è stato ampiamente usato nelle celle polimero/fullerene, grazie alla sua elevata solubilità [68].

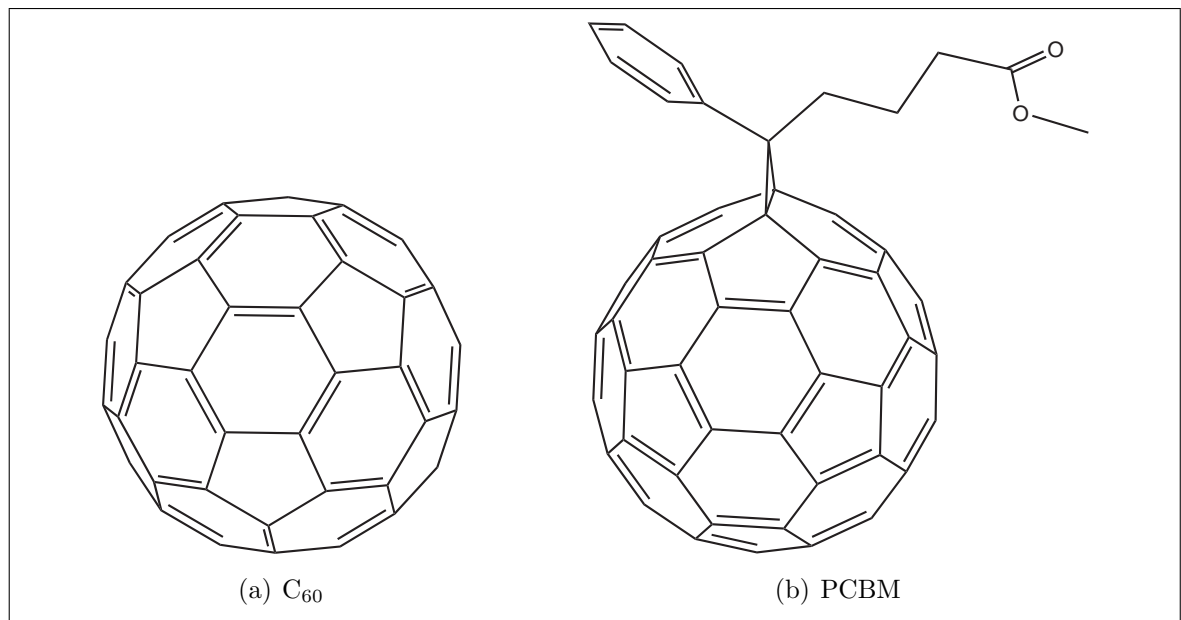


Figura 1.11: Fullerene C₆₀ e PCBM.

1.5 Caratteristiche elettriche

Una cella fotovoltaica può essere descritta dal punto di vista elettrico utilizzando il concetto di circuito equivalente (CE, vedi Fig. 1.14). Nei casi più semplici un CE è costituito da un generatore di corrente, un diodo, due resistenze di cui una in serie e

l'altra in parallelo al generatore di corrente e, infine, una resistenza dovuta al carico. Si può giudicare l'efficienza della cella in termini di correnti e tensioni operative.

1.5.1 Curva Corrente-Tensione

Il funzionamento di una cella fotovoltaica è descrivibile mediante la curva caratteristica Corrente-Tensione (I-V)²².

Al buio la cella non genera potenza, per cui la corrente ai capi degli elettrodi è zero fino a che non si applica una differenza di potenziale; superato un valore soglia si ha il passaggio di corrente (comportamento tipico del diodo a giunzione). In condizioni di illuminazione la curva I-V subisce uno shift verso il basso di una quantità pari a I_{SC} , la corrente di corto circuito, che sarebbe la corrente generata dal dispositivo nel caso in cui la resistenza del carico tende a zero. Se il carico ha una resistenza infinita il passaggio di corrente è nullo, ed è questa la condizione in cui il voltaggio è massimo, definito come V_{OC} , voltaggio a circuito aperto; si ha $I = I_{SC}$ quando realizziamo un corto-circuito e $V = V_{OC}$ a circuito aperto. La situazione in cui la cella genera lavoro è, ovviamente, quella in cui sia la corrente che il voltaggio sono non nulli e la potenza massima è data dall'espressione $P_{MAX} = I_{MPP} \cdot V_{MPP}$ ²³.

L'efficienza elettrica²⁴ di una cella è data dall'equazione (1.1):

$$\eta_E = \frac{I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{IN}} \quad \text{dove} \quad FF = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{I_{SC} \cdot V_{OC}} \quad (1.1)$$

P_{IN} è la potenza della radiazione luminosa incidente²⁵ e FF (*Fill Factor*) è il fattore di riempimento.

²²Per ricavare la curva I-V da una cella fotovoltaica è necessario utilizzare come carico un **reostato**, come rappresentato nei circuiti equivalenti riportati in questo lavoro. Il reostato è un dispositivo elettrico di tipo resistivo variabile, simile al potenziometro, ma ha il vantaggio nell'utilizzo specifico come regolatore di tensione, grazie a un minor assorbimento dovuto alle sue caratteristiche costruttive e al collegamento al circuito.

²³In condizione di **massima potenza** sono definite I_{MPP} e V_{MPP} (*Maximum Power Point*), che non sono i valori massimi di V ed I generati dalla cella, ma i valori che ne massimizzano il prodotto in condizioni operative, ovvero il punto di potenza massima nella curva I-V.

²⁴L'**efficienza elettrica** è l'efficienza di conversione della potenza luminosa in potenza elettrica e non ha a che vedere con la EQE, anche se le due quantità sono direttamente proporzionali.

²⁵La **potenza incidente** standard equivale a 1000 W/m^2 , integrata su una distribuzione di densità spettrale uguale a quella del sole sulla superficie terrestre ad un angolo di incidenza di 48.2° , denominata 'spettro AM 1.5' (*Air Mass*) [77].

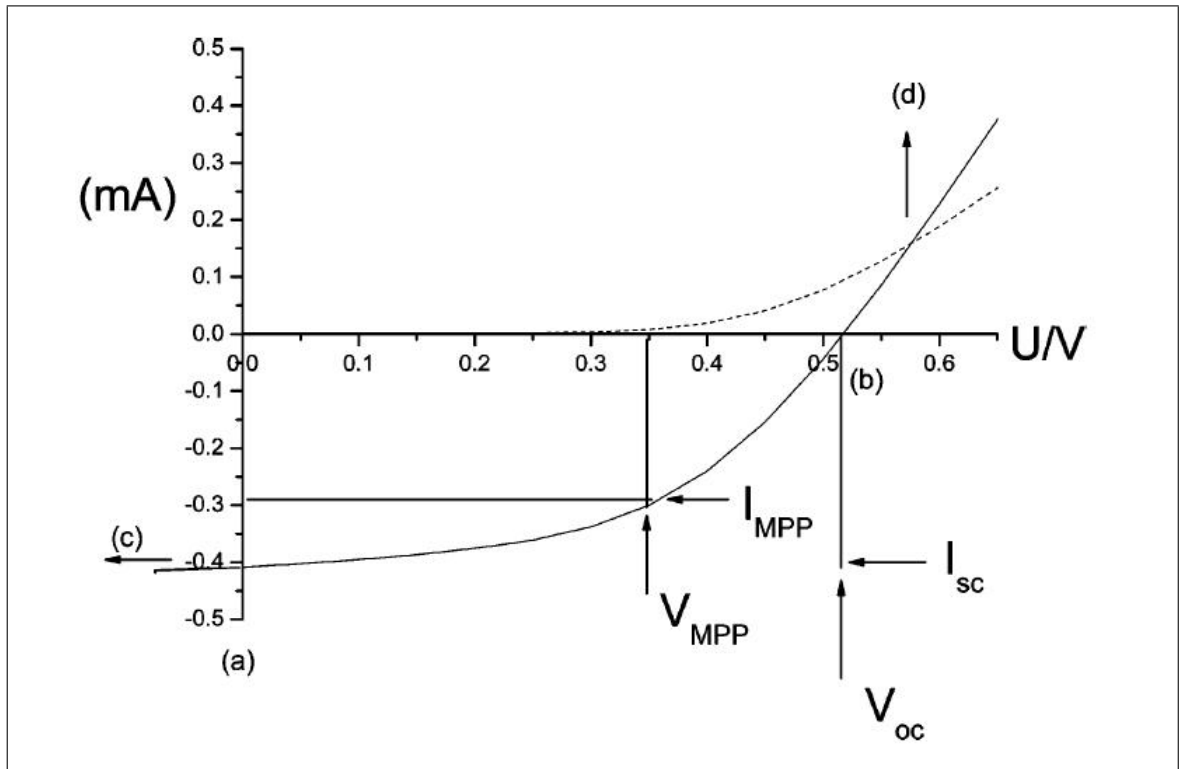


Figura 1.12: Curva caratteristica di una cella fotovoltaica [66].

1.5.2 Circuiti equivalenti

Idealmente una cella fotovoltaica può essere schematizzata con il seguente circuito elettrico (Fig. 1.13), in cui abbiamo collegato un generatore di corrente e un diodo in parallelo, in serie alla resistenza di carico. In condizioni di non illuminazione il circuito è leggermente diverso, basta scollegare il ramo A-B, relativo al generatore di corrente I_{PH} .

Nel caso di comportamento **reale** della cella, uno dei circuiti equivalenti che possiamo usare è illustrato in Fig. (1.14). La fotocorrente generata è schematizzata come un generatore di corrente ideale, I_{PH} , la cui produzione di corrente è proporzionale alla luce incidente. Il ramo E-F rappresenta lo *shunt* (deviazione), in quanto devia una parte dell'intensità di fotocorrente prodotta, in modo inversamente proporzionale alla resistenza di shunt R_{SH} ²⁶, a causa delle micro correnti che si generano all'interno della cella. La resistenza in serie R_S è data dalle cadute di tensione a causa dei contatti e

²⁶Ci sono recenti lavori secondo i quali lo **shunt** ha un comportamento non ohmico [78].

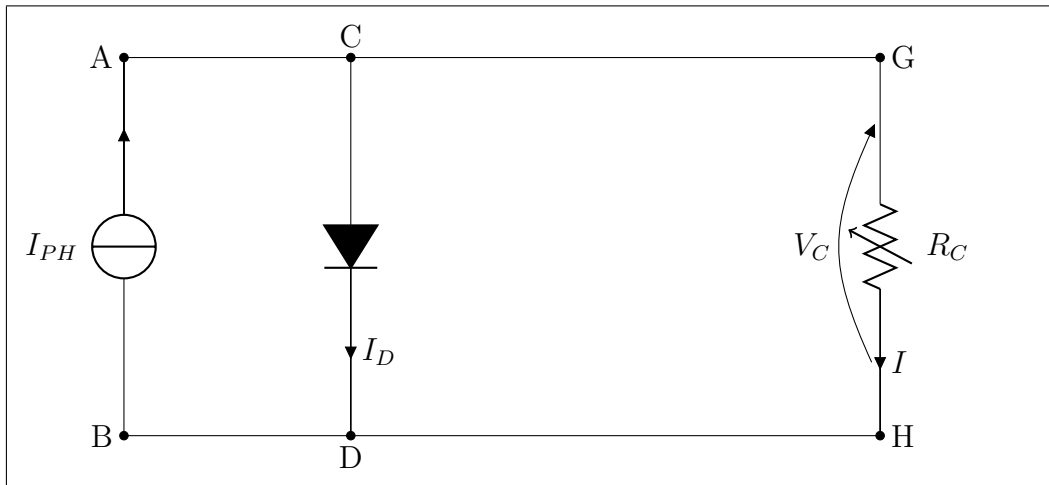


Figura 1.13: Circuito equivalente ideale di una cella fotovoltaica.

della resistenza intrinseca dei materiali costituenti la cella. Infine, colleghiamo il carico dato dalla resistenza R_C , che rappresenta l'utilizzatore dell'energia prodotta.

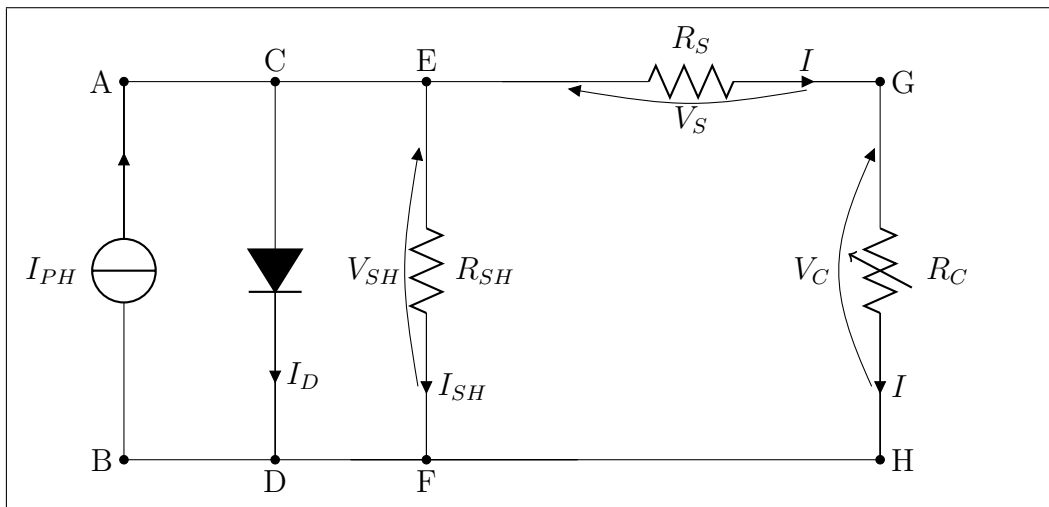


Figura 1.14: Circuito equivalente reale di una cella fotovoltaica.

Il carico è rappresentato dalla resistenza R_C nei nodi G-H. In condizioni di non illuminazione la cella si comporta come se scollegassimo i nodi A-B ed E-F, cioè, come un diodo in serie a una resistenza. Idealmente vorremmo che il circuito non presenti la resistenza in serie R_S o che i suoi valori siano tendenti a zero e che non ci sia il ramo di shunt o che i valori di R_{SH} siano tendenzialmente infiniti. Utilizzando le leggi di

Kirchhoff ai nodi e alle maglie, ovvero che *la somma delle correnti entranti è uguale alla somma delle correnti uscenti da un nodo* $\Sigma I_E = \Sigma I_U$, e che *la somma delle tensioni all'interno di una maglia è nulla* $\Sigma V_I = 0$, otteniamo la seguente espressione per la corrente che attraversa il carico:

$$I = I_{PH} - \overbrace{\left[\underbrace{\frac{V_C + IR_S}{R_{SH}}}_{I_{SH}} + \underbrace{I_0 \left(e^{\frac{q(V_C + IR_S)}{nk_B T}} - 1 \right)}_{I_D} \right]}^{I_{DARK}} \quad (1.2)$$

Dove I_0 è la corrente di saturazione del diodo, n è il coefficiente di idealità del diodo, k_B è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, q è la carica elementare di un elettrone.

I_{DARK} è un contributo dato dalla somma della corrente di shunt e della corrente che attraversa il diodo. Si tratta della corrente che fluisce quando applichiamo un carico alla cella, in senso opposto alla fotocorrente prodotta, con il risultato di una riduzione della corrente che attraversa il carico; si chiama *dark current* (corrente oscura) in analogia alla corrente che fluisce nel dispositivo in seguito all'applicazione di un voltaggio in assenza di illuminazione. Sotto illuminazione la curva caratteristica I-V è uguale a quella di I_{DARK} , shiftata di una quantità I_{PH} .

Vi sono altri tipi di circuiti equivalenti, ad esempio quello in figura (1.15), utilizzato per le celle fotovoltaiche inorganiche che include un secondo diodo, per una descrizione a doppio esponenziale [79]. Il circuito in figura (1.16) è uno dei tanti utilizzati per le celle con fotosensibilizzatore, in cui sono aggiunti altri componenti attivi (resistenze) o passivi (condensatori) per una descrizione più dettagliata delle caratteristiche elettriche della cella [80].

1.6 Obiettivo della tesi e piano di lavoro

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di modellare una cella fotovoltaica organica prototipo a eterogiunzione piatta. Il dispositivo prototipo è stato scelto operando una selezione tra le migliori celle a eterogiunzione piatta disponibili, i cui dati sperimentali sono stati utilizzati come confronto per le quantità calcolate. La scelta della morfologia è ricaduta su quella di tipo piatto (*flat heterojunction*) perché più

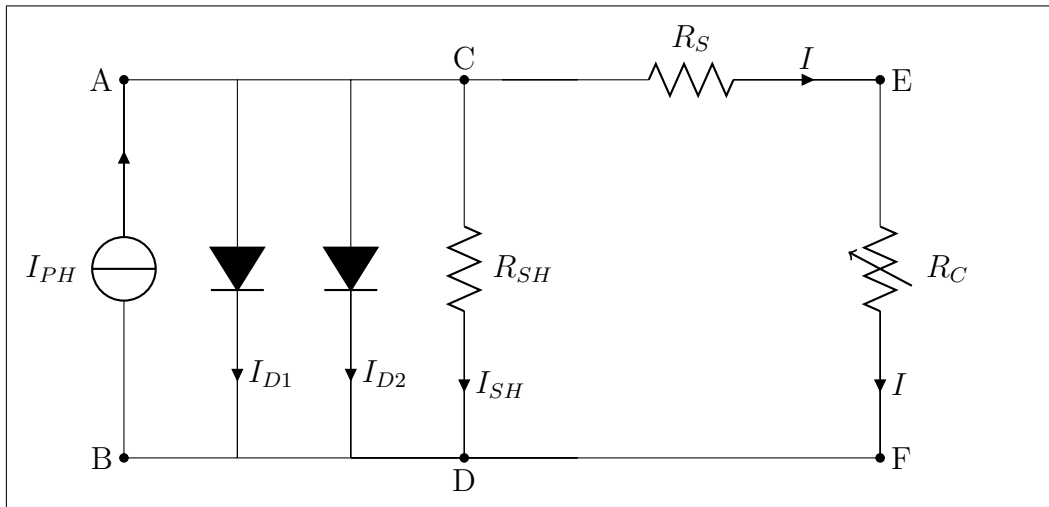


Figura 1.15: Circuito a doppio diodo.

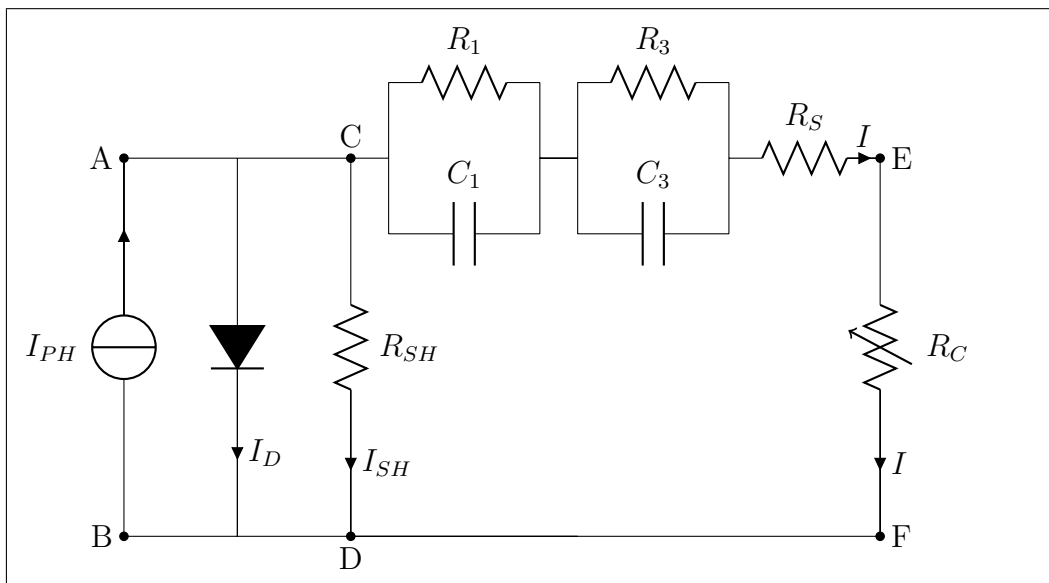


Figura 1.16: Circuito equivalente di una cella fotovoltaica con fotosensibilizzatore.

semplice da descrivere. La principale difficoltà è che il modello di una cella fotovoltaica organica è intrinsecamente multiscala, richiedendo una descrizione accurata del livello molecolare (specie organiche costituenti) e del continuo (profili di densità degli eccitoni). È necessario tener conto di tutti i processi che intercorrono a partire dalla conversione dell'energia derivata dal fascio luminoso che colpisce la cella fino all'energia elettrica che si sviluppa agli elettrodi. I parametri di tipo molecolare e geometrici (spes-

sori delle fasi) della cella devono essere correlati alle quantità comunemente utilizzate per caratterizzare il dispositivo dal punto di vista elettrico (correnti e tensioni) tramite relazioni matematiche. Una volta che si disponga di una cella funzionante in silicio che riproduca efficacemente il sistema sperimentale, è possibile cercare di migliorare la performance del dispositivo apportando opportune modifiche. Per effettuare questa ricerca in modo sistematico, si ricorre all'utilizzo di metodi euristici che permettono la ricerca della cella migliore dopo aver modificato alcune parti del sistema molecolare donatore/accettore della cella prototipo e gli spessori delle fasi donatrice e accettrice (con un range di valori compreso tra 10 e 100 nm per fase). In particolare, ci si è proposto di scrivere un codice che implementi gli algoritmi genetici per individuare la cella fotovoltaica organica più efficiente. Poiché come descritto, il miglioramento del dispositivo si basa anche su modifiche molecolari, il software si deve interfacciare con un programma di calcolo quantistico e dato il dispendio di tempo richiesto dall'esecuzione degli algoritmi genetici, in quest'ambito, è necessario che il codice del programma sia parallelizzato. Lo scopo ultimo del lavoro di tesi non è comunque limitato all'individuazione della cella migliore, ma la messa a punto della metodologia in sé costituisce il cuore del lavoro, in quanto potrà essere generalizzata ad altri tipi di dispositivi.

Riferimento	ITO	PEDOT:PSS	DONATORE	FULLERENE	BCP	Catodo	Superficie	Parametri elettrici
[83]	spessore 150nm R_{\square} 10 Ω/\square	Spin coating 3000rpm 120s 135°C 15 min spessore 35nm	sexitiofene spessore 25nm	spessore 25nm	6nm	Ag:Mg	4mm ²	J_{sc} 3.9mA/cm ² V_{oc} 0.35V FF 0.55 η_p 0.75%
[84]	spessore 150nm R_{\square} 10 Ω/\square	Spin coating 3000rpm 120s 150° 10min	pentacene spessore 25nm	spessore 25nm	0.5nm	Ag:Mg 1:9 spessore 100nm	4mm ²	J_{sc} 6.3mA/cm ² V_{oc} 0.31V FF 0.48 η_p 0.94%
[85]	spessore 40nm	Spin coating riscaldamento 140° 10min in aria	pentacene spessore 40nm	spessore 40nm	10nm	Al spessore 100nm	4.9mm ²	J_{sc} 4.83mA/cm ² V_{oc} 0.38V FF 0.61 η_p 1.12%
[86]	spessore 120nm R_{\square} 12 Ω/cm^2	non presente	pentacene spessore 45nm	spessore 45nm	10nm	Al spessore 150nm	12mm ²	J_{sc} 4.88mA/cm ² V_{oc} 0.45V FF 0.39 η_p 0.77%
[87]	R_{\square} 15 Ω/\square	non presente	pentacene spessore 43nm	spessore 40nm	10nm	Al spessore 100nm	16mm ²	J_{sc} 6.7mA/cm ² V_{oc} 0.41V FF 0.54 η_p 1.5%

Tabella 1.1: Valori sperimentali per alcune celle a eterogiunzione piatta relativi all'illuminazione standard con una sorgente a spettro AM 1.5. Le misure sono state effettuate in azoto per la terza cella e nel vuoto per le altre quattro.

Capitolo 2

Metodi

In questo capitolo parleremo del dispositivo prototipo scelto e delle relazioni matematiche che permettono di caratterizzarne il funzionamento elettrico; verranno esplicitati i quattro processi fondamentali che regolano la trasformazione di energia e ricaveremo delle efficienze teoriche per questi processi, ottenendo infine le espressioni di quantità che caratterizzano il funzionamento di una cella fotovoltaica, quali corrente e tensione.

Lo studio di una cella fotovoltaica è stato trattato seguendo un approccio di tipo ‘multiscala’, classificando i diversi processi e parametri caratteristici ricavabili e riferibili alle diverse scale spaziali e temporali. Il sistema è stato considerato seguendo un approccio misto, sia discreto che continuo. Processi quali l’assorbimento di fotoni e la diffusione di eccitoni e cariche sono stati trattati con una descrizione nel continuo, mentre il trasferimento di carica è stato studiato da un punto di vista molecolare. Nelle sezioni successive verranno descritti la cella prototipo utilizzata e le formule matematiche che permettono di descrivere il sistema.

La **cella prototipo** utilizzata è a eterogiunzione piatta costituita da 7 differenti strati (Fig. 2.1) [88, 89]. Partendo dal centro ed andando verso l’esterno abbiamo:

- L’interfaccia tra donatore e accettore, studiata dal punto di vista molecolare (su scala nanometrica) con metodi quantistici, che ci permettono di ricavare informazioni circa la dinamica del trasferimento di carica;
- Gli strati fotoattivi donatore ed accettore, che vengono descritti con metodi del continuo (su scala micrometrica), mediante calcoli che ci permettono di ricavare il profilo di concentrazione degli eccitoni;

- Gli strati che funzionano da blocco per gli eccitoni (exciton blocking), considerati solo nelle condizioni al contorno per i profili di densità degli eccitoni;
- Infine abbiamo gli elettrodi e lo strato di vetro, che non rientrano nella descrizione matematica del sistema ma sono solo riportati per completezza.

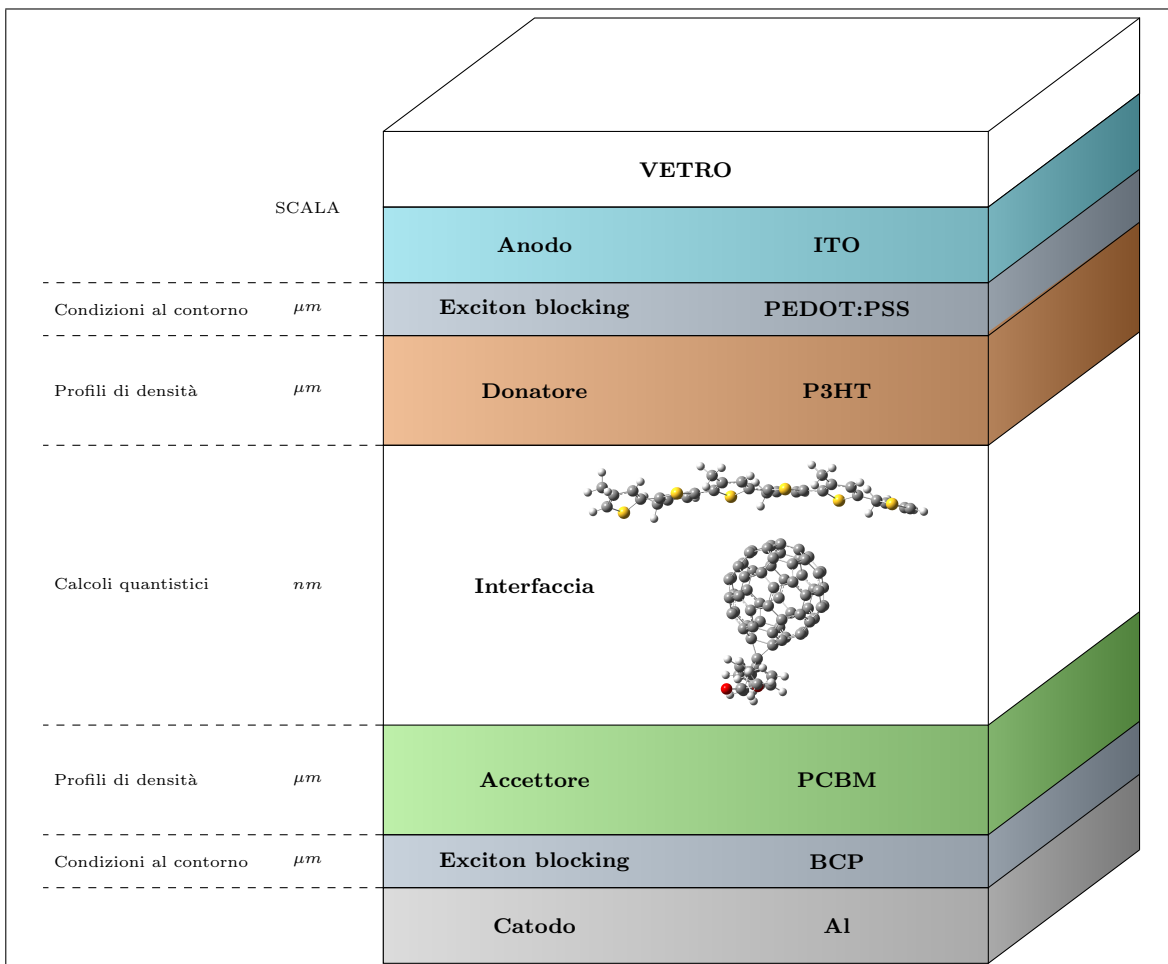


Figura 2.1: Profilo di una cella prototipo.

2.1 Densità di fotocorrente - J_{PH}

Il primo termine analizzato nella **descrizione matematica** è la densità di corrente J_{PH} ¹, ovvero la corrente su unità di superficie, espressa in $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, grandezza che descrive il comportamento elettrico delle celle fotovoltaiche e direttamente correlabile alla corrente I_{PH} , secondo la semplice relazione $J_{PH} = I_{PH}/A_{cella}$, dove il termine al denominatore è la superficie della cella. La densità di corrente può essere espressa come [98]:

$$J_{PH} = q \int_B \eta_{EQE}(\lambda, V) \Phi(\lambda) d\lambda \quad (2.1)$$

dove Φ è il flusso di fotoni incidenti, q la carica elementare di un elettrone ed η_{EQE} l'efficienza quantica esterna, che esprime il numero di elettroni estratti sul numero di fotoni incidenti; l'integrale è calcolato lungo tutta la banda spettrale (B), dove c'è assorbimento da parte delle fasi organiche.

Il flusso di fotoni è ricavabile dallo spettro di irradianza solare. Noi utilizzeremo lo spettro AM 1.5, uno standard in ambito scientifico per il fotovoltaico, in quanto descrive l'irradianza del sole nelle latitudini temperate e inoltre tiene conto dell'assorbimento di specie chimiche atmosferiche come l'ozono, l'ossigeno, l'acqua e considera anche la luce diffusa per scattering, riflessa dal terreno e dalle nuvole². Tenendo conto che l'energia di ogni fotone è pari ad $h\nu = hc/\lambda$, il flusso di fotoni può essere espresso come:

$$\Phi(\lambda) = \frac{S(\lambda)\lambda}{hc} \quad (2.2)$$

dove $S(\lambda)$ è lo spettro di irradianza del sole espresso in $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$, h è la costante di Planck e c è la velocità della luce nel vuoto.

η_{EQE} può essere fattorizzato in 4 differenti termini di efficienza [21], in merito all'identificazione dei 4 processi principali che avvengono nella cella fotovoltaica:

$$\eta_{EQE}(\lambda, V) = \eta_A(\lambda) \underbrace{\eta_{ED}(\lambda)\eta_{CT}\eta_{CC}(V)}_{\eta_{IQE}} \quad (2.3)$$

1. $\eta_A(\lambda)$ - efficienza di fotoassorbimento della cella (*Absorption*), dipendente dagli

¹La quantità J_{PH} viene talvolta denominata come J_{SC} . In questo contesto vogliamo dare a J_{PH} un'interpretazione teorica, diversamente da quella sperimentale di J_{SC} .

²Per maggiori dettagli sullo **spettro AM 1.5** si veda il riferimento [81]

spessori e dallo spettro di assorbimento delle molecole fotoattive;

2. $\eta_{ED}(\lambda)$ - efficienza di diffusione dell'eccitone (*Exciton Diffusion*);
3. η_{CT} - efficienza del trasferimento degli elettroni all'interfaccia (*Charge Transfer*);
4. $\eta_{CC}(V)$ - efficienza di raccolta delle cariche agli elettrodi (*Charge Collecting*).

Assumendo $\eta_{CC} \approx 1$ (come si vedrà più avanti J_{PH} è sottostimata) l'equazione che esprime la densità di fotocorrente può essere riscritta come segue

$$J_{PH} = \frac{q}{hc} \eta_{CT} \int_B \eta_A(\lambda) \eta_{ED}(\lambda) S(\lambda) \lambda d\lambda \quad (2.4)$$

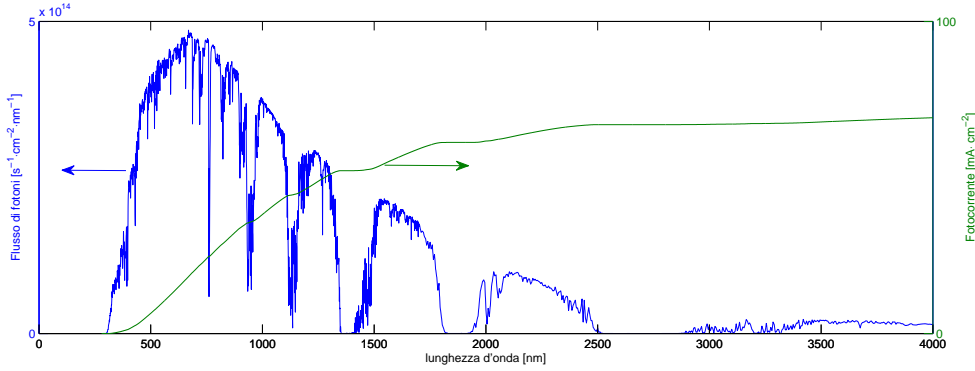


Figura 2.2: Grafico del flusso di fotoni relativo allo spettro AM1.5 e funzione integrale della fotocorrente prodotta nel caso in cui $\eta_{EQE} = 1$ con il medesimo flusso di fotoni. Il flusso di fotoni è stato calcolato utilizzando la (2.2), dove $S(\lambda)$ è lo spettro standard AM1.5 ottenuto dal riferimento [81] e normalizzandolo rispetto ad una superficie di 1 cm^2 ; la fotocorrente invece è stata calcolata utilizzando la (2.4). Si può osservare ad esempio che assorbendo efficacemente (se $\eta_{EQE} = 1$) fino a 1000 nm (limite di assorbimento di alcuni materiali organici), si avrebbe una fotocorrente di circa $38.158 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Se invece si fosse in grado di sfruttare tutto lo spettro del sole, fino a 4000 nm, la fotocorrente prodotta sarebbe pari a circa $69.159 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (sempre con l'ipotesi che $\eta_{EQE} = 1$).

Di seguito abbiamo riportato il confronto tra la densità di fotocorrente calcolata e la densità di fotocorrente rilevata sperimentalmente. Dai dati in (Tab. 2.1) risulta che la densità di corrente calcolata è sottostimata rispetto a quella sperimentalmente, come anche riportato in alcuni studi, in cui si ipotizza che in realtà avvenga un mescolamento delle fasi all'interfaccia anche dopo la deposizione con solventi ortogonali[89].

Spessore [nm]		J_{PH} [mA · cm ⁻²]	
P3HT	PCBM	sperimentale	calcolata
50	22	6.9	4.50
80	22	7.5	3.34
115	22	6.2	2.36
125	22	6.9	2.15
140	22	6.0	1.88
155	22	4.6	1.65
50	34	3.3	4.21
80	34	5.9	3.14
115	34	8.2	2.23
125	34	8.3	2.03
140	34	8.6	1.78
155	34	8.7	1.57

Tabella 2.1: Densità di corrente calcolate e ricavate sperimentalmente [88].

2.1.1 Efficienza di fotoassorbimento - η_A

L'efficienza di assorbimento è una grandezza valutabile utilizzando i dati spettroscopici di assorbimento UV-Vis degli strati D ed A. Trascurando per il momento fenomeni di interferenza dovuti allo spessore della cella che è paragonabile con le lunghezze d'onda di assorbimento e assumendo che il contributo di assorbimento dell'elettrodo ITO sia nullo, possiamo descrivere l'assorbimento della potenza luminosa incidente ricorrendo alla legge di Lambert-Beer. Inoltre, facciamo le seguenti considerazioni sul fascio di fotoni:

- potenza costante nel tempo \Rightarrow profilo degli eccitoni in stato stazionario
- omogeneo e con direzione entrante normale alla superficie \Rightarrow descrizione 1-D del sistema

La cella viene colpita da un fascio di luce con potenza di energia iniziale I_0 ; l'attenuazione di potenza del raggio è proporzionale alla potenza locale I , funzione della

distanza x di percorrenza all'interno della fase organica e al cammino infinitesimo dx . La legge differenziale può essere espressa come:

$$dI = -\alpha(\lambda)I dx \quad (2.5)$$

$$\int_{I_0}^{I(d)} \frac{dI}{I} = -\alpha(\lambda) \int_0^d dx \quad (2.6)$$

dividendo per I , integrando da 0 a d e da I_0 ad $I(d)$ e facendo l'esponenziale di entrambi i termini otteniamo la legge di Lambert-Beer:

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.7)$$

Il flusso di fotoni incidenti è pari alla potenza del fascio diviso per l'energia relativa ad ogni fotone. Questa conversione ci permette di caratterizzare il fascio di luce in base al numero di fotoni costituenti, cosicché da poter confrontare i fotoni con gli eccitoni generati

$$\Phi_0 = I_0 \frac{\lambda}{hc} \quad (2.8)$$

per cui il flusso di fotoni dopo aver attraversato la cella è pari a

$$\Phi(d) = \Phi_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.9)$$

mentre il flusso di fotoni assorbito dalla cella è

$$\Phi_A = \Phi_0 - \Phi = \Phi_0 - \Phi_0 e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.10)$$

L'efficienza di assorbimento è data dal flusso di fotoni assorbito fratto il flusso incidente [82]:

$$\eta_A(\lambda) = \frac{\Phi_A}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0(1 - e^{-\alpha(\lambda)d})}{\Phi_0} = 1 - e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (2.11)$$

È ragionevole pensare che questo termine di efficienza tenda ad 1 per uno spessore idealmente infinito ma il termine di efficienza di diffusione dell'eccitone è massimizzato per piccoli spessori, per cui ciò che conta è il prodotto complessivo di tutte le efficienze.

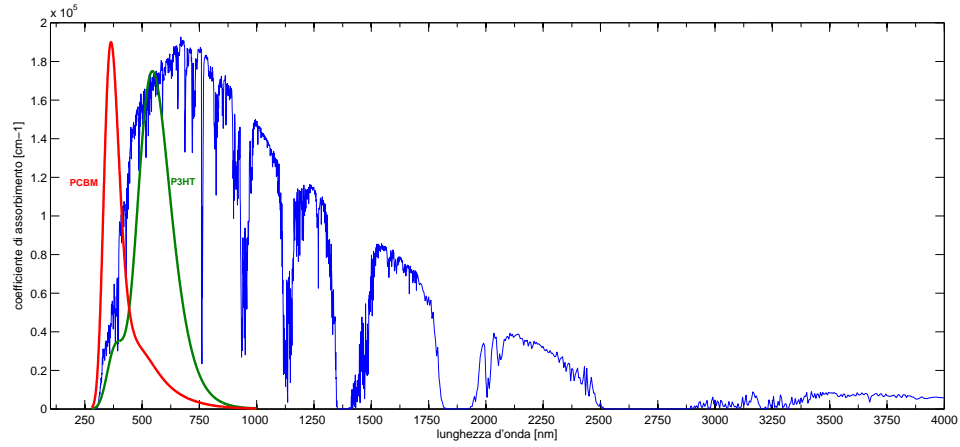


Figura 2.3: Confronto tra lo spettro del flusso di fotoni e gli spettri di assorbimento calcolati delle specie molecolari P3MT₈ e PCBM. La scala delle ordinate è relativa agli spettri di assorbimento. Si può notare che oltre i 700 nm circa lo spettro del sole non è assorbito. Ricordiamo che quello riportato è il flusso di fotoni, dato dalla (2.2), non lo spettro AM1.5, in quanto permette di avere un'idea più chiara della quantità di fotoni che incide sulla cella per una data lunghezza d'onda

Nel nostro caso consideriamo l'assorbimento di fotoni anche da parte dello strato di PCBM. Supponendo che ci sia riflessione completa del fascio di fotoni da parte dell'elettrodo catodico di alluminio ³, disposto dopo la fase A (vedi fig. (1.1) o (2.1)), per ottenere l'espressione per l'efficienza di assorbimento basta utilizzare la (B.4) e raddoppiare il cammino ottico dell'onda per entrambe le fasi. Utilizzando la (2.9) possiamo ricavare il flusso dei fotoni riflessi, all'uscita della fase A:

$$\Phi_R^A = \Phi_R e^{-\alpha_A d_A} \quad (2.12)$$

dove l'intensità dell'onda riflessa entrante è $\Phi_R = \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D} e^{-\alpha_A d_A}$, quindi

$$\Phi_R^A = \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D} e^{-2\alpha_A d_A} \quad (2.13)$$

e l'intensità all'uscita dalla fase D è

$$\Phi_R^D = \Phi_R^A e^{-\alpha_D d_D} = \Phi_0 e^{-2\alpha_D d_D} e^{-2\alpha_A d_A} \quad (2.14)$$

³in realtà lo spettro di **riflettanza dell'alluminio** ha valori prossimi al 90%.

l'efficienza in questo caso è semplicemente data da

$$\eta_A(\lambda) = 1 - e^{-2\alpha_D d_D} e^{-2\alpha_A d_A} \quad (2.15)$$

Lo spettro del P3HT utilizzato è quello sperimentale [66], mentre per il PCBM lo spettro è stato calcolato e il massimo di assorbimento è stato fissato al massimo di assorbimento dello spettro sperimentale [66].

2.1.2 Efficienza di diffusione degli eccitoni - η_{ED}

Per la diffusione degli eccitoni possiamo utilizzare un modello 1-dimensionale data l'assunzione che il fascio di luce incidente sia perpendicolare alla superficie della cella e omogeneo. Pertanto suddividendo la cella in tante piccole fette, parallele alla superficie, lungo lo spessore della cella, avremo che l'intensità luminosa sarà uniforme per ogni singola fetta e varierà passando da una fetta all'altra, in termini infinitesimali l'intensità varierà lungo lo spessore della cella. I fenomeni di generazione, di diffusione e di ricombinazione saranno dipendenti, quindi, da una sola delle coordinate, lungo lo spessore della cella [21]. All'interno dello strato fotoassorbente le specie eccitoniche vengono generate, diffondono e decadono secondo i seguenti processi:

- Fotogenerazione promossa dall'assorbimento di fotoni⁴;
- Diffusione degli eccitoni secondo gradiente di concentrazione⁵;
- Decadimento (attraverso processi di rilassamento radiativi e non).

L'equazione di continuità che descrive il sistema è

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2} - \frac{n(x, t)}{\tau} + G(x, t) \quad (2.16)$$

Dove $n(x, t)$ è funzione di densità monodimensionale degli eccitoni all'interno della fase donatrice, D è il coefficiente di diffusione degli eccitoni, τ è il tempo di vita dell'eccitone e $G(x)$ è la velocità di generazione degli eccitoni. Se la potenza che irradia

⁴Per la fotogenerazione degli eccitoni assumiamo che l'**efficienza quantica** sia unitaria, pertanto, 1 fotone genera 1 eccitone.

⁵Come già detto in precedenza gli **eccitoni** nei semiconduttori organici sono fortemente legati, quindi, il moto considerato è puramente diffusivo e non dipende dal campo elettrico.

la cella fotovoltaica è costante nel tempo, il flusso di eccitoni è in regime stazionario e l'equazione (2.16) si riduce alla seguente equazione di Poisson:

$$\frac{d^2n(x)}{dx^2} = \frac{n(x)}{D\tau} - \frac{G(x)}{D} \quad (2.17)$$

Definiamo $\beta = 1/\sqrt{D\tau} = L_D^{-1}$, dove $L_D = \sqrt{D\tau}$ è la lunghezza di diffusione dell'eccitone.

$$\frac{d^2n(x)}{dx^2} = \beta^2 n(x) - \frac{G(x)}{D} \quad (2.18)$$

Soluzione per $G(x) = Ae^{-\alpha x}$ - fascio riflesso dall'elettrodo di Al e assorbito da entrambe le fasi

La funzione di generazione per entrambi gli strati è

$$G_D(x) = \Phi_0 \alpha_D (e^{-\alpha_D x} + e^{-2\alpha_D d_D} e^{-2\alpha_A d_A} e^{\alpha_D x}) \quad (2.19)$$

$$G_A(x) = \Phi_0 \alpha_A e^{-\alpha_D d_D} (e^{-\alpha_A x} + e^{-2\alpha_A d_A} e^{\alpha_A x}) \quad (2.20)$$

che possiamo esprimere in modo generico come

$$G(x) = \Phi_0 \alpha C (e^{-\alpha x} + E e^{\alpha x}) \quad (2.21)$$

dove i fattori C ed E sono funzioni di λ e non dipendono da x . La soluzione generale dell'equazione (2.18) assume la forma

$$n(x) = A e^{\beta x} + B e^{-\beta x} + \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) C (e^{-\alpha x} + E e^{\alpha x}) \quad (2.22)$$

considerando che il flusso in condizioni stazionarie è definito dalla prima legge di Fick come

$$\phi(x) = -D \frac{dn(x)}{dx} \quad (2.23)$$

dove D è il coefficiente di diffusione già definito. Per lo strato donatore dobbiamo risolvere il seguente sistema

$$\begin{cases} n(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} + \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2}\right)C(e^{-\alpha x} + Ee^{\alpha x}) \\ \phi(0) = 0 \\ n(d) = 0 \\ C = 1 \end{cases} \quad (2.24)$$

ottenendo l'espressione

$$n^D(x) = \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2}\right) \left[\frac{\frac{\alpha}{\beta}(1-E)e^{-\beta d} - (e^{-\alpha d} + Ee^{\alpha d})}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{\beta x} - \frac{\frac{\alpha}{\beta}(1-E)e^{\beta d} + e^{-\alpha d} + Ee^{\alpha d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{-\beta x} + e^{-\alpha x} + Ee^{\alpha x} \right] \quad (2.25)$$

Il flusso per $x = d$ nello strato donatore è

$$\phi^D(d) = -D \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2}\right) \left[\frac{2\alpha(1-E)e^{-\beta d} + E(\alpha - \beta)e^{\alpha d} + (\beta - \alpha)e^{-(\alpha+2\beta)d} + E(\alpha + \beta)e^{(\alpha-2\beta)d} - (\alpha + \beta)e^{-\alpha d}}{1 + e^{-2\beta d}} \right] \quad (2.26)$$

Per il calcolo della funzione di densità degli eccitoni nello strato accettore risolviamo il seguente sistema di equazioni

$$\begin{cases} n(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} + \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2}\right)C[e^{-\alpha x} + Ee^{\alpha x}] \\ \phi(d) = 0 \\ n(0) = 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

ottenendo l'espressione

$$n^A(x) = C \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2}\right) \left[\frac{\frac{\alpha}{\beta}(e^{-\alpha d} - Ee^{\alpha d}) - (1+E)e^{-\beta d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{\beta x} - \frac{\frac{\alpha}{\beta}(e^{-\alpha d} - Ee^{\alpha d}) + (1+E)e^{\beta d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{-\beta x} + e^{-\alpha x} + Ee^{\alpha x} \right] \quad (2.28)$$

il flusso di eccitoni nella fase accettore per $x = 0$ è pari a

$$\phi^A(0) = -CD \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) \left[\frac{2\alpha e^{-(\alpha+\beta)d} - 2\alpha E e^{(\alpha-\beta)d} + (\alpha(E-1) - \beta(1+E))e^{-2\beta d} + (\alpha(E-1) + \beta(1+E))}{1 + e^{-2\beta d}} \right] \quad (2.29)$$

Ora bisogna calcolare l'integrale della funzione di generazione degli eccitoni lungo entrambi gli strati

$$\int_0^{d_D+d_A} G(x) dx = \int_0^{d_D} G_D(x) dx + \int_0^{d_A} G_A(x') dx' = \Phi_0(1 - e^{-2\alpha_D d_D} e^{-2\alpha_A d_A}) \quad (2.30)$$

L'efficienza di diffusione sarà data da

$$\eta_{ED} = \frac{|\phi^D(d_D)| + |\phi^A(0)|}{\Phi_0(1 - e^{-2\alpha_D d_D} e^{-2\alpha_A d_A})} \quad (2.31)$$

Nei calcoli eseguiti nel (Cap. 4) i valori di L_D ed L_A utilizzati sono rispettivamente 21 nm e 5 nm, come riportato in letteratura [89].

2.1.3 Efficienza del trasferimento di carica - η_{CT}

È stata condotta un'indagine più approfondita sui processi interfacciali di spostamenti di carica, utilizzando i metodi della meccanica quantistica. L'obiettivo è stato quello di riprodurre i processi di separazione e ricombinazione di carica, che sono essenziali per la generazione di cariche libere che accumulandosi ai rispettivi elettrodi permettono di generare potenza elettrica. Per la descrizione dei processi di trasferimento di carica si possono utilizzare calcoli di tipo quantistico e ricavare i valori di aspettazione di osservabili come: l'energia degli orbitali molecolari, l'energia degli stati (fondamentali, eccitati o a carica trasferita), il popolamento degli stati eccitati e la forza degli oscillatori (ricavando spettri di assorbimento UV-Vis), le derivate dell'energia rispetto alla posizione degli atomi e i momenti dei dipoli di transizione (dai quali si possono ottenere stime degli spettri IR) e la polarizzabilità e sue variazioni (da cui si possono ricavare spettri RAMAN). Alcune⁶ di queste informazioni non si potrebbero ottenere da calcoli

⁶I calcoli di frequenze di vibrazione possono essere ottenuti dalla derivata seconda delle energie rispetto alla geometria molecolare e, quindi, anche tramite metodi di calcolo che non utilizzano la meccanica quantistica ma quella classica.

di meccanica molecolare (basati sulla meccanica classica) che tuttavia permetterebbero di considerare un numero molto più elevato di atomi. Data la complessità dei calcoli quantomeccanici bisogna inevitabilmente ridurre le dimensioni del sistema chimico e, a differenza dei metodi classici, possiamo considerare qualche centinaio di atomi (circa 150 nel nostro caso). A ciò si aggiunge anche il fatto che per atomi più pesanti ci sarà un numero maggiore di elettroni, oltre a fenomeni di maggior polarizzabilità e ipervalenza (espansione dell'ottetto) che si traducono nella necessità di utilizzare funzioni d'onda più complesse al fine di ottenere una descrizione corretta del sistema chimico mentre il fatto di considerare atomi più pesanti, per la meccanica classica, si traduce in una variazione dei parametri presenti nel campo di forze (aumento di massa, aumento delle lunghezze di legame, variazione dei parametri nel potenziale di Lennard-Jones e via discorrendo) con conseguente invarianza della complessità del calcolo. Il sistema di studio ha come atomi costituenti carbonio, idrogeno, ossigeno e zolfo (nell'implementazione degli algoritmi genetici sono stati utilizzati anche altri atomi), perciò abbiamo deciso di utilizzare il set di funzioni di base 6-31G(d)⁷. L'attenzione è stata focalizzata su una sola coppia di molecole che potesse descrivere in modo consistente il sistema D/A trattato. La molecola accettrice utilizzata è il PCBM, costituita da 88 atomi, mentre il polimero è stato semplificato secondo una precisa strategia. Il P3HT è un polimero con massa molare media numerica M_n compresa tra 15000 e 45000 g/moli (Sigma-Aldrich). Provando a calcolare il numero di monomeri che costituisce una catena polimerica di massa molare media numerica pari a 30000 g/moli, abbiamo:

$$\begin{aligned} \text{massa(monometro)} &\approx 10 \times \text{massa(C)} + 1 \times \text{massa(S)} + 18 \times \text{massa(H)} = \\ &= 10 \times 12.0107 + 1 \times 32.065 + 18 \times 1.00794 = 170.31492 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

⁷Un **set di base** è un insieme di funzioni che vengono utilizzate per descrivere la forma di una funzione d'onda atomica, utilizzata poi per costruire la funzione d'onda molecolare tramite combinazione lineare di funzioni d'onda atomiche (*Linear Combination of Atomic Orbitals*). Utilizzando il set di base 6-31G(d) ogni orbitale di core (orbitale interno che viene modificato poco dalla formazione della molecola) è descritto da una contrazione di 6 funzioni gaussiane (*Gaussian Type Orbital*) e ogni guscio di valenza è descritto da due contrazioni (*split valence*), una con tre funzioni primitive e l'altra con solo una primitiva; viene inoltre aggiunto un set di funzioni primitive di tipo *d* (aventi la simmetria degli orbitali *d*) che sono a momento angolare maggiore e sono funzioni di polarizzazione perché permettono di descrivere la polarizzazione della nube elettronica nelle molecole. Le funzioni utilizzate sono gaussiane perché sono più semplici da trattare dal punto di vista computazionale e sono combinazioni lineari (contrazioni) di funzioni gaussiane denominate primitive.

I monomeri che in media costituiscono la catena polimerica sono circa $30000/170 \approx 176$. Se volessimo simulare un polimero costituito da 176 monomeri dovremmo usare qualche migliaio di atomi, senza tener conto del fatto che avremmo bisogno di un numero altrettanto grande di atomi per descrivere i PCBM vicini perché la nostra intenzione è quella di simulare un'interfaccia. Cercando di ridurre il problema al minimo indispensabile utilizziamo solo una molecola di PCBM e una catena oligomerica costituita da 6 unità di 3-esiltiofene. La necessità di dover utilizzare 6 unità di monomero è dovuta al fatto che utilizzando un numero maggiore o uguale a 8 monomeri, gli orbitali di frontiera del sistema D/A sono entrambi localizzati sul polimero e l'elettrone non è localizzato sul PCBM, come dovrebbe essere per uno stato a carica trasferita; la descrizione del sistema risulta errata e non è rappresentativa della realtà chimica [95]; abbiamo usato 6 monomeri⁸.

La complessità della molecola di P3HT può essere ridotta ulteriormente tagliando

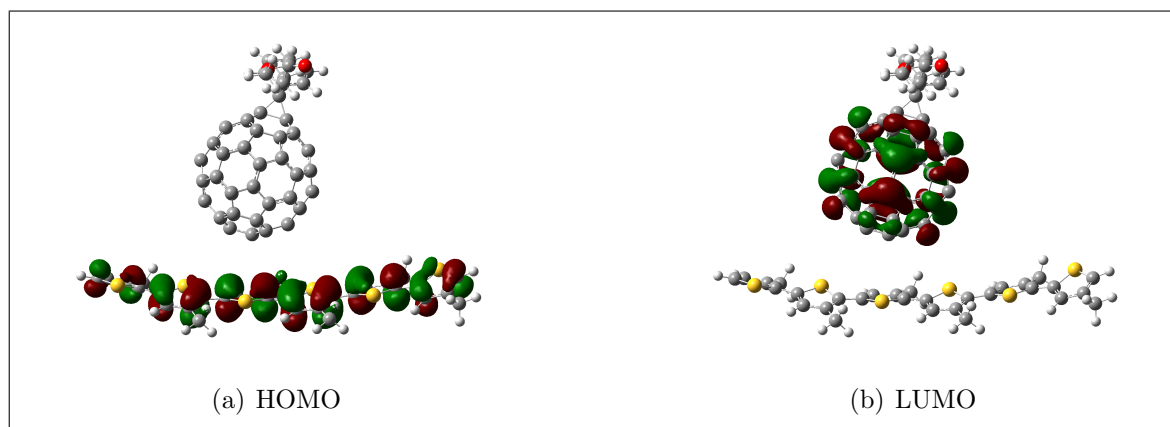


Figura 2.4: Plot orbitalico dello stato a carica trasferita.

una porzione delle catene laterali sature. Abbiamo fatto il confronto tra le energie degli orbitali di una molecola P3HT₆ e di una molecola P3MT₆ dove abbiamo sostituito il n-esile con il metile; l'energia ($E(B3LYP)$) e gli HOMO e LUMO variano di molto poco: basta confrontare (Fig. 2.5) e (Fig. 2.6) con i dati riportati nelle rispettive didascalie⁹. Ciò si verifica perché le catene alifatiche hanno una funzione strutturale

⁸Aumentando il numero di monomeri il **gap HOMO-LUMO** tende man mano al band gap sperimentale del polimero cristallino di circa 2 eV, utilizzando i dati di Troisi et al. [95] si ha per il sistema P3MT_n: n=4,6,8 e rispettivamente le energie di eccitazione sono 2.96 eV, 2.49 eV e 2.25 eV.

⁹L'**energia** per questi sistemi è espressa in hartree(Ha), un Ha corrisponde a 27.2113845(23) eV.

lasciando invariate le proprietà elettroniche degli orbitali π e π^* ¹⁰.

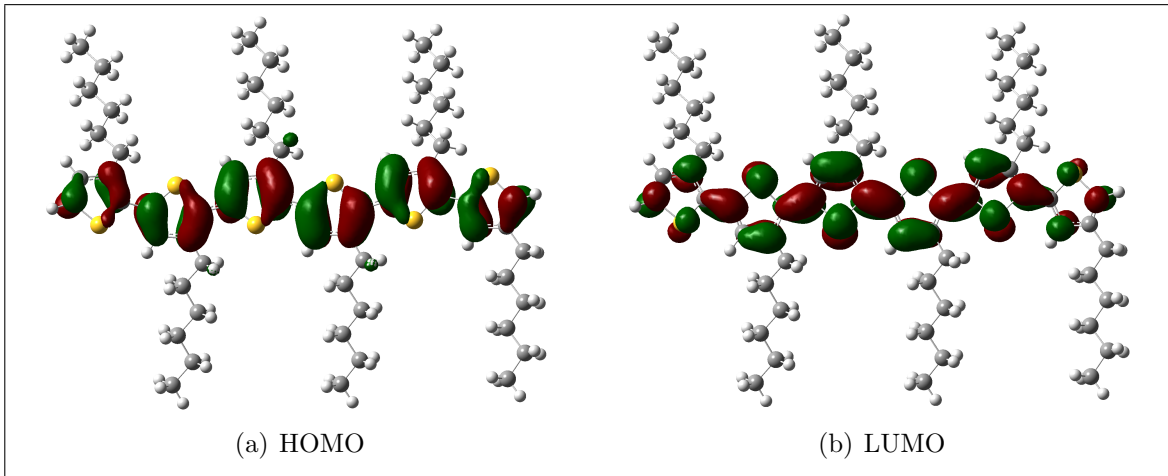


Figura 2.5: HOMO e LUMO del P3HT₆ neutro. L'energia dei livelli è rispettivamente -0.16590 e -0.06519 Ha.

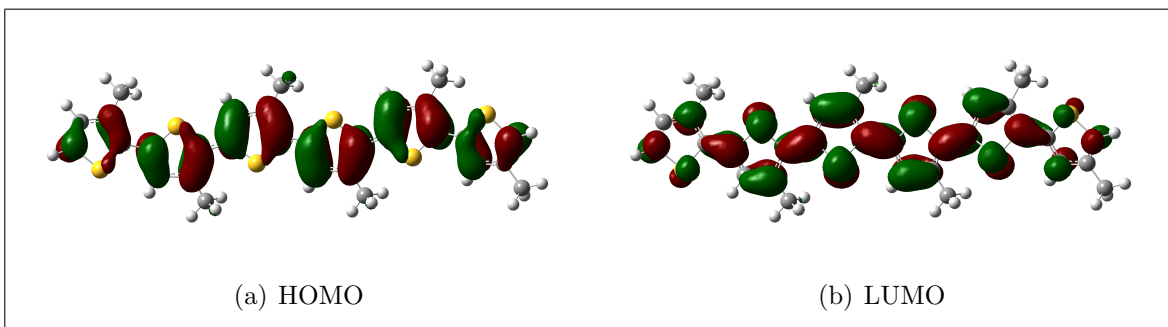
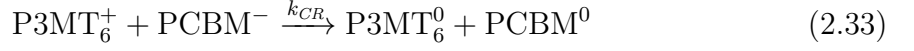
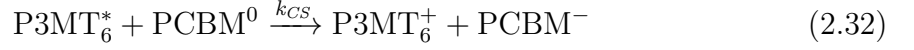


Figura 2.6: HOMO e LUMO del P3MT₆. L'energia dei livelli è rispettivamente -0.17090 e -0.06923 Ha.

Ogni monomero di metiltiofene è costituito da 10 atomi mentre un monomero di esiltiofene è costituito da 25 atomi. Ciò ci permette di risparmiare ben $152(\text{P3HT}_6) - 62(\text{P3MT}_6) = 90$ atomi. Calcoli DFT sono stati eseguiti sulle molecole P3MT₆ e PCBM, usando il funzionale di scambio e correlazione ibrido B3LYP.

¹⁰Facendo attenzione che la **regio regolarità** del polimero che si vuol descrivere sia HT-HT poiché altrimenti si avrebbero repulsioni causate dalle catene sature, che ruotando il legame tra i tiofeni porterebbero ad un aumento del band-gap, cosa di cui non si terrebbe conto utilizzando il modello del P3MT (poli-3-metiltiofene).

Le reazioni di separazione e ricombinazione di carica possono essere espresse come:



dove i simboli 0 , * , $^+$, $^-$ indicano rispettivamente che la molecola è: nello stato fondamentale, nello stato eccitato, carica positivamente e carica negativamente. Queste reazioni sono caratterizzate da parametri quali l'energia libera standard ΔG° del processo e altre grandezze che descrivono il riarrangiamento delle molecole coinvolte nel processo e di quelle circostanti (la cosiddetta energia di riorganizzazione, indicata dal simbolo λ). Per calcolare la velocità dei processi di trasferimento e ricombinazione di carica ci serviamo dell'espressione cinetica **Marcus-Levich-Jortner** (vedi Appendice A) che permette di tenere in considerazione il tunneling quantistico, importante quando $\hbar\omega \gg k_B T$, (nel nostro caso $\hbar\omega=0.186$ eV $k_B T=0.02569$ eV). L'espressione di Jortner per un processo generico di trasferimento elettronico è:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{RP}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{out}k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out}k_B T} \right] \quad (2.34)$$

Il calcolo della costante di velocità è subordinato esclusivamente alla conoscenza delle seguenti quantità:

- V_{RP} - Coupling elettronico tra reagenti e prodotti dato dall'elemento di matrice $\langle R | \hat{\mathcal{H}} | P \rangle$, dove $\hat{\mathcal{H}}$ è l'Hamiltoniano del sistema, $|R\rangle$ e $|P\rangle$ sono gli stati elettronici di reagenti e prodotti;
- ΔG° - Differenza di energia libera del processo ;
- S - Fattore di Huang Rhys;
- λ_{out} - Energia di riorganizzazione esterna che può essere ottenuta dall'espressione di Marcus (A.12);
- T - Temperatura a cui opera la cella che possiamo fissare a 25° ;
- ω - Frequenza relativa ad un modo vibrazionale efficace che possiamo utilizzare per includere mediamente tutti i modi normali di vibrazione;

L'efficienza del trasferimento di carica, considerando solo i processi di trasferimento e ricombinazione, può essere espressa come:

$$\eta_{CT} = \frac{k_{CS}}{k_{CS} + k_{CR}} \quad (2.35)$$

Dove k_{CS} è la costante di velocità per il processo di trasferimento elettronico tra la molecola donatrice e la molecola accettrice mentre k_{CR} è la costante di velocità per il processo di ricombinazione di carica. Dividendo numeratore e denominatore per k_{CS} otteniamo

$$\eta_{CT} = \frac{1}{1 + \frac{k_{CR}}{k_{CS}}} \quad (2.36)$$

Notiamo che tutto si riduce a determinare il rapporto k_{CR}/k_{CS} e per i nostri scopi non dobbiamo determinare delle velocità assolute ma basta conoscere il loro rapporto, il che semplifica molto la trattazione:

$$\frac{k_{CR}}{k_{CS}} = \frac{\frac{2\pi}{\hbar} |V_{CR}|^2 e^{-S_{CR}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S_{CR}^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{CR}^{\circ} + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out} k_B T} \right]}{\frac{2\pi}{\hbar} |V_{CS}|^2 e^{-S_{CS}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S_{CS}^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{CS}^{\circ} + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out} k_B T} \right]} \quad (2.37)$$

S_{CS} ed S_{CR} sono i fattori di Huang-Rhys per la reazione di separazione e ricombinazione di carica. Tali fattori dipendono dall'energia di riorganizzazione interna del sistema secondo la relazione $S = \frac{\lambda_{in}}{\hbar\omega}$, dove $\lambda_{in} = \frac{1}{2}k\Delta Q^2$, k è la costante di forza dell'oscillatore e ΔQ la differenza di coordinate di equilibrio tra reagenti e prodotti, che per la reazione di separazione di carica corrispondono a $Q_{D^+A^-} - Q_{D^*A^{\circ}}$ e per la reazione di ricombinazione $Q_{D^+A^-} - Q_{D^{\circ}A^{\circ}}$. Supponendo che le coordinate di equilibrio del sistema eccitato $Q_{D^*A^{\circ}}$ siano molto vicine a quelle del sistema nello stato fondamentale $Q_{D^{\circ}A^{\circ}}$, allora $S_{CS} \approx S_{CR} = S$ (in pratica consideriamo che ci sia una transizione verticale $D^0 \rightarrow D^*$ (Fig. 2.7)). Il fattore λ_{out} utilizzato è pari a 0.18 eV, come riportato da Troisi et al. per il medesimo sistema[95].

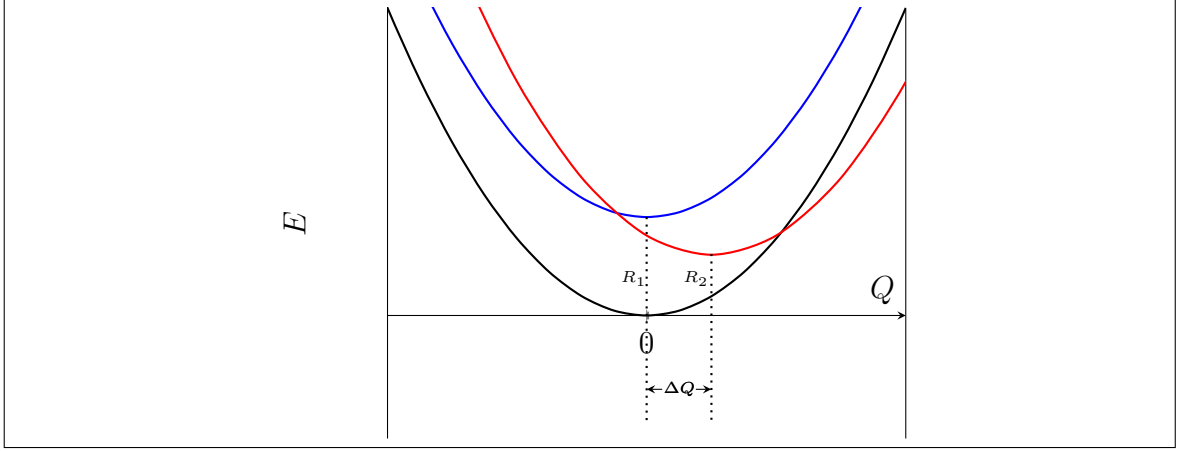


Figura 2.7: Curve diabatiche di potenziale degli stati $D^0|A^0$ (in nero), $D^*|A^0$ (in blu) e $D^+|A^-$ (in rosso).

Per quanto riguarda i termini di coupling elettronico V_{CS} e V_{CR} si possono esaminare i dati ottenuti da Troisi et. al [95] per diverse orientazioni reciproche delle due molecole in esame¹¹. In (Tab. 2.2) sono riportati i valori del coupling elettronico, la media aritmetica e quadratica di V_{CS} e V_{CR} e i rapporti delle medie V_{CR}/V_{CS} . I valori riportati sono quelli per il LUMO ed il LUMO+1 del PCBM poiché Troisi et al. hanno ritenuto opportuno estendere il calcolo anche per il secondo stato CT. I simboli \bar{x} e \bar{x}^{RMS} indicano rispettivamente la media aritmetica e la media quadratica. Dai dati risulta che il rapporto V_{CR}/V_{CS} per una data geometria è circa 1, perciò poniamo $V_{CR}/V_{CS} \approx 1$. Questa semplificazione ci permette di ridurre di molto la complessità del calcolo evitando in questo modo di dover calcolare una quantità non banale come il coupling elettronico. L'espressione si riduce a:

$$\frac{k_{CR}}{k_{CS}} \approx \frac{|V_{CR}|^2 e^{-S} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{CR}^0 + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out}k_B T} \right]}{|V_{CS}|^2 e^{-S} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n}{n!} \exp \left[-\frac{(\Delta G_{CS}^0 + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out}k_B T} \right]} =: \frac{\kappa_{CR}}{\kappa_{CS}} \quad (2.38)$$

definendo così le nuove costanti ridotte κ , a meno del fattore di coupling elettronico.

¹¹Per un'analisi più rigorosa dei dati sarebbe opportuno riportare gli **scarti**, che in questo caso sono stati tralasciati per brevità.

L'efficienza per una data orientazione reciproca delle molecole si può esprimere come:

$$\eta_{CT}^i = \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{CR}^i}{\kappa_{CS}^i}} \quad (2.39)$$

Per tener conto delle orientazioni più favorite e, quindi, a minore energia possiamo esprimere l'efficienza media in funzione della media di Boltzmann delle orientazioni totali.

$$\eta_{CT} = \frac{1}{1 + \left\langle \frac{\kappa_{CR}}{\kappa_{CS}} \right\rangle} \quad (2.40)$$

Dove il termine tra le parentesi angolari indica la media di Boltzmann, espressa come:

$$\left\langle \frac{\kappa_{CR}}{\kappa_{CS}} \right\rangle = \frac{\sum_i \frac{\kappa_{CR}^i}{\kappa_{CS}^i} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad (2.41)$$

GEOMETRIA	LUMO		LUMO +1	
	V_{CS} [meV]	V_{CR} [meV]	V_{CS} [meV]	V_{CR} [meV]
1	1.40	6.57	1.16	13.70
2	4.37	5.29	2.19	17.39
3	1.23	6.31	10.60	8.65
4	0.77	15.98	8.69	17.44
5	21.00	13.32	30.44	26.00
6	8.60	4.70	26.65	14.78
7	1.15	1.45	5.92	25.04
8	7.90	3.90	5.60	1.40
\bar{x}	5.80	7.19	12.72	15.55
\bar{x}^{RMS}	8.67	8.54	15.93	17.29
$\bar{V}_{CR}/\bar{V}_{CS}$	1.2397		1.2225	
$\bar{V}_{CR}^{RMS}/\bar{V}_{CS}^{RMS}$	0.9850		1.0854	

Tabella 2.2: Coupling elettronico calcolato da Troisi et al. e le medie dei valori per diverse geometrie tra la molecola donatrice e accettrice.

E_i è l'energia di $D^0|A^0$, cioè, del sistema $P3MT_6|PCBM$ nella geometria rilassata dello stato fondamentale che assumiamo sia proprio l'energia a riposo delle possibili orientazioni che le due molecole D/A assumono all'interfaccia all'equilibrio. Tenendo conto di tutte le considerazioni fatte, la costante di trasferimento di carica media è stata calcolata per quattro diverse geometrie iniziali del complesso D/A¹² e risulta pari a 0.94315789 (vedi i dati in (Tab. 2.3)), valore molto prossimo all'unità. Nei calcoli eseguiti dagli algoritmi genetici, la costante di trasferimento di carica sarà calcolata per una sola orientazione specifica perché il calcolo della media di Boltzmann su più orientazioni risulterebbe troppo complesso.

Geometria	$E(D^0 A^0)$ [Ha]	$E(D^+ A^-)$ [Ha]	$E(D^* A^0)$ [Ha]	$E(D^0 A^0)_3$ [Ha]	$E(D^+ A^-)_1$ [Ha]
1	-6450.30089762	-6450.24558243	-6450.20916799	-6450.23687236	-6450.29403611
2	-6450.30107041	-6450.24634976	-6450.20884913	-6450.23679750	-6450.29431615
3	-6450.31886037	-6450.27118313	-6450.22960065	-6450.25829284	-6450.30779916
4	-6450.30151175	-6450.24615324	-6450.21050711	-6450.23829912	-6450.29416757
	ΔE_{CR}° [eV]	ΔE_{CS}° [eV]	R1 [eV]	R2 [eV]	S
1	-1.51	-0.99	1.74	1.32	1.14
2	-1.49	-1.02	1.75	1.31	1.19
3	-1.30	-1.13	1.65	1.00	1.75
4	-1.51	-0.97	1.72	1.31	1.11
	$\frac{\kappa_{CR}}{\kappa_{CS}}$	η_{CT}^i	η_{CT}		
1	0.011	0.989			
2	0.018	0.982			
3	0.344	0.744	0.943		
4	0.009	0.991			

Tabella 2.3: Valori utilizzabili per ottenere l'efficienza media di separazione di carica (in basso).

¹²A titolo di curiosità il **tempo macchina** per il calcolo delle energie riportate nella parte alta della (Tab. 2.3) ammonta a 13610 ore (bisogna tener conto che ogni calcolo è stato elaborato da 8 processori in contemporanea e che più calcoli sono stati processati contemporaneamente). Nel (Cap. 4) il metodo di calcolo è stato migliorato e reso più veloce.

2.1.4 Efficienza di raccolta delle cariche - η_{CC}

Nel calcolo dell'efficienza totale questo termine è stato assunto unitario perché i valori riportati in letteratura sono prossimi all'unità [21]. Di seguito indichiamo i fenomeni che regolano il passaggio delle cariche all'interno delle fasi organiche. All'interno di un semiconduttore i portatori di carica sotto l'effetto di un campo elettrico accelerano raggiungendo la velocità massima di deriva $v_d = \mu E$. Il flusso per il portatore di carica che percorre il semiconduttore in condizioni stazionarie e con campo elettrico debole è

$$\phi_p(x) = p(x)\mu_p E(x) - D_p \frac{dp(x)}{dx} \quad (2.42)$$

Dove $p(x)$ è la densità dei portatori di carica nel semiconduttore, μ_p è la mobilità all'interno del materiale, $E(x)$ è il campo elettrico e D_p è il coefficiente di diffusione. Tenendo conto della relazione di Einstein $D_p = \mu_p k_B T / q$ (k_B costante di Boltzmann, T temperatura e q carica dell'elettrone), possiamo esprimere il coefficiente di diffusione in funzione della mobilità dei portatori. L'equazione (2.42) diventa

$$\phi_p(x) = \mu_p \left[p(x)E(x) - \frac{k_B T}{q} \frac{dp(x)}{dx} \right] \quad (2.43)$$

In condizioni dinamiche l'equazione che descrive la variazione della densità dei portatori, in merito anche alla generazione e alla ricombinazione è [90]

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = G_p(x) - R_p(x) + \frac{\partial \phi_p(x, t)}{\partial x} \quad (2.44)$$

In cui $G_p(x)$ è la velocità di generazione dei portatori di carica e $R_p(x)$ è la velocità di ricombinazione. In condizioni stazionarie l'equazione (2.44) diventa

$$\frac{\partial \phi_p(x, t)}{\partial x} = R_p(x) - G_p(x) \quad (2.45)$$

Definendo le condizioni al contorno si può ricavare la funzione di densità dei portatori e calcolare il flusso all'interfaccia con il rispettivo elettrodo.

2.2 Tensione a circuito aperto - V_{OC}

La tensione a circuito aperto è un'altra importante grandezza che caratterizza il comportamento elettrico di una cella fotovoltaica; essa è la differenza di potenziale agli elettrodi che si realizza quando non vi è passaggio di corrente, ovvero quando $J = 0$. Un'espressione empirica riportata in letteratura per le celle di tipo BHJ con diversi tipi di polimeri (donatori) e PCBM (accettore) è la seguente[17]:

$$V_{OC} = \frac{|\text{HOMO}_D| - |\text{LUMO}_A|}{q} - 0.3V \quad (2.46)$$

dove HOMO_D è l'energia del l'HOMO del donatore e LUMO_A è l'energia del LUMO dell'accettore (espresse in eV) e q è la carica di un elettrone. Nel nostro caso l'espressione (2.46) è stata applicata a una cella di tipo bilayer, utilizzando il valore -0.3 V, al quale diamo una giustificazione empirica di seguito, cercando di cogliere l'ordine di grandezza delle quantità implicate. Utilizziamo innanzitutto un'espressione più generica della V_{OC} , valida per una cella a eterogiunzione piatta[102]:

$$V_{OC} = \frac{|\text{HOMO}_D| - |\text{LUMO}_A|}{q} + \text{BB}_D + \text{BB}_A - \Delta\phi_D - \Delta\phi_A \quad (2.47)$$

BB_D e BB_A sono il *bending* del potenziale elettrostatico delle bande mentre $\Delta\phi_D$ e $\Delta\phi_A$ sono la differenza tra le funzioni di lavoro degli elettrodi e i livelli delle bande degli strati organici. I risultati di seguito ricavati sono validi anche per lo strato accettore. Il bending delle bande dovuto al cambio del potenziale elettrostatico è

$$\text{BB}_D = \int_0^{d_D} F(x) dx \quad (2.48)$$

Sotto l'ipotesi che il contatto metallico non stia iniettando elettroni, la corrente totale nello strato donatore corrisponde alla corrente delle buche

$$j_p = q\mu_p \left(pF - \frac{k_B T}{q} \frac{dp}{dx} \right) \quad (2.49)$$

che nel caso in esame ($J = 0$) è pari a zero. Utilizzando la (2.48) e la (2.49) con $j_p = 0$ otteniamo il bending della banda HOMO del donatore

$$\text{BB}_D = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p_i}{p_c} \right) \quad (2.50)$$

dove p_i e p_c sono la concentrazione delle buche all'interfaccia D/A e al contatto con l'elettrodo. La densità delle cariche al contatto può essere ricavata utilizzando l'espressione di Richardson-Schockley

$$p_c = N_D \exp \left(- \frac{\Delta \phi_D - \Delta_{low}(F)}{k_B T / q} \right) \quad (2.51)$$

Combinando le equazioni (2.47), (2.50) e (2.51) otteniamo la seguente espressione

$$V_{OC} = \frac{|\text{HOMO}_D| - |\text{LUMO}_A|}{q} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p_i n_i}{N_D N_A} \right) + \Delta_{low}(F_{c,D}) + \Delta_{low}(F_{c,A}) \quad (2.52)$$

Gli ultimi due termini possono essere trascurati perché ci si aspetta che abbiano un valore inferiore a 20 meV [102], utilizziamo allora l'espressione seguente

$$V_{OC} = \frac{|\text{HOMO}_D| - |\text{LUMO}_A|}{q} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p_i n_i}{N_D N_A} \right) \quad (2.53)$$

N_D ed N_A sono il numero effettivo di stati all'interno dello strato donatore e accettore. Tra i valori riportati in letteratura abbiamo utilizzato per N_D ed N_A rispettivamente $4.179 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ e $3.564 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [103]; per il calcolo abbiamo bisogno di densità degli stati non volumetriche ma superficiali, perché stiamo considerando un processo che avviene in uno strato infinitesimo all'interfaccia D/A. Per convertire le densità degli stati basta dividere per cm^{-1} , perché se un cubo del volume di 1cm^3 contiene N stati, allora una superficie di 1cm^2 all'interno di quel cubo (con densità omogenea) conterrà $N/(\text{cm}^{-1})$ stati. La densità superficiale dei portatori di carica all'interfaccia n_i e p_i (assumendo che da ogni eccitone si generino una buca e un elettrone) può essere stimata come

$$n_i = p_i \propto \int \Phi_p(\lambda) \eta_A(\lambda) \eta_{ED}(\lambda) \eta_{CT} d\lambda \quad (2.54)$$

espressione molto simile a quella per il calcolo della fotocorrente (2.4). Qui però manca il termine η_{CC} perché non stiamo ancora considerando il moto dei portatori di carica nelle fasi, ma soltanto la loro formazione all'interfaccia in seguito ad assorbimento, diffusione e dissociazione degli eccitoni. Provando a calcolare l'integrale della (2.54) utilizzando le espressioni ricavate di η_A , η_{ED} ed η_{CT} per una bilayer di questo tipo (P3HT/PCBM), con gli spettri sperimentali e fissando entrambi gli spessori delle fasi a 50 nm, troviamo che $n_i = p_i \approx 2.6 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

$$\frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p_i n_i}{N_D N_A} \right) = 0.02567 \ln \left(\frac{(2.6 \cdot 10^{16})^2}{4.179 \cdot 10^{19} \cdot 3.564 \cdot 10^{17}} \right) V = -0.256 V \approx -0.3 V \quad (2.55)$$

Abbiamo così giustificato l'utilizzo del valore empirico di -0.3 V per le bilayer. Nel calcolo della V_{OC} impiegato nel (Cap. 4) abbiamo utilizzato il valore costante di -0.3 V. L'espressione della V_{OC} in funzione delle efficienze dei primi tre processi e del flusso di fotoni può essere espressa combinando la (2.54) con la (2.53)

$$V_{OC} = \frac{|\text{HOMO}_D| - |\text{LUMO}_A|}{q} + \frac{k_B T}{q} \ln \left[\frac{\left(\int \Phi_p(\lambda) \eta_A(\lambda) \eta_{ED}(\lambda) \eta_{CT} d\lambda \right)^2}{N_D N_A} \right] \quad (2.56)$$

Nei calcoli successivi abbiamo utilizzato la (2.46) perché molto utilizzata in letteratura scientifica anche se avremmo potuto usare la (2.56) che racchiude in sé la dipendenza dall'intensità del fascio incidente, dagli spessori della cella, e da altri parametri utilizzati nel calcolo dell'integrale (2.54). La (2.46) è stata usata fissando l'HOMO del P3HT a -5.2 eV [105]; il LUMO del PCBM modificato invece viene calcolato di volta in volta dal programma. Il valore del LUMO è stato tarato in modo tale da ottenere -4.2 eV [105] quando il PCBM è immutato (quando non ci sono state modifiche alla molecola), sommando un fattore correttivo che varia in base al tipo di calcolo (nel nostro caso con un livello di calcolo B3LYP/6-31G(d) il fattore correttivo è di -1.084 eV). Così facendo il calcolo della V_{OC} diventa

$$V_{OC} = \frac{|-5.2 \text{ eV}| - |\text{LUMO}_{PCBM(mod)} - 1.084 \text{ eV}|}{q} - 0.3V \quad (2.57)$$

La relazione per la V_{OC} riportata nella (2.56) è stata ricavata usando un approccio un po' grossolano ma che permette di mettere in relazione la tensione a circuito aperto

con i parametri costruttivi della cella, quali molecole fotoattive e parametri geometrici; l'espressione che però utilizzeremo nell'implementazione degli algoritmi genetici è la (2.57) che ha conferme sperimentali ma che esprime la dipendenza della V_{OC} in funzione dell'HOMO del donatore e del LUMO dell'accettore.

Capitolo 3

Algoritmi genetici

Gli algoritmi utilizzati per i problemi di ottimizzazione possono essere raggruppati in due classi principali: quelli deterministici e quelli probabilistici. I primi sono usati nel caso in cui la funzione da ottimizzare è semplice, o più in generale, quando esiste una funzione obiettivo che mette in relazione gli elementi dello spazio di ricerca e le loro caratteristiche; conoscendo la funzione obiettivo si possono trovare i punti di massimo o minimo mediante tecniche di derivazione. I metodi probabilistici, invece, vengono utilizzati quando le relazioni tra gli elementi dello spazio di ricerca e la funzione obiettivo (*fitness*) sono molto complesse (funzioni discontinue, non derivabili o fortemente non lineari) oppure nel caso in cui il numero di elementi dello spazio di ricerca sono troppi perché si possano utilizzare i metodi deterministici in tempi ragionevoli. Questo tipo di procedure di ottimizzazione ci permettono di trovare delle possibili soluzioni al problema di ottimizzazione, tra le quali non è detto che vi sia la soluzione ottima ma una serie di possibili candidate, trovate mediante delle ipotesi o prove, cioè, tramite un approccio euristico. Di recente l'applicazione di queste tecniche alla biologia e alla chimica si è estesa particolarmente.

Gli algoritmi genetici sono un tipo particolare di algoritmi di ottimizzazione che traggono ispirazione dal principio di selezione naturale di Charles Darwin. In breve: l'algoritmo inizia generando casualmente una serie di possibili soluzioni al problema (individui), che costituiscono la popolazione e ad ogni ciclo esegue una selezione degli individui dalla popolazione corrente e rimescola il corredo genetico, formando un insieme di nuovi individui che andranno a costituire la generazione successiva. Ad ogni

iterazione le generazioni evolvono verso una soluzione ottimale (globale o locale) secondo quanto esplicitato dal teorema dello schema di Holland [104]. Nello schema di Holland si utilizza la selezione col metodo della *roulette wheel*, il crossover e la mutazione (con probabilità p_C e p_M) e la codifica binaria del codice genetico. Nel nostro caso l'algoritmo ha due differenze sostanziali dallo schema di Holland: la codifica dei geni è espressa in numeri interi, e si introduce l'operatore di elitismo che ad ogni generazione seleziona il cromosoma dell'individuo con fitness più alta e lo copia, senza alcuna modifica, nella generazione successiva. Il motivo di utilizzo della codifica intera risiede nel fatto che è più semplice da implementare e non sono necessarie correzioni per il caso in cui al genotipo non corrisponde alcun fenotipo, situazione che si potrebbe verificare dopo il crossover tra i cromosomi¹. L'elitismo invece è stato inserito perché evita la perdita dell'individuo migliore che potrebbe essere scartato dopo il campionamento casuale della roulette wheel. L'algoritmo utilizzato è di tipo micro (μ -GA), poiché il numero di individui che costituiscono la popolazione è molto piccolo a causa dell'elevato numero di cpu da utilizzare nel calcolo quantistico (il calcolo per ogni individuo avviene su 4 cpu, per un totale di 32 cpu). I programmi Darewin e Darewin2, che implementano l'algoritmo genetico, sono stati scritti in C++ e compilati utilizzando il compilatore GNU(G++); al fine di ottenere un codice parallelizzabile su più processori sono state utilizzate le librerie Open-MPI. In questo modo possiamo assegnare ad ogni individuo più processori che ne calcolano la fitness, stadio lento di tutto l'algoritmo genetico. In (Fig. 3.5) è riportata una versione semplificata di *flowchart* dell'algoritmo genetico utilizzato, dove non sono rappresentate le istruzioni dovute alla parallelizzazione; a parte questo e qualche salvataggio ulteriore di dati, il diagramma di flusso corrisponde alla funzione principale del programma (la *main*), il cui codice è riportato in appendice (D).

¹Nel caso della codifica intera da noi utilizzata il **taglio** viene realizzato in modo tale che le informazioni del gene non vengano modificate. In codifica intera un cromosoma può essere espresso come $\boxed{4|5|0|7}$, mentre in binario, utilizzando 3 bit per ogni intero, lo stesso cromosoma viene scritto come $\boxed{1|0|0|1|0|1|0|0|0|1|1|1}$. Si nota immediatamente che in binario i punti di taglio (|) possono suddividere l'informazione del gene e dopo il crossover ciò può portare a un nuovo gene che non codifica, ad esempio nel caso in cui utilizziamo geni il cui valore va da 0 a 5 e ci servono comunque 3 bit, ma i numeri 6 e 7 non hanno alcuna codifica ai fini del problema.

3.1 Operatori genetici

Di seguito descriviamo brevemente il funzionamento degli operatori genetici utilizzati, che eseguono determinate operazioni sugli individui della popolazione corrente e producono opportune modifiche dei cromosomi.

1. **Generazione** - Genera in modo casuale i cromosomi di tutti gli individui alla sola generazione 0, in modo da costruire una popolazione di partenza.
2. **Selezione** - Seleziona dalla popolazione corrente i cromosomi degli individui migliori, secondo il metodo della roulette wheel²
3. **Riproduzione** - Ricombina il corredo genetico degli elementi presenti nella mating pool. Il crossover ha una probabilità dell'80% di avvenire. Se la condizione si verifica si sceglie casualmente un punto di taglio e si scambiano i geni dei due cromosomi, altrimenti si scambiano i cromosomi per intero.
4. **Mutazione** - La mutazione modifica il valore di un determinato gene, scegliendolo casualmente tra quelli possibili e controllando che sia diverso dal valore precedente. La probabilità che ciascun gene presente in tutti gli individui sia modificato è dell'1%.
5. **Elitismo** - Questa procedura seleziona l'individuo migliore dalla generazione corrente e ne mette il genotipo nella popolazione successiva senza alcuna modifica o mutazione.

3.2 Esempio del benzene

Per testare il funzionamento dell'algoritmo genetico implementato, si è inizialmente usato un sistema semplice da studiare: il benzene. Questo non ha nulla a che vedere con le celle fotovoltaiche, oggetto di questo lavoro, ma è servito semplicemente come

²Il metodo della **roulette wheel** consiste nel selezionare gli individui in modo casuale, assegnando a ciascun individuo una probabilità di essere inserito nella *mating pool* data da $p_i = f_i/\bar{f}$, dove f_i è la fitness dell'individuo i -esimo e $\bar{f} = \sum_{i=0}^{Pop} f_i/Pop$ la fitness media. La scelta degli individui viene fatta estraendo un numero a caso tra zero e $\sum_{i=0}^{Pop} p_i$. È anche possibile che lo stesso individuo venga selezionato più volte, operando una selezione con reinserimento.

test preliminare e ha dato modo di semplificare la scrittura del programma finale, focalizzato sul fotovoltaico organico.

Le molecole di benzene rappresentano gli individui della popolazione e il loro cromosoma è costituito da 6 geni, che indicano il tipo di sostituente su ciascuna posizione. La fitness considerata è il modulo del momento di dipolo totale delle molecole, calcolata in due modi distinti:

1. somma vettoriale dei momenti di dipolo dei sostituenti (in due prime implementazioni)³;
2. modulo del momento di dipolo calcolato da Gaussian dopo ottimizzazione geometrica delle molecole (in una successiva implementazione).

Ciò ha permesso di testare il funzionamento del programma e di facilitarne l'implementazione. Il cromosoma per una molecola di benzene è codificato come segue:

$$\boxed{G_0 \mid G_1 \mid G_2 \mid G_3 \mid G_4 \mid G_5}$$

dove i possibili geni possono assumere valori da 0 a 8. Il numero di possibili individui ammonta a $9^6 = 531441 \approx 5.3 \cdot 10^5$. L'andamento della fitness per il primo caso è

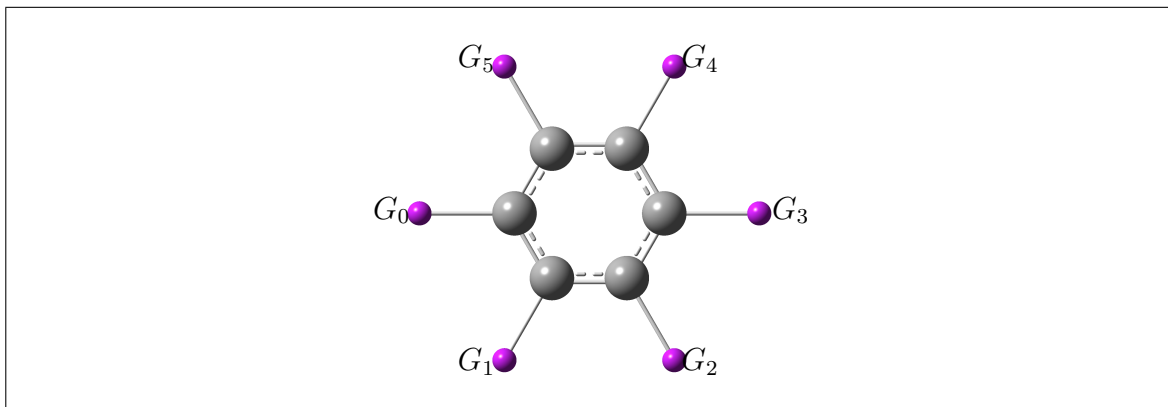


Figura 3.1: Molecola di benzene e atomi 'link' (in viola) al posto dei quali vengono inseriti i sostituenti.

³I **momenti di dipolo** usati per i sostituenti sono quelli riportati in letteratura per le molecole di: toluene, nitrobenzene, fenolo, tiofenolo, anilina ecc... Per l'idrogeno abbiamo assunto che il momento di dipolo di legame fosse pari a zero. I momenti di dipolo minimo e massimo sono 0 D per l'idrogeno e 3.9 D per il nitrogruppo.

riportata in (Fig. 3.2), mentre per il secondo caso si veda (Fig. 3.3). Nel primo caso l'algoritmo dopo 118 cicli (con una popolazione da 8 individui), va a convergenza⁴. Nel caso del calcolo con Gaussian non sappiamo esattamente quale sia l'individuo con fitness ottima, poiché i valori del momento di dipolo calcolato variano in base all'ottimizzazione delle molecole ed il totale è diverso dalla semplice somma delle parti, come avviene invece per il primo caso. Gli individui migliori trovati sono riportati in (Fig. 3.4): nella prima implementazione del programma l'individuo migliore ha cromosoma $\boxed{5|5|5|8|8|8}$ (3 nitrogruppi da un lato e 3 idrogeni dall'altro, si veda (Tab. 4.1) e (Fig. 3.4a) per l'immagine della molecola), mentre nel secondo caso il cromosoma è $\boxed{0|5|5|7|6|6}$ (i gruppi in ordine sequenziale sono: -CH₃, due -NO₂, -OH e due -NH₂, si veda (Tab. 4.1) per la corrispondenza tra i numeri e i sostituenti e (Fig. 3.4b) per l'immagine della molecola).

3.3 Greenjob

Data l'importanza che il tema energetico riveste al giorno d'oggi, abbiamo introdotto un modo per ridurre il dispendio energetico del programma. I *greenjob* sono semplicemente job di Gaussian che vengono riciclati quando il programma richiede il calcolo della fitness per un cromosoma la cui fitness sia già stata calcolata. Il programma ovvia a questa ridondanza di informazione lanciando solo i calcoli indispensabili ma tenendo comunque riservati tutti i processori potenzialmente necessari⁵. I *redjob* d'altro canto sono semplicemente i job Gaussian andati a male, che generano individui a fitness nulla. Al termine di ogni ciclo il programma salva il numero di *greenjob* e di *redjob*.

⁴La **fitness massima** ottenibile si ha nella molecola dove 3 sostituenti successivi sono quelli con il momento di dipolo più grande e 3 sono quelli col momento di dipolo più piccolo. Sommando vettorialmente i momenti di dipolo, si ha un vettore orientato verso il centrale dei tre sostituenti con momento di dipolo più elevato.

⁵In realtà a causa di un'inefficienza delle **librerie Open-MPI** i processori non vengono completamente posti inattivi. Nel programma *Darwin2* i *greenjob* invece di usare 4 processori ne usano 1 solo; ciò comporta comunque un certo risparmio energetico.

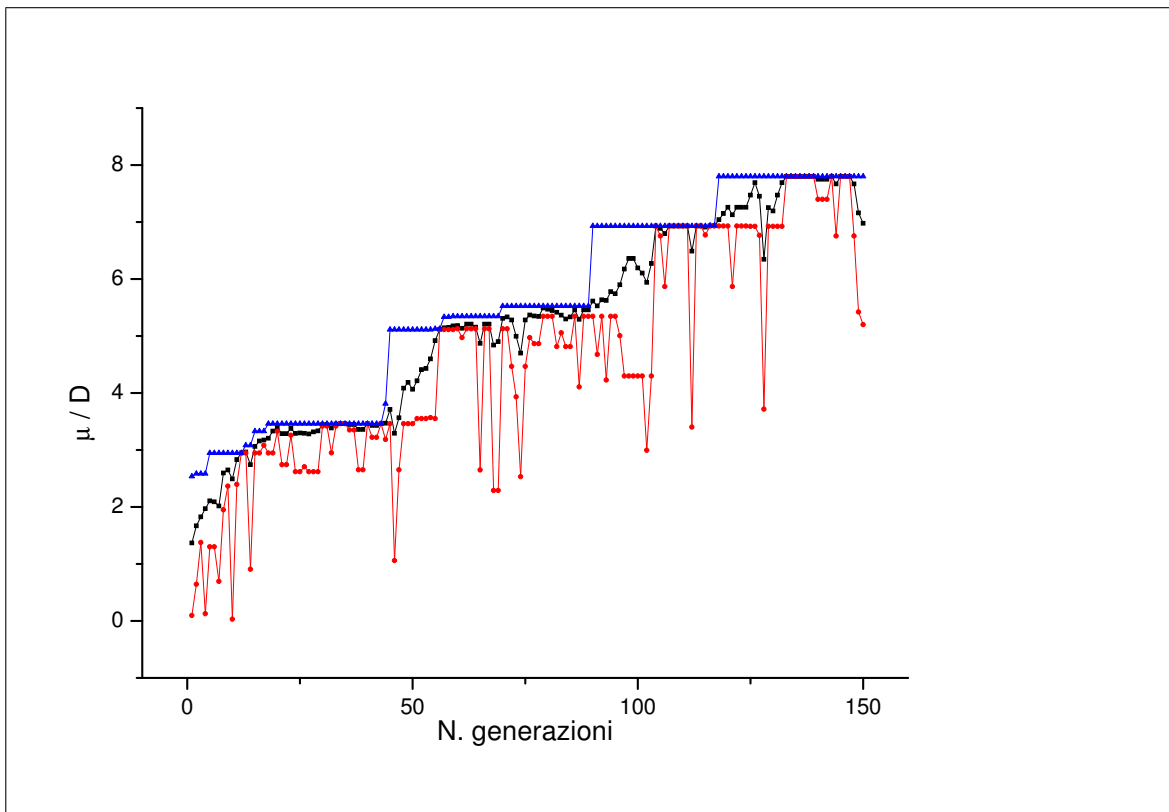


Figura 3.2: Valori dei momenti di dipolo massimo (azzurro), medio (nero) e minimo (rosso) del benzene, calcolati vettorialmente usando i valori di letteratura.

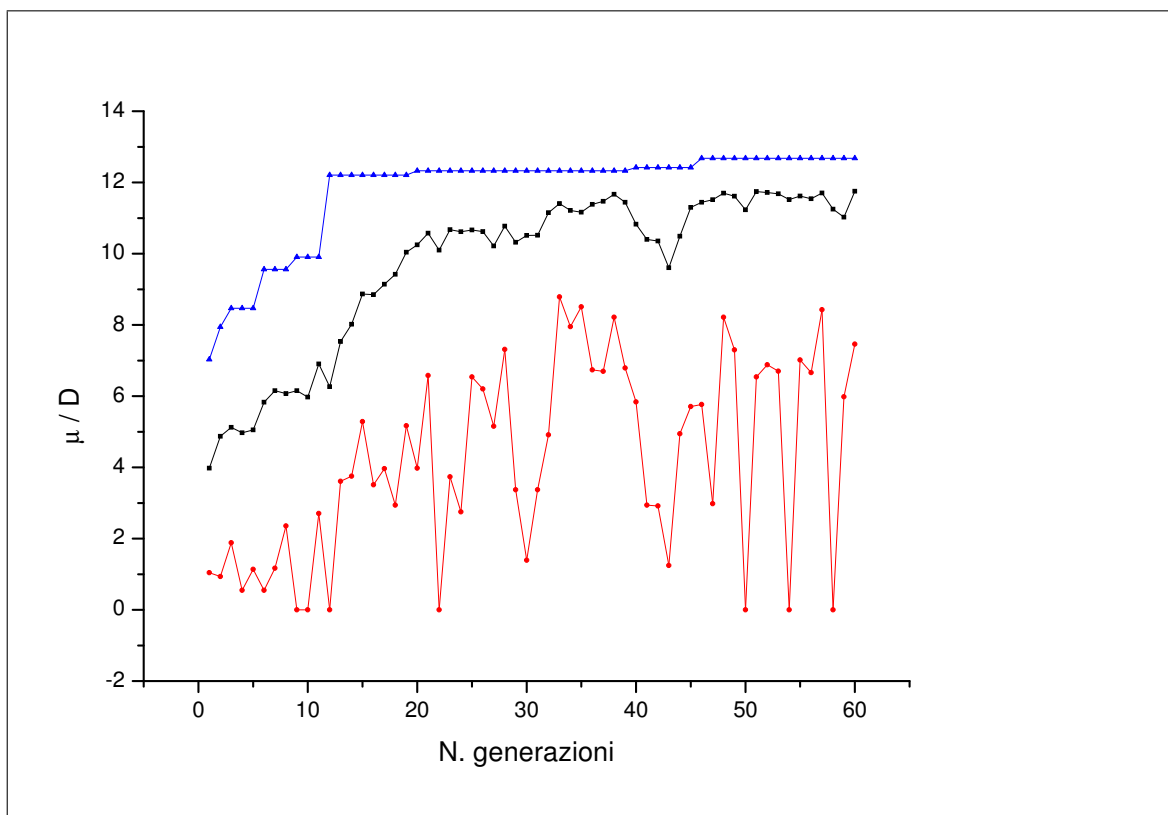


Figura 3.3: Valori dei momenti di dipolo massimo (azzurro), medio (nero) e minimo (rosso) del benzene, calcolati quantisticamente con il programma Darewin.

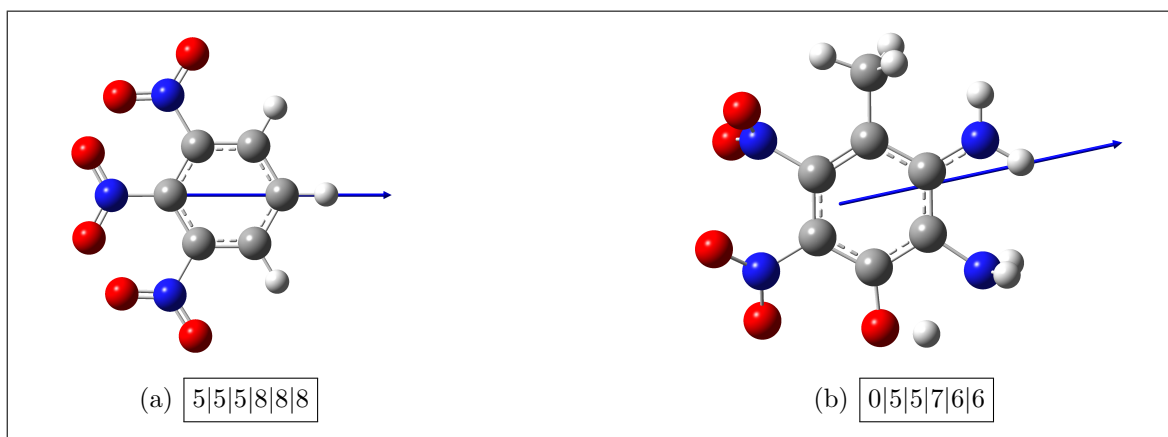


Figura 3.4: Molecole di benzene sostituito e rispettivi vettori del momento di dipolo.

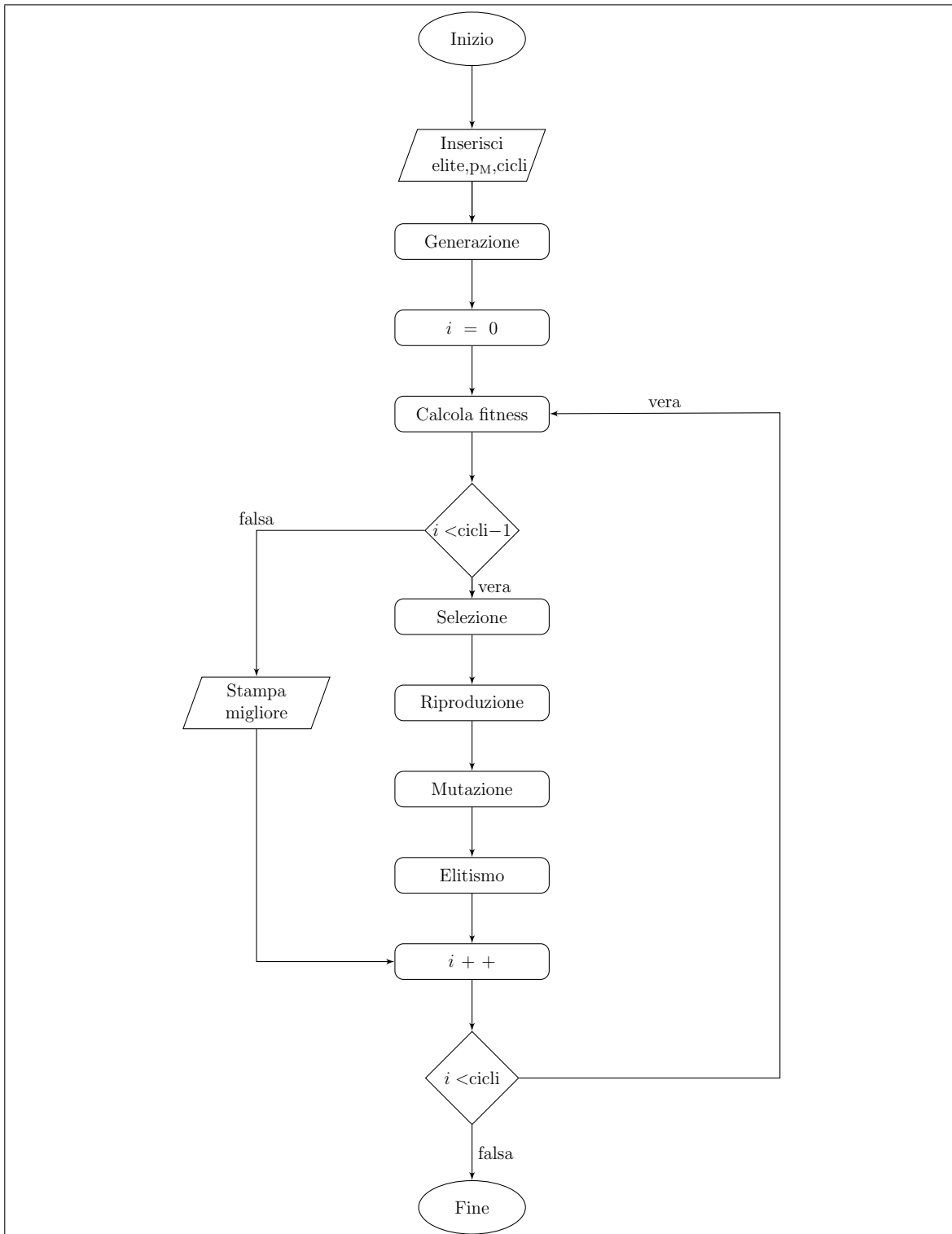


Figura 3.5: Diagramma di flusso dell'algoritmo genetico implementato.

Capitolo 4

Ottimizzazione di un dispositivo OPV

In questo capitolo verranno mostrate le modalità con cui il programma di ottimizzazione euristica effettua la ricerca nello spazio delle soluzioni possibili, al fine di ottimizzare una cella fotovoltaica organica, variando parametri molecolari e geometrici. Verranno inoltre mostrati gli individui con fitness più alta trovati e, infine, saranno elencati alcuni dei modi per migliorare la metodologia di ricerca, rendendola più accurata. Parte di codice del programma di ottimizzazione della cella è riportato in appendice (D).

I parametri modificabili del sistema sono gli spessori delle fasi e l'accettore. La parte del PCBM dov'è attaccato l'atomo a ponte sullo scheletro fullerenico viene modificata dal programma, in particolare i punti di sostituzione sono i cinque atomi presenti sul fenile e l'atomo attaccato al carbonio a ponte (Fig. 4.1). I sostituenti possibili sul fenile sono i primi nove elencati in (Tab. 4.1) mentre i sostituenti inseriti sul carbonio a ponte sono gli ultimi cinque elencati. L'idea di utilizzare i sostituenti $-(\text{CH}_2)_n - \text{COOCH}_3$ è stata ispirata da lavori di letteratura in cui sono state fatte sintesi e caratterizzazioni di molecole di PCBM modificate usando i medesimi sostituenti[106]. Il cromosoma per una cella è codificato come segue:

$$\boxed{G_0 \mid G_1 \mid G_2 \mid G_3 \mid G_4 \mid G_5 \mid G_6 \mid G_7}$$

dove

$$G_i \in \begin{cases} \{0, 1, \dots, 8\}, & i = 0, \dots, 4 \\ \{22, 23, \dots, 26\}, & i = 5 \\ \{10, 20, \dots, 100\}, & i = 6, 7 \end{cases} \quad (4.1)$$

Per i geni 0-4 abbiamo in tutto 9 valori che corrispondono ai primi 9 elementi riportati in (Tab. 4.1), per il gene 5 abbiamo 5 possibili sostituenti corrispondenti agli ultimi 5 in (Tab. 4.1); per i geni 7 e 8 abbiamo i possibili valori da 10 a 100, con salti di 10, corrispondenti a differenti spessori, operando una scansione discreta. Solo i primi sei geni codificano per i sostituenti, i restanti due codificano gli spessori.

Intero	Sostituente
0	-CH ₃
1	-F
2	-Cl
3	-Br
4	-SH
5	-NO ₂
6	-NH ₂
7	-OH
8	-H
22	-(CH ₂) ₂ - COOCH ₃
23	-(CH ₂) ₃ - COOCH ₃
24	-(CH ₂) ₄ - COOCH ₃
25	-(CH ₂) ₅ - COOCH ₃
26	-(CH ₂) ₆ - COOCH ₃

Tabella 4.1: Corrispondenza tra i numeri interi usati nella codifica e i relativi sostituenti.

Gli spessori possibili sono scelti come multipli di 10 nm, e vanno da 10 a 100 nm, in modo tale da non estendere molto lo spazio di ricerca che ha dimensione $9^5 \cdot 5 \cdot 10^2 = 29524500 \approx 3 \cdot 10^7$. Per i calcoli quantistici si parte da un sistema D/A ottimizzato geometricamente sia per il singoletto che per il tripletto¹, utilizzando la base 6-31G(d)

¹In particolare si tratta del **sistema 1**, i cui dati sono riportati in (Tab. 2.3).

e il funzionale B3LYP. Le geometrie così ottimizzate sono quelle di partenza per lo stadio 1 e 2 dei calcoli successivamente esplicitati. La fitness viene calcolata utilizzando i risultati generati dai calcoli quantistici per calcolare diverse quantità richieste nella determinazione di J_{PH} e V_{OC} . I calcoli restituiscono i valori di:

1. Ottimizzazione geometrica (congelata) ed energia del sistema nello stato fondamentale;
2. Ottimizzazione geometrica (congelata) ed energia del sistema nello stato di tripletto;
3. Energia del solo PCBM ottimizzato nello stadio 1, valore del LUMO e calcoli di stati eccitati (lunghezze d'onda e forza dell'oscillatore);
4. Energia single point del sistema nella geometria ottimizzata allo stadio 1 ma con molteplicità di tripletto;
5. Energia single point del sistema nella geometria ottimizzata allo stadio 2 ma con molteplicità di singoletto;

Questi calcoli vengono fatti in serie (dato che lo stadio 3 utilizza la geometria dello stadio 1 e gli stadi 4 e 5 utilizzano geometria e funzione d'onda degli stadi 1 e 2) per ogni individuo e data l'elevata durata di tempo, sono stati presi alcuni accorgimenti specifici per ridurre il tempo di calcolo:

- Innanzitutto il sistema viene ottimizzato a **geometria congelata**, ovvero mantenendo fissa la geometria dello scheletro fullerenico e il fenile legato; ciò riduce i gradi di libertà del sistema e permette di ridurre notevolmente il numero di cicli necessari alla convergenza del calcolo della geometria ottimizzata. Affinché sia possibile fare una restrizione di questo tipo, abbiamo controllato che per un sistema D/A modificato (con sostituenti diversi rispetto all'originario), vi fossero variazioni minime tra un'ottimizzazione completa (senza alcun vincolo sulle posizioni atomiche) e un'ottimizzazione congelata (dove le posizioni di alcuni atomi sono fisse); si veda (Tab. 4.2) per il confronto dei dati tra i due casi.

OTTIMIZZAZIONE	CICLI	TEMPO [h]	E(RB3LYP) [Ha]	HOMO [Ha]	LUMO [Ha]
LIBERA	167	893	-6987.24942343	-0.17030	-0.11125
CONGELATA	28	141	-6987.24516236	-0.17022	-0.11147

Tabella 4.2: Valori relativi all'ottimizzazione di un sistema D/A modificato. il tempo macchina (per 8 processori). Il numero di cicli e la quantità di tempo si riducono notevolmente, mantenendo comunque valori di energie molto vicini. Il cromosoma del sistema D/A usato nel calcolo è $\boxed{1|0|6|5|1|24|x|x}$ (gli ultimi 2 geni non sono utilizzati) si veda (Tab. 4.1) per i rispettivi sostituenti.

In (Fig. 4.1) è illustrato il sistema D/A con la corrispondenza tra i geni e le posizioni dove si inseriscono i sostituenti; in basso invece c'è una rappresentazione schematica dello spessore delle fasi con i 10 possibili valori che può assumere, dove ogni celletta corrisponde a 10 nm.

- Abbiamo utilizzato un **basis set dinamico personalizzato**, utilizzando la base 3-21G per atomi di idrogeno, carbonio, azoto, ossigeno e fluoro, la 6-31G(d) per gli atomi di zolfo e cloro, infine la 6-311G(d) per l'atomo di bromo. Così facendo si riduce la complessità della funzione d'onda utilizzata nei calcoli (rispetto ad usare la base 6-31G(d) per tutti gli atomi), mantenendo comunque un'elevata accuratezza per gli atomi più pesanti.

In (Tab. 4.3) sono riportati i parametri utilizzati nell'algoritmo genetico per il calcolo della potenza delle celle.

Numero			Probabilità	
Individui	Cicli	Élite	Crossover	Mutazione
8	5	1	80%	1%

Tabella 4.3: Parametri utilizzati nell'algoritmo genetico.

4.1 Individui migliori

Il programma ha eseguito 7 cicli, con 8 individui per generazione (56 individui totali) in poco più di 14 giorni. È stata calcolata la fitness di 20 individui completamente

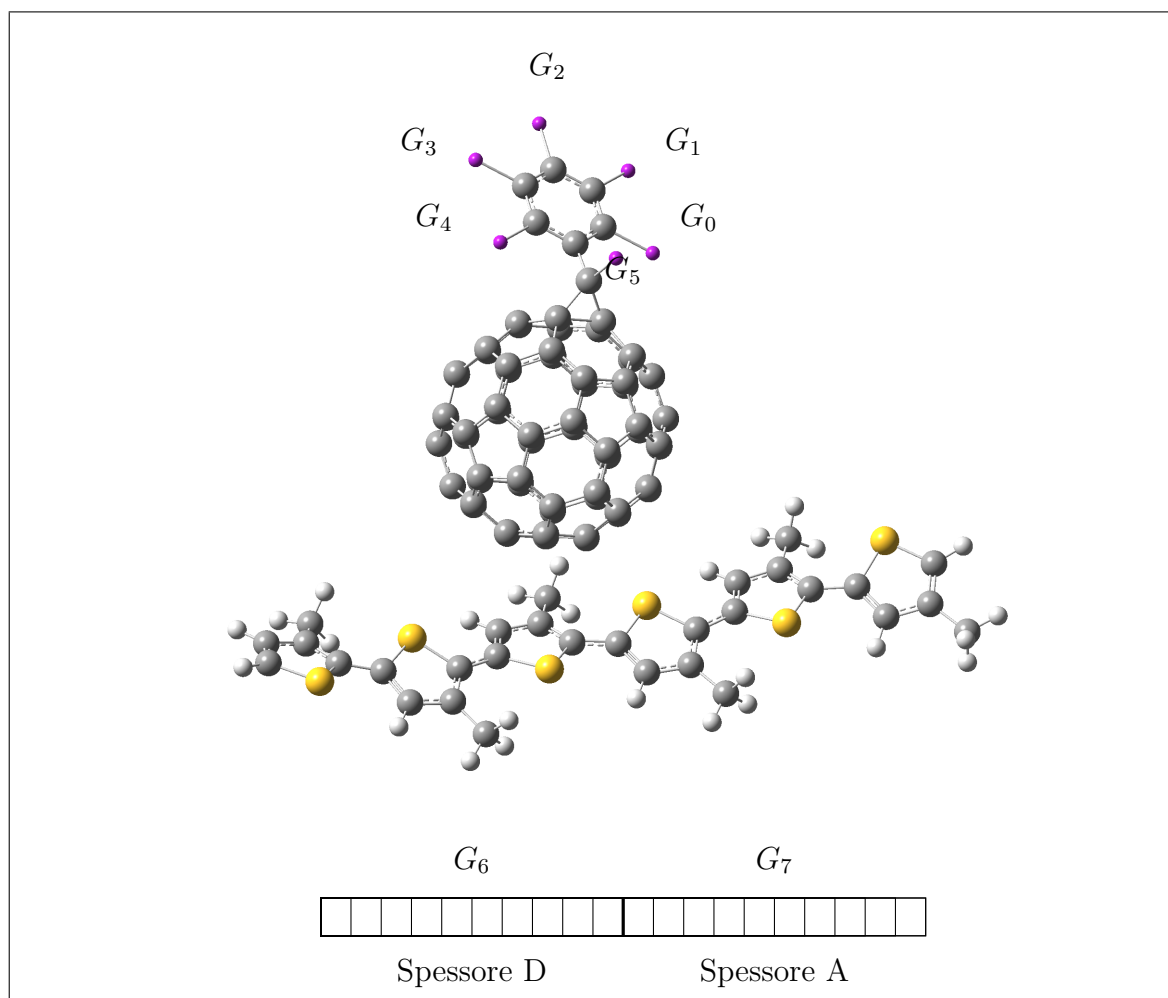


Figura 4.1: Scheletro molecolare del sistema (singoletto ottimizzato) con gli atomi 'link' (in viola) dove vengono inseriti i possibili sostituenti. È riportata anche la corrispondenza con i geni.

diversi, mentre i rimanenti 36 sono stati rifelezionati senza modifiche sul cromosoma (greenjob) e tra questi ci sono stati 8 job che però non sono andati a buon fine (redjob). In (Tab. 4.4) sono riportati i dati dei cinque individui migliori trovati durante tutta l'esecuzione del programma:

- Il primo individuo corrisponde alla cella prototipo immutata; i sostituenti sul fenile sono tutti -H e il sostituente a ponte ha 3 gruppi $-\text{CH}_2$ (estere dell'acido butirrico);
- in questo sistema il fenile presenta i sostituenti -H -Cl - NH_2 -Cl -SH e l'estere è collegato sempre da 3 gruppi $-\text{CH}_2$ come nel caso precedente;

- c) questo individuo è quasi identico all'individuo a) ma presenta solo un sostituyente diverso: sulla seconda posizione del fenile c'è il gruppo $-\text{NH}_2$;
- d) individuo che presenta i seguenti sostituenti: $-\text{OH}$ $-\text{SH}$ $-\text{F}$ $-\text{OH}$ $-\text{Cl}$ e il gruppo estereo è collegato da 6 $-\text{CH}_2$;
- e) l'ultimo individuo è la cella migliore trovata e i sostituenti legati sono: $-\text{H}$ $-\text{CH}_3$ $-\text{H}$ $-\text{H}$ $-\text{H}$ e il gruppo estereo è costituito da 6 $-\text{CH}_2$, come riportato in (Fig. 4.3).

Tutti questi individui appena menzionati corrispondono a celle i cui spessori sono identici, infatti, gli ultimi due geni che codificano gli spessori, coincidono per tutti e 5 gli individui (Tab. 4.4), con valori pari a 50 nm per la fase donatrice e 20 nm per la fase accettrice.

(a)		(b)	
Cromosoma	8888823050020	Cromosoma	8262423050020
ΔE_{CS}	-1.024	ΔE_{CS}	-1.007
ΔE_{CR}	-1.502	ΔE_{CR}	-1.523
κ_{CS}	0.0546	κ_{CS}	0.0508
κ_{CR}	0.0008	κ_{CR}	0.0005
η_{CT}	0.9854	η_{CT}	0.991
V_{OC}	0.698	V_{OC}	0.722
J_{PH}	4.505	J_{PH}	4.420
P(fitness)	3.146	P(fitness)	3.192

(c)		(d)	
Cromosoma	8088823050020	Cromosoma	7417226050020
ΔE_{CS}	-1.025	ΔE_{CS}	-0.994
ΔE_{CR}	-1.505	ΔE_{CR}	-1.527
κ_{CS}	0.0548	κ_{CS}	0.0507
κ_{CR}	0.0008	κ_{CR}	0.0004
η_{CT}	0.986	η_{CT}	0.993
V_{OC}	0.710	V_{OC}	0.720
J_{PH}	4.508	J_{PH}	4.514
P(fitness)	3.202	P(fitness)	3.251

(e)	
Cromosoma	8088826050020
ΔE_{CS}	-0.997
ΔE_{CR}	-1.523
κ_{CS}	0.0673
κ_{CR}	0.0007
η_{CT}	0.990
V_{OC}	0.729
J_{PH}	4.571
P(fitness)	3.298

Tabella 4.4: Individui migliori in ordine crescente. ΔE_{CS} e ΔE_{CR} sono espresse in eV, V_{OC} è espressa in V, J_{PH} in $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e P in $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$; le altre quantità sono adimensionali.

Osservando i dati dell'individuo migliore (Tab. 4.4e), si nota che rispetto alla cella non modificata (Tab. 4.4a) i valori di η_{CT} , V_{OC} e J_{PH} sono più elevati, in

particolare l'individuo migliore ha fitness pari a **3.298** (potenza elettrica espressa in $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ data dal prodotto di 0.729 V e $4.571 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) con un guadagno di $0.152 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ rispetto alla cella col PCBM non modificato. La fitness non ha avuto miglioramenti significativi durante l'esecuzione dei calcoli perché al primo ciclo è stato inserito manualmente il cromosoma di un individuo molto buono, ovvero della cella prototipo non modificata con fitness di per sé già alta e pari a 3.146 (data dal prodotto di 0.698 V e $4.505 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) e anche per il fatto che il numero di cicli è basso. Gli spessori delle celle migliori menzionate sono identici perché i geni 'forti' vengono trasmessi alle generazioni successive grazie agli operatori genetici.

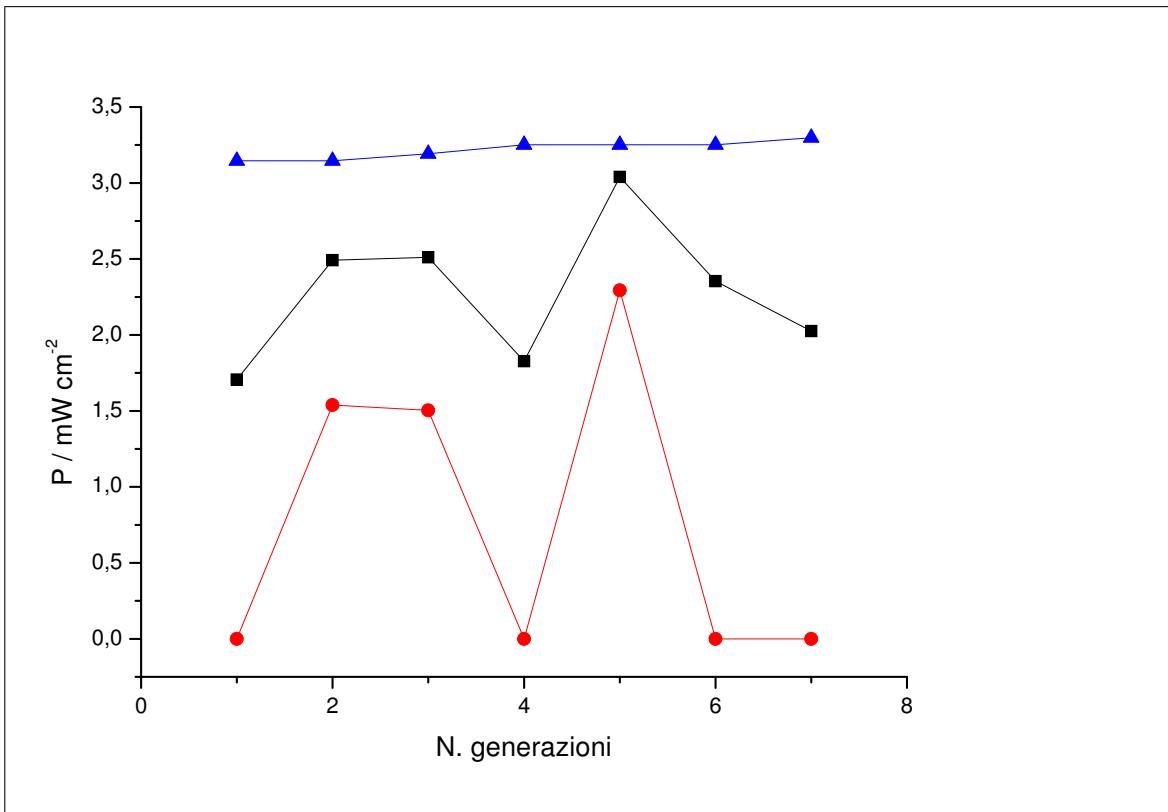


Figura 4.2: Valori della potenza massima (azzurro), media (nero) e minima (rosso) delle celle, calcolati con Darewin2.

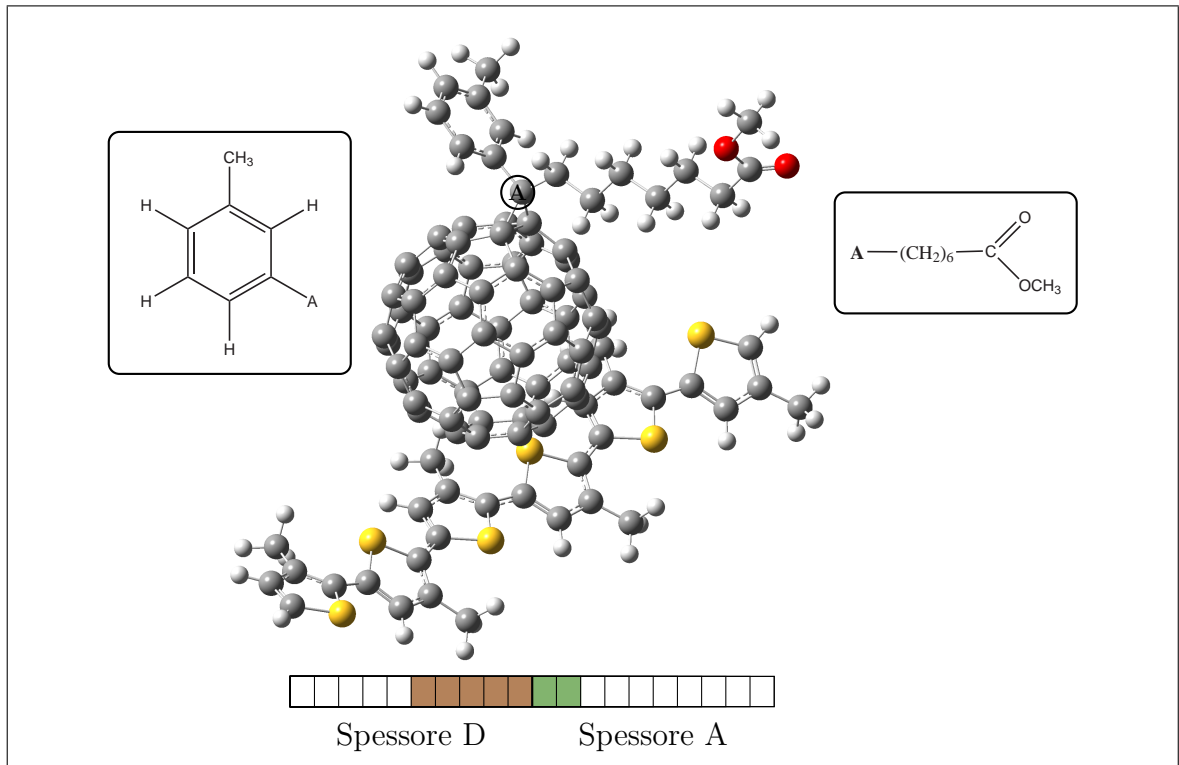


Figura 4.3: Cella migliore trovata con gli algoritmi genetici. In basso sono rappresentati gli spessori delle due fasi: ogni celletta corrisponde a 10 nm.

4.2 Conclusioni

In questo lavoro di tesi abbiamo illustrato una metodologia per il miglioramento di celle fotovoltaiche organiche a eterogiunzione piatta. Innanzitutto abbiamo ricavato una funzione obiettivo o *fitness* ($P = J_{PH}V_{OC}$), che descriva le caratteristiche elettriche della cella, in particolare la potenza in funzione di diversi parametri. Successivamente è stata messa a punto una metodologia per l'ottimizzazione euristica, basata sugli algoritmi genetici che è stata inizialmente testata utilizzando il benzene e successivamente è stata applicata ad una cella prototipo per cercare di ottimizzarne i parametri chimici (operando delle modifiche sulle molecole costituenti il sistema) e geometrici (modificando gli spessori delle fasi assorbenti). I metodi e i codici sviluppati saranno impiegati in futuro per studiare sistemi donatore/accettore di tipo diverso da quelli utilizzati in questo lavoro; sarà possibile estendere l'approccio alle più performanti bulk heterojunction, la cui descrizione potrebbe risultare più complessa, date le peculiari

caratteristiche morfologiche delle fasi organiche.

Data l'importanza della fitness per la selezione delle celle migliori, si sta già pensando ad introdurre alcuni miglioramenti alla metodologia:

- calcolare il termine di coupling elettronico per i due processi di separazione e ricombinazione di carica, invece di assumere che il rapporto sia pari a uno come nella (2.38);
- calcolare la tensione a circuito aperto in modo più accurato, ad esempio, utilizzando non il valore del LUMO dell'accettore bensì l'affinità elettronica, ricavabile dalla differenza dell'energia della molecola neutra e carica negativamente;
- calcolare la tensione a circuito aperto, includendo la dipendenza dalla potenza del fascio luminoso e dagli spessori della cella, utilizzando espressioni simili alla (2.56);
- aggiungere il termine dell'efficienza di raccolta delle cariche η_{CC} , invece di considerarlo unitario.

L'utilizzo di queste modifiche permetterà di studiare dispositivi in silico che riprodurranno i dati sperimentali in modo più accurato.

Appendice A

Teoria del trasferimento elettronico

Il trasferimento elettronico è un processo particolare, che avviene normalmente in natura inerentemente alla trasduzione di energia (ad esempio sistemi fotosintetici che coinvolgono la formazione di ATP) ed è molto diffuso nei sistemi fisici, biologici, chimici organici e inorganici [91]; capirne e controllarne il funzionamento è una delle aree di ricerca più attive della chimica-fisica.

Se il trasferimento elettronico tra le specie D e A non è aumentato dal mescolamento elettronico nello spazio intermedio, ci si aspetta che la costante di velocità dipenda in modo esponenziale dalla distanza, consistentemente con la dipendenza esponenziale della parte radiale della funzione d'onda elettronica. Fin quando gli elettroni sono trasportati per localizzazione e hopping tra i siti D e A, o per risonanza tra le strutture chimiche, distanze maggiori di 20 Å non sono osservate. Il trasferimento elettronico a lungo raggio (27 Å) è stato osservato nei centri di reazioni fotosintetiche, dove gli elettroni si muovono per moto coerente nelle bande (come nei metalli), per hopping elettronico (come nei semiconduttori disordinati) o per trasporto in sistemi che presentano difetti elettronici e polarizzazione del reticolo circostante (trasporto nei polimeri per difetto solitonico).

A.1 Modello di Marcus

Supponiamo di avere un sistema in cui due ioni metallici identici (centri di trasferimento senza gradi di libertà interni) sono posizionati sui due vertici uguali di un triangolo

isoscele e una molecola d'acqua è posizionata sul vertice rimanente (Fig. A.1 a). La molecola d'acqua orienta il proprio momento di dipolo verso lo ione recante l'elettrone prima e dopo il trasferimento. Di conseguenza l'orientazione del momento di dipolo descrive un minimo di energia che approssima una parabola e dipende dalle coordinate degli atomi della molecola.

Consideriamo un altro caso semplice di trasferimento elettronico tra due molecole di idrogeno H_2 e H_2^+ . In questo caso supponiamo di fissare un'orientazione parallela e la distanza del baricentro tra le due molecole (Fig. A.1 b).

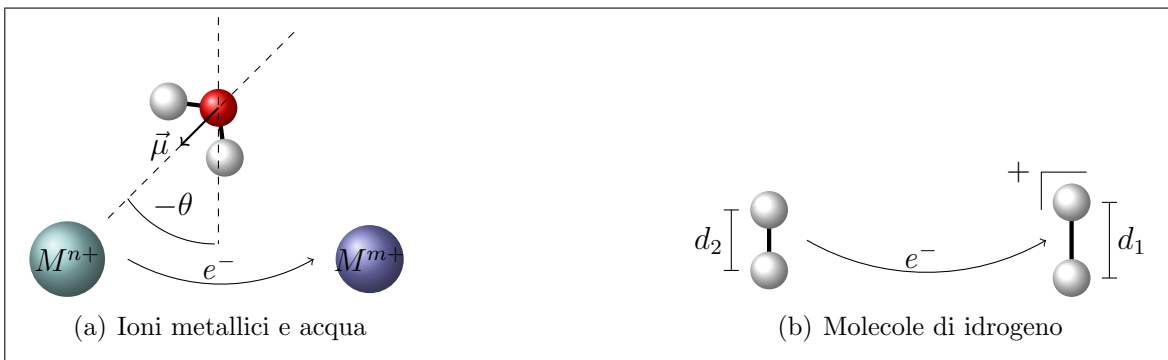


Figura A.1: Trasferimento elettronico in due sistemi differenti.

La molecola di idrogeno carica positivamente ha un elettrone in meno e presenta pertanto un ordine di legame minore, con una distanza maggiore tra i due atomi; viceversa per la molecola neutra. Anche in questo caso lo stato di reagenti e prodotti sarà approssimabile da due parabole che dipenderanno dalla posizione degli atomi e, quindi, dalla lunghezza dei legami. Sistemi di questo tipo vengono trattati in modo armonico, utilizzando la legge di Hooke, da cui risulta che l'energia potenziale di vibrazione degli atomi ha una forma molto semplice: $E = \frac{1}{2}f(x - x_0)^2$.

Il trasferimento elettronico si verifica quando le due molecole hanno distanza di legame uguale in seguito ad oscillazione. In queste condizioni ci si trova nel punto di incrocio delle due curve di energia potenziale. Subito dopo il trasferimento dell'elettrone il sistema torna in una situazione di minimo con una nuova modifica delle distanze. Per entrambi i sistemi possiamo definire delle coordinate nucleari generiche:

1. Per il sistema A.1 a)

$$q = \theta \quad q_0^R = -\theta_0 \quad q_0^P = \theta_0$$

Si nota immediatamente che $q_0^P = -q_0^R = q_0$.

2. Per il sistema A.1 b)

$$q = d_1 - d_2 \quad q_0^R = d_1^{0,R} - d_2^{0,R} \quad q_0^P = d_1^{0,P} - d_2^{0,P}$$

dato che $d_1^{0,R} = d_2^{0,P}$ e $d_1^{0,P} = d_2^{0,R}$ allora $q_0^P = -q_0^R = q_0$.

In base a queste considerazioni le curve diabatiche di energia potenziale per i sistemi in (Fig. A.1) sono rappresentate da (Fig. A.2)

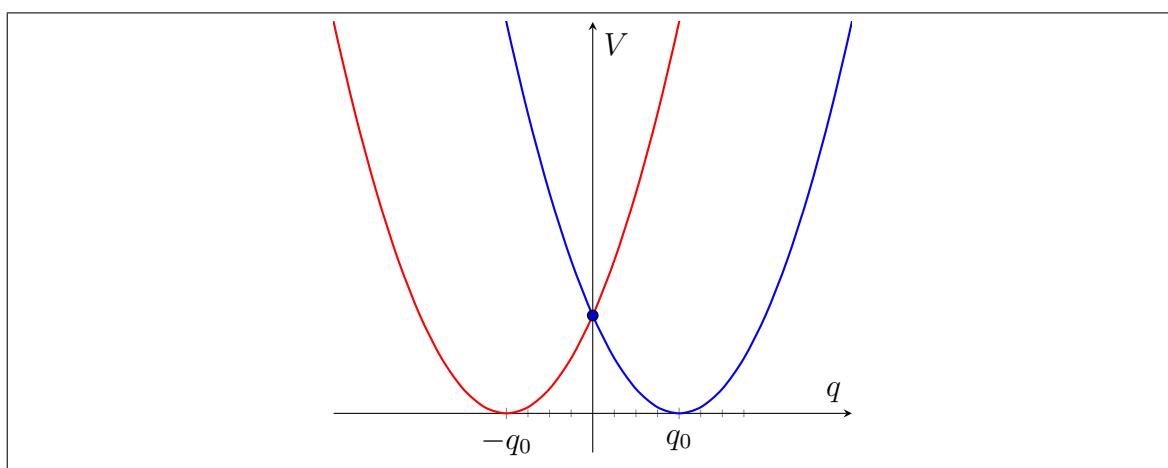


Figura A.2: Curve diabatiche di energia potenziale per una reazione di trasferimento elettronico ($\Delta G^\circ \approx 0$). La parabola di colore rosso rappresenta i reagenti, quella di colore blu i prodotti.

In questi sistemi l'energia potenziale per reagenti e prodotti è descritta da due curve paraboliche intersecate:

$$V_R = \frac{1}{2}f(q + q_0)^2 \quad (\text{A.1})$$

$$V_P = \frac{1}{2}f(q - q_0)^2 \quad (\text{A.2})$$

Dove f è la costante di forza, q_0 è il valore di q nel punto di minimo e q è lo spostamento. La coordinata q vale zero al punto di incrocio tra le due curve. La differenza tra le energie potenziali di reagenti e prodotti è data da:

$$V_R - V_P = 2fq_0q \quad (\text{A.3})$$

Si nota subito che la differenza di energia tra le due curve è linearmente dipendente dallo spostamento degli atomi ($\Delta V = kq$). Nei sistemi più complessi in cui si hanno grandi molecole circondate dal solvente, il potenziale delle due curve sarà espresso in funzione della posizione di migliaia atomi; l'energia potenziale dei centri di reazione e dell'ambiente chimico circostante è funzione di tutte queste coordinate nucleari e definisce una superficie di energia potenziale N -dimensionale che può presentare anche diversi minimi locali. Risulta conveniente pertanto utilizzare la differenza di energia $V_R - V_P$ come coordinata di reazione. Il sistema può essere generalizzato usando queste 3 condizioni:

1. Per le reazioni in soluzione bisogna considerare in ordinata non la differenza di energia potenziale ($V_R - V_P$), ma la differenza di energia libera di Gibbs (funzione di $V_R - V_P$), perché cambi nella densità degli stati e nell'energia libera sono quantità importanti per il decorso delle reazioni chimiche;
2. In ascissa viene utilizzata la coordinata di reazione (corrispondente alla differenza di energia vibrazionale e di polarizzazione tra reagenti e prodotti), che permette di tenere conto di tutti i gradi di libertà del sistema e di ridurlo a due parabole che si incrociano;
3. Ultimo fattore da tenere in conto è che gli stati dei reagenti e prodotti possono essere non-degeneri, diversamente dagli esempi considerati.

Dal punto di vista classico il trasferimento elettronico richiede il superamento della barriera posta tra reagenti e prodotti; se il tunneling nucleare non è importante questa barriera può essere calcolata col semplice calcolo algebrico. Per una generica reazione di trasferimento elettronico $A^+ + B \rightarrow A + B^+$ l'energia di attivazione del processo ΔG^\ddagger è la differenza tra il punto di incrocio delle due parabole ed il punto di minimo per la curva dei reagenti come in (Fig. A.3). Ignorando le variazioni entropiche, l'energia potenziale corrisponde all'energia libera. La sommità della barriera di attivazione si trova all'ascissa q_c (*crossing*) dove

$$V_R(q_c) = V_P(q_c) \Rightarrow \frac{1}{2}f(q_c - q_R)^2 = \Delta G^\circ + \frac{1}{2}f(q_c - q_P)^2 \quad (\text{A.4})$$

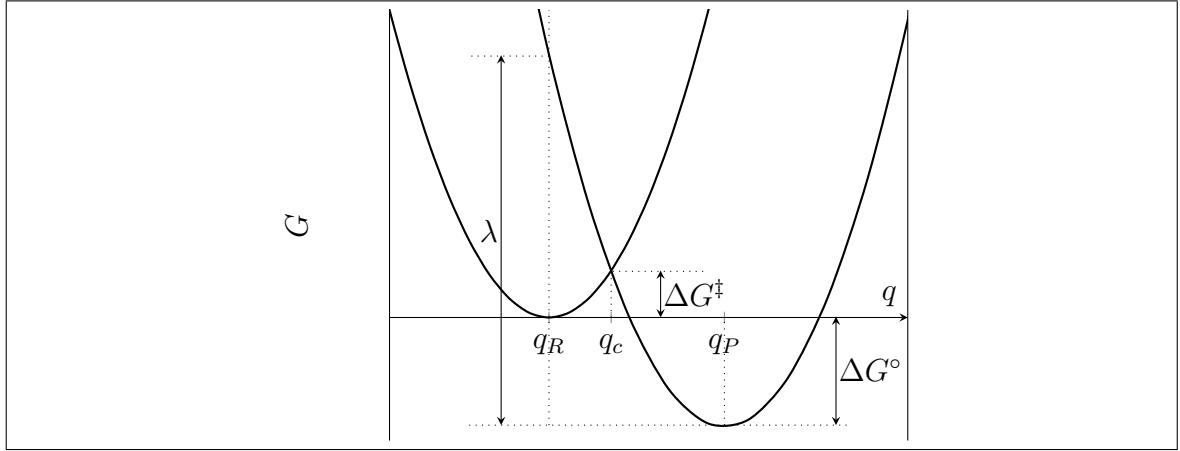


Figura A.3: Curve diabatiche di energia libera per una reazione generica di trasferimento elettronico ($\Delta G^\circ \neq 0$).

Ricavando q_c si ottiene

$$q_c = \frac{\Delta G^\circ}{f(q_P - q_R)} + \frac{q_R + q_P}{2} \quad (\text{A.5})$$

Ora è utile definire una quantità fisica fondamentale, l'energia di riorganizzazione

$$\lambda = \frac{1}{2}f(q_R - q_P)^2 \quad (\text{A.6})$$

che aumenta incrementando la distanza di separazione tra i due minimi delle curve e aumentando la costante di forza dell'oscillatore. L'energia libera di attivazione risulta

$$\Delta G^\ddagger = G_R(q_c) - G_R(q_R) = V_R(q_c) - V_R(q_R) \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{1}{2}f(q_c - q_R)^2 \quad (\text{A.8})$$

Se sostituiamo l'espressione (A.5) per q_c nella (A.8) e tenendo conto della definizione di λ (A.6) otteniamo un'espressione semplice per l'energia di attivazione, che collega insieme la cinetica e la termodinamica per il sistema considerato:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (\text{A.9})$$

L'espressione ottenuta è l'altezza della barriera dell'energia libera di attivazione, che

può essere sostituita nell'espressione cinetica di Arrhenius, ottenendo la costante di velocità per il trasferimento elettronico:

$$k_{ET} = A \exp \left[- \frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (\text{A.10})$$

Questa formula è probabilmente la più importante relazione nella teoria della velocità del trasferimento elettronico [92].

L'energia di riorganizzazione, come visto per i sistemi in (Fig. A.1) può dipendere da variazioni delle posizioni atomiche per le molecole oggetto del trasferimento elettronico vero e proprio ma anche da cambiamenti del solvente circostante; λ include pertanto componenti di vibrazione delle molecole (λ_{in}) e di cambi di polarizzazione nel solvente (λ_{out}) ed è data dalla somma dei due contributi

$$\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{out} \quad (\text{A.11})$$

Il termine di riorganizzazione 'esterna' (λ_{out}) è stato ottenuto da Marcus usando un modello in cui reagenti e prodotti sono trattati come sfere e il solvente come un dielettrico continuo. In questo caso l'energia di riorganizzazione esterna diventa:

$$\lambda_{out} = \frac{(\Delta e)^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (\text{A.12})$$

Dove a_1 , a_2 , R , ϵ_{op} , ϵ_s , Δe sono rispettivamente i raggi del donatore e dell'accettore, la distanza tra i loro centri, le costanti dielettriche ottica e statica del solvente e la quantità di carica trasferita durante il processo.

A.2 Modello di Jortner

La costante di velocità quantomeccanica di trasferimento elettronico è importante perché ci permette di descrivere il trasferimento elettronico a temperature tendenti allo zero assoluto. Ciò è importante perché le evidenze sperimentali sono che il trasferimento elettronico in tali condizioni è pressoché indipendente dal variare della temperatura e ciò che più importa è che ha sempre un valore finito non nullo. Ciò implica che rea-

zioni di trasferimento elettronico possano decorrere anche in zone remote del sistema solare, a temperature bassissime, grazie proprio agli effetti quantistici. La costante di velocità per un trasferimento elettronico non adiabatico viene ricavata utilizzando la ‘regola d’oro’ di Fermi, espressione ottenuta dalla teoria delle perturbazioni dipendenti dal tempo al prim’ordine ¹.

¹La regola d’oro di Fermi si ricava dall’espressione per l’ autostato in visuale d’interazione di un hamiltoniano debolmente perturbato $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(t)$

$$\begin{aligned} \psi_I(t) = & \psi_I(t_0) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau_1 V_I(\tau_1) \psi_I(t_0) \\ & + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 V_I(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 V_I(\tau_2) \psi_I(t_0) + \dots \\ & + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t d\tau_1 V_I(\tau_1) \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 V_I(\tau_2) \dots \int_{t_0}^{\tau_{n-1}} d\tau_n V_I(\tau_n) \psi_I(t_0) \end{aligned}$$

Troncando al prim’ordine $\psi_I(t)$ la probabilità che la perturbazione induca una transizione da uno stato $|i\rangle$ a uno stato $|f\rangle$ è

$$\begin{aligned} P_{fi}(t) = |c_f(t)|^2 = |\langle f | \psi_I(t) \rangle|^2 &= |\langle f | i \rangle|^2 - \left| \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle f | e^{i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar} t'} \mathcal{V}(t') e^{-i\frac{\mathcal{H}_0}{\hbar} t'} | i \rangle \right|^2 \\ &= |\delta_{i,f}|^2 - \left| \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle f | \mathcal{V}(t') | i \rangle e^{-i\frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar} t'} \right|^2 \end{aligned}$$

Dato che $|i\rangle$ è ortogonale a $|f\rangle$ l’espressione si riduce a

$$P_{fi}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' \langle f | \mathcal{V}(t') | i \rangle e^{-i\frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar} t'} \right|^2$$

Supponendo che la perturbazione sia costante nel tempo, che $|f\rangle$ sia uno autostato (dell’energia) a spettro continuo, degenerare con altri o che appartenga ad un gruppo di livelli molto vicini energeticamente a $|i\rangle$ e dividendo per il tempo, si ottiene la probabilità per unità di tempo (A.13) che prende il nome di **Regola d’oro di Fermi**:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mathcal{V}_{fi}|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) \quad (\text{A.13})$$

La costante di trasferimento elettronico può essere espressa in modo generale come

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{AB}|^2 (FCWD) \quad (\text{A.14})$$

H_{AB} è l'elemento di matrice che descrive il coupling elettronico dello stato elettronico di reagenti e prodotti ed è uguale a metà della separazione delle curve al punto di incrocio tra reagenti e prodotti (Fig. A.3). $(FCWD)$ è il fattore di Franck-Condon (*Franck-Condon weighted density of states*) costituito dalla somma dei prodotti degli integrali di overlap delle funzioni d'onda vibrazionali e di solvatazione per reagenti e prodotti, adeguatamente pesato dal fattore di Boltzmann. Quando tutte le frequenze vibrazionali nel fattore di Franck-Condon sono relativamente piccole (per esempio $h\nu_i \leq 2k_B T$ [93]), il termine di Franck-Condon risulta:

$$(FCWD)^c = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (\text{A.15})$$

e l'espressione classica della costante di velocità è semplicemente

$$k_{ET}^c = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{AB}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G^\circ)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (\text{A.16})$$

Dalla trattazione quantomeccanica di Jortner [94], il fattore di Franck-Condon assume la forma:

$$(FCWD)^Q = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{out} k_B T}} \exp(-S) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n}{n!} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out} k_B T}\right) \quad (\text{A.17})$$

e la costante di velocità è:

$$k_{ET}^Q = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{AB}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{out} k_B T}} \exp(-S) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{S^n}{n!} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out} k_B T}\right) \quad (\text{A.18})$$

Nel modello di Jortner il solvente viene considerato dal punto di vista classico e per il centro in cui avviene la reazione di scambio elettronico, teniamo conto di un unico modo normale di vibrazione, che include mediamente l'effetto di tutti gli altri modi normali. Un singolo modo normale di vibrazione sarà pertanto caratterizzato dalla frequenza di vibrazione ω e potrà essere trattato come un oscillatore armonico quantistico a sé

stante. Analizziamo meglio il fattore di Franck-Condon, riarrangiamo i termini per ottenere un'espressione più familiare:

$$(FCWD)^{\mathcal{Q}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-S} S^n}{n!} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{out}k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^{\circ} + \lambda_{out} + n\hbar\omega)^2}{4\lambda_{out}k_B T}\right) \quad (\text{A.19})$$

All'interno della sommatoria si nota che il termine di overlap nucleare è una funzione di distribuzione di Poisson ($\mathcal{P}(k; \lambda)$). Il termine di overlap è ottenuto calcolando il quadrato dell'integrale di overlap nucleare, tra lo stato vibrazionale fondamentale dei reagenti e tutti i possibili stati vibrazionali dei prodotti (da cui la sommatoria lungo n , numero quantico vibrazionale per un oscillatore armonico quantistico). Pertanto $\langle 0|n\rangle = \frac{e^{-S} S^n}{n!}$, dove S è la costante di coupling elettronico-vibrazionale (altresì denominato elettronico-fononico) o fattore di Huang-Rhys ed è uguale a $S = \frac{\lambda_{int}}{\hbar\omega}$. L'energia di riorganizzazione interna è proporzionale allo spostamento delle coordinate nucleari ed è pari a $\lambda_{int} = \frac{1}{2}f\Delta Q^2$ dove $f = \mu\omega^2$ è la costante di forza dell'oscillatore, ΔQ è lo spostamento delle coordinate nucleari da reagenti a prodotti e μ è la massa ridotta. La parte restante dell'espressione è una distribuzione Gaussiana o normale ($\mathcal{N}(x; \mu, \sigma^2)$ con media μ e varianza σ^2) cosicché il parametro di Franck-Condon può essere espresso in forma compatta come il prodotto di una distribuzione di Poisson e di una distribuzione Gaussiana (o Normale):

$$(FCWD)^{\mathcal{Q}} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{P}(n; S) \mathcal{N}(n\hbar\omega; -\Delta G^{\circ} - \lambda_{out}, 2\lambda_{out}k_B T) \quad (\text{A.20})$$

Il mezzo (o solvente) assiste il trasferimento elettronico in modo classico, agendo come un bagno termostatico. Il centro di reazione si comporta come un oscillatore quantistico e l'elettrone può fare il *tunneling* tra il livello 0-vibrazionale dei reagenti ed il livello n -vibrazionale dei prodotti. Ogni overlap $\langle 0|n\rangle$ rappresenta un 'canale' separato di reazione (da cui la sommatoria), popolato termicamente. Il canale dominante sarà quello per cui $-\Delta G^{\circ} \approx \lambda_{out} + n\hbar\omega$, dove la corrispondenza di energia degli stati vibrazionali $|0\rangle$ per i reagenti e $|n\rangle$ per i prodotti sarà circa uguale (all'interno dell'espressione compare $n\hbar\omega$ che è proprio la differenza di energia $\epsilon_n - \epsilon_0 = (n + 1/2)\hbar\omega - (0 + 1/2)\hbar\omega$ di un oscillatore armonico quantistico).

Appendice B

Fattori η_A ed η_{ED}

Di seguito riportiamo altre derivazioni per le efficienze di assorbimento dei fotoni (senza riflessione del fascio luminoso) e diffusione degli eccitoni, nonché espressioni più semplici che possono essere comunemente utilizzabili in determinati casi, ad esempio se gli strati fotoattivi sono molto sottili oppure se l'assorbimento dello strato accettore è trascurabile. Ricordiamo che nelle descrizioni matematiche lo strato donatore è posizionato a sinistra e a destra abbiamo lo strato accettore come in (Fig. 1.1). Il fascio luminoso sarà incidente sullo strato donatore, provenendo da sinistra. L'interfaccia D/A è posizionata a destra per lo strato donatore e a sinistra per lo strato accettore; viceversa per le interfacce con gli strati di blocco eccitonico.

B.1 Efficienza di assorbimento dei fotoni - η_A

Assorbimento della sola fase D

L'assorbimento della sola fase D è dato semplicemente da

$$\Phi^D = \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D} \quad (\text{B.1})$$

Assorbimento delle fasi D ed A

In questo caso le fasi assorbenti sono sia D che A e ciò diviene importante nel caso in cui lo spessore della fase A non sia piccolo e il coefficiente di assorbimento di A sia confrontabile con quello di D. Il flusso di fotoni dopo aver attraversato la fase D è dato

da

$$\Phi^D = \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D} \quad (\text{B.2})$$

il flusso di fotoni all'uscita dalla fase A è dato da

$$\Phi^A = \Phi^D e^{-\alpha_A d_A} = \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D} e^{-\alpha_A d_A} \quad (\text{B.3})$$

e l'efficienza di assorbimento è data da

$$\eta_A(\lambda) = \frac{\Phi^A}{\Phi_0} = \frac{\Phi_0 (1 - e^{-\alpha_D d_D} e^{-\alpha_A d_A})}{\Phi_0} = 1 - e^{-\alpha_D d_D} e^{-\alpha_A d_A} \quad (\text{B.4})$$

B.2 Efficienza di diffusione dell'eccitone - η_{ED}

Soluzione per $G(x) = G_0$

Assumendo che la velocità di generazione degli eccitoni sia costante all'interno del nanofilm, quindi, $G(x) = G_0$; la soluzione generale dell'equazione (2.18) è data da

$$n(x) = A e^{\beta x} + B e^{-\beta x} + G_0 \tau \quad (\text{B.5})$$

Per determinare A e B definiamo le condizioni al contorno in base alle seguenti assunzioni

1. l'interfaccia D/PEDOT:PSS (A/BCP nel caso dell'accettore) è ideale e non contribuisce al quenching eccitonico, quindi, il **flusso** degli eccitoni è nullo;
2. la dissociazione degli eccitoni all'interfaccia D/A è massima, pertanto la **densità** degli eccitoni è nulla.

Tenendo conto che il flusso in condizioni stazionarie è definito dalla prima legge di Fick come

$$\phi(x) = -D \frac{dn(x)}{dx} \quad (\text{B.6})$$

D è il coefficiente di diffusione precedentemente definito, risolviamo il sistema

$$\begin{cases} n(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} + G_0\tau \\ \phi(0) = 0 \\ n(d) = 0 \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

Possiamo ricavare i valori di A e B ; l'equazione che descrive la densità degli eccitoni è la seguente

$$n(x) = -\frac{G_0 \tau e^{\beta x}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} - \frac{G_0 \tau e^{-\beta x}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} + G_0\tau \quad (\text{B.8})$$

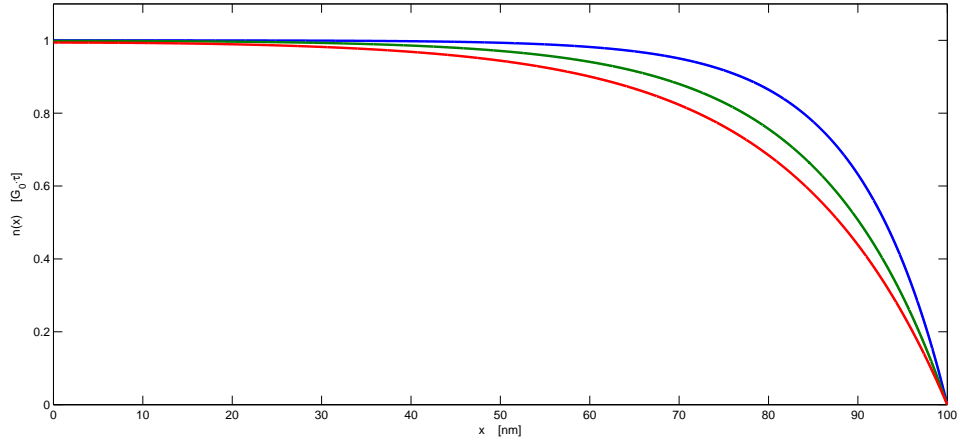


Figura B.1: Grafico del profilo di densità degli eccitoni all'interno della fase donatrice per $d = 100$ nm e $L_D = 10$ nm, tipici valori per sistemi di tipo bilayer. Il numero degli eccitoni è dato in unità $[G_0\tau]$, dove G_0 è la velocità di generazione e τ è il tempo di vita degli eccitoni. Si può notare che all'aumentare del coefficiente di diffusione da D (blu) a $2D$ (verde) e $3D$ (rosso) il profilo si abbassa poiché il flusso di eccitoni verso l'interfaccia posizionata a $x = 100$ nm aumenta.

Generazione di eccitoni nella sola fase D - $G(x) = G_0$

L'efficienza degli eccitoni raccolti all'interfaccia (dove ne avviene la dissociazione in elettrone e buca), sarà data dal rapporto tra il numero di eccitoni raccolti al secondo all'interfaccia D/A (flusso degli eccitoni) e il numero di fotoni prodotti al secondo all'interno della fase donatrice. Il numero di fotoni raccolti è pari al modulo del flusso all'interfaccia, mentre il numero di fotoni prodotti è dato dall'integrale della velocità

di generazione dei fotoni lungo la fase donatrice. L'efficienza del processo diffusivo dell'eccitone sarà data da

$$\eta_{ED} = \frac{|\phi_d|}{\int_0^d G(x) dx} \quad (\text{B.9})$$

Il flusso all'interfaccia è dato da $\phi(d)$ pari a:

$$\phi_d = \phi(x = d) = DG_0\tau\beta \left(\frac{1 - e^{-2\beta d}}{1 + e^{-2\beta d}} \right) = G_0L_D \left(\frac{1 - e^{-2d/L_D}}{1 + e^{-2d/L_D}} \right) = G_0L_D \tanh \left(\frac{d}{L_D} \right) \quad (\text{B.10})$$

La quantità di eccitoni generati all'interno della fase donatrice al secondo è pari a

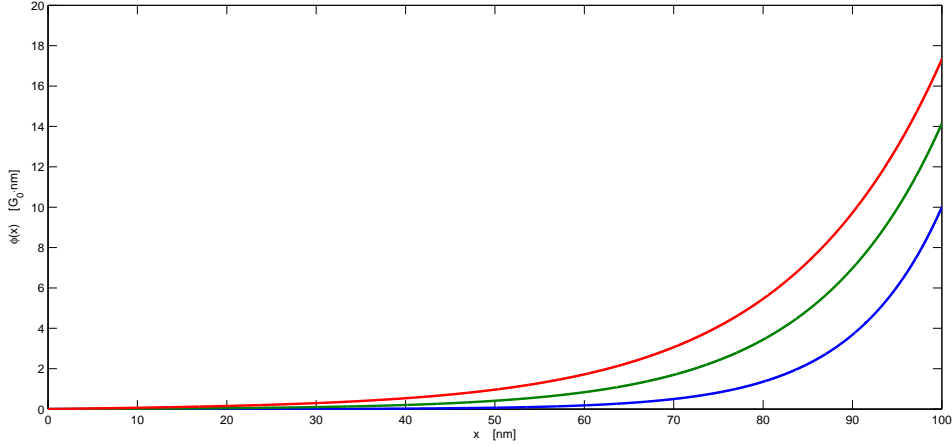


Figura B.2: Grafico del profilo di flusso degli eccitoni all'interno della fase donatrice sempre per $d = 100$ nm e $L_D = 10$ nm. Il flusso è dato in unità G_0 nm. In questo caso all'aumentare del coefficiente di diffusione da D (blu) a $2D$ (verde) e $3D$ (rosso) il profilo si alza.

$$\int_0^d G(x) dx = \int_0^d G_0 dx = G_0(d - 0) = G_0d \quad (\text{B.11})$$

η_{ED} risulta pari a [21, 22]

$$\eta_{ED} = \frac{L_D}{d} \tanh \left(\frac{d}{L_D} \right) \quad (\text{B.12})$$

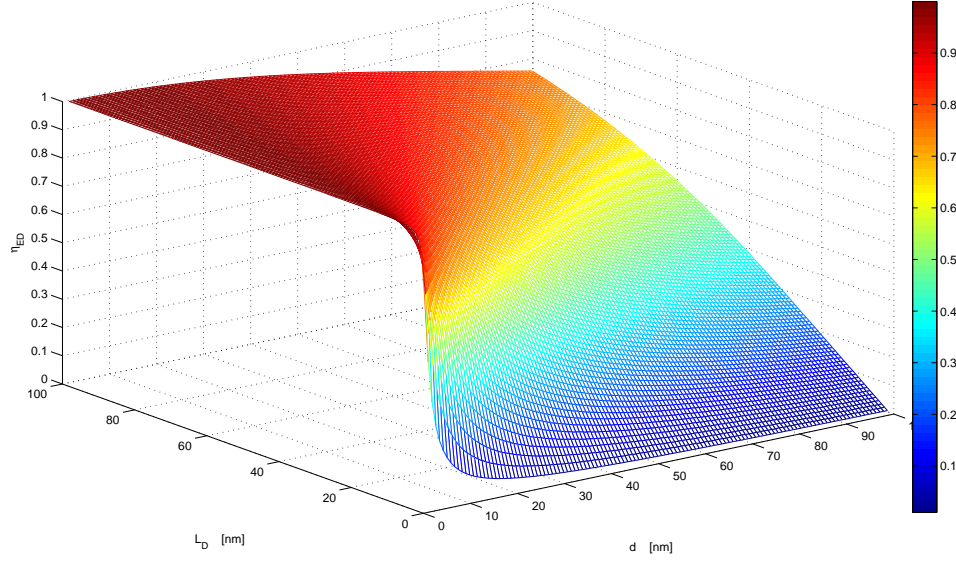


Figura B.3: Grafico dell'efficienza al variare dello spessore della cella d e della lunghezza di diffusione dell'eccitone L_D per valori compresi tra 0 e 100 nm.

Generazione di eccitoni in entrambe le fasi - $G(x) = G_0$

In questo caso consideriamo che vi sia generazione di eccitoni anche nella fase A, raggiunta dalla luce dopo il passaggio dalla fase D. Per ottenere l'espressione totale dell'efficienza è sufficiente considerare la stessa funzione di flusso degli eccitoni nella fase D, poiché la funzione di generazione degli eccitoni è simmetrica rispetto all'asse y ($G(x) = G(-x)$). Se chiamiamo d_D e d_A gli spessori delle fasi e L_D ed L_A la lunghezza di diffusione dell'eccitone rispettivamente in D ed A, l'efficienza è data dalla somma del modulo dei flussi (perché hanno direzioni opposte) fratto l'integrale della funzione di generazione degli eccitoni all'interno di entrambe le fasi

$$\eta_{ED} = \frac{|\phi_{d_D}| + |\phi_{d_A}|}{\int_0^{d_D+d_A} G_0 dx} = \frac{L_D \left(\frac{1-e^{-2d_D/L_D}}{1+e^{-2d_D/L_D}} \right) + L_A \left(\frac{1-e^{-2d_A/L_A}}{1+e^{-2d_A/L_A}} \right)}{d_D + d_A} \quad (\text{B.13})$$

L'efficienza di assorbimento dipende in generale da parametri quali lo spessore delle fasi e la lunghezza di diffusione dell'eccitone nelle rispettive fasi. L'assunzione di una velocità di generazione uniforme è valida solo per film sufficientemente sottili cosicché

i fenomeni di interferenza siano trascurabili ($d < \lambda/2n$)[21].

Soluzione per $G(x) = Ae^{-\alpha x}$

In questo secondo caso la velocità di generazione non è costante ma viene considerata proporzionale all'intensità del fascio di luce che percorre il nanofilm (intensità con andamento tipo Lambert-Beer). La velocità di generazione è data da $G(x) = Ae^{-\alpha x}$. Per valutare A assumiamo che ogni fotone assorbito generi un eccitone e che per una fase infinitamente spessa il numero di eccitoni generati sia uguale al numero di fotoni incidenti [97]

$$\Phi_0 = \int_0^\infty Ae^{-\alpha x} dx = \left[-\frac{Ae^{-\alpha x}}{\alpha} \right]_0^\infty = \frac{A}{\alpha} \Rightarrow A = \Phi_0 \alpha \quad (\text{B.14})$$

La velocità di generazione assume la forma $G(x) = \Phi_0 \alpha e^{-\alpha x}$. In questo caso la soluzione generale dell'equazione (2.18) ha la seguente forma

$$n(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} + \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) e^{-\alpha x} \quad (\text{B.15})$$

Dove $\beta = L_D^{-1}$ e $\gamma = \frac{\Phi_0 \alpha}{D}$. Utilizzando sempre le stesse condizioni al contorno risolviamo il sistema

$$\begin{cases} n(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} + \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) e^{-\alpha x} \\ \phi(0) = 0 \\ n(d) = 0 \end{cases} \quad (\text{B.16})$$

ottenendo la funzione di densità monodimensionale

$$n(x) = \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) \left[\frac{\frac{\alpha}{\beta} e^{-\beta d} - e^{-\alpha d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{\beta x} - \frac{\frac{\alpha}{\beta} e^{\beta d} + e^{-\alpha d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{-\beta x} + e^{-\alpha x} \right] \quad (\text{B.17})$$

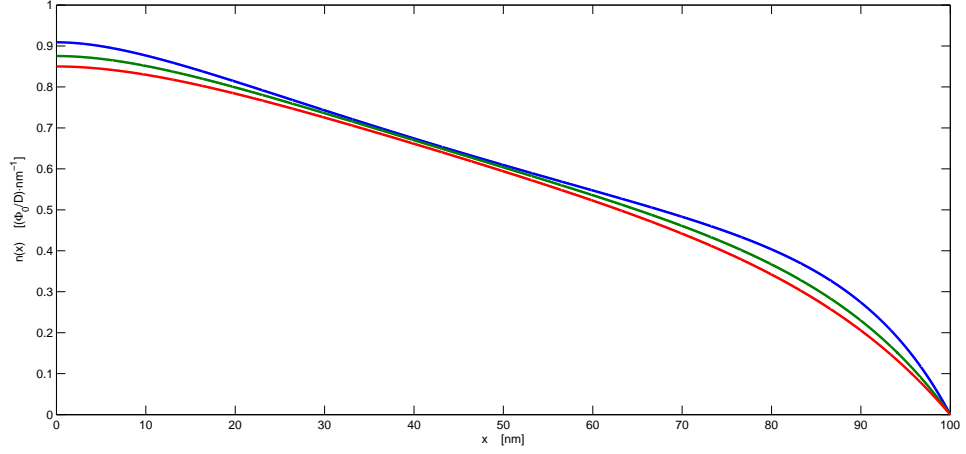


Figura B.4: Grafico del profilo di densità degli eccitoni all'interno della fase donatrice per $d = 100$ nm, $L_D = 10$ nm e $\alpha = 10^{-2} \text{ nm}^{-1} = 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Generazione di eccitoni nella sola fase D - $G(x) = Ae^{-\alpha x}$

Il flusso valutato in d risulta

$$\phi(d) = -D \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) \left[\frac{2\alpha e^{-\beta d} + (\beta - \alpha)e^{-(\alpha+2\beta)d} - (\alpha + \beta)e^{-\alpha d}}{1 + e^{-2\beta d}} \right] \quad (\text{B.18})$$

e sostituendo L_D^{-1} al posto di β otteniamo

$$\phi(d) = -D \left(\frac{\gamma}{L_D^{-2} - \alpha^2} \right) \left[\frac{2\alpha e^{-d/L_D} + (L_D^{-1} - \alpha)e^{-(\alpha+2L_D^{-1})d} - (\alpha + L_D^{-1})e^{-\alpha d}}{1 + e^{-2d/L_D}} \right] \quad (\text{B.19})$$

In questo secondo caso la velocità di generazione degli eccitoni all'interno della fase è data da:

$$\int_0^d G(x) dx = \int_0^d \Phi_0 \alpha e^{-\alpha x} dx = \Phi_0 [-e^{-\alpha x}]_0^d = \Phi_0 (1 - e^{-\alpha d}) \quad (\text{B.20})$$

L'efficienza di diffusione risultante è

$$\eta_{ED} = - \left[\alpha \frac{2\alpha e^{-d/L_D} + (L_D^{-1} - \alpha)e^{-(\alpha+2L_D^{-1})d} - (\alpha + L_D^{-1})e^{-\alpha d}}{(L_D^{-2} - \alpha^2)(1 - e^{-\alpha d})(1 + e^{-2d/L_D})} \right] \quad (\text{B.21})$$

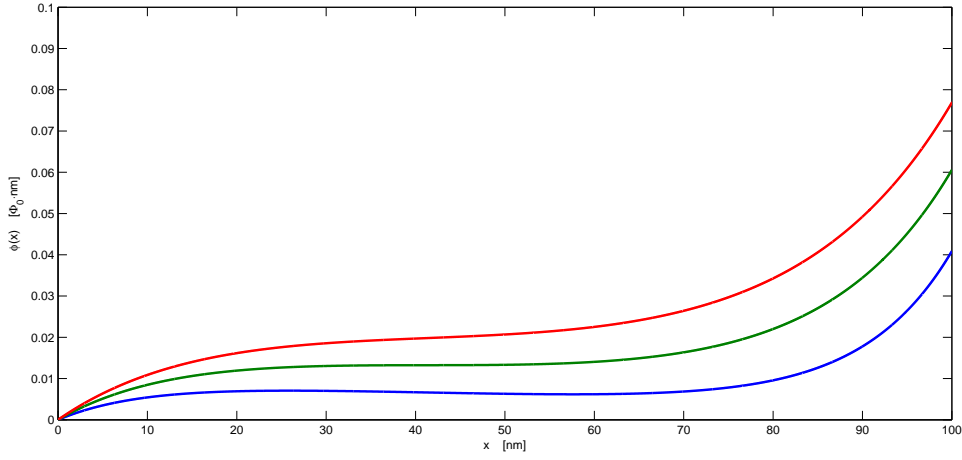


Figura B.5: Grafico del profilo flusso degli eccitoni all'interno della fase donatrice per $d = 100$ nm, $L_D = 10$ nm e $\alpha = 10^{-2}$ nm $^{-1} = 10^5$ cm $^{-1}$.

L'efficienza $\eta_{ED}^{d,L_D}(\lambda)$ dipende dai parametri d spessore della cella, L_D lunghezza di diffusione dell'eccitone ed è funzione di λ lunghezza d'onda, poiché il coefficiente di assorbimento $\alpha = \alpha(\lambda)$.

Generazione di eccitoni in entrambe le fasi - $G(x) = Ae^{-\alpha x}$

Per estendere la trattazione all'assorbimento della fase A non possiamo fare come nel caso in cui $G(x) = G_0$, perché ora la funzione di generazione degli eccitoni non è simmetrica rispetto all'asse y ($G(x) \neq G(-x)$), perciò bisogna trovare una nuova soluzione che soddisfi il sistema

$$\begin{cases} n(x) = Ae^{\beta x} + Be^{-\beta x} + \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2}\right)e^{-\alpha x} \\ \phi(d) = 0 \\ n(0) = 0 \end{cases} \quad (\text{B.22})$$

Ora la radiazione è incidente da sinistra, ed è proprio dove si trova l'interfaccia D/A, cioè, dove la densità degli eccitoni tende a zero, mentre a destra abbiamo la superficie ideale di non quenching, dove abbiamo imposto che il flusso degli eccitoni tenda a zero.

Risolvendo il sistema otteniamo la soluzione

$$n(x) = \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) \left[\frac{\frac{\alpha}{\beta} e^{-\alpha d} - e^{-\beta d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{\beta x} - \frac{\frac{\alpha}{\beta} e^{-\alpha d} + e^{\beta d}}{e^{\beta d} + e^{-\beta d}} e^{-\beta x} + e^{-\alpha x} \right] \quad (\text{B.23})$$

Il flusso calcolato in $x = 0$ è

$$\phi(0) = -D \left(\frac{\gamma}{\beta^2 - \alpha^2} \right) \left[\frac{2\alpha e^{-(\alpha+\beta)d} - (\alpha + \beta)e^{-2\beta d} - (\alpha - \beta)}{1 + e^{-2\beta d}} \right] \quad (\text{B.24})$$

Ora calcoliamo l'integrale della funzione di generazione degli eccitoni all'interno di entrambi gli strati $\int_0^{d_D+d_A} G(x) dx$, dividendo l'integrale nel calcolo della somma degli integrali separati per ciascuna fase:

$$\int_0^{d_D+d_A} G(x) dx = \int_0^{d_D} G_D(x) dx + \int_{d_D}^{d_D+d_A} G_A(x) dx \quad (\text{B.25})$$

Per comodità effettuiamo un cambio di variabile per il secondo integrale, definendo una nuova coordinata x' posizionata all'inizio della fase A $x' = x - d_D$ e cambiando gli estremi dell'intervallo di integrazione abbiamo

$$\int_0^{d_D} G_D(x) dx + \int_0^{d_A} G_A(x') dx' = \int_0^{d_D} \Phi_0 \alpha_D e^{-\alpha_D x} dx + \int_0^{d_A} I_D \alpha_A e^{-\alpha_A x} dx \quad (\text{B.26})$$

L'intensità del fascio luminoso che ha attraversato D ed è entrante in A è $I_D = \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D}$

$$\begin{aligned} & \int_0^{d_D} \Phi_0 \alpha_D e^{-\alpha_D x} dx + \int_0^{d_A} \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D} \alpha_A e^{-\alpha_A x} dx = \\ & = \Phi_0 \alpha_D \left[-\frac{e^{-\alpha_D x}}{\alpha_D} \right]_0^{d_D} + \Phi_0 e^{-\alpha_D d_D} \alpha_A \left[-\frac{e^{-\alpha_A x}}{\alpha_A} \right]_0^{d_A} = \\ & = \Phi_0 (1 - e^{-\alpha_D d_D} e^{-\alpha_A d_A}) \end{aligned}$$

Appendice C

Fattore η_{CT}

Per prima cosa le due molecole sono state ottimizzate separatamente nel vuoto, con carica nulla e molteplicità di singoletto. Successivamente le molecole sono state posizionate ad una distanza di circa 3.5 \AA [95, 100] e sono state provate diverse orientazioni reciproche, ricordando che però la molecola originaria aveva le catene laterali che obbligano il sistema ad una disposizione in cui il piano del polimero è tangente al PCBM, non perpendicolare (altrimenti la distanza tra i due centri deve essere maggiore a causa dell'ingombro delle catene alifatiche).

Verifica della frequenza ω

In letteratura si considerano come modi vibrazionali più intensi quelli relativi allo stretching dei legami C=C ($1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}/0.17\text{-}0.2 \text{ eV}$ [95]). In questo lavoro di tesi abbiamo verificato le vibrazioni con intensità maggiore basandoci sugli spettri calcolati, in particolare sugli spettri IR e RAMAN che possiamo utilizzare in modo complementare poiché alcuni modi di vibrazione importanti possono non essere IR attivi, soprattutto per il PCBM ¹. Gli spettri vengono calcolati per il complesso $D^0|A^0$ (singoletto) e $D^+|A^-$ (tripletto), in modo da verificare la frequenza ‘efficace’ che possiamo considerare nella trattazione della costante di velocità di Jortner. Dai grafici si nota che c’è uno shift nello spettro IR del complesso $D^0|A^0$ rispetto al complesso $D^+|A^-$, mentre per lo

¹Ricordiamo che per le **regole di selezione** i modi IR otticamente attivi sono quelli che producono una variazione del momento di dipolo della molecola, mentre i modi RAMAN attivi sono quelli che producono una variazione della polarizzabilità della molecola.

spettro RAMAN la variazione è minima. Quest'analisi è servita esclusivamente come ulteriore controllo e per giustificare l'uso di $\omega = 1500 \text{ cm}^{-1}$, come riportato anche in letteratura per il medesimo sistema [95].

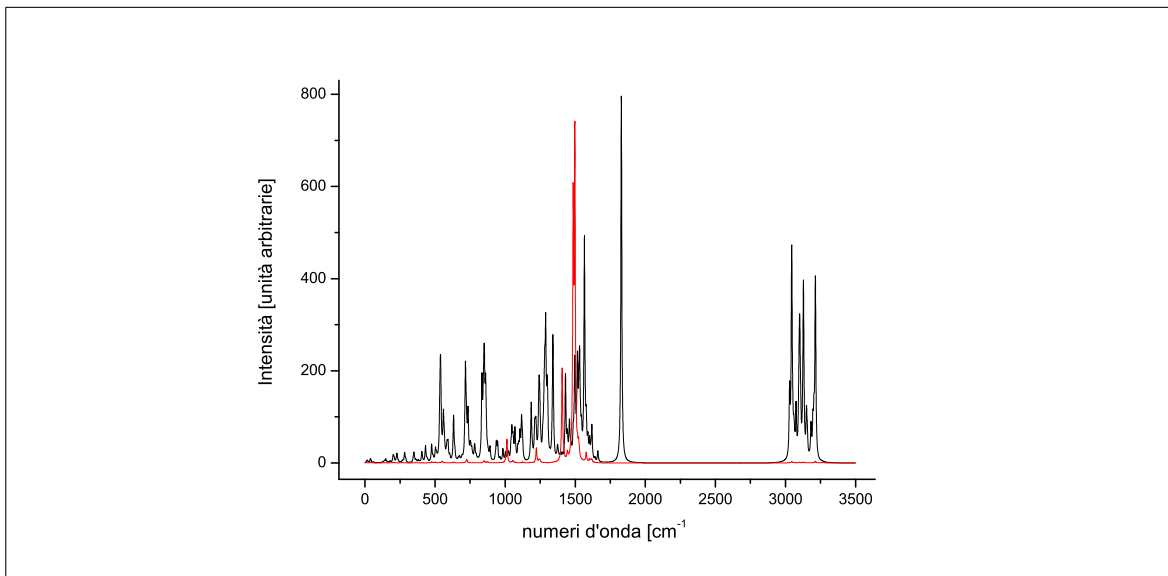


Figura C.1: Spettro IR in colore nero e spettro RAMAN in rosso per il complesso $D^0|A^0$ (stato fondamentale).

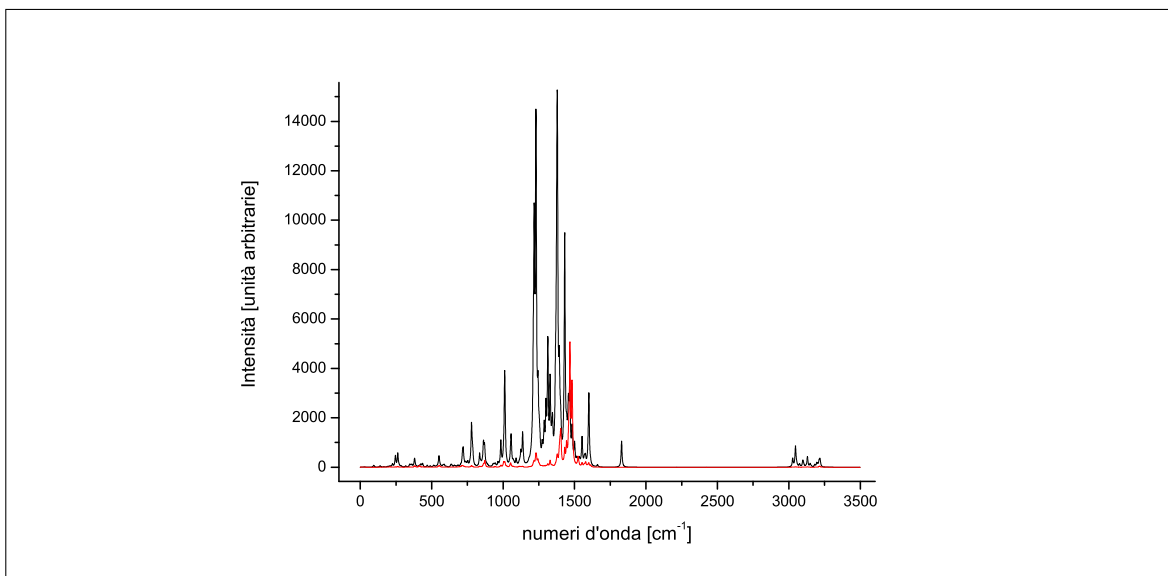


Figura C.2: Spettro IR in colore nero e spettro RAMAN in rosso per il complesso $D^+|A^-$ (stato a trasferimento di carica).

Calcolo dei ΔG°

Per calcolare le variazioni di energia libera di Gibbs bisogna effettuare un calcolo di frequenze che utilizzando i metodi della termodinamica statistica permette di ricavare l'energia libera di Gibbs del sistema in fase gas. Nel nostro caso abbiamo deciso di utilizzare esclusivamente l'energia della molecola che risulta dal calcolo di ottimizzazione, senza eseguire anche il calcolo delle frequenze, poiché le assunzioni fatte dalla termodinamica statistica (molecole in fase gas, non interagenti, solo stato elettronico fondamentale popolato, armonicità) possono non essere valide per lo stato fisico (solido) in cui si trova il sistema in esame, oltre a richiedere maggior tempo e risorse di calcolo. Il valore di energia utilizzato è pertanto la somma dell'energia potenziale, cinetica ed elettronica (per lo stato elettronico in questione), senza alcuna correzione termica o di punto zero. Inizialmente abbiamo provato a calcolare l'energia del sistema $D^0|A^0$ come somma dell'energia dei sistemi D^0 e A^0 isolati poiché secondo l'ipotesi fatta da Troisi et al. [95] $E_{D^0|A^0} - (E_{D^0} + E_{A^0}) = 0.02$ eV. Le due molecole sono state ottimizzate e le energie ottenute sono pari rispettivamente a -3547,97889926 Ha e -2902,32121219 Ha, la cui somma è -6450,30011145 Ha. Abbiamo notato però che l'errore che si commette nel calcolo dell'energia delle specie isolate, dipende fortemente dalla disposizione relativa delle molecole (per un'orientazione è stata calcolata una differenza di circa 0.5 eV). L'energia dello stato $D^0|A^0$ è stata calcolata considerando il sistema per intero poiché questa costituisce anche il punto di partenza per l'ottimizzazione dello stato di tripletto ($D^+|A^-$) e il calcolo dello stato eccitato $D^*|A^0$. La geometria è stata ottimizzata, in modo tale da trovare il punto di minimo relativo della superficie di energia potenziale (PES) dello stato $D^0|A^0$ e l'energia per quella data configurazione. Successivamente è stato ottimizzato lo stato a trasferimento di carica, in cui un elettrone viene portato nel LUMO. Tale stato è un singoletto però per poter fare dei calcoli su uno stato eccitato abbiamo utilizzato un espediente[95]: lo stato di primo singoletto eccitato è stato descritto utilizzando uno stato di tripletto, perché essendo il DFT un metodo a determinante singolo, non è possibile ottimizzare uno stato eccitato di singoletto senza ricadere nello stato fondamentale. Il fatto che vada bene l'utilizzo dello stato di tripletto deve essere comunque verificato; nel lavoro fatto Troisi et al. viene confrontata l'energia dello stato di tripletto con geometria ottimizzata, rispetto all'energia dello stato di primo singoletto eccitato, calcolata come energia di single point utilizzando la

stessa geometria del tripletto. Dal confronto risulta che la differenza di energia è pari a 0.001 eV (le energie di eccitazione di singoletto e tripletto sono 1.261 eV e 1.260 eV). I calcoli che abbiamo eseguito sullo stato $D^+|A^-$ sono tutti calcoli di tripletto.

Lo stato $D^*|A^0$ è stato studiato utilizzando la geometria rilassata dello stato $D^0|A^0$, pertanto supponiamo che vi sia una transizione verticale di un elettrone, in cui la geometria del sistema non cambia (ciò ci permette anche di utilizzare l'ipotesi precedentemente fatta sul fattore di Huang-Rhys). La transizione deve corrispondere all'eccitazione HOMO-LUMO di D, che è proprio la molecola sulla quale risiede l'eccitone. Anche qui i calcoli sono stati effettuati tenendo insieme le molecole D ed A, a differenza di Troisi et al ². Per fare ciò abbiamo dovuto individuare visualizzandolo il LUMO del P3MT₆. Il metodo di calcolo utilizzato è il TDDFT, ed in particolare è stato calcolata l'energia dello stato eccitato generato principalmente dalla transizione 482 \rightarrow 486 (in alcuni casi la transizione considerata è stata la 482 \rightarrow 488, poiché il LUMO del politiofene in questione è quasi-degenere con il livelli elettronici del PCBM). Queste eccitazioni sono miste ma hanno maggior carattere di tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.³

Abbiamo ottenuto le energie del sistema in tre stati differenti, tenendo sempre insieme le molecole D ed A. Per ottenere risultati migliori si potrebbero utilizzare funzionali diversi (come ad esempio il funzionale CAM-B3LYP [99]), che permettano di descrivere in maniera più accurata anche stati a trasferimento di carica, in particolare per lo stato $D^+|A^-$. I valori di ΔG° sono stati calcolati come segue:

$$\Delta G_{CS}^\circ = E(D^+|A^-) - E(D^*|A^0) \quad (C.1)$$

$$\Delta G_{CR}^\circ = E(D^0|A^0) - E(D^+|A^-) \quad (C.2)$$

²Nei programmi che utilizzano gli **algoritmi genetici** invece, i calcoli sono stati eseguiti tenendo le molecole separate e calcolando solo una volta l'energia di D^* , alla quale viene sommata l'energia di A^0 che varia perché la molecola viene modificata di volta in volta.

³Nell'implementazione degli **algoritmi genetici** il sistema $D^*|A^0$ è stato considerato separatamente (per ridurre la complessità e il tempo di calcolo), quindi, la prima eccitazione sul P3MT₆ ha carattere $\pi \rightarrow \pi^*$ puro.

Calcolo del fattore di Huang-Rhys (S)

Il fattore di Huang-Rhys è stato calcolato sulla base di alcune considerazioni geometriche dei potenziali armonici per gli stati $D^0|A^0$ e $D^+|A^-$ ⁴. Il fattore di Huang-Rhys è definito come:

$$S = \frac{\lambda_{in}}{\hbar\omega} = \frac{\frac{1}{2}k\Delta Q^2}{\hbar\omega} \quad (\text{C.3})$$

λ_{in} è l'energia di riorganizzazione interna pari a $\frac{1}{2}k\Delta Q^2$, che dipende dalla differenza tra le coordinate di equilibrio (nei minimi delle curve di potenziale) di reagenti e prodotti, poiché $\Delta Q = Q_R - Q_P$. I potenziali per i due stati sono dati da:

$$E_R = \frac{1}{2}kQ^2 \quad (\text{C.4})$$

$$E_P = \frac{1}{2}k(Q - \Delta Q)^2 + \epsilon \quad (\text{C.5})$$

$$E_P - E_R = \frac{1}{2}kQ^2 + \frac{1}{2}k\Delta Q^2 - kQ\Delta Q + \epsilon - \frac{1}{2}kQ^2 = \frac{1}{2}k\Delta Q^2 - kQ\Delta Q + \epsilon \quad (\text{C.6})$$

$$E_P - E_R|_{Q=0} = \frac{1}{2}k\Delta Q^2 + \epsilon =: R_1 \quad (\text{C.7})$$

$$E_P - E_R|_{Q=\Delta Q} = -\frac{1}{2}k\Delta Q^2 + \epsilon =: R_2 \quad (\text{C.8})$$

R_1 ed R_2 sono la differenza di energia tra i sistemi $D^+|A^-$ e $D^0|A^0$, la prima è però calcolata con le coordinate nel minimo di energia di $D^0|A^0$, cioè, per $Q = 0$ e la seconda con le coordinate nel minimo di energia di $D^+|A^-$ ovvero per $Q = \Delta Q$ (Fig. C.3). Per trovare queste due quantità dobbiamo: utilizzare la geometria ottimizzata del sistema $D^0|A^0$ (che corrisponde in (Fig. C.3) a $Q = 0$) e, successivamente, fare il calcolo di energia di single point (*Single Point*, cioè, senza ulteriori ottimizzazioni ma mantenendo fissa la geometria) per il sistema $D^+|A^-$ (ovvero facendo un calcolo non più di singoletto ma di tripletto) in modo tale da poter ricavare l'energia di $D^+|A^-$ proprio dove la Q corrisponde alla coordinata di minimo di $D^0|A^0$; facendo la differenza $E(D^+|A^-)|_{Q=0} - E(D^0|A^0)|_{Q=0} \equiv R_1$ ricaviamo il valore di R_1 . Per ricavare R_2 si procede in modo analogo: si utilizza la geometria ottimizzata di $D^+|A^-$ (dove in (Fig. C.3) $Q = \Delta Q$), si esegue il calcolo di energia di single point per il singoletto e si fa la

⁴Ci sono metodi più complessi in letteratura che prevedono il calcolo del **fattore di Huang-Rhys** per ogni modo di vibrazione[101].

differenza $E(D^+|A^-)|_{Q=\Delta Q} - E(D^0|A^0)|_{Q=\Delta Q} \equiv R_2$

$$R_1 - R_2 = \frac{1}{2}k\Delta Q^2 + \epsilon + \frac{1}{2}k\Delta Q^2 - \epsilon = k\Delta Q^2 \equiv 2\lambda_{in} \quad (C.9)$$

Data l'approssimazione armonica del potenziale e l'ipotesi che le costanti di forza per reagenti e prodotti siano uguali, dalla differenza di R_1 ed R_2 riusciamo a ricavare λ_{in} ⁵

$$\Rightarrow S = \frac{R_1 - R_2}{2\hbar\omega} \quad (C.11)$$

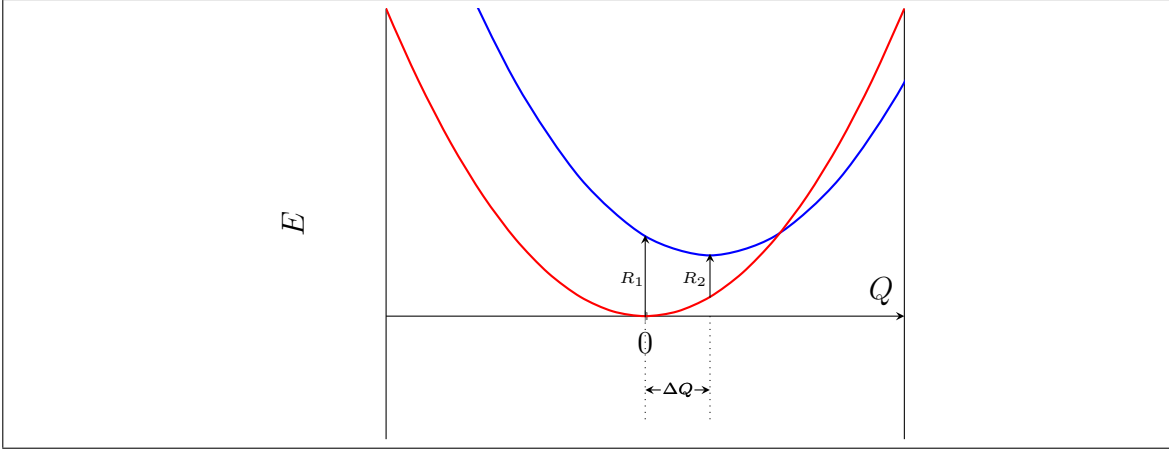


Figura C.3: Curve diabatiche di potenziale nell'approssimazione armonica degli stati $D^0|A^0$ (in rosso) e $D^+|A^-$ (in blu).

C.1 Metodologia di calcolo

Di seguito riportiamo la metodologia per poter riprodurre l'esperimento di calcolo quantistico per la geometria numero 1 (Tab. 2.3), utilizzata anche come scheletro di

⁵La trattazione fatta prevede che le **curve paraboliche** siano disposte come in fig. (C.3), perché nei calcoli quantistici che abbiamo eseguito, le energie soddisfano le relazioni seguenti

$$\begin{cases} E(D^+|A^-)|_{Q=0} > E(D^0|A^0)|_{Q=0} \\ E(D^+|A^-)|_{Q=\Delta Q} > E(D^0|A^0)|_{Q=\Delta Q} \end{cases} \quad (C.10)$$

In linea di principio bisogna prima verificare queste condizioni per determinare le posizioni relative delle curve paraboliche e ricavare di conseguenza λ_{in} che sarà comunque data da somme o differenze di R_1 ed R_2 .

base negli algoritmi genetici.

1. Calcolare la geometria ottimizzata della molecola P3MT₆ a livello B3LYP/6-31G(d) (Fig. C.4);

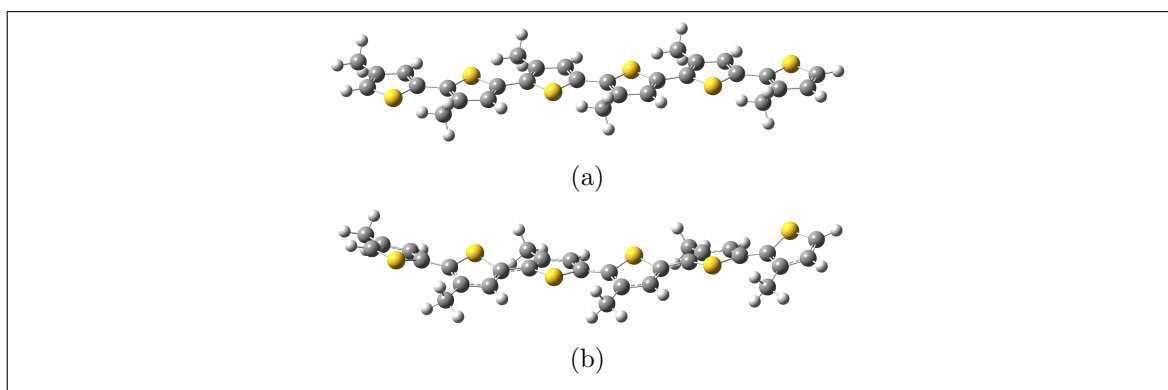


Figura C.4: Molecole di P3MT₆ prima (a) e dopo l'ottimizzazione (b).

2. Calcolare la geometria ottimizzata della molecola PCBM a livello B3LYP/6-31G(d) (Fig. C.5);

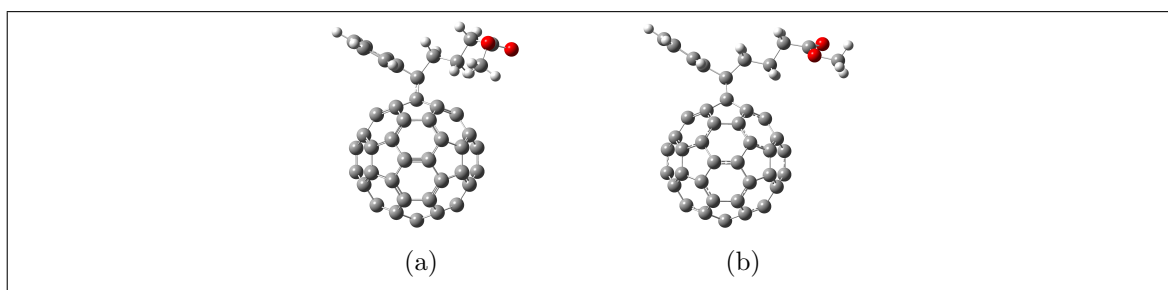


Figura C.5: Molecole di PCBM prima (a) e dopo l'ottimizzazione (b).

3. Posizionare le due molecole ottimizzate avvicinando il P3MT₆ al PCBM a circa 3.5 Å con la parte concava rivolta verso il PCBM e i metili uscenti verso destra, dal lato opposto a quello dov'è presente il gruppo attaccato sul PCBM e facendo sì che il gruppo estereo sul fullerene sia uscente dal piano come in (Fig. C.6); impostare poi la distanza tra gli atomi [66] e [120] a 18.00 Å, tra gli atomi [65] [108] a 15.23 Å e tra gli atomi [64] e [90] a 12.15 Å come in (Fig. C.6);

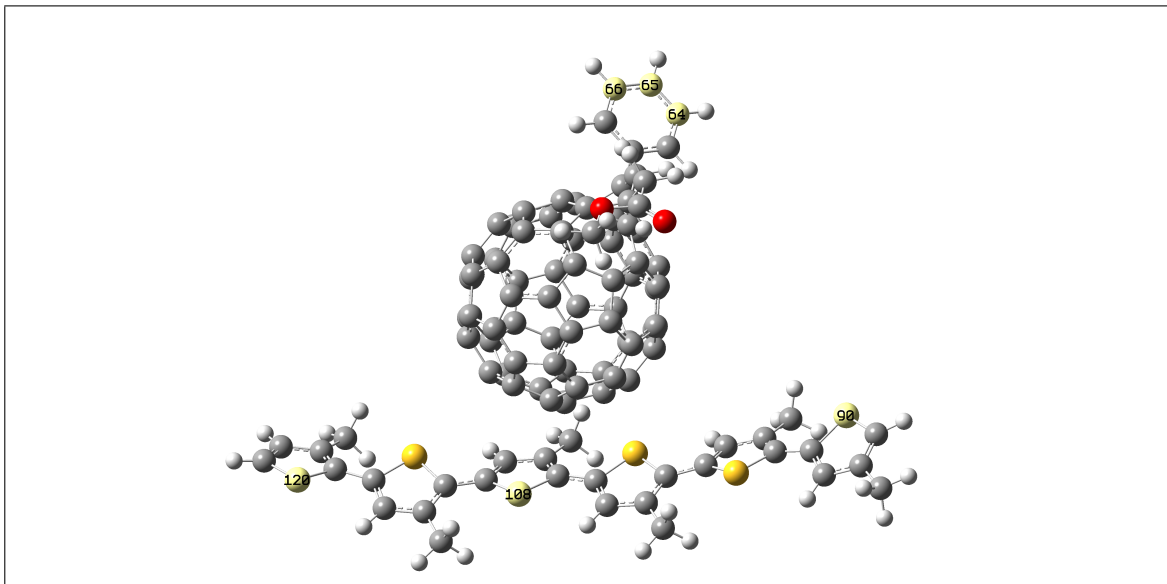


Figura C.6: Complesso non ottimizzato.

4. Infine utilizzare il sistema ottimizzato al punto 3 come input per l'ottimizzazione di tripletto.

Le geometrie così ottenute sono quelle che abbiamo utilizzato per una parte dei calcoli quantistici e come scheletro di base per l'algoritmo genetico.

Appendice D

Codifica degli algoritmi genetici

I programmi che utilizzano gli algoritmi genetici sono stati scritti nel linguaggio C++. Sono state implementate quattro differenti versioni in modo tale da poterle testare man mano e di arrivare in modo più semplice alla stesura del codice finale, dove l'obiettivo è l'ottimizzazione della cella prototipo. Le differenze sostanziali tra i quattro codici sono le seguenti:

1. Utilizzo degli algoritmi genetici per trovare la molecola di benzene sostituita con il più alto momento di dipolo;
2. aggiunta delle librerie Open-MPI per la parallelizzazione del codice;
3. aggiunta dell'interfacciamento con Gaussian per ricavare il modulo del momento di dipolo calcolato quantisticamente (Darewin);
4. modifica sostanziale del programma per ottimizzare la fitness della cella prototipo (Darewin2).

Di seguito riportiamo la parte principale dei programmi Darewin e Darewin2, la funzione *main*, che ricalca molto il flowchart rappresentato in (Fig. 3.5).

```

1  int main(int argc, char *argv[])
2  {
3      int e, rank, i, cicli, green_job, red_job, red_job_tot, green_job_tot, cromosoma[geni], corredo[Pop][geni], corredo_temp[←
        Pop][geni], elite[Pop][geni];
4      float prob;
5      double fitness, fitness_migliore, corredo_fitness[Pop], corredo_fitness_temp[Pop];
6      ofstream file;
7      if (argc < 4)
8      {
9          cout << "Inserisci: [numeri] [probabilità] [cicli]" << endl;
10         return 1;
11     }
12     sscanf(argv[1], "%d", &e);
13     sscanf(argv[2], "%f", &prob);
14     sscanf(argv[3], "%d", &cicli);
15     if (cicli < 1)
16     {
17         cout << "Il numero dei cicli deve essere maggiore di 0!" << endl;
18         return 1;
19     }
20     MPI_Init(&argc, &argv);
21     MPI_Comm_rank(MPI_COMM_WORLD, &rank);
22     green_job=0;
23     red_job=0;
24     if (rank==0)
25     {
26         file.open("../GA4.4.log", ios::out);
27         rimuovi_file(file);
28     }
29     generazione(cromosoma);
30     if (rank==7) //all'inizio inserisco il cromosoma prototipo nell'individuo 7
31     prototipo(cromosoma);
32     do
33     {
34         //cin.get();
35         fitness=trova_fitness(cromosoma);
36         if (fitness===-2)
37         {
38             fitness=calcola_fitness(cromosoma, rank, i);
39             if (fitness===-1)
40                 red_job++;
41         }
42         else
43             green_job++;
44         green_job_tot=0, red_job_tot=0;
45         MPI_Barrier(MPI_COMM_WORLD);
46         MPI_Gather(cromosoma, geni, MPI_INT, corredo, geni, MPI_INT, 0, MPI_COMM_WORLD);
47         MPI_Gather(&fitness, 1, MPI_DOUBLE, corredo_fitness, 1, MPI_DOUBLE, 0, MPI_COMM_WORLD);
48         MPI_Allreduce(&green_job, &green_job_tot, 1, MPI_INT, MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD);
49         MPI_Allreduce(&red_job, &red_job_tot, 1, MPI_INT, MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD);
50         if (rank==0)
51         {
52             salva_dati(corredo, corredo_temp, corredo_fitness, corredo_fitness_temp, i, green_job_tot, red_job_tot, file, e, ←
                prob, cicli);
53             if (i<cicli-1)
54             {
55                 selezione_genitori(corredo, corredo_temp, elite, corredo_fitness, e);
56                 riproduzione(corredo, corredo_temp);
57                 mutazione(corredo, prob);
58                 elitismo(corredo, elite, e);
59             }
60             else
61                 fitness_migliore=stampa_dati(corredo, corredo_fitness, file);
62         }
63         MPI_Barrier(MPI_COMM_WORLD);
64         MPI_Scatter(corredo, geni, MPI_INT, cromosoma, geni, MPI_INT, 0, MPI_COMM_WORLD);
65         i++;

```



```

66     }while(i<cicli);
67     if(rank==0)
68         file.close();
69     MPI_Finalize();
70     return 0;
71 }

```

Di seguito riportiamo prima il codice per il calcolo della fitness della molecola di benzene (calcolo quantistico) e, successivamente, quello per la cella fotovoltaica organica. La funzione per il calcolo della fitness è la differenza sostanziale tra le implementazioni dei due programmi Darewin e Darewin2.

```

1  float calcola_fitness(int cromosoma[],int rank)
2  {
3      bool errore=true;
4      float dip;
5      string parola,nomefile;
6      ostringstream oss;
7      oss<<rank;
8      nomefile="./job-"+oss.str()+".chk";
9      remove(nomefile.c_str());
10     nomefile="./job-"+oss.str()+".log";
11     remove(nomefile.c_str());
12     input(cromosoma,rank);
13     string comando="/local/share/g09/g09run_ job-"+oss.str()+".com";
14     system(comando.c_str());
15     ifstream file;
16     do //riprova l'apertura del file ogni 20 secondi finché non lo trova
17     {
18         file.open(nomefile.c_str(),ios::in);
19         sleep(20);
20     }
21     while(!file.is_open());
22     string dipolo;
23     int k=0;
24     while(file>>parola)
25     {
26         if(parola=="Tot=")
27             k=1;
28         if(k>0)
29             k++;
30         if(k==3)
31         {
32             dipolo=parola;
33             k=0;
34         }
35         if (parola=="Normal")
36             errore=false;
37     }
38     file.close();
39     istringstream in(dipolo);
40     in>>dip;
41     if(errore==true)
42         dip=-1;
43
44     return dip;
45 }

```

```

1  double calcola_fitness(int cromosoma[],int rank,int ciclo)
2  {
3      double en_1,en_2,en_3,en_4,en_5,LUMO,Voc;
4      ostreamstream oss,oss2;
5      oss<<rank;
6      oss2<<ciclo;
7      en_1=calcolo_gaussian1(cromosoma,rank);
8      if(en_1!=-1)
9          en_2=calcolo_gaussian2(cromosoma,rank);
10     else
11         return -1;
12     if(en_2!=-1)
13         en_3=calcolo_gaussian3(cromosoma,rank,ciclo,LUMO);
14     else
15         return -1;
16     if(en_3!=-1)
17         en_4=calcolo_gaussian4(cromosoma,rank);
18     else
19         return -1;
20     if(en_4!=-1)
21         en_5=calcolo_gaussian5(cromosoma,rank);
22     else
23         return -1;
24     if(en_5!=-1)
25         return -1;
26
27     double delta_E_cr=(en_1-en_2)*Ha_eV;
28     double delta_E_cs=(en_2-en_3)*Ha_eV;
29     double R1=(en_4-en_1)*Ha_eV;
30     double R2=(en_2-en_5)*Ha_eV;
31     double S=(R1-R2)/(2*h_omega);
32     double kcs=0;
33     double kcr=0;
34     double kc;
35     int i;
36     for(i=0;i<100;i++)
37     {
38         kc=((pow(S,i))/(fattoriale(i)))*exp(-(pow((delta_E_cs+lambda_out+i*h_omega),2))/(4*lambda_out*kB*T));
39         if(!isnan(kc))
40             kcs+=kc;
41         kc=((pow(S,i))/(fattoriale(i)))*exp(-(pow((delta_E_cr+lambda_out+i*h_omega),2))/(4*lambda_out*kB*T));
42         if(!isnan(kc))
43             kcr+=kc;
44     }
45     double eta_ct=(1/(1+(kcr/kcs)));
46     ofstream file;
47     string nomefile="../dati_generali/dati-"+oss.str();
48     file.open(nomefile.c_str(),ios::app);
49     file<<"ciclo-"<<ciclo<<"\t"<<"\t"<<"cromosoma_";
50     for(i=0;i<geni;i++)
51     {
52         if(i<6)
53             file<<cromosoma[i];
54         else
55         {
56             if(cromosoma[i]<10)
57                 file<<"00"<<cromosoma[i];
58             if(cromosoma[i]>9 && cromosoma[i]<100)
59                 file<<"0"<<cromosoma[i];
60             if(cromosoma[i]>99)
61                 file<<cromosoma[i];
62         }
63     }
64     file<<endl;
65     file<<"en1_<<setprecision(10)<<en_1<<"\t"<<"en2_<<setprecision(10)<<en_2<<"\t"<<"en3_<<setprecision(10)<<↵
        en_3;

```

```

66 file<<"\t"<<"en4_□"<<setprecision(10)<<en_4<<"\t"<<"en5_□"<<setprecision(10)<<en_5<<endl;
67 file<<"deltaEcr_□"<<delta_E_cr<<"\t"<<"deltaEcs_□"<<delta_E_cs<<"\t"<<"R1_□"<<R1<<"\t"<<"R2_□"<<R2<<"\t"<<"S_□"<<S<<←
    endl;
68 file<<"kcs_□"<<kcs<<"\t"<<"kcr_□"<<kcr<<"\t"<<"eta_ct_□"<<eta_ct<<endl;
69 Voc=abs(-5.2-((LUMO*Ha_eV)-1.08429647475))-0.3;//(1) //fattore di correzione a -4.2(PCBM)+ (1)↔
    -3,11570352525(6-31G(d)) (2)-3,44604973308(3-21G)
70 file<<"LUMO(PCBM)_□[eV]"<<LUMO*Ha_eV<<"_□Voc_□[V]"<<Voc<<endl;
71 ifstream file2,file3,file4;
72 double alpha_P3HT[1191],alpha_PCBM[1191],S_0[1191],phi_0[1191];
73 string parola,parola2,parola3;
74 file2.open("../dati_scheletro_sostituenti/spettro_P3HT_sperimentale",ios::in);
75 nomefile="../dati_generali/spettro_PCBM-"+oss.str()+"-"+oss2.str();
76 file3.open(nomefile.c_str(),ios::in);
77 file4.open("../dati_scheletro_sostituenti/phi_0",ios::in);
78 i=0;
79 while(file2>>parola)
80 {
81     alpha_P3HT[i]=atof(parola.c_str());
82     i++;
83 }
84 i=0;
85 while(file3>>parola2)
86 {
87     alpha_PCBM[i]=atof(parola2.c_str());
88     i++;
89 }
90 i=0;
91 while(file4>>parola3)
92 {
93     S_0[i]=atof(parola3.c_str());
94     i++;
95 }
96 for(i=0;i<1191;i++)
97 {
98     S_0[i]/=10000; //fattori di conversione 10e-4 in Watt/(cm2*nm)
99     phi_0[i]=S_0[i]*((i/2)+305)*8.0861e-1;
100 }
101 double Jph=0,integral=0,corrente_max=0;
102 for(i=0;i<1191-1;i++)
103 {
104     double J=eta_a_ed(cromosoma,alpha_P3HT[i],alpha_PCBM[i])*phi_0[i];
105     double J1=eta_a_ed(cromosoma,alpha_P3HT[i+1],alpha_PCBM[i+1])*phi_0[i+1];
106     double integ=S_0[i];
107     double integ1=S_0[i+1];
108     if(!isnan(J) && !isnan(J1))
109     {
110         Jph+=(J+J1)*(0.5/2); //integrale col metodo dei trapezi
111         //integral+=(integ+integ1)*(0.5/2); //integrale di S0(305-900 nm) è 0.068362
112         //corrente_max+=(phi_0[i]+phi_0[i+1])*0.5/2; //corrente massima è pari a 33.8126 mA/cm2
113     }
114 }
115 file<<"Jph(senza_□eta_ct) [mA/cm2]_□"<<Jph<<"_□Jph_□totale [mA/cm2]_□"<<Jph*eta_ct<<endl;
116 file<<"Fitness_□(Jph*eta_ct*Voc) |_□Potenza_□ [mW/cm2]"<<(Jph*eta_ct*Voc)<<endl<<endl;
117 file.close();
118 return (Jph*eta_ct*Voc);
119 }

```


Bibliografia

- [1] www.chimica.unipd.it/licc/
- [2] http://www.boeing.com/news/releases/2006/q4/061206b_nr.html
- [3] Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* (1986), **48**, 183
- [4] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* (1992), **258**, 1474
- [5] Spangaard, H.; Krebs, F. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2004), **83**, 125
- [6] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S.; Meissner, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2002), **385**, 113
- [7] Roncali, J. *Chem. Rev.* (1997), **97**, 173
- [8] Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* (2002), **14**, 99
- [9] Parker, I. D. *J. Appl. Phys.* (1994), **75**, 1656
- [10] Marks, R. N.; Halls, J. J. M.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Homes, A. B. *J. Phys.: Condens. Matter* (1994), **6**, 1379
- [11] Malliaras, G. G.; Salem, J. R.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *J. Appl. Phys.* (1998), **84**, 1583
- [12] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* (2001), **11**, 374
- [13] O' Régan, B.; Grätzel, M. *Nature* (1991), **335**, 737
- [14] Nunzi, J.-M. *C. R. Physique 3* (2002), 523-542
- [15] Brabec, C.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzatti, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Chem. Phys. Lett.* (2001), **340**, 232
- [16] Mozer, A.; Sariciftci, N. S. *C. R. Chimie* (2006), **9**, 568
- [17] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. *J. Adv. Mater.* (2006), **18**, 789-794
- [18] Gregg, B. A. *J. Phys. Chem. B* (2003), **107**, 4688
- [19] Ramsdale, C. M.; Barker, J. A.; Arias, A. C.; Mackenzie, J. D.; R. H. Friend, Greenham, N. C. *J. Appl. Phys.* (2002), **92**, 4266

- [20] Brédas, J. L.; Norton, J. E.; Cornil, J.; Coropceanu, V. *Acc. Chem. Res.* (2009), **11**, 1691-1699
- [21] Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. *J. Appl. Phys.* (2003), **93**, 3693
- [22] Goh, C.; Scully, S. R.; McGehee, M. D. *J. Appl. Phys.* (2007), **101**, 114503
- [23] Tanase, C.; Meijer, E. J.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M. *Phys. Rev. Lett.* (2003), **91**, 216601
- [24] Sariciftci, N. D.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* (1993), **62**, 585
- [25] Halls, J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* (1996), **68**, 3120
- [26] Pettersson, L. A. A.; Roman, L. S.; Inganäs, O. *J. Appl. Phys.* (1999), **86**, 487
- [27] Theander, M.; Yartsev, A.; Zigmantas, D.; Sundström, V.; Mammo, W.; Anderson, M. R.; Inganäs, O. *Phys. Rev. B* (2000), **61**, 12957
- [28] Savenije, T. J.; Warman, J. M.; Goossens, A. *Chem. Phys. Lett.* (1998), **287**, 148
- [29] Haugeneder, A.; Neges, M.; Kallinger, C.; Spirkl, W.; Lemmer, U.; Feldman, J.; Scherf, U.; Harth, E.; Gugel, A.; Mullen, K. *Phys. Rev. B* (1999), **59**, 15346
- [30] Harrison, M. G.; Gruener, J.; Spencer, G. C. W. *Phys. Rev. B* (1997), **55**, 7831
- [31] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* (2004), **19**, 1924
- [32] Gebeyehu, D.; Maening, B.; Drechsel, J.; Leo, K.; Pfeiffer, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2003), **79**, 81
- [33] Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* (1991), **58**, 1061
- [34] Geens, W.; Aernouts, T.; Poortmans, J.; Hadziioannou, G. *Thin Solid Films* (2002), **403-404**, 438
- [35] Peumans, P.; Uchida, S.; Forrest, S. *Nature* (2003), **425**, 158
- [36] Yang, C.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* (1996), **83**, 85
- [37] Padinger, F.; Rittberger, R.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* (2003), **13**, 85.
- [38] Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* (1995), **78**, 451
- [39] Yu, G.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* (1998), **78**, 4510
- [40] Tsuzuki, T. T.; Shirota, J.; Rostalski, J.; Meissner, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2000), **61**, 1
- [41] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* (1995), **270**, 1789
- [42] Dittmer, J. J.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H. *Adv. Mater.* (2000), **12**, 1270

- [43] Petritsch, K.; Dittmer, J. J.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Lux, A.; Rozenberg, G. G.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2000), **61**, 63
- [44] Mende, L. S.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; Mackenzie, J. D. *Science* (2001), **293**, 1119
- [45] Saunders, B. R.; Turner, M. L. *Adv. Colloid Interface Sci.* (2008), **138**, 1-23
- [46] http://www.technologyreview.com/read_article.aspx?id=17490&ch=biztech&sc=&pg=1
<http://www.youtube.com/watch?v=LYVwJyQBxCM>
- [47] Jong, D.; Friedlein, M. P.; Osikowicz, R. W.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2006), **455**, 193
- [48] Spanggaard, H.; Krebs, F. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2004), **83**, 125-146
- [49] Rowell, M. W.; Topinka, M. A.; McGehee, M. A.; Prall, H. J.; Dennler, G.; Sariciftci, N. S.; Hu, L.; Gruner, G. *Appl. Phys. Lett.* (2006), **88**, 233506
- [50] Burke, K. B.; Belcher, W. J.; Thomsen, L.; Watts, B.; McNeill, C. R.; Ade, H.; Dastoor, P. C. *Macromolecules* (2009), **42**, 3098
- [51] Belcher, W. J.; Wagner, K. I.; Dastoor, P. C. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2007), **91**, 447
- [52] Dastoor, P. C.; McNeill, C. R.; Frohne, H.; Foster, C. J.; Dean, B.; Fell, C. J.; Belcher, W. J.; Campbell, W. M.; Officer, D. L.; Blake, I. M.; Thordarson, P.; Crossley, M. J.; Hush, N. S.; Reimers, J. R. *J. Phys. Chem. C* (2007), **111**, 15415
- [53] Vivo, P.; Ojala, M.; Chukharev, V.; Efimov, A.; Lemmetyinen, H. *J. Photochem. Photobiol., A* (2009), **203**, 125
- [54] Stübinger, T.; Brütting, W. *J. Appl. Phys.* (2001), **90**, 3632
- [55] Osaka, I.; McCullough, R. D. *Acc. Chem. Res.* (2008), **41**, 1202-1214
- [56] Terao, Y.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* (2007), **90**, 103515
- [57] Banerjee, S.; Parhi, A. P.; Iyer, S. S. K.; Kumar, S. *Appl. Phys. Lett.* (2009), **94**, 223303
- [58] Yang, L.-G.; Chen, H.-Z.; Wang, M. *Thin Solid Films* (2008), **516**, 7701
- [59] Kurrle, D.; Pflaum, J. *Appl. Phys. Lett.* (2008), **92**, 133306
- [60] Osasa, T.; Matsui, Y.; Matsumura, T.; Matsumura, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2006), **90**, 3136
- [61] Jeon, J.-H.; Keum, J.-H.; Song, J. H.; Kim, J. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2007), **91**, 645-651
- [62] Hains, A. W.; Liang, Z.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. *Chem. Rev.* (2010), **110**, 6689-6735
- [63] Kim, F. S.; Ren, G.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* (2011), **23**, 682-732

- [64] Imahori, H. *J. Phys. Chem. B* (2004), **108**, 6130-6143
- [65] Segura, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* (2005), **34**, 31-47
- [66] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* (2007), **107**, 1324-1338
- [67] Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* (2004), **16**, 4533-4542
- [68] Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* (1992), **25**, 157161
- [69] Allemond, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* (1991), **113**, 1050
- [70] *Fullerenes: Principles and Applications*; Langa, F., Nierengarten, J.-F., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, (2007)
- [71] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* (1990), **347**, 354
- [72] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* (1985), **318**, 162
- [73] Haddock, J. N.; Zhang, X.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Org. Electron.* (2005), **6**, 182
- [74] Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* (2001), **11**, 15
- [75] Imahori, H.; Fukuzumi, S. *Adv. Funct. Mater.* (2004), **14**, 525
- [76] Sze, S. M. *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed.; Wiley-Interscience: New York, (1981)
- [77] Rostalski, J.; Meissner, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (2000), **61**, 87
- [78] Dongaonkar, S.; Servaites, J. D.; Ford, G. M.; Loser, S.; Moore, J.; Gelfand, R. M.; Mohseni, H. Hillhouse, H. W.; Agrawal, R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; Lundstrom, M. S.; Alam, M. A. *J. Appl. Phys.* (2010), **108**, 124509
- [79] Veissid, N.; Bonnet, D.; Richter, H. *Solid. St. Electron.* (1995), **38**
- [80] Han, L.; Koide, N.; Chiba, Y.; Islam, A.; Mitate, T. *C.R. Chimie* 9 (2006), 645
- [81] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>
- [82] Forrest, S. R. *MRS Bulletin* (2005), **30**, 28
- [83] Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K. *Org. Electron.* (2008), **9**, 582-590
- [84] Sakai, J.; Taima, T.; Yamanari, T.; Yoshida, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* (2010), **49**, 032301
- [85] Yang, J.; Nguyen, T.-Q.; *Org. Electron.* (2007), **8**, 566
- [86] Hung, K.-T.; Huang, K.-T.; Hsiao, C.-Y.; Shih, C.-F. *Thin solid films* (2011), **519**, 5270-5273
- [87] Sullivan, P.; Jones, T., S.; *Org. electron* 9 (2008), 656-660
- [88] Ayzner, A. L.; Tassone, C. J.; Tolbert, S. H.; Schwartz, B. J. *J. Phys. Chem. C* (2009), **113**, 20050-20060

- [89] Gevaerts, V. S.; Koster, L. J. A.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Appl. Mater. Interfaces* (2011), **3**, 3252-3255
- [90] Sze, S. M.; Kwok, K. Ng; *Physics of semiconductor devices*
- [91] Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. *J. Phys. Chem.* (1996), **100**, 13148
- [92] Marcus, R. A. *Rev. Mod. Phys.* (1993), **65**, 599
- [93] Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta.* (1985), **811**, 265-322
- [94] Jortner, J. A. *J. Chem. Phys.* (1975), **64**, 4860-4867
- [95] Liu, T.; Troisi, A. *J. Phys. Chem. C* (2011), **115**, 2406-2415
- [96] *Gaussian 09*, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010
- [97] DeVore, H. B. *Phys. Rev.* (1956), **102**, 86
- [98] Rand, B. P.; Xue, J.; Uchida, S.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* (2005), **98**, 124902
- [99] Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. *Chem. Phys. Lett.* (2004), **393**, 51-57
- [100] Kanai, Y.; Grossman, J. C. *Nano Lett.* (2007), **7**, 1967-1972
- [101] Malagoli, M.; Coropceanu, V.; da Silva, D. A.; Brédas, J. L. *J. Chem. Phys.* (2004), **120**, 7490-7496
- [102] Cheyns, D.; Poortmans, J.; Heremans, P.; Deibel, C.; Verlaak, S.; Rand, B. P.; Genoe, J. *Phys. Rev. B* (2008), **77**, 165332
- [103] MacKenzie, R. C. I.; Kirchartz, T.; Dibb, G. F. A.; Nelson, J.; *J. Phys. Chem. C* (2011), **115**, 9806
- [104] Holland, J. *Adaptation in Natural and Artificial Systems* **University of Michigan Press** (1975)
- [105] Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2008), **47**, 58-77
- [106] Zhao, G.; He, Y. J.; Xu, Z.; Hou, J. H.; Zhang, M. J.; Min, J.; Chen, H. Y.; Ye, M. F.; Hong, Z. R.; Yang, Y.; Li, Y. F. *Adv. Funct. Mater.* (2010), **20**, 1480-1487

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare innanzitutto le persone che mi hanno accompagnato in questo lavoro di tesi: Silvia, Mirco, Elisa, Nicola, Marco, Matteo e Maurizio, con cui ho condiviso opinioni e consigli. Un ringraziamento sentito va alla Dottoressa Laura Orian per i suoi preziosissimi consigli che mi hanno permesso di superare molti ostacoli e per la sua gentilezza. Ringrazio il Professor Antonino Polimeno per avermi dato la possibilità di lavorare su una tematica per me molto interessante e importante. Un ringraziamento speciale va ai miei genitori per avermi dato l'opportunità di studiare, per avermi incoraggiato nei momenti più difficili ma soprattutto per la libertà di fare le mie scelte. Ringrazio mia sorella Ylenia. Ringrazio di cuore Giulia che dà un senso a tutto questo. Voglio ringraziare tutti i coinquilini presenti e passati: Enrico, Matteo, Elena e Michele per avermi sopportato tutti i giorni e in particolar modo Luigi con cui ho condiviso molti degli anni universitari, i momenti difficili e di svago e tutte le massime che mi hanno allietato la permanenza a Padova e ringrazio Davide perché è merito suo se ho studiato in questo bellissimo ateneo. Ringrazio il gruppo del calcetto che mi mantiene sano mentalmente e fisicamente: Fabio (per la motivazione), Luigi (Proz), Michele (il Capo), Leo (Otto), Niccolò (Bostik), Dario, Antonio, Alessandro, Antonino, Lorenzo e Stefano. Desidero ringraziare anche Donald Knuth e Leslie Lamport per aver creato \TeX e \LaTeX , Linus Torvalds per aver sviluppato il kernel di Linux e Richard Stallman per aver creato il progetto GNU e il compilatore; tutti software 'liberi' su cui si è basata gran parte del mio lavoro di tesi. Grazie infine a tutti gli amici, vicini e lontani.