

I FULLERENI: COMPOSTI ORGANICI PER DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI

RELATORE: Ch.ma Prof.ssa Roberta Bertani
Dipartimento di Ingegneria Industriale

LAUREANDO: Pasquale De Luca

A.A. 2012-2013



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA ELETTRONICA

I FULLERENI: COMPOSTI ORGANICI PER DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI

RELATORE: Ch.ma Prof.ssa Roberta Bertani
Dipartimento di Ingegneria Industriale

LAUREANDO: *Pasquale De Luca*

Padova, 28 Marzo 2013
Anno Accademico 2012/2013

Indice

Sommario	1
1 Introduzione	2
2 Chimica del Carbonio	4
2.1 Introduzione	4
2.2 L'atomo di Carbonio	4
2.3 Teoria dell'orbitale molecolare (MO-LCAO)	11
2.3.1 Orbitali molecolari di frontiera: HOMO e LUMO	21
3 Fullerene C_{60}	22
3.1 Introduzione	22
3.2 Struttura del Fullerene C_{60}	24
3.3 Chimica ed Elettrochimica del Fullerene C_{60}	26
3.3.1 Riduzione e Ossidazione del C_{60}	29
3.3.2 Reazioni Bridging	32
3.4 Struttura elettronica del fullerene C_{60}	34
3.5 Proprietà elettroniche ed ottiche del C_{60}	38
3.5.1 Proprietà Ottiche dei composti C_{60} -polimeri	38
3.5.2 Superconduttività	40
4 Composti Polimeri-Fullereni per Celle Fotovoltaiche Organiche	42
4.1 Introduzione	42
4.2 Classificazione dei PolyFullereni	43
4.2.1 Polimeri Side-Chain	44
4.2.2 Polimeri Double-Cable	45

INDICE

5	Cella Solare Organica	46
5.1	Introduzione	46
5.2	Struttura Cella Organica e Funzionamento	48
5.3	Interazioni Elettroniche Donore-Acettore	51
5.4	Morfologia	55
6	Conclusioni	56
	Bibliografia	58

Sommario

In questa tesi verrà fornita una spiegazione della struttura del C_{60} e delle sue proprietà chimiche ed elettroniche. Quindi verrà introdotta la cella fotovoltaica organica con struttura bulk-heterojunction. La molecola di C_{60} , nella cella solare, fungerà da materiale accettore, miscelandolo ad un adeguato polimero. Concluderemo, quindi, la trattazione su cenni sull'ottimizzazione delle celle polimero-fullereni.

Capitolo 1

Introduzione

Negli ultimi anni il crescente bisogno di sviluppare fonti di energia rinnovabile ha aperto la strada alla ricerca di nuove tecnologie che consentano la conversione di energia solare in energia elettrica in modo economico ed efficiente.

Il mercato fotovoltaico degli ultimi decenni é ancora incentrato sui materiali inorganici ed in particolare sul silicio, sebbene siano ormai commercializzate da qualche anno celle solari a film sottile basate su altri tipi di semiconduttori inorganici.

Anche se il silicio resta in assoluto il materiale semiconduttore piú studiato e sviluppato dal punto di vista tecnologico, presenta costi di produzione ancora relativamente elevati.

La conducibilitá nei materiali polimerici fu scoperta nel 1977 da A.J. Heeger, G. McDiarmid e H. Shirakawa, ma solo nel 1985 Tang realizzó una cella solare organica tuttavia con un'efficienza di conversione molto bassa.

Da allora ci sono stati grandi sviluppi e studi intenti ad aumentare l'efficienza di conversione che attualmente si aggira intorno al 8.37%.

Tali risultati non sono ancora sufficienti per consentire la produzione su larga scala. Nel mercato dell'energia, infatti, la posizione competitiva di ogni tecnologia fotovoltaica é determinata da alcuni fattori fondamentali tra i quali l'efficienza ed i costi.

I materiali polimerici consentono un notevole abbassamento dei costi grazie alla relativa semplicitá del processo tecnologico ed offrono, al tempo stesso, sostanziali vantaggi ecologici.

La ragione di questo perché i polimeri, in genere, si decompongono se sot-

toposti a temperature molto elevate perché hanno un peso molecolare troppo grande per l'evaporazione.

Altre caratteristiche che rendono i materiali polimerici molto interessanti sono l'abbondanza dei materiali precursori e la possibilità di realizzare celle solari flessibili e semitrasparenti. I polimeri coniugati, in particolare, hanno catturato l'interesse della comunità scientifica in quanto capaci di combinare le proprietà optoelettroniche dei semiconduttori inorganici ed i vantaggi tecnologici dei polimeri convenzionali. Le maggiori difficoltà in questo campo sono dovute alla definizione di materiali che possano garantire un'efficienza di conversione adeguata e stabile nel tempo.[14]

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è l'illustrazione e la spiegazione del funzionamento dei composti, maggiormente utilizzati nelle celle bulk-heterojunction negli ultimi decenni, basati sul fullerene.

La tesi è divisa in più parti: nel capitolo 2 verrà presentata la struttura del carbonio e le sue proprietà e caratteristiche; nel capitolo 3 verrà affrontato il fullerene C_{60} , in modo da fornire tutte le linee base per la comprensione dello studio fatto nei capitoli successivi. nel capitolo 4 e 5 verrà spiegato il modo in cui il fullerene viene utilizzato nei dispositivi organici, illustrando il funzionamento di una cella solare BHJ (bulk-heterojunction). Concluderemo il lavoro con alcune considerazioni sull'ottimizzazione delle celle.

Capitolo 2

Chimica del Carbonio

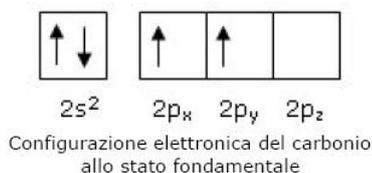
2.1 Introduzione

La chimica organica é la chimica dei composti del carbonio. Tutti i composti organici contengono infatti carbonio e sono molto piú numerosi (oltre un milione) dei composti di tutti gli altri elementi messi insieme.

Il carbonio presenta reattività e caratteristiche del tutto particolari, in virtù della sua configurazione elettronica.[1][2][3]

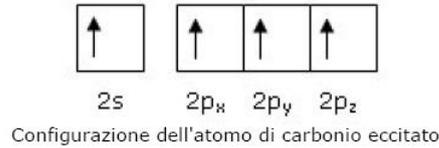
2.2 L'atomo di Carbonio

Il carbonio ha una configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$ e sembrerebbe pertanto divalente.



In realtà, tranne pochissime eccezioni (ad esempio CO), il carbonio forma sempre 4 legami. Perché possa essere tetraivalente, devono essere coinvolti tutti gli elettroni dello strato esterno: $2s^2$ e $2p^2$. Con poco dispendio di energia (fra l'altro compensata dalla possibilità di formare 4 legami covalenti anziché 2 soltanto) il carbonio può disaccoppiare gli elettroni dell'orbitale $2s$ e promuovere uno di essi nell'orbitale vuoto $2p_z$, assumendo una configurazione elettronica di tipo: $1s^2 2s^1 2p^3$.

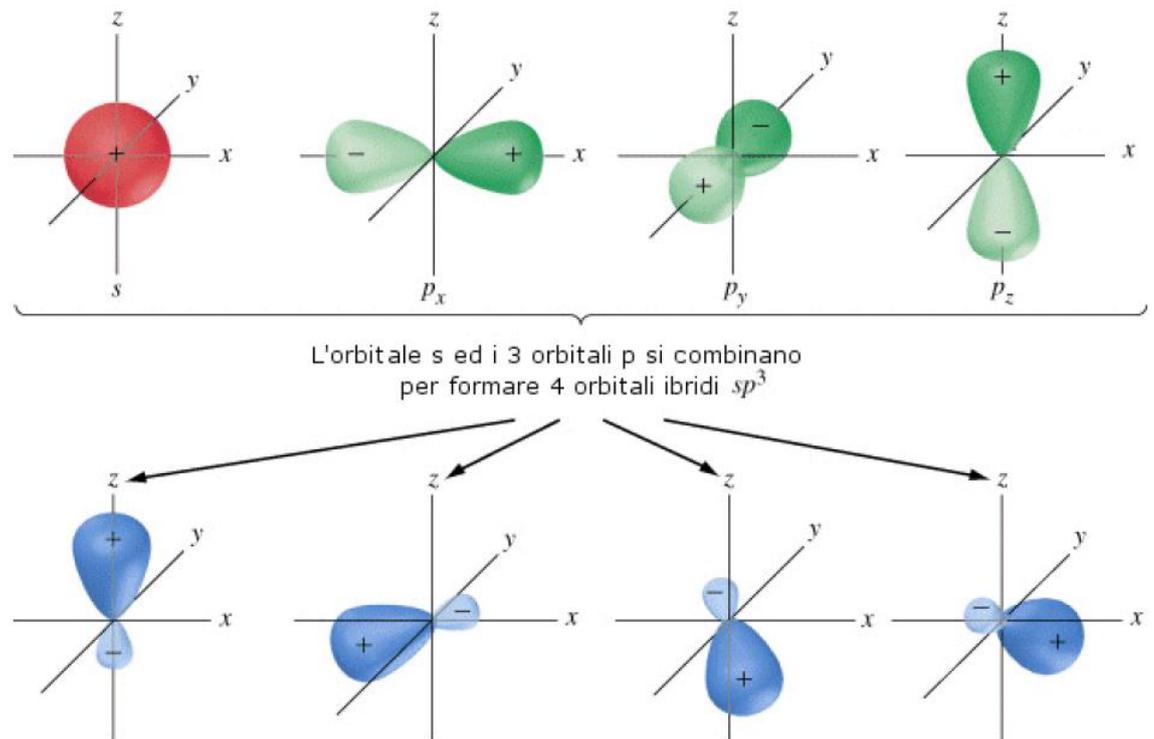
Come si può constatare dalla figura seguente, abbiamo la promozione di un elettrone dall'orbitale $2s$ all'orbitale $2p_z$



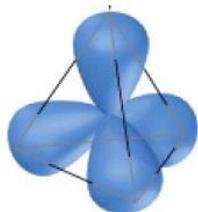
In questo modo, però, i 4 legami del carbonio non sarebbero tutti equivalenti, essendo formati da orbitali atomici di diversa energia. In realtà, tutti gli studi sui composti saturi del carbonio indicano che i 4 legami sono tutti equivalenti in virtù del modello dell'ibridazione.

Ibridazione sp^3

Per spiegare questa osservazione si ipotizza che i 4 orbitali atomici del carbonio vengano rimescolati, o ibridati, per dare 4 orbitali di legame energeticamente equivalenti, detti sp^3 (in quanto derivanti dal rimescolamento di un orbitale s e dei tre orbitali p). Il fenomeno è noto come **ibridazione sp^3** .

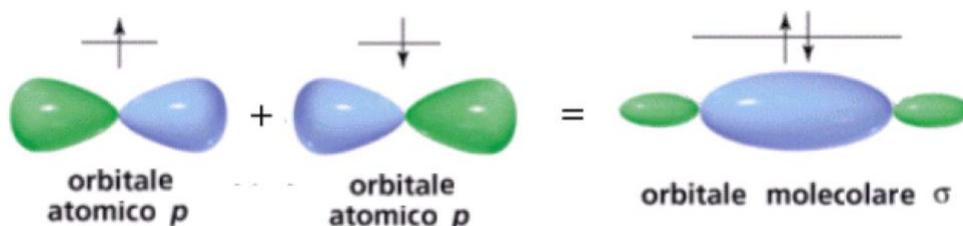


2. CHIMICA DEL CARBONIO



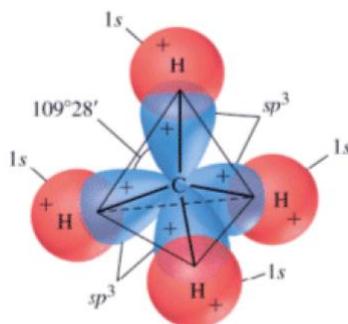
Rappresentazione d'insieme degli orbitali sp^3

I 4 orbitali ibridi sp^3 si dispongono nello spazio in modo da risultare il più lontano possibile tra di loro, minimizzano in tal modo l'energia di repulsione che ne deriva, e risultano, pertanto, orientati verso i vertici di un tetraedro regolare con angoli di legame di $109^\circ 28'$. Il legame che risulta dalla sovrapposizione di un orbitale sp^3 e di un orbitale s (sferico) dell'idrogeno è un legame fortemente concentrato nella regione fra i due nuclei ed è simmetrico rispetto alla linea che li unisce. È un legame direzionale e di massima sovrapposizione degli orbitali atomici coinvolti ed è detto **legame σ** . Legami di questo tipo si formano anche quando gli orbitali p si sovrappongono lungo il loro asse maggiore



Sovrapposizione di 2 orbitali p lungo l'asse maggiore con formazione di un legame sigma

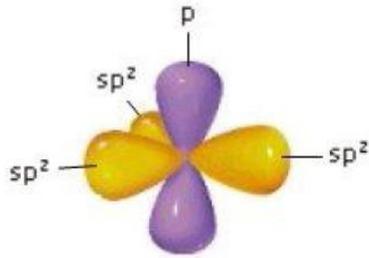
Questa situazione caratterizza gli alcani, in cui il carbonio forma 4 legami di tipo σ , disposti nello spazio con geometria tetraedrica.



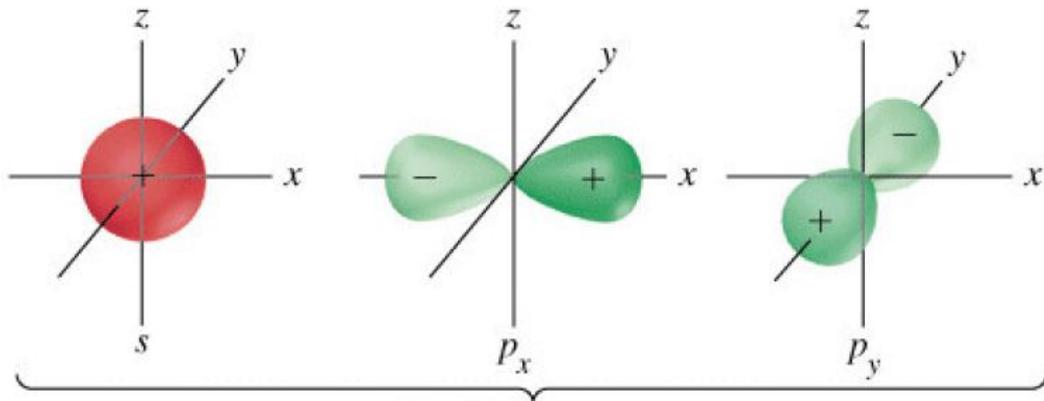
Legami σ nel metano

Questo, tuttavia, non è l'unico modo possibile di ibridare i quattro orbitali atomici del carbonio. Oltre alla tetraedrica (sp^3), vi sono altri due tipi di ibridazione: sp^2 ed sp .

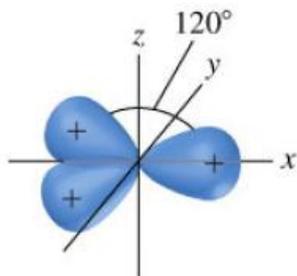
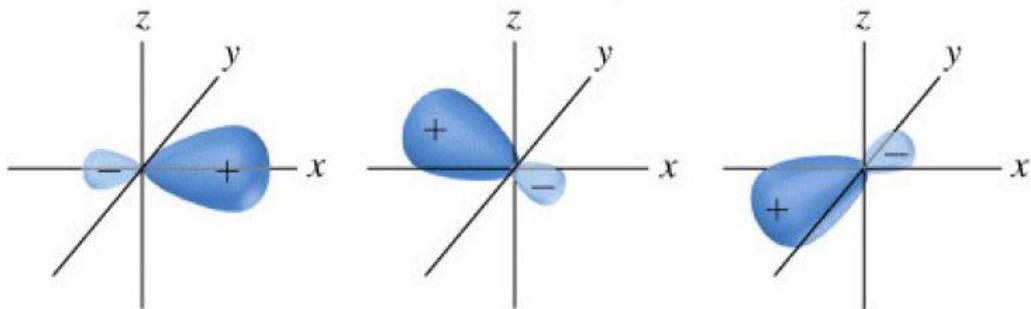
Ibridazione sp^2



Nell'ibridazione sp^2 , sono ibridati gli orbitali s , p_x e p_y in modo da formare 3 orbitali equivalenti, che si dispongono su un piano con angoli di 120° l'uno dall'altro. La geometria è quindi triangolare-planare. L'orbitale p_z che non partecipa all'ibridazione è disposto perpendicolarmente al piano sul quale giacciono gli orbitali ibridi.



Combinazione di 1 orbitale s e 2 orbitali p per formare 3 orbitali sp^2

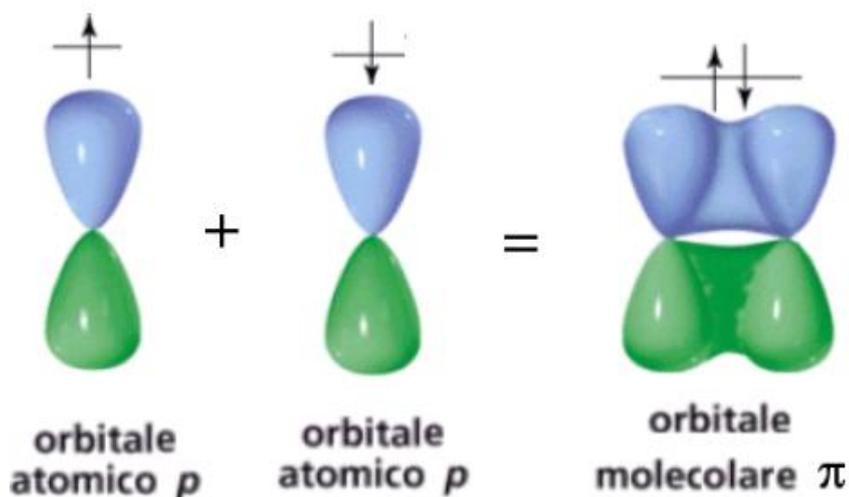


Rappresentazione d'insieme dei 3 orbitali sp^2

I tre orbitali complanari formano **legami σ** , mentre l'orbitale p_z forma il **legame π** .

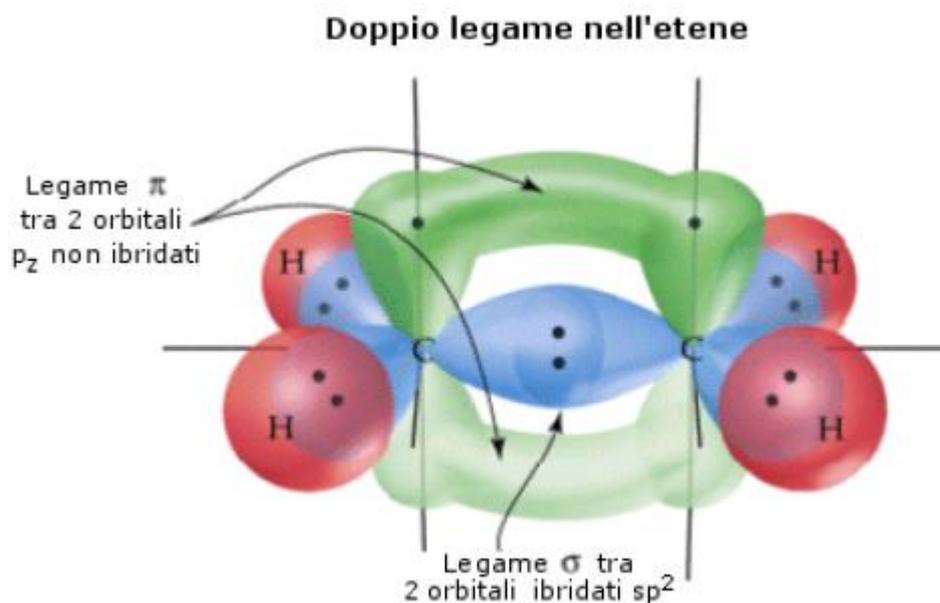
2. CHIMICA DEL CARBONIO

Il **legame** π si forma quando due orbitali di tipo p (ibridati o meno) si sovrappongono lateralmente. Tale sovrapposizione risulta meno efficiente di quella presente in un **legame** σ . Per questo motivo, un legame π risulta più debole di un legame σ .

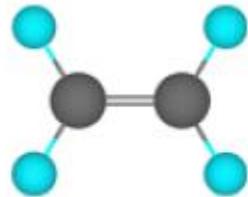


Sovrapposizione laterale di 2 orbitali p con formazione di un legame pi greco

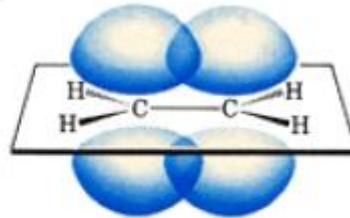
L'**ibridazione** sp^2 si ha nei composti che contengono un doppio legame C-C, che risulta formato da un legame forte σ tra i 2 orbitali sp^2 dei due atomi di carbonio, e da un legame più debole π , dovuto alla sovrapposizione parziale dei due orbitali puri p_z , perpendicolari al piano degli orbitali ibridi, e quindi paralleli fra di loro.



Tra due atomi legati da un doppio legame non si può avere libera rotazione, che è invece possibile attorno al legame semplice σ . Questa situazione caratterizza gli alcheni, gli idrocarburi che contengono un doppio legame C=C.



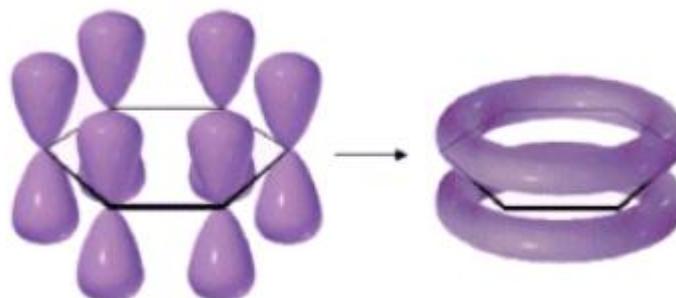
Doppio legame C-C
nell'Etene



Legame π nella molecola
dell'Etene

Poiché nel legame σ vi è la massima sovrapposizione fra gli orbitali atomici degli elementi che si legano, questo tipo di legame è particolarmente stabile e quindi più forte di un legame π .

L'ibridazione sp^2 è caratteristica anche dei composti ciclici planari ed in particolare di quelli aromatici in cui gli orbitali p non ibridati si sovrappongono a formare due anelli (anello aromatico) sopra e sotto il piano della molecola. L'anello aromatico forma un legame π che dà grande stabilità alla molecola.

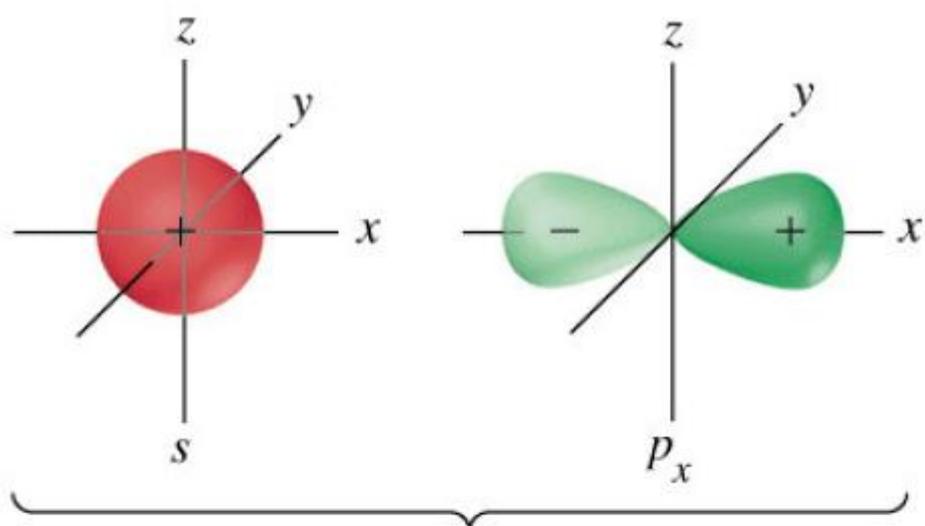
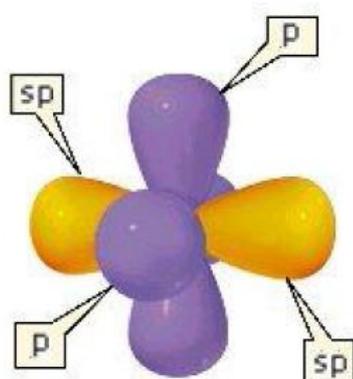


La sovrapposizione dei 6 orbitali p genera l'anello aromatico π

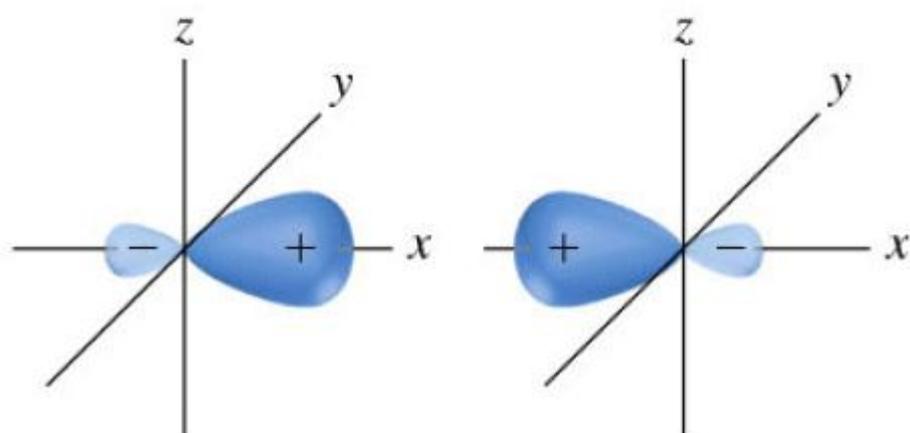
Ibridazione sp

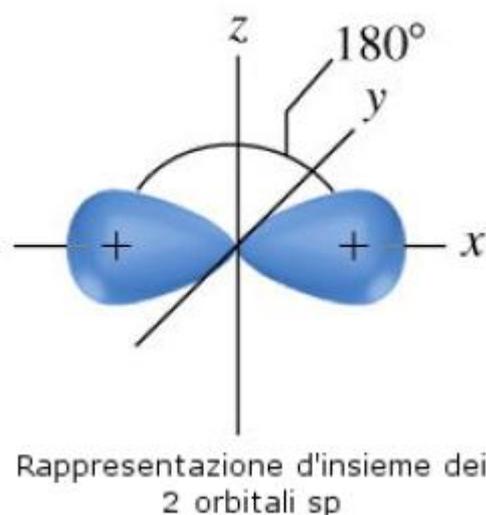
Nel caso dell'ibridazione sp , solo gli orbitali s e p_x sono ibridati, generando due orbitali lineari equivalenti sp . Gli orbitali p_y e p_z rimangono indisturbati.

2. CHIMICA DEL CARBONIO

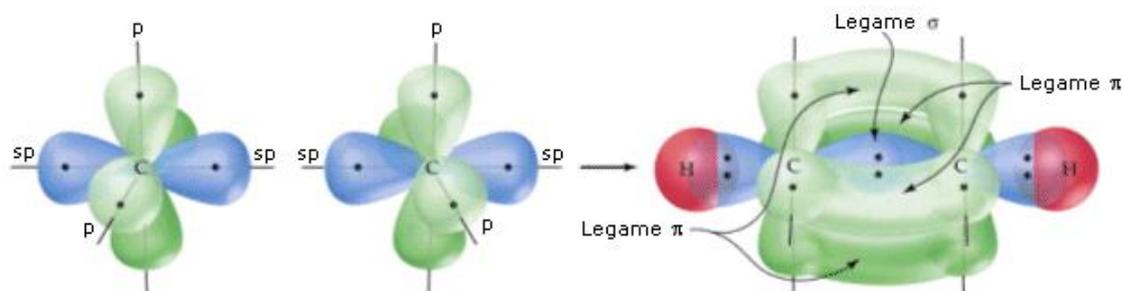


Un orbitale s ed uno p si combinano per formare 2 orbitali ibridi sp





Gli orbitali ibridi sp formano legami di tipo σ , orientati in direzione opposta lungo una linea retta (geometria lineare, angolo di 180°).



mentre ciascuno degli orbitali puri forma un legame di tipo π : uno concentrato lungo l'asse y , l'altro lungo l'asse z . L'ibridazione sp si trova nei composti che contengono un triplo legame $C \equiv C$ (alchini). [1][2][3]

2.3 Teoria dell'orbitale molecolare (MO-LCAO)

La teoria degli orbitali molecolari considera la molecola come un insieme di nuclei e di elettroni e, valutando le loro reciproche interazioni, determina le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni nella molecola in modo analogo a quello usato per individuare le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni negli atomi isolati.

Gli elettroni di una molecola vengono descritti da funzioni d'onda dette orbitali molecolari le cui superfici limite si estendono su tutta la molecola. Le superfici limite degli orbitali molecolari sono *policentriche*, abbracciando tutti i

2. CHIMICA DEL CARBONIO

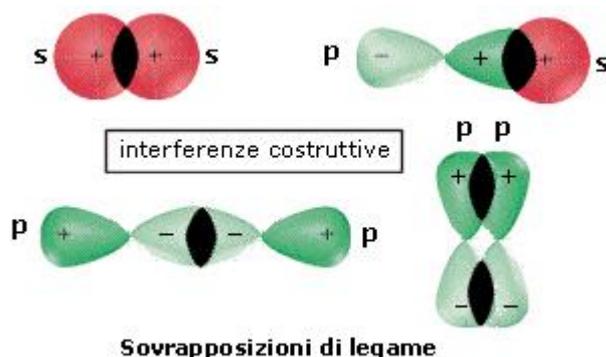
nuclei della molecola, a differenza di quelle degli orbitali atomici che sono *mono-centriche*, ovvero riferite a un solo nucleo. In altre parole tutti gli elettroni della molecola risentono dell'attrazione di tutti i nuclei e ciascun elettrone contribuisce a tenere insieme tutta la molecola.

La teoria MO prevede che, quando due atomi si legano, tutti i loro orbitali atomici (AO) di valenza si combinino per dare altrettanti orbitali molecolari (MO). La molecola più semplice è quella di H_2^+ , costituita da un elettrone sottoposto all'azione di due protoni posti ad una certa distanza l'uno dall'altro. In questo caso si può risolvere l'equazione di *Schrödinger* in modo rigoroso e trovare le funzioni orbitali e i valori delle energie. In tutti gli altri casi (sistemi a più elettroni) non è possibile risolvere l'equazione d'onda ed è pertanto necessario ricorrere a metodi approssimati che tengano conto in qualche modo delle interazioni interelettroniche.

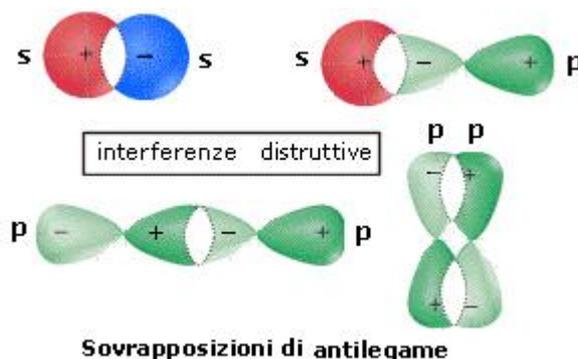
Il metodo di approssimazione più semplice e normalmente utilizzato è noto come **L.C.A.O.** (Linear Combination of Atomic Orbitals), in cui le funzioni d'onda degli orbitali molecolari si ottengono come combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici.

Attraverso il metodo L.C.A.O. le funzioni d'onda di due orbitali atomici si combinano per somma (interferenza costruttiva) e per sottrazione (interferenza distruttiva) generando le funzioni d'onda di altrettanti orbitali molecolari.

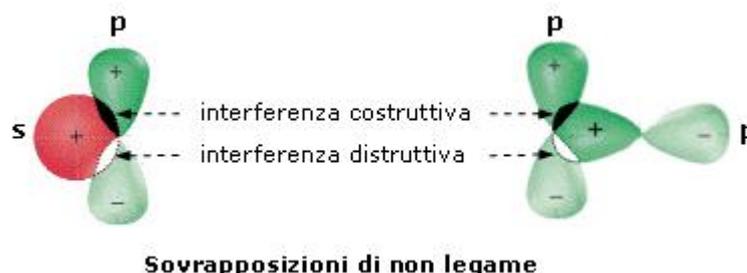
1. L'orbitale molecolare che si genera dalla somma ha un'energia inferiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un aumento della densità elettronica internucleare. È definito orbitale molecolare di legame Ψ_B . Per dare un orbitale molecolare di legame gli orbitali atomici si sovrappongono in fase (medesimo segno della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza costruttiva.



2. L'orbitale molecolare che si genera dalla sottrazione ha un'energia superiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un annullamento della densità elettronica internucleare (nodo). È definito orbitale molecolare di antilegame Ψ^* in quanto, se contiene elettroni, è in grado di annullare gli effetti leganti di un orbitale di legame (contenente elettroni). La sua funzione d'onda è contrassegnata con un asterisco (*). Per dare un orbitale molecolare di antilegame gli orbitali atomici si sovrappongono con fase opposta (segno opposto della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza distruttiva.



3. In alcuni casi si possono generare orbitali molecolari che presentano la medesima energia degli orbitali atomici degli atomi slegati. Non avendo alcun effetto sullo stato di legame della molecola, vengono definiti orbitali molecolari di non legame Ψ_{NB} (NB = Not Bonding). La presenza di elettroni in orbitali molecolari di non legame non altera l'ordine di legame. Per dare un orbitale molecolare di non-legame gli orbitali atomici si sovrappongono con simmetria diversa rispetto all'asse di legame in modo che l'aumento di densità elettronica dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno eguale viene esattamente annullata dall'interferenza distruttiva dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno opposto.



2. CHIMICA DEL CARBONIO

Negli orbitali molecolari la probabilità di trovare elettroni è data da quadrato della funzione d'onda, ovvero Ψ^2 .

Se, ad esempio, combiniamo due orbitali atomi con funzione d'onda Ψ_A e Ψ_B , otterremo:

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B \quad (2.1)$$

$$\Psi^2 = (\Psi_A + \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_A\Psi_B \quad (2.2)$$

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B \quad (2.3)$$

$$\Psi^{*2} = (\Psi_A - \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_A\Psi_B \quad (2.4)$$

Le equazioni (2.1) e (2.2) sono riguardanti l'orbitale molecolare di legame, mentre le equazioni (2.3) e (2.4) sono riguardanti l'orbitale molecolare di antilegame.

Come si può osservare, la probabilità di trovare l'elettrone in un orbitale molecolare differisce dalla semplice somma delle probabilità di trovare l'elettrone nei due orbitali atomici $\Psi_A^2 + \Psi_B^2$ per il termine $2\Psi_A\Psi_B$. Tale termine, detto integrale di sovrapposizione, è positivo per gli orbitali molecolari di legame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore rispetto agli orbitali atomici separati). È negativo per gli orbitali molecolari di antilegame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è minore rispetto agli orbitali atomici separati) ed è nullo per gli orbitali molecolari di non legame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è uguale a quella degli orbitali atomici separati).

In generale se si combinano n orbitali atomici si ottengono n orbitali molecolari, metà di legame e metà di antilegame. Quando, dalla combinazione degli orbitali atomici, si genera un numero dispari $(2n+1)$ di orbitali molecolari, allora n sono orbitali di legame, n sono orbitali di antilegame e 1 è un orbitale di non legame. L'energia degli orbitali molecolari è correlata al numero di nodi presenti. L'orbitale di legame a più bassa energia non presenta nodi. Maggiore è il numero dei nodi, maggiore è l'energia dell'orbitale molecolare.

Affinché due o più orbitali atomici si possano combinare linearmente fra loro per formare orbitali molecolari devono essere soddisfatti i seguenti criteri:

1. Si possono combinare orbitali che contengono energie non troppo diverse tra loro.
2. Le superfici di involuppo degli orbitali atomici devono sovrapporsi il più possibile. Se due orbitali atomici hanno un'estensione limitata ed alla distanza di legame danno una sovrapposizione trascurabile (orbitali più interni) non possono formare orbitali molecolari. In altre parole, anche per la teoria MO vale la regola generale che ai legami contribuiscono essenzialmente gli orbitali più esterni (elettroni di valenza).
3. Si possono combinare solo gli orbitali che presentano la stessa simmetria rispetto all'asse internucleare. Tipicamente una sovrapposizione asimmetrica degli orbitali genera orbitali di non legame.

Una volta costruiti tutti gli orbitali molecolari, questi vengono diagrammati insieme agli orbitali atomici da cui derivano per visualizzare l'ordine crescente dell'energia che compete loro ed infine riempiti con tutti gli elettroni degli orbitali atomici che li hanno generati, seguendo le normali **regole di aufbau**.

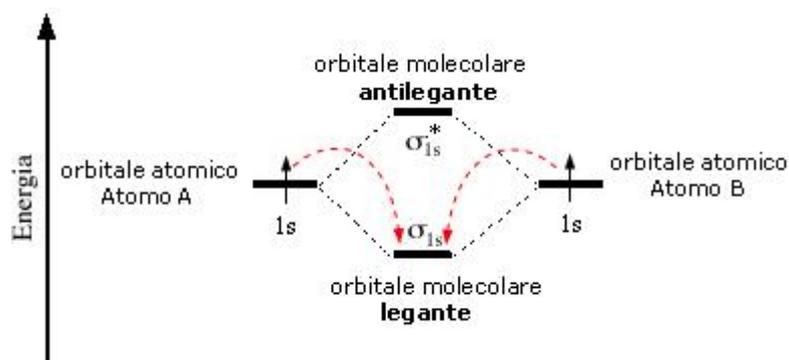


Figura 2.1: Diagramma orbitali molecolari

Il legame di una molecola è tanto più forte quanto maggiore è il numero di elettroni negli orbitali di legame rispetto al numero di elettroni negli orbitali di antilegame.

In generale si formerà un legame, e quindi una molecola, quando il numero di elettroni negli OM di legame (n_e) supera il numero di elettroni negli OM di antilegame (n_e^*).

2. CHIMICA DEL CARBONIO

Si definisce ordine di legame la metà della differenza tra il numero degli elettroni negli orbitali di legame e il numero degli elettroni negli orbitali di antilegame (gli elettroni negli eventuali orbitali molecolari di non legame non contribuiscono).

$$OL = \frac{(n_e - n_{e^*})}{2} \quad (2.5)$$

Quanto più elevato è l'ordine di legame (OL), tanto minore è la distanza internucleare e tanto maggiore è l'energia di legame. [1][2][3]

Metodo MO applicato alla molecola biatomica H_2

Vediamo ad esempio il metodo MO applicato alla molecola biatomica dell'Idrogeno H_2 . Se indichiamo i due atomi di Idrogeno che si legano con H_A e H_B , le due funzioni d'onda che si sommano e si sottraggono per dare i due orbitali molecolari sono $\Psi_{A(1s)}$ e $\Psi_{B(1s)}$.

Prima sommiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici $1s$, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di legame $\Psi_{\sigma_{1s}}$. In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) aumenta nella regione tra i due nuclei. L'aumentata densità elettronica internucleare (maggior probabilità di trovare l'elettrone) scherma le cariche positive nucleari e genera una forza attrattiva sui due nuclei che li tiene legati (OM di legame).

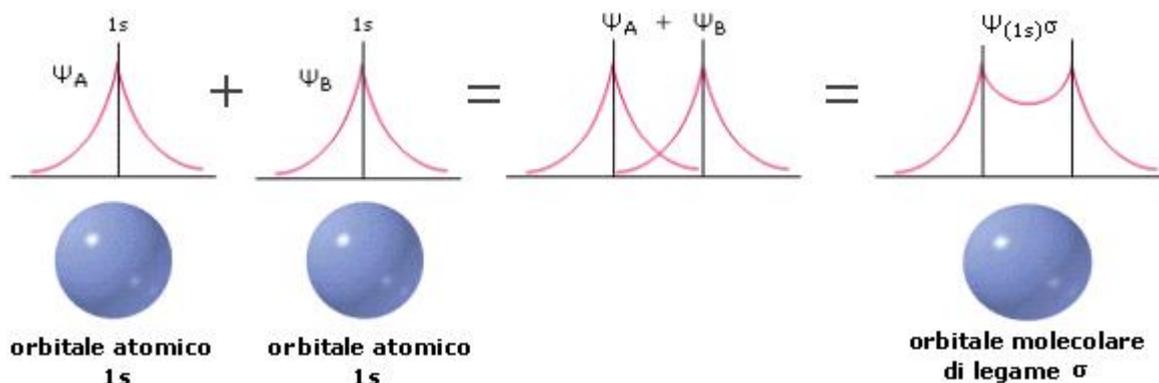


Figura 2.2: Somma orbitali atomici $\Psi_{A(1s)}$ e $\Psi_{B(1s)}$ per ottenere $\Psi_{\sigma_{1s}}$

Poi sottraiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici $1s$, ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di antilegame $\Psi_{\sigma_{1s}^*}$, la quale presenta

2.3 TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE (MO-LCAO)

un piano nodale passante tra i due nuclei atomici. In questo caso il valore di Ψ (e quindi anche di Ψ^2) diminuisce fino ad annullarsi nella regione tra i due nuclei. La diminuita densità elettronica internucleare (minor probabilità di trovare l'elettrone) non è in grado di schermare le cariche positive nucleari e di generare una forza attrattiva sui due nuclei (OM di antilegame).

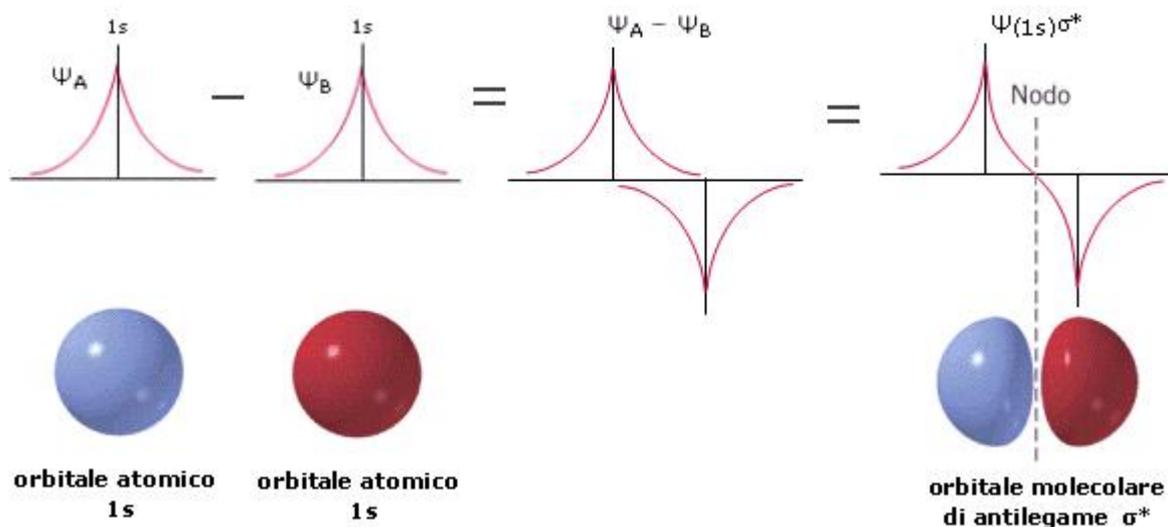


Figura 2.3: Differenza orbitali atomici $\Psi_{A(1s)}$ e $\Psi_{B(1s)}$ per ottenere $\Psi_{\sigma_{1s}^*}$

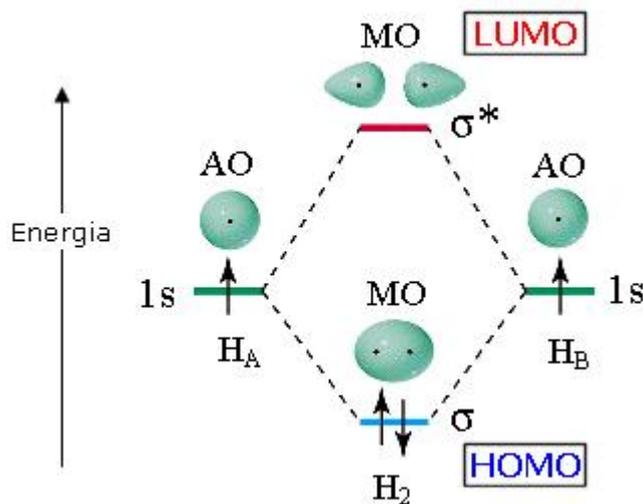


Figura 2.4: Diagramma orbitali atomici e molecolari in funzione della loro energia

Come abbiamo già detto l'orbitale molecolare di legame è più stabile degli orbitali atomici di partenza, mentre quello di antilegame è meno stabile. I due elet-

2. CHIMICA DEL CARBONIO

troni inizialmente presenti negli orbitali atomici di partenza si sistemano dunque nell'orbitale molecolare a più bassa energia (Principio di minima energia) con spin antiparallelo (principio di Pauli) che risulta essere l'orbitale di legame. Il diagramma suggerisce che l'energia della molecola è minore rispetto a quella associata ai due atomi isolati risultando pertanto un sistema più stabile.

Dalla Figura 2.4, l'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital). Il primo orbitale molecolare vuoto è detto **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). HOMO e LUMO sono definiti orbitali molecolari di frontiera.

L'andamento dell'energia potenziale per i due orbitali molecolari della molecola dell'Idrogeno in funzione della distanza interatomica è quella mostrata in Figura 2.5:

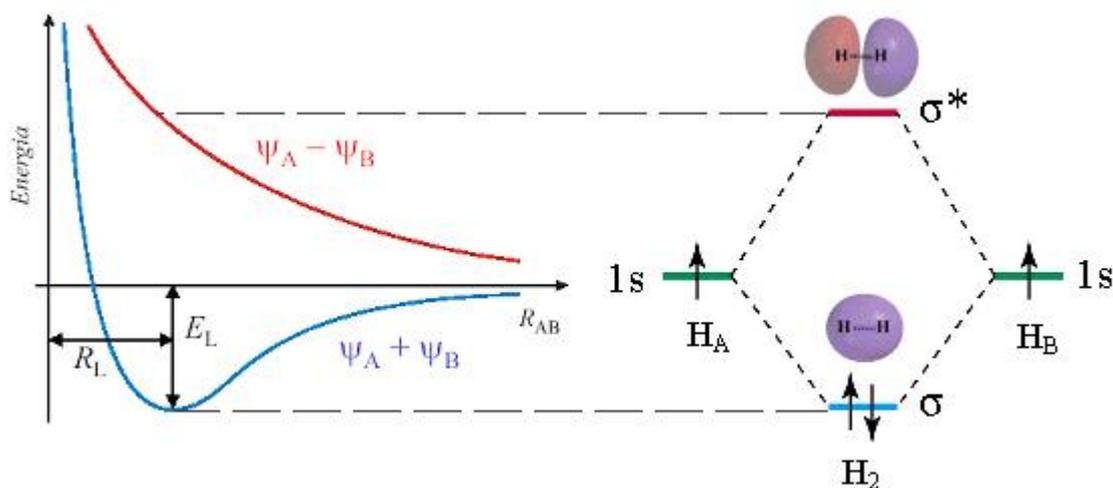


Figura 2.5: Andamento Energia potenziale orbitali molecolari

La molecola biatomica dell'Idrogeno è tenuta insieme da un legame covalente semplice. [1][2][3]

Molecole biatomiche

Analizziamo ora molecole biatomiche omonucleari, in cui siano coinvolti anche orbitali atomici del secondo livello energetico (2s e 2p).

Gli orbitali p si possono combinare tra loro in due modi: frontalmente, generando orbitali molecolari σ e σ^* :

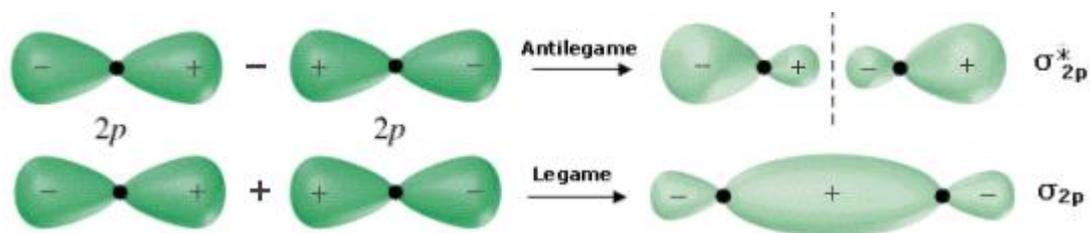


Figura 2.6: Orbitali molecolari σ e σ^*

oppure lateralmente, generando orbitali π e π^* .

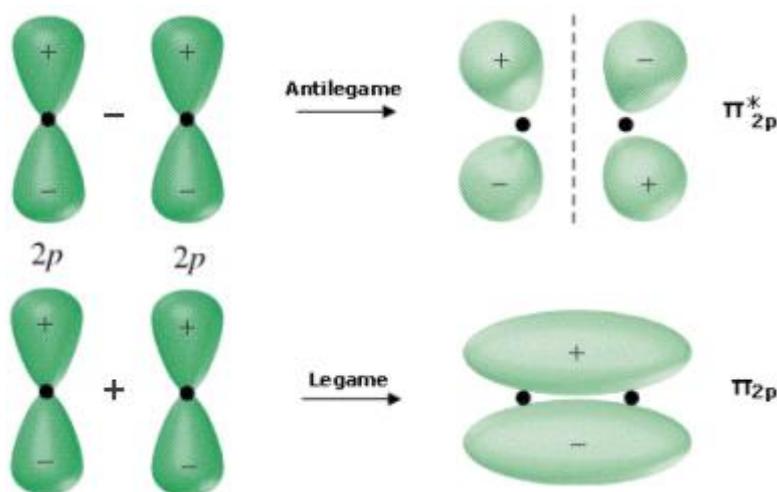


Figura 2.7: Orbitali molecolari π e π^*

L'energia degli orbitali molecolari dipende dall'energia degli orbitali atomici da cui derivano (vedi Figura 2.8). L'entità della stabilizzazione degli orbitali molecolari di legame e della destabilizzazione degli orbitali molecolari di anti-legame rispetto agli orbitali atomici di partenza dipendono dal grado di sovrapposizione degli orbitali atomici. Per le molecole biatomiche omonucleari la successione energetica degli orbitali molecolari dipende essenzialmente dalla differenza di energia tra gli orbitali atomici 2s e 2p.

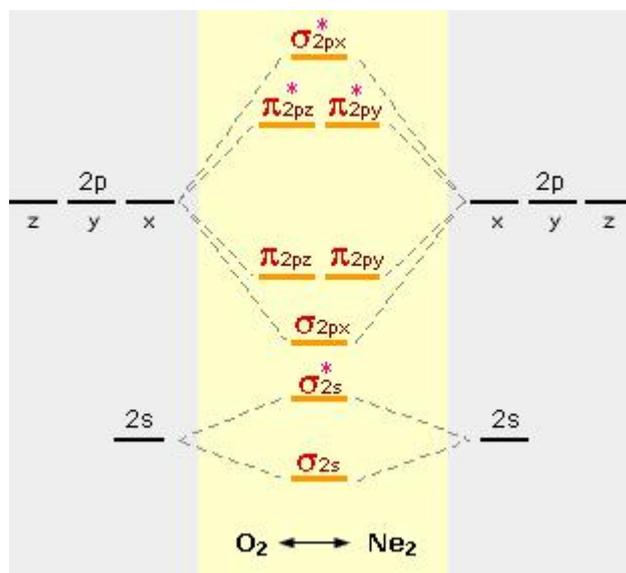


Figura 2.8: Energia OM in funzione dell'energia degli OA da cui derivano

Se la differenza di energia tra $2s$ e $2p$ è elevata ($E_{2s} \gg E_{2p}$), come accade per gli ultimi elementi del periodo (Ossigeno, Fluoro e Neon), si hanno combinazioni efficaci solo $2s-2s$ e $2p-2p$. Si ha un diagramma delle energie come quello in Figura 2.9.

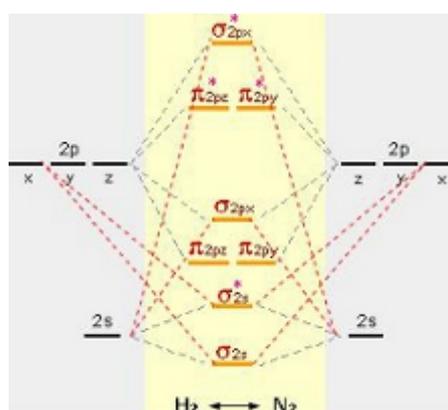


Figura 2.9: Diagramma energie OM

Se la differenza di energia tra $2s$ e $2p$ è bassa, come accade per i primi elementi del periodo (Li, Be, B, C, N), gli orbitali atomici $2s$ e $2p_x$ hanno energia e simmetria adatte a combinarsi. In questo caso ai quattro orbitali molecolari σ contribuiscono sia i due orbitali atomici $2s$ che i due orbitali atomici $2p_x$. Ciò rende l'orbitale molecolare σ_{2px} meno stabile degli orbitali molecolari π_{2p} .

2.3.1 Orbitali molecolari di frontiera: HOMO e LUMO

Per comprendere la reattività di una molecola è necessario, in alcuni casi, analizzare la struttura dei suoi orbitali molecolari, in particolare modo dei suoi **orbitali di frontiera** (HOMO e LUMO) che rappresentano in genere gli orbitali reattivi.

In particolare l'orbitale HOMO, essendo l'orbitale a più alta energia contenente elettroni è coinvolto nelle reazioni in cui la molecola viene attaccata da un elettrofilo, cioè da un reagente in cerca di elettroni. L'orbitale LUMO invece, essendo l'orbitale vuoto a più bassa energia, è coinvolto nelle reazioni in cui la molecola viene attaccata da un nucleofilo, un reagente che possiede elettroni da cedere o da condividere con un orbitale vuoto.

In generale, quando una molecola perde elettroni, sono gli elettroni contenuti nell'orbitale HOMO ad essere trasferiti, mentre quando una molecola acquista elettroni, gli elettroni si posizionano nel suo orbitale LUMO. [1][2][3]

Capitolo 3

Fullerene C_{60}

3.1 Introduzione



Figura 3.1: The Montreal Biosphere di Buckminster Fuller, 1967

Il carbonio può esistere sotto varie forme allotropiche, tra cui le più famose sono il diamante e la grafite.

Un atomo di carbonio ha 4 elettroni di valenza negli orbitali $2s$ e $2p$ che possono interagire tra loro a causa della piccola differenza di energia tra questi orbitali che si trovano ad occupare più o meno la stessa regione di spazio. Abbiamo visto 3 possibili ibridazioni del carbonio: sp , sp^2 , sp^3 .

Nel caso del diamante, tutti e 4 gli elettroni sono regolarmente accoppiati con gli elettroni degli altri atomi di carbonio, formando così una struttura tetraedrica (ibridazione sp^3). Questo legame è molto forte conferendo al diamante la caratteristica di essere duro.

La grafite riesce ad accoppiare solamente 3 elettroni su 4 (ibridazione sp^2), lasciando il quarto elettrone libero.

Fino al 1985 erano note solamente queste due forme di carbonio cristallino.

Gli studi dello scienziato americano Richard Smalley hanno portato alla scoperta di una terza forma di arrangiamento regolare degli atomi di carbonio: quella dei *fullereni*, chiamati così in onore dell'architetto R. Buchminster-Fuller, le cui creazioni, le cupole geodetiche ne ricordano la struttura.

I fullereni sono delle gabbie approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento ordinato di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio.

Il primo fullerene scoperto è il C_{60} che ha la stessa forma di un pallone da calcio ed è per questo anche noto con il nome di *buckyball* [4].

Il C_{60} è il fullerene più piccolo e stabile, contenente 20 esagoni e 12 pentagoni

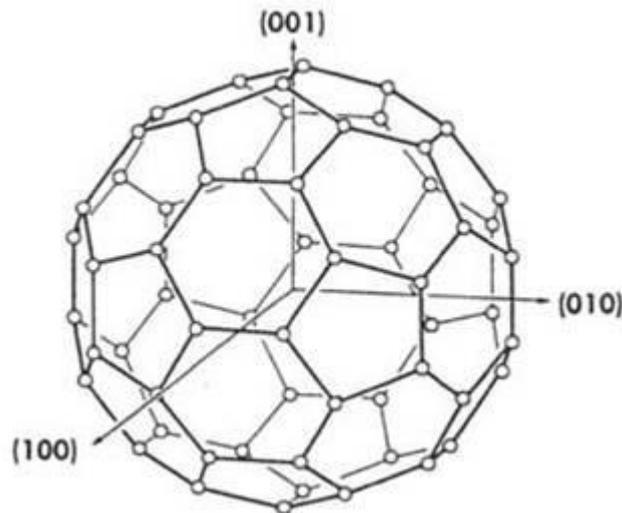


Figura 3.2: Fullerene C_{60}

Dalla (figura 3.1) si può notare che la struttura è quella di un isocaedro troncato, con un atomo di carbonio su ogni intersezione, per un totale di 60 atomi di carbonio [5]. Il C_{60} , a causa di questa struttura a simmetria isocaedrica, è

anche noto come $(C_{60} - I_h)[5, 6]$. Il simbolo I_h sta ad indicare che la struttura è isocaedrica, mentre i valori 5, 6 indicano la presenza nella struttura solamente di pentagoni ed esagoni. [6]

Il fullerene C_{60} è stato, ed è ancora, soggetto di diversi studi per le sue particolari proprietà quali la superconduzione, e proprietà ferromagnetiche, che trovano utilizzo in diversi settori come quello del fotovoltaico.

3.2 Struttura del Fullerene C_{60}

Entriamo nel dettaglio della struttura del fullerene C_{60} . I 60 atomi di carbonio sono disposti ai vertici dell'isocaedro.

Due atomi di carbonio C-C, hanno una distanza che li divide $a_{c-c} = 1,44 \text{ \AA}$, simile a quella che divide due atomi di carbonio nella grafite ($1,42 \text{ \AA}$).

Ogni atomo di carbonio nel C_{60} è legato ad altri tre atomi di carbonio attraverso un ibridazione sp^2 .

Possiamo pensare la molecola di fullerene C_{60} come un foglio di grafite arrotolato.

Un isocaedro regolare ha 90 bordi di uguale lunghezza, 60 vertici, 20 facce esagonali e 12 facce pentagonali che formano una struttura chiusa. I legami C-C sono localizzati tra i bordi di due esagoni, e tra un esagono e un pentagono.

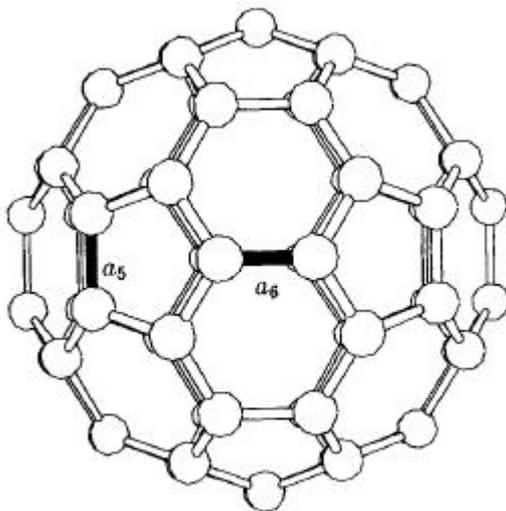


Figura 3.3: Struttura Fullerene C_{60}

Nel C_{60} la lunghezza del legame C-C che divide un esagono da un pentagono viene indicata con a_5 ed è uguale a 1,46 Å. Mentre la lunghezza del legame C-C che divide due facce esagonali è indicato con il simbolo a_6 ed è uguale a 1,40 Å. Le lunghezze a_5 ed a_6 sono differenti ed in molte applicazioni questa differenza è trascurata.

Ogni pentagono del fullerene C_{60} è circondato da cinque esagoni; l'insieme, formato dal pentagono ed i cinque esagoni che lo circondano, ha la forma della molecola corannulene.

Un'altra sotto molecola che si può individuare nella molecola di C_{60} è la pyraclene, che consiste in due pentagoni e due esagoni.

Le molecole del corannulene e pyraclene sono mostrate in figura

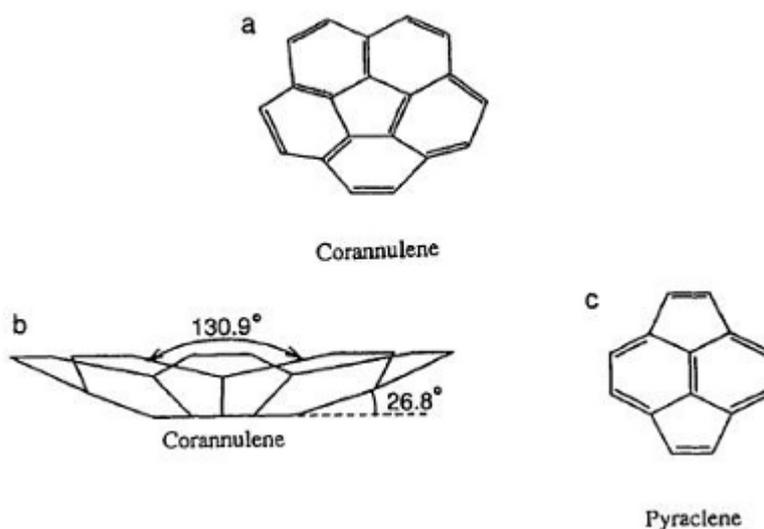


Figura 3.4: a) vista dall'alto del corannulene; b) vista laterale del corannulene; c) molecola del pyraclene

Particolare importanza viene data alla distanza che separa due pentagoni. Nel fullerene vige la regola che la distanza tra due pentagoni è massimizzata. Seguendo tale legge, infatti, si riduce la curvatura della e lo stress della struttura fornendo più stabilità alla molecola C_{60} .

La molecola del fullerene C_{60} ha simmetria isocedra (I_h). Molecole con simmetria I_h hanno il più alto grado di simmetria di qualsiasi altra molecola nota.

Il diametro di una molecola C_{60} è di $7,09\text{\AA}$, tenendo conto anche delle dimensioni della nuvola di elettroni che formano legami π con gli atomi di carbonio, il diametro della molecola di fullerene diventa circa $10,34\text{\AA}$.

L'energia di legame degli atomi di carbonio nel fullerene si aggira intorno ai $6,7 - 7\text{eV}$ (anche se non si conosce con precisione il vero valore), ciò fornisce alla molecola alta stabilità. [7]

3.3 Chimica ed Elettrochimica del Fullerene C_{60}

La sintesi dei composti cristallini M_3C_{60} (con $M = Rb, K, Cs$), ottenuti dalla riduzione chimica del C_{60} con metalli alcalini, ha portato alla scoperta, nel 1991, della superconduttività di questi composti ad elevata temperatura ($T_c \sim 20\text{K}$).

Da quel momento sono stati creati diversi gruppi derivati del fullerene, in cui frammenti di molecola sono attaccati alla struttura del C_{60} , lasciando inalterata la struttura della molecola, alterando solamente la lunghezza del legame C-C in prossimità dell'attaccatura. Alcune di queste reazioni hanno sfruttato la proprietà elettrofila del fullerene, ovvero la tendenza ad attrarre elettroni.

I gruppi chimici vengono attaccati alla molecola del fullerene attraverso i legami carbonio. La zona reattiva del fullerene, nella maggior parte dei casi, è corrispondente ai doppi legami $C = C$ che si creano nella fusione di due anelli esagonali nell'unità di piraclene (come mostrato in figura 3.5)

La chimica di queste particolari molecole è una branca di ricerca molto sviluppata. Le reazioni con i fullereni sono reversibili. Qualche difficoltà è dovuta alla poca solubilità dei fullereni derivati in acqua o nei comuni solventi organici.

Difficoltà sono state incontrate anche nella chimica dello stato solido, soprattutto nella cristallizzazione di molti fullereni derivati. Queste difficoltà hanno reso difficile definire delle strutture esatte per la mancanza di singoli cristalli con adeguata qualità e grandezza.

La reattività chimica delle molecole di C_{60} è fortemente sensibile alla luce ed all'Ossigeno. Possiamo, ad esempio, aumentare la reattività chimica del C_{60} polimerizzando queste molecole con i raggi ultravioletti (UV). Tuttavia il processo di polimerizzazione è fortemente sensibile all'Ossigeno.

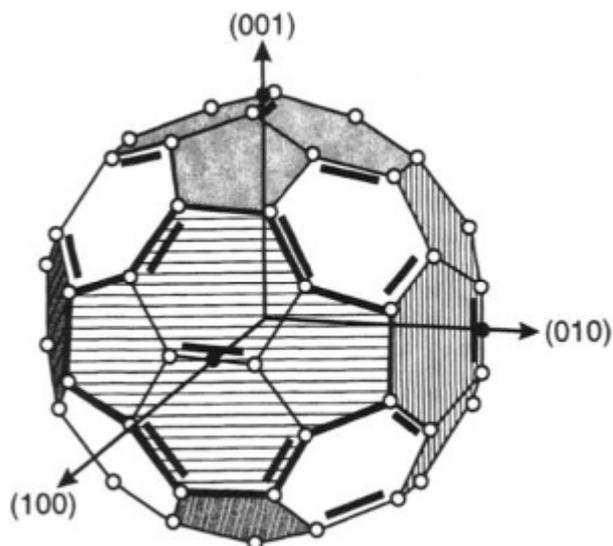


Figura 3.5: schema dell'unità di pyraclene; un unità di pyraclene è formata da due esagoni e due pentagoni ad al centro di essa il doppio legame reattivo

I legami tra gli atomi nella molecola C_{60} possono essere descritti dalla configurazione sp^2 . La curvatura tipica, tuttavia, della struttura del fullerene, porta a delle ibridazioni che sono simili a quelle sp^3 . Un'altra caratteristica importante per le reazioni chimiche con il C_{60} , deriva dalla sua struttura che è unica. Infatti l'isocaedro troncato regolare è solamente una delle 12,000 strutture che si possono formare con i 60 atomi di carbonio. Ma, nella disposizione dei 60 atomi di carbonio, bisogna sempre rispettare la regola dell'isolamento degli anelli pentagonali. In questo modo si evita la presenza di doppi legami tra la superficie di fusione in corrispondenza degli anelli pentagonali, che rendono meno stabile la molecola.

Come si vede dalla figura 3.6, solamente il caso a) soddisfa i requisiti per i quali tutti e 5 i legami del pentagono sono singoli. Infatti essa è la miglior configurazione possibile per la molecola C_{60} e la maggior parte dei suoi derivati. La molecola del C_{60} contiene doppi legami. La presenza di pentagoni con singoli legami fa sì che i doppi legami, nella molecola, sono localizzati in precise aree.

Il C_{60} ha un numero elevato di zone reattive (30 zone di possibili reazioni, che corrisponde al numero di doppi legami presenti nella molecola), per questo motivo una reazione può produrre diversi risultati.

A temperatura ambiente, la molecola del C_{60} ruota molto rapidamente nel

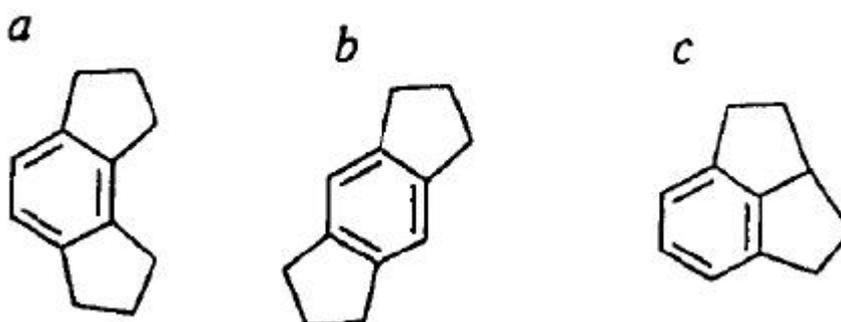


Figura 3.6: tre diverse disposizioni tra due anelli pentagonali ed uno esagonale.

reticolo ($10^{10} s^{-1}$). Per rallentare la rotazione si fa reagire la molecola con un composto additivo. Nella zona di reazione un elettrone, in equilibrio, si stacca dal doppio legame riducendo la simmetria del C_{60} .

I fullereni hanno la proprietà di attrarre elettroni, per questo motivo sono detti elettrofili. Ed in aggiunta è questo il motivo per cui queste molecole prediligono le reazioni con molecole nucleofile (donatrici di elettroni). Conseguentemente i fullereni sono considerati agenti ossidanti. [7]

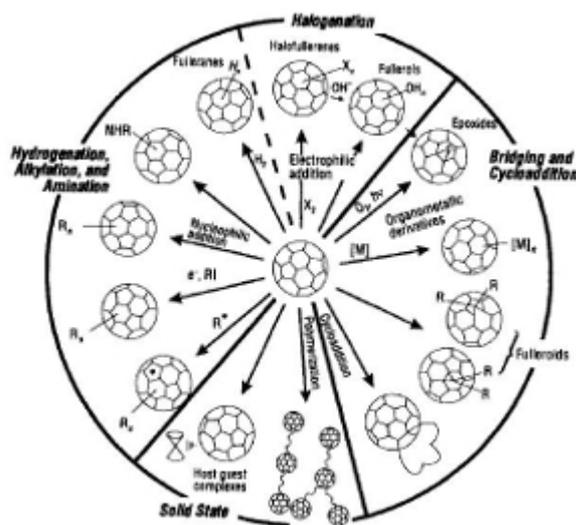


Figura 3.7: alcune reazioni conosciute che si verificano con i fullerene C_{60} .

In figura sono mostrate alcune categorie di reazioni che si verificano con i fullereni C_{60} . [6]

3.3.1 Riduzione e Ossidazione del C_{60}

L'elevata affinità elettronica della molecola C_{60} favorisce fortemente il processo di riduzione e ossidazione.

Riduzione del C_{60}

Nella reazione di riduzione, un elettrone viene trasferito sul fullerene, formando un anione C_{60}^- , dunque maggiore densità di carica elettrica nella molecola.

L'aggiunta di 6 e^- è sufficiente a riempire il più basso orbitale molecolare non occupato (LUMO), livello t_{1u} .

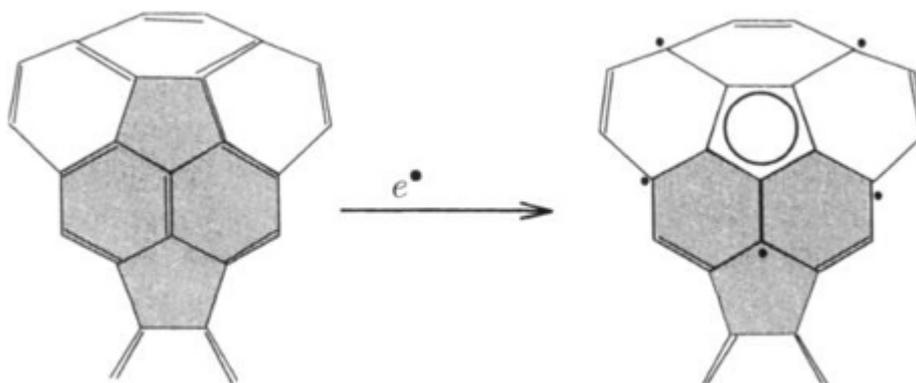


Figura 3.8: Addizione di un e^- all'unità di pyraccene.

In figura 3.8 viene mostrato l'effetto dell'addizione di un e^- all'unità pyraccene del C_{60} . La somma di un sesto elettrone π sull'anello pentagonale è favorita in quanto si forma un radicale aromatico ciclopentadiene sull'unità di pyraccene. Nella figura i punti, che si trovano nelle zone in cui prima erano presenti i doppi legami, rappresentano gli elettroni spaiati dopo la dissociazione dei legami.

Quando consideriamo la reazione di riduzione da un punto di vista chimico e strutturale, i sei e^- vengono sommati alla molecola C_{60} in maniera simmetrica.

Questo vuol dire che se sommiamo sei e^- alla molecola, vengono coinvolti nella reazione tutti i pyracceni del C_{60} . Potremmo inoltre sommare ai pyracceni del C_{60} sei gruppi nucleofili, ovvero donatori di e^- .

Molte reazioni di riduzione sono state effettuate facendo reagire il C_{60} con metalli alcalini. In molti casi le reazioni venivano controllate in maniera tale da aggiungere solamente 3 e^- al C_{60} , in modo da poter studiare la superconduttività dei composti M_3C_{60} (con $M=Rb, K$). [7]

Elettrochimica del fullerene

Lo studio dell'elettrochimica delle molecole è importante per scoprire i vari gradi di ionizzazione che possono raggiungere quelle molecole.

Studi ciclovoltammetrici hanno dimostrato che la molecola di C_{60} è facilmente riducibile. In questi esperimenti una molecola di C_{60} è posta in una cella elettrochimica, contenente due elettrodi chimicamente inerti ed un terzo elettrodo di riferimento. Agli elettrodi inerti viene applicata una differenza di potenziale. Nella cella si forma un anione C_{60}^- . La scelta del solvente, da inserire nella cella insieme alla molecola di fullerene, è critica in quanto esso deve mantenere l'anione precedentemente generato. Inoltre l'introduzione del solvente altera il potenziale nella cella, al cui valore precedente si era formato il C_{60}^- . Nella cella viene inserito anche un elettrolita, che serve per aumentare la conduttività. L'elettrolita non deve influenzare lo scambio di carica elettrica tra gli elettrodi inerti ed il fullerene. Si deve garantire che la carica dell'elettrolita rimanga intatta (non ci siano perdite di carica) per l'intera reazione elettrochimica. Il potenziale nella cella viene misurato attraverso uno dei due elettrodi inerti e l'elettrodo di riferimento.

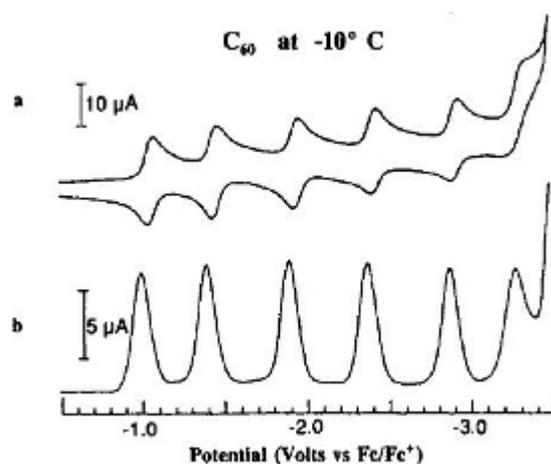


Figura 3.9: Ciclovoltanogramma del C_{60} in una soluzione di toluene/acetonitrile; Il grafico mostra sei riduzioni reversibili del C_{60} a $-0,98\text{V}$, $-1,37\text{V}$, $-1,87\text{V}$, $-2,35\text{V}$, $-2,85\text{V}$, $-3,26\text{V}$ [7]

La figura 3.9, mostra il ciclovoltanogramma della riduzione del C_{60} utilizzando una soluzione di toluene/acetonitrile ad una temperatura di -10°C . L'elettrolita è il fosforo esafluoruro di sale. La figura 3.9 b), mostra le DDP (differential pulsed

polarograms) che forniscono un mezzo più accurato per determinare il potenziale nella cella richiesto per formare l'anione di C_{60}^- . Al variare del potenziale di picco, gli ioni C_{60}^- acquistano elettroni supplementari.

Gli esperimenti sul fullerene hanno dimostrato che vi è la possibilità di aggiungere un massimo di sei e^- ad una molecola di C_{60} . Questi sei elettroni riempiono completamente l'orbitale molecolare LUMO del livello t_{1u} (che è l'orbitale molecolare a più bassa energia non riempito) dell'isocaedro C_{60}^{6-} . La stabilità del C_{60}^{6-} dimostra che queste molecole funzionano bene quando vengono fatte reagire con nucleofili (composti donori di elettroni) attivando un trasferimento **reversibile** di elettroni.

Diversa è la trattazione dell'ossidazione della molecola di fullerene. L'ossidazione, in elettrochimica, viene fatta all'interno della cella rimuovendo un elettrone dal più alto orbitale molecolare riempito (HOMO) del C_{60} . Tutti i tentativi effettuati, per cercare di ossidare il C_{60} , hanno portato all'ossidazione dell'elettrolita. Ma si è notata la formazione irreversibile di C_{60}^+ . [7]

Ossidazione del C_{60}

Con il termine ossidazione intendiamo la reazione che converte la molecola neutra C_{60} nel catione C_{60}^+ . Con i fullereni è più facile avere una reazione di riduzione che di ossidazione.

I cationi C_{60}^+ reagiscono con diversi tipi di nucleofili, probabilmente attraverso una reazione a catena in cui i carbocationi sono degli intermediari. I risultati delle reazioni sono simili a quelli che si ottengono nelle addizioni nucleofile o al doppio legame carbonio-carbonio. [7]

3.3.2 Reazioni Bridging

Addizioni di gruppi funzionali alla molecola C_{60} possono essere eseguite mediante formazione di un ponte attraverso i doppi legami reattivi $C = C$. Carbonio, ossigeno, azoto e metalli di transizione creano un ponte su questi doppi legami della molecola.

Un semplice esempio di reazione bridging è quella che genera il legame covalente epossido, $C_{60}O$ (visibile in Figura 3.8).

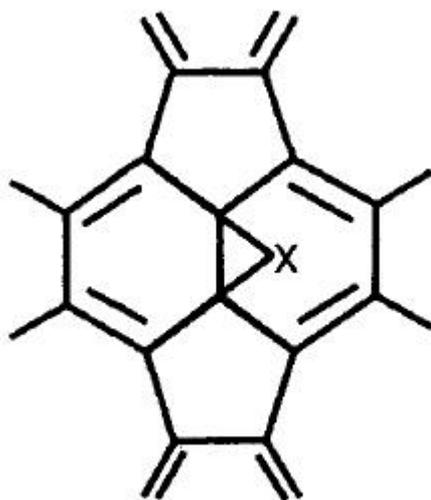


Figura 3.10: Attaccamento simmetrico di una molecola X ad una molecola C_{60} .

Come si vede dalla figura 3.8, si crea un legame tra O e il doppio legame presente nella unità di pyranelene.

Utilizzando l'analisi spettrale ^{13}C -NMR (lo spettro ^{13}C -NMR dimostrare la struttura a gabbia del fullerene [8]) viene dimostrato che la struttura del $C_{60}O$ presenta un attacco a ponte con l'ossigeno che si lega nella posizione in cui è presente il doppio legame nell'unità di pyranelene.

È interessante osservare che la struttura cristallina del $C_{60}O$ è simile a quella del C_{60} , così come è costante anche il reticolo. L'aggiunta dell'O al C_{60} provoca solamente una diminuzione della velocità di rotazione della molecola nel reticolo.

Esempi di reazioni ponte carbonio

Faremo ora alcuni esempi sulle reazioni ponte carbonio.

Nel primo esempio la X, della figura 3.10, viene sostituita con un composto aromatico $X \equiv CAr_2$. Ar indica che vengono considerati i gruppi aromatici, mentre il carbonio C serve per fare il ponte tra i gruppi ed il fullerene.

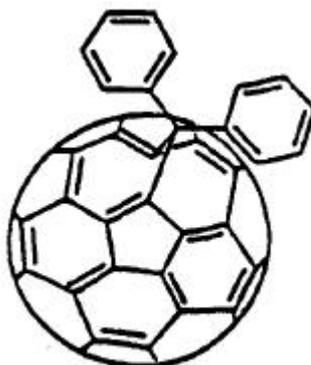


Figura 3.11: Difenilfulleroide $C_{61}(C_6H_5)_2$. È formato dall'addizione di due gruppi fenili e attraverso il ponte carbonio CAr_2

Un altro esempio di reazione ponte carbonio è quella che produce il fulleroide $(p - BrC_6H_4)_2C_{61}$

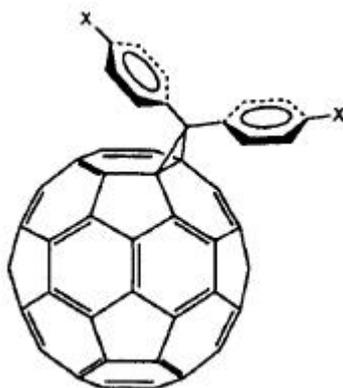


Figura 3.12: $C_{60}C(C_6H_4X)_2$ è un fulleroide solubile in acqua. Un esempio è fornito ponendo $X \equiv Br$; un' altro esempio, più complesso, può essere l'inibitore dell'enzima proteasi dell'HIV - 1, in questo caso avremo: $X = HOC(O)(CH_2)_2C(O)NH(CH_2)_2-$ [9]

3.4 Struttura elettronica del fullerene C_{60}



Figura 3.13: Fullerene C_{60}

Come vediamo dalla figura 3.13, ogni atomo di carbonio C_{60} è legato da due legami singoli ed un legame doppio.

Se questi legami si fossero trovati sullo stesso piano, sarebbero stati uguali all'ibridazione sp^2 della grafite. Tuttavia, a differenza della grafite, la curvatura della struttura del C_{60} causa la presenza di ibridazioni sp^3 oltre a quelle dominanti sp^2 .

La struttura elettronica della molecola di fullerene è fortemente influenzata anche dalle diverse lunghezze che hanno i legami singoli ($1,46\text{\AA}$) e quelli doppi ($1,40\text{\AA}$).

Comprendere la struttura del C_{60} è di particolare importanza per il calcolo dei livelli elettronici.

Orbitali Molecolari

Nella trattazione utilizziamo il modello degli orbitali molecolari, che è anche il più semplice modello per descrivere il comportamento della molecola di fullerene.

Nel modello consideriamo i 60 atomi di carbonio disposti sui vertici dell'isocaedro troncato che ne descrive la struttura del.

Ogni molecola di C_{60} ha 180 legami σ e 60 legami π degli elettroni. I legami π formano un insieme di orbitali molecolari delocalizzati. La struttura elettronica del fullerene è legata agli orbitali molecolari π .

I livelli elettronici degli elettroni π possiamo trovarli partendo dall'approssimazione sferica della struttura della molecola, in cui armoniche sferiche possono essere utilizzate per specificare le funzioni d'onda associate agli elettroni in accordo con i rispettivi numeri quantici. In generale i legami σ hanno un energia

che è minore dell'energia di Fermi, di conseguenza non sono importanti per determinare le proprietà elettroniche della molecola. I legami π , invece, hanno energia vicina all'energia di Fermi, di conseguenza vengono utilizzati per studiare le sue proprietà elettroniche.

Table 1
Filled shell π -electron configurations for fullerene molecules.^a

ℓ	electrons/state	n_C	HOMO in I_h symmetry
0	2	2	a_g^2
1	6	8	f_{1u}^6
2	10	18	h_g^{10}
3	14	24	f_{2u}^6
		26	g_u^8
		32	$(f_{2u}^6 g_u^8)$
4	18	40	g_g^8
		42	h_g^{10}
		50	$(g_g^8 h_g^{10})$
5	22	56	f_{1u}^6 or f_{2u}^6
		60	h_u^{10}
		62	$f_{1u}^6 f_{2u}^6$
		66	$(f_{1u}^6 h_u^{10})$ or $(f_{2u}^6 h_u^{10})$
		72	$(f_{1u}^6 f_{2u}^6 h_u^{10})$
6	26	74	a_g^2
		78	f_{1g}^6
		80	g_g^8 or $(a_g^2 f_{1g}^6)$
		82	h_g^{10} or $(a_g^2 g_g^8)$
		84	$(a_g^2 h_g^{10})$
		88	$(f_{1g}^6 g_g^8)$
		90	$(a_g^2 f_{1g}^6 g_g^8)$ or $(f_{1g}^6 h_g^{10})$
		92	$(a_g^2 g_g^8 h_g^{10})$
96	$(f_{1g}^6 g_g^8 h_g^{10})$		
98	$(a_g^2 f_{1g}^6 g_g^8 h_g^{10})$		
⋮	⋮	⋮	⋮

Dei 60 elettroni π del C_{60} , 50 riempiono completamente gli orbitali molecolari fino al livello $L = 4$, i restanti 10 vengono accolti nel livello $L = 5$. Il livello

3. FULLERENE C_{60}

$L = 5$ può accettare un numero totale di $22 e^-$, di conseguenza non viene riempito completamente.

Nella tabella 1 è possibile vedere quanti elettroni può accogliere un determinato stato L , ad esempio per riempire completamente il livello $L = 4$ ci vogliono $n_c = 50$. Dove n_c rappresenta il numero di elettroni π nel fullerene con simmetria icosaedrica.

Le rappresentazioni irriducibili del gruppo sferico, che sono etichettate come L , diventano riducibili nel sottogruppo icosaedrico e si decompongono in rappresentazioni irriducibili nel sottogruppo.

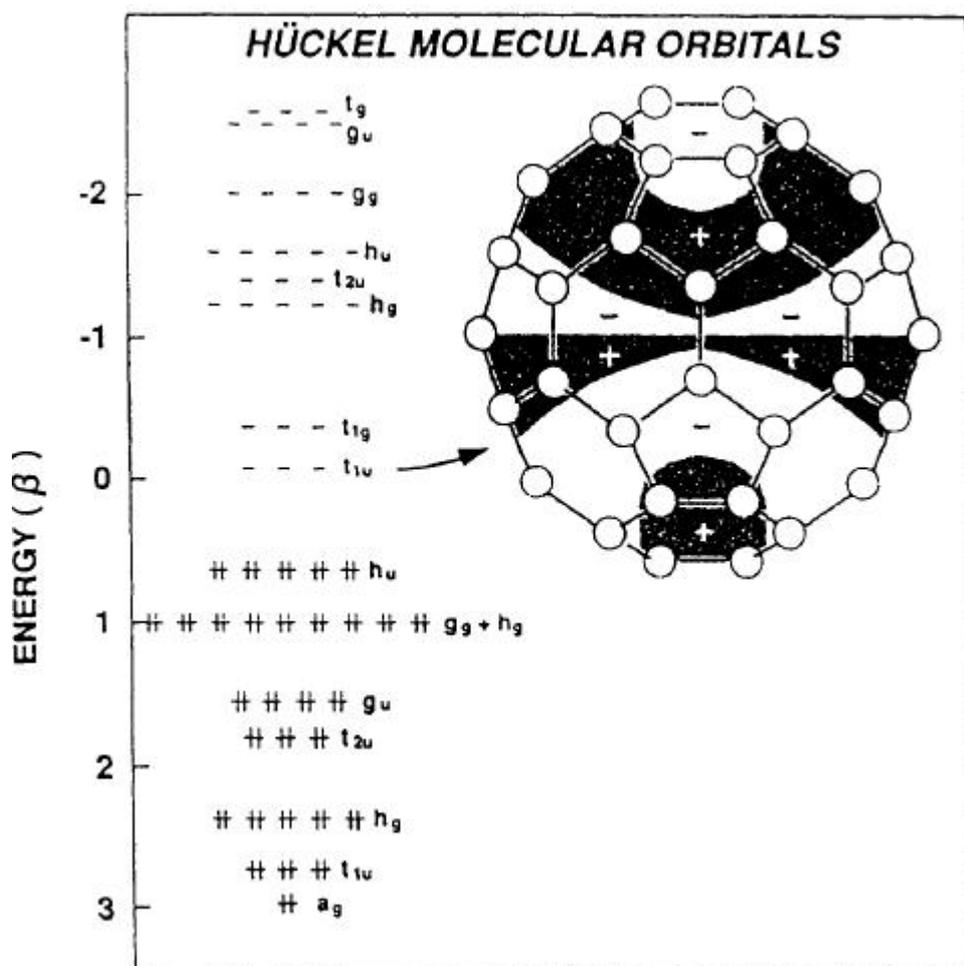
Gli orbitali sferici che corrispondono a $L = 0, 1, 2$ corrispondono a rappresentazioni irriducibili del gruppo icosaedrico I_h , nell'ordine di tipo, $a_g f_{1u}$ (è spesso indicato anche con la simbologia t_{1u} , noi le useremo entrambe) e h_g .

Gli stati corrispondenti ad $L = 3$ vengono decomposti secondo le rappresentazioni icosaedriche $t_{2u} \oplus g_u$, mentre per $L = 4$ abbiamo $g_g \oplus h_g$. Seguendo questo ragionamento, il livello $L = 5$, 22 volte degenere, può essere diviso nelle rappresentazioni icosaedriche $t_{1u} \oplus f_{2u} \oplus h_u$.

I dieci elettroni del C_{60} sono sufficienti ad occupare il livello h_u , lasciando i t_{1u} e t_{2u} completamente vuoti.

L' orbitale molecolare a più alta energia occupato (HOMO) è di simmetria h_u , mentre l'orbitale molecolare a più bassa energia vuoto (LUMO) è di simmetria t_{1u} . L'HOMO è 5 volte degenere e può ospitare tutti e 10 gli elettroni residui, dunque risulta completamente occupato. Il LUMO è invece 3 volte degenere ed è completamente vuoto. Gli orbitali molecolari HOMO e LUMO sono separati da un gap di energia che è circa $1,92eV$. Più accurati sono i valori del potenziale di ionizzazione necessario per togliere un elettrone dalla molecola C_{60} e creare uno ione C_{60}^+ e del potenziale dell'affinità elettronica, ovvero necessario per introdurre un elettrone e formare un anione C_{60}^- . Il primo si aggira intorno al valore di $7,6eV$, mentre il secondo $2,65eV$. Il più alto potenziale necessario per ionizzare il C_{60} , rende la molecola difficilmente utilizzabile come donatrice di elettroni.

Nella figura 3.14 sono mostrati i livelli degli orbitali molecolari calcolati utilizzando la teoria di Huckel.

Figura 3.14: Livelli orbitali molecolari C_{60}

HOMO e LUMO sono gli orbitali molecolari più importanti. Dal primo vengono sottratti elettroni producendo ioni positivi di C_{60} , mentre il secondo è il livello di affinità che alloggia gli elettroni aggiunti negli ioni negativi. [7]

3.5 Proprietà elettroniche ed ottiche del C_{60}

Dall'analisi dei fullereni fatta fino ad ora si comprende la grande importanza di queste molecole.

Le proprietà che hanno portato ad effettuare studi su larga scala ed ad un vasto utilizzo del C_{60} sono:

1. superconduttività;
2. la fotoconduttività dei composti C_{60} -polimeri.

3.5.1 Proprietà Ottiche dei composti C_{60} -polimeri

Il primo a scoprire la fotoconduttività dei composti C_{60} -polimeri fu Ying Wang, effettuando studi nei laboratori di ricerca duPont.

Questa eccezionale scoperta, ha portato i fullereni ad essere utilizzati in diversi ambiti applicativi come la xerografia e le celle fotovoltaiche.

Il lavoro di Wang fu seguito da una serie di ricerche, nei laboratori di Santa Barbara nell'Università della California, atte a migliorare la fotocunduttività attraverso l'utilizzo di diversi composti C_{60} -polimeri.

Una serie di esperimenti dei laboratori di ricerca Santa Barbara, utilizzando diversi tipi di composti C_{60} -polimeri, hanno mostrato che esiste un trasferimento di elettroni fotoindotti tra il polimero e la molecola che provoca la formazione di un anione C_{60} metastabile, e di lacune mobili nel polimero.

Nella pagina seguente, figura 3.15, viene mostrato uno schema di come avviene il trasferimento dell'elettrone, fotoindotto, dal polimero al C_{60} .

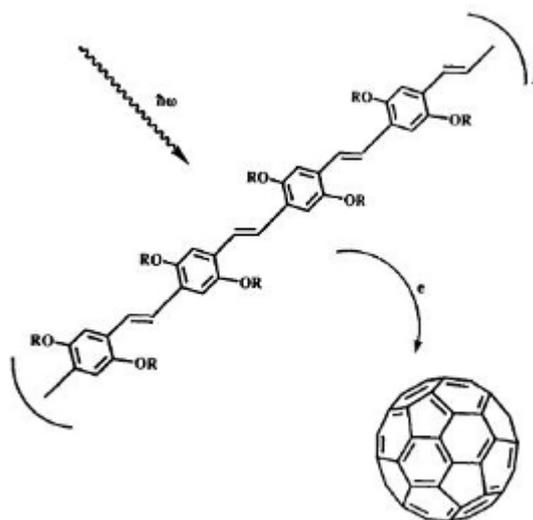


Figura 3.15: Schema processo trasferimento di elettroni dal polimero al C_{60}

Uno schema utile a capire come avviene la reazione del trasferimento dell'elettrone, dal polimero alla molecola di fullerene, è mostrato in figura 3.16.

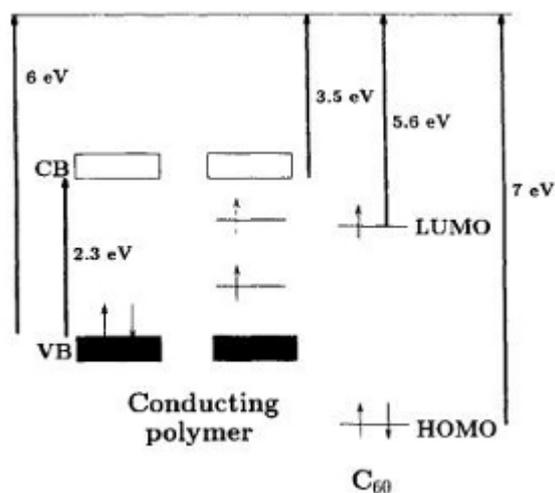


Figura 3.16: Trasferimento elettrone modello a bande.

Un fotone incidente viene assorbito dal polimero semiconduttore. L'eccitazione determina un rapido rilassamento della struttura del polimero ($< 10^{-13}s$) attraverso l'accoppiamento elettrone-fotone. Vengono creati, quindi, dei polaroni che rimangono intrappolati nel gap energetico del semiconduttore.

Il livello energetico più alto del polarone è fortemente accoppiato con il livello LUMO del C_{60} , e l'elettrone trasferito, con un tempo $\sim 10^{-12}s$, produce una

separazione metastabile di carica. A causa dell'accoppiamento tra il semiconduttore polimero e il C_{60} , la lacuna (il polarone positivo) è libera di allontanarsi dall'anione di C_{60} formatosi. Si produce dunque una corrente di drift, ovvero una corrente fotoindotta. I tempi, entro i quali avviene la reazione, sono molto veloci.[7]

3.5.2 Superconduttività

Introducendo atomi di metalli alcalini nel C_{60} solido si poteva osservare un comportamento metallico dello stesso.

In particolare drogando la molecola di fullerene con potassio si era in grado di ottenere la superconduzione (un materiale superconduttore ha resistenza elettrica nulla e non può essere penetrato da campi magnetici) alla temperatura critica di circa $T_c \simeq 18K$. Nel tempo sono stati sintetizzati numerosi derivati del C_{60} cercando di alzare maggiormente la temperatura alla quale si osserva il fenomeno della superconduzione. Temperature maggiori sono state raggiunte con i composti: Rb_3C_{60} alla temperatura critica di $T_c \simeq 30K$; $RbCs_2C_{60}$ con una $T_c \simeq 33K$. Risultati migliori si sono ottenuti con il composto Cs_3C_{60} alla $T_c \simeq 40K$ sotto pressione ($\sim 12Kbar$).

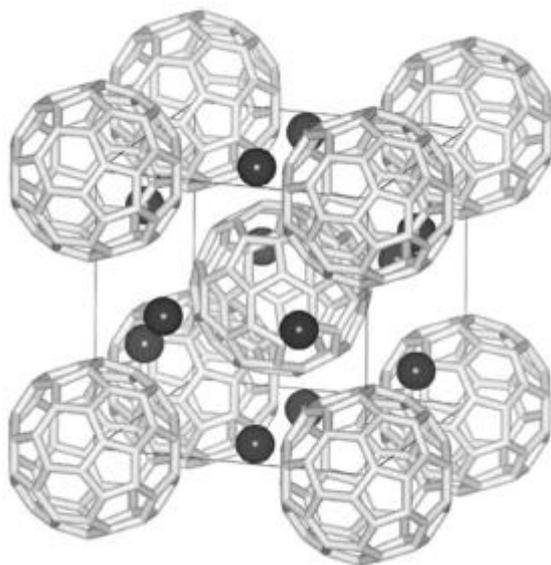


Figura 3.17: Cella cristallina del Cs_3C_{60} . [10]

3.5 PROPRIETÀ ELETTRONICHE ED OTTICHE DEL C_{60}

La proprietà di superconduttore è riconducibile al fatto che viene introdotto un e^- spaiato nel livello LUMO del C_{60} quando sintetizziamo la molecola con un composto alcalino. [7][10]

Capitolo 4

Composti Polimeri-Fullereni per Celle Fotovoltaiche Organiche

4.1 Introduzione

I semiconduttori organici sono i materiali emergenti utilizzati nelle applicazioni opto-elettroniche, incluse quelle proposte alla conversione di energia fotovoltaica.

Usando un film sottile di miscele polimeri coniugati e fullereni derivati come donori (D) e accettori (A), rispettivamente, si è riusciti a migliorare l'efficienza della conversione di potenza (luce solare incidente in potenza elettrica) oltre il 7% (fino ad una massima efficienza raggiunta intorno agli 8,23%).[13]

Questo approccio conosciuto come $D - A$ bulk-heterojunction (BHJ) ha ispirato la progettazione di polimeri ambipolari in grado di controllare, simultaneamente, le proprietà elettroniche ed il grado di separazione di donori/accettori all'interno di layer foto-attivi.

L'innesto di fullereni come accettori nello scheletro di polimeri π -coniugati rappresenta il primo passo verso la creazione di questi semiconduttori organici ambipolari.[11]

La cella solare BHJ è uno dei dispositivi di maggiore successo realizzato fino ad ora. In questo sistema il donatore è un polimero coniugato ricco di elettroni, mentre l'accettore è un fullerene derivato solubile. Il donatore e l'accettore vengono miscelati fino a creare una rete bicontinua, che aumenta l'area preposta del sistema D-A in cui vengono eccitati gli elettroni.

In questo capitolo verrà fatta una classificazione dei polyfullereni utilizzati come accettori. [11][13]

4.2 Classificazione dei PolyFullereni

In questa sezione forniremo una panoramica dei diversi polimeri contenenti fullerene C_{60} in accordo con le loro strutture chimiche (come vediamo nella figura 4.1). Inoltre viene fornita una visione generale su come avviene la sintesi dei composti elencati.

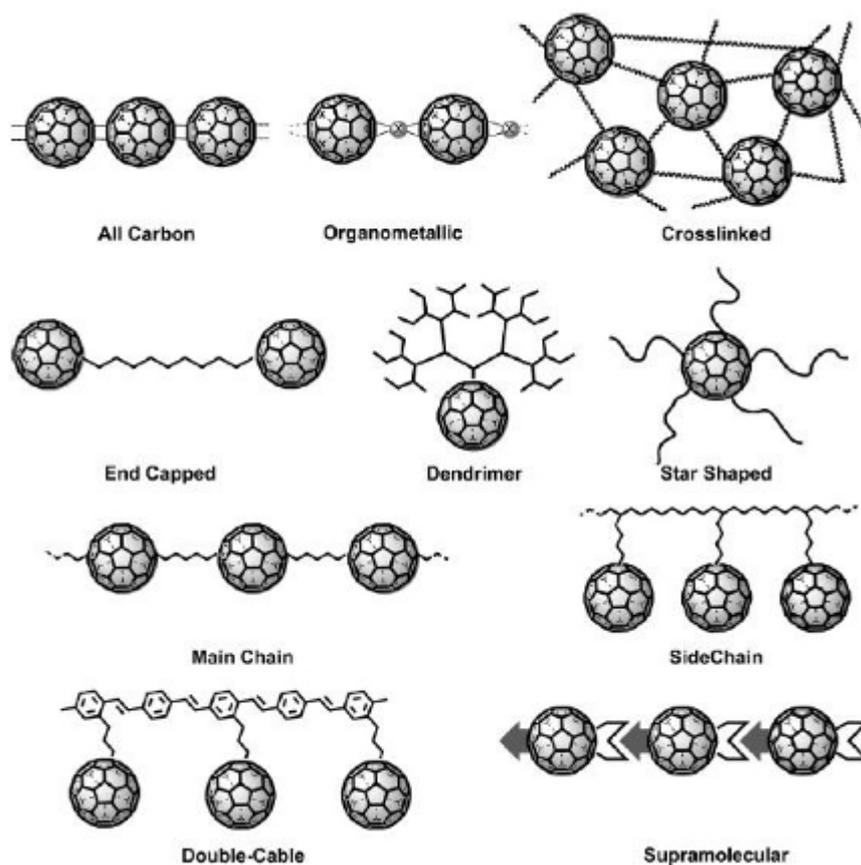


Figura 4.1: Rappresentazione schematica dei differenti polimeri contenenti C_{60}

Come criterio per la classificazione sono stati utilizzati i parametri che riguardano la complessità della struttura chimica e la difficoltà di sintesi.

Tra tutte, quelle di maggiore interesse che verranno discusse in questo paragrafo saranno:

4. COMPOSTI POLIMERI-FULLERENI PER CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE

1. Polimeri side-chain
2. Polimeri double-cable

Tratteremo solo queste due tipologie di poly-fullerene (i double-cable ancora più nel dettaglio), in quanto sono quelle maggiormente utilizzate nelle celle fotovoltaiche organiche. [11]

4.2.1 Polimeri Side-Chain

Il polimero side chain, è il più studiato nella famiglia di polimeri C_{60} , con un vasto range di potenziali applicazioni.

Per la sintesi di questo tipo di polimeri si possono utilizzare due approcci (visibili in figura 4.2):

1. diretta introduzione del fullerene o di un derivato C_{60} sul polimero già formato (figura 4.2 a));
2. sintesi di un derivato C_{60} che può essere, a sua volta, omopolimerizzato o copolimerizzato assieme ad altri monomeri (figura 4.2 b)).

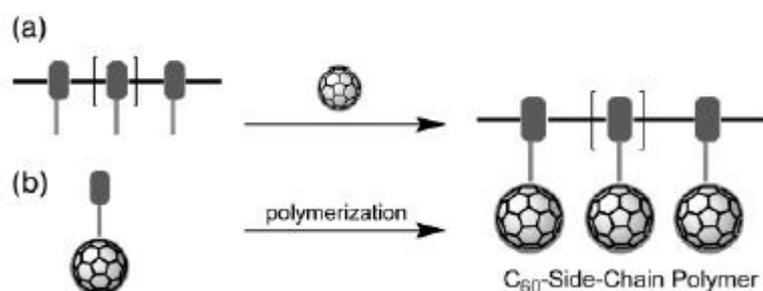


Figura 4.2: Strategie di sintesi polimeri side-chain

La letteratura ha fornito due esempi di celle solari basate su polimeri- C_{60} side-chain, mostrando le ottime performance di questi sistemi. Il primo esempio deriva dallo studio di Saricftci che ha ottenuto una efficienza di circa 2,0%; l'altro di Fréchet con efficienza del 2,8%. [11]

4.2.2 Polimeri Double-Cable

Sono una sottoclasse dei polimeri side-chain. La catena principale consiste di uno scheletro π -coniugato con caratteristica di donatore di elettroni, detto anche di tipo-p, intorno al quale vengono collegate, con legami covalenti, gabbie di fullereni che hanno la caratteristica di essere accettori di elettroni, detti anche di tipo-n. A causa delle loro intrinseche proprietà elettroniche, i polimeri D-C vengono utilizzati in device opto-elettroniche, e soprattutto nei componenti fotovoltaici.

Per sintetizzare i polimeri D-C si utilizza lo stesso metodo utilizzato per quelli side-chain. In alternativa essi possono essere realizzati attraverso l'elettropolimerizzazione di monomeri adatti.[11]

Capitolo 5

Cella Solare Organica

5.1 Introduzione

Le celle solari organiche appartengono alla classe delle celle fotovoltaiche conosciute come celle solari eccitoniche. Sono caratterizzate da forte legame che si stabilisce tra le coppie elettrone-lacuna (eccitoni) che si forma dopo l'eccitazione con la luce.

Il forte legame è dovuto alla bassa costante dielettrica dei composti organici. Questo valore ridotto del dielettrico non riesce, tuttavia, ad innescare la dissociazione tra le coppie elettrone-lacuna; l'innescamento della dissociazione è compito delle loro controparti, ovvero delle componenti inorganiche che hanno alta costante dielettrica.

Nelle celle solari la dissociazione avviene quasi esclusivamente nell'interfaccia tra due materiali di diversa affinità elettronica: uno di tipo donore di elettroni, l'altro di tipo accettore di elettroni.

La produzione di fotocorrente, dunque, dipende dalla scelta delle coppie donore accettore e dell'architettura del componente.

Per lo sviluppo di questi dispositivi sono stati utilizzati due diversi approcci:

1. donatori-accettori a doppio strato (bilayer), ottenuto dalla deposizione sotto vuoto di componenti molecolari;
2. bulk heterojunction (BHJ), che rappresenta il caso ideale di un composto bicontinuo di donatori e accettori, e che massimizza l'interfaccia di contatto tra donatori e accettori.

Il vantaggio dell'utilizzo di strutture BHJ sono molteplici:

1. basso costo di produzione;
2. sono dispositivi leggeri e flessibili;
3. possono essere creati in un unico step utilizzando diverse tipologie di tecniche, quindi non per forza quella sottovuoto. Velocizza la produzione.

Aldilà delle tecniche di produzione, ciò che unisce tutte le celle fotovoltaiche organiche è l'utilizzo del fullerene come componente accettore (alta affinità elettronica e facilità del trasporto di carica).

Le migliori celle fotovoltaiche organiche sono quelle rappresentate dalle celle solari BHJ basate su poly(3-hexylthiophene)(P3HT) e sul fullerene derivato [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM). [13]

5.2 Struttura Cella Organica e Funzionamento

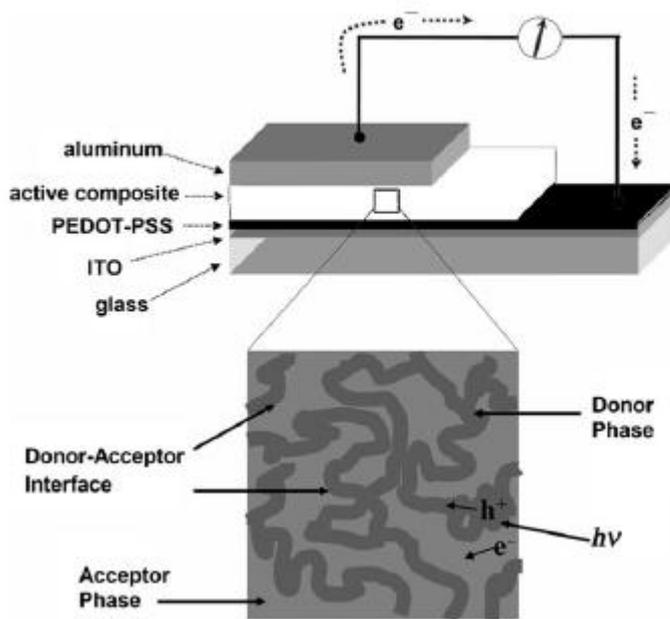


Figura 5.1: Schema di un BHJ polimero-fullerene

In figura 5.1 è mostrato lo schema di una cella solare BHJ polimero-fullerene, con l'immagine ingrandita che mostra la morfologia del bicontinuo layer attivo. L'ITO è l'Ossido di indio di Stagno ed il PEDOT-PSS è il solfato poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene.

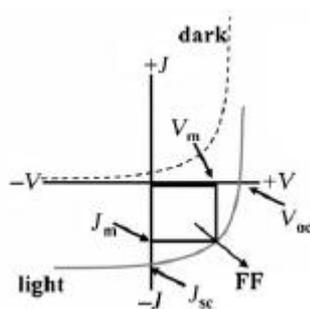


Figura 5.2: Caratteristica corrente tensione

Definiamo alcune relazioni che ci serviranno per la trattazione:

5.2 STRUTTURA CELLA ORGANICA E FUNZIONAMENTO

$$PCE(\eta) = \frac{P_{out}}{P_{in}} = FF X \frac{(J_{sc})X(V_{oc})}{P_{in}} \quad (5.1)$$

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (| E^{Donor} HOMO | - | E^{PCBM} LUMO |) - 0,3V \quad (5.2)$$

$$FF = \frac{(J_{max})X(V_{max})}{(J_{sc})X(V_{oc})} \quad (5.3)$$

J_s è la densità di corrente di corto circuito; V_{oc} è la tensione a circuito aperto; V_m e J_m sono la tensione e la corrente massima; FF è il fattore di riempimento; PCE è la power conversion efficiency. P_{out} è la potenza prodotta dalla cella solare, mentre P_{in} è la potenza della luce incidente.

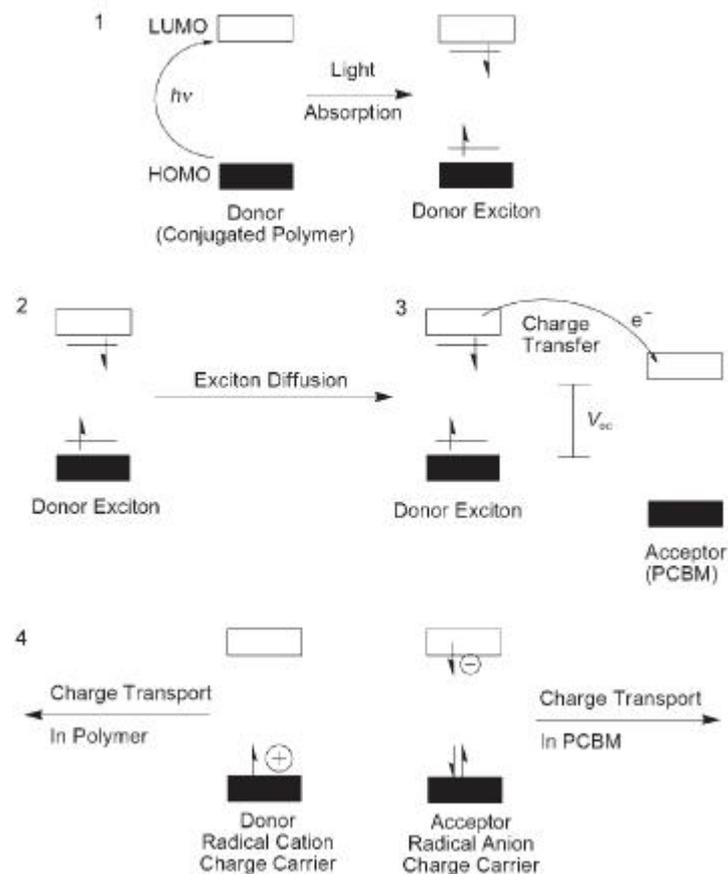


Figura 5.3: Schema generale conversione energia

In figura 5.3 viene mostrato lo schema utilizzato per convertire l'energia solare in energia elettrica.

5. CELLA SOLARE ORGANICA

Il processo di conversione è diviso in quattro parti:

1. assorbimento della luce e generazione di eccitoni
2. diffusione degli eccitoni
3. dissociazione degli eccitoni con generazione di carica
4. collezione e trasporto di carica

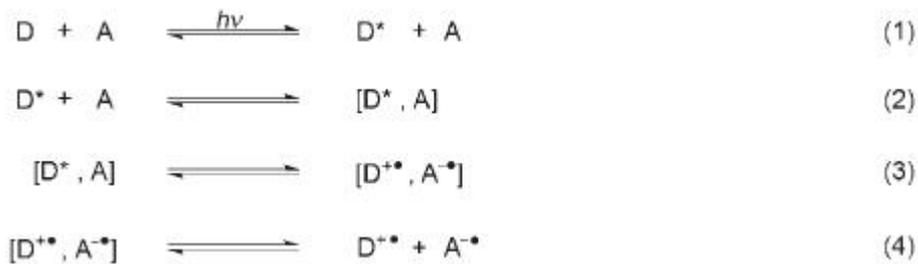


Figura 5.4: Schema processo

La figura 5.4 mostra i passi elementari coinvolti nel processo di fotoeccitazione e generazione di carica libera.

D indica il donore, A l'accettore. Gli step corrispondono alle seguenti operazioni[12]

1. fotoeccitazione del donore;
2. diffusione dell'eccitone e formazione della coppia $[D^*, A]$;
3. trasferimento di un e^- sulla coppia precedentemente create, e formazione di una coppia di ioni radicali;
4. separazione di carica.

Per la formazione di ioni radicali nello step 3, deve essere verificata la condizione:

$$I_{D^*} - A_A - U_C < 0 \quad (5.4)$$

Dove I_{D^*} è il potenziale di ionizzazione del donore, A_A è l'affinità elettronica dell'accettore, U_C è la forza di attrazione di Coulomb.[5]

Tutto il meccanismo dipende dal composto accettore-donore del layer attivo, ad eccezione della raccolta di carica che dipende dall'interfaccia elettronica del composto del layer attivo con il rispettivo elettrodo.

La tensione a circuito aperto (V_{oc}) è regolata dalle relazioni energetiche che esistono tra accettore e donatore, piuttosto che essere funzione dell'anodo e del catodo, proprio come ci si aspetta dalla visione semplificata di questi dispositivi diodi. Più specificatamente la differenza di energia tra HOMO del donore e LUMO dell'accettore, si correla di più con il valore della tensione a circuito aperto.

È evidente che la scelta dei componenti nel layer attivo così come la sua morfologia, che governano le interazioni fisiche tra accettore e donore, influenzano fortemente le prestazioni del dispositivo.[12]

5.3 Interazioni Elettroniche Donore-Acettore

L'ottimizzazione delle celle solari polimero-fullereni, in pratica, si basa su due punti principali:

1. messa a punto delle proprietà elettroniche e delle interazioni dei componenti accettore ed donore in modo da assorbire maggior luce possibile, e da generare un gran numero di cariche libere, con poca perdita di energia
2. il trasporto di cariche ai rispettivi elettrodi alla massima frequenza possibile tenendo al minimo le ricombinazioni.

Per l'ottimizzazione dobbiamo conoscere le caratteristiche ideali di ogni componente, in modo da avvicinarsi ad esse, per ottenere sistemi fotovoltaici ad alta efficienza.

I due componenti necessari per l'ottimizzazione del dispositivo sono il fullerene (solubile e come abbiamo visto quasi sempre un C_{60} derivato) come accettore e un polimero come donore che possono essere trattati in soluzione.

I fullereni sono considerati come gli accettori ideali per le celle solari organiche. Nei capitoli precedenti abbiamo visto le proprietà che fanno dei fullereni ottimi accettori. Le riassumiamo in breve:

1. alta affinità elettronica con la maggior parte dei potenziali donori organici,

5. CELLA SOLARE ORGANICA

2. livello LUMO del C_{60} tre volte degenerare, che permette alla molecola di essere reversibilmente ridotta, illustrando così la sua abilità a stabilizzare le cariche negative;
3. il trasferimento di carica fotoindotta, nei fullereni polimeri-coniugati, è ultraveloce
4. inoltre il C_{60} ha mostrato avere una alta mobilità degli elettroni (nei transistor FET si è calcolata essere intorno ai $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Utilizzando un polimero-fullerene come accettore, diventa chiara la struttura elettronica a bande, ideale, di un polimero donatore.

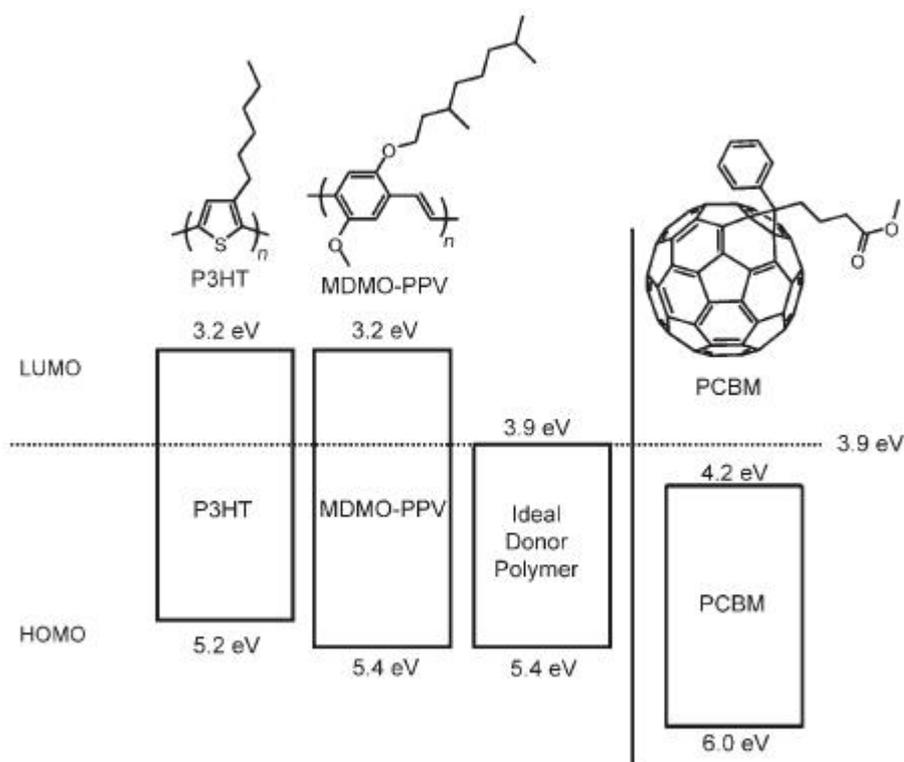


Figura 5.5: Struttura elettronica bande diversi polimeri donori

In figura 5.5 sono mostrati i più comuni polimeri donori utilizzati nella cella solare (MDMO-PPV ed il P3HT), associato ad essi vi è il polimero donore ideale collegato alla struttura del PCBM.

Il primo vincolo, che i polimeri donori devono soddisfare, è la capacità di trasferire la carica al fullerene sotto eccitazione (primo step figura 5.3).

Come prima cosa abbiamo bisogno di una forza energetica che permetta di abbassare il gap energetico del donore, ma che allo stesso tempo deve essere superiore all'energia di legame degli eccitoni.

Il legame degli eccitoni è dovuto alla forza di attrazione coulombiana delle coppie elettrone-lacuna nel donore.

La forza energetica provoca la dissociazione degli eccitoni creando coppie organizzate (step 3 in figura 5.3). Un ulteriore apporto energetico è necessario per separare le coppie create, legate dalla forza coulombiana, e generare cariche libere. Questo processo è favorito sia termicamente che dal campo elettrico intrinseco del dispositivo.

In generale la forza energetica necessaria per trasferire l'elettrone dal donore all'accettore è ottenuta dalla differenza di energia (offset) del livello LUMO del donatore e del livello LUMO dell'accettore. Un polimero donore ideale è quello che produce un offset molto basso. In questo modo il valore dell'energia necessaria per dividere gli eccitoni si ridurrebbe. Inoltre dovrebbe essere minimizzato la bandgap del polimero, in modo da ottenere un assorbimento di luce maggiore.

Il livello HOMO del polimero donore ideale dovrebbe essere scelto in base al bandgap del polimero, quindi all'assorbimento della luce, e alla sua influenza sulla tensione a circuito aperto (V_{oc}). Più basso è il livello di energia dell'HOMO, maggiore sarà la tensione teorica del circuito aperto, però, allo stesso tempo, maggiore sarà la bandgap che determina una minore sovrapposizione spettrale con il flusso dei fotoni del sole (che hanno il max intorno ai $700nm$).

Consideriamo, in primis, la precisa sequenza di eventi che portano alla separazione di carica seguita dall'assorbimento della luce e dalla generazione di eccitoni nel polimero donore. Abbiamo detto che il trasferimento dell'elettrone dal donatore all'accettore si verifica dopo la diffusione dell'eccitone nell'interfaccia donatore-accettore.

5. CELLA SOLARE ORGANICA

Tuttavia possiamo considerare un'altro possibile meccanismo che comporta un trasferimento di energia di risonanza Forster (FRET) dal donore all'accettore dopo l'eccitazione, generando un eccitone nell'accettore (Figura 5.6).

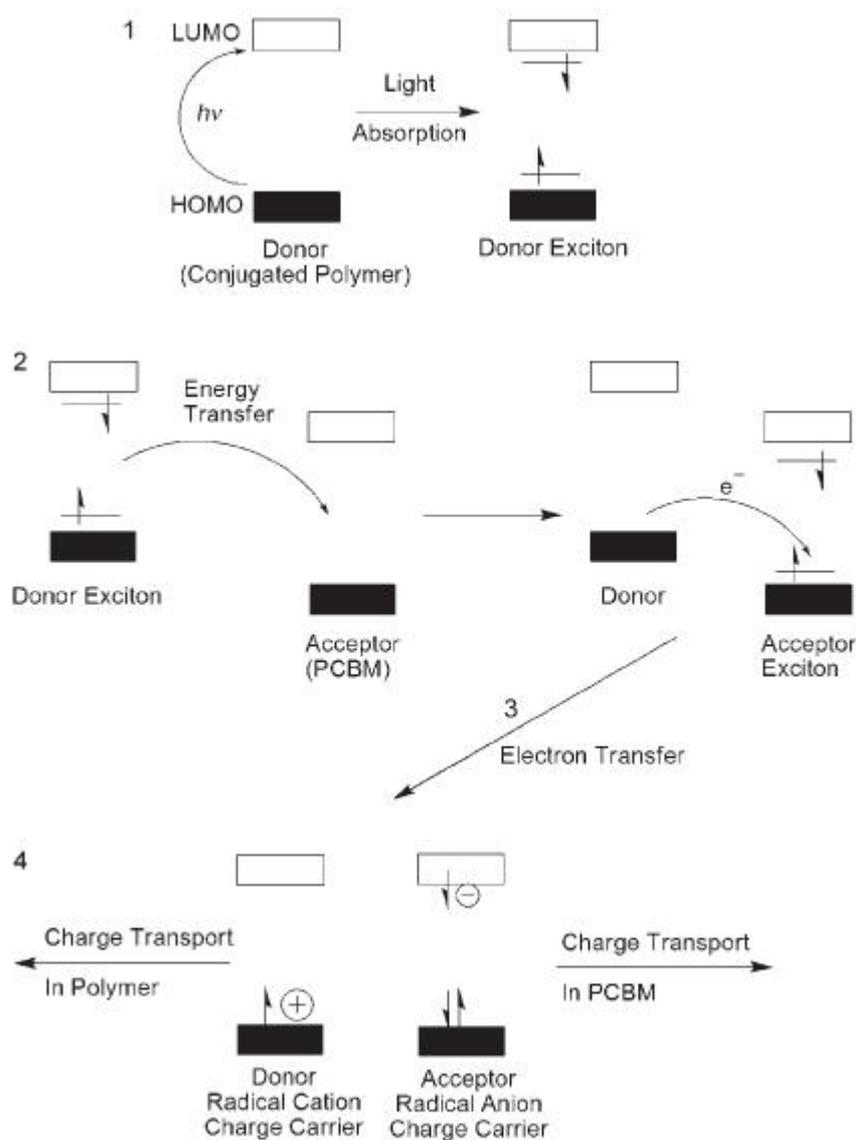


Figura 5.6: Meccanismo Fret per la conversione dell'energia solare

Questo trasferimento di elettroni si basa sull'ossidazione del donore e la riduzione dell'accettore. Questo processo porta alla formazione di elettroni liberi e lacune libere. Il processo si innesca solamente se la differenza di energia dei livelli HOMO dei due componenti è sufficiente per dar vita al trasferimento.

In studi recenti un polimero P3HT viene miscelato insieme al PCBM per studiare il comportamento di produzione e trasferimento di carica nel sistema P3HT/PCBM, in quanto sembra essere il polimero migliore per essere utilizzato come donore in una cella organica.[12]

5.4 Morfologia

Anche se il donore e l'accettore hanno una relazione elettronica ideale, le performance di una cella solare organica BHJ dipende dalle interazioni fisiche tra il donore e l'accettore. Queste interazioni sono descritte dalla morfologia del dispositivo.

Un'ideale cella solare BHJ è definita come un composito bicontinuo di donatori e accettori con massima area di interfaccia preposta per la dissociazione di eccitoni, ed una larghezza del dominio commisurata alla lunghezza di diffusione degli eccitoni. Le due componenti devono garantire che le cariche create vengano trasportate velocemente agli elettrodi ed inoltre che durante il trasporto il tasso di ricombinazione delle cariche sia mantenuto entro certi limiti. Il composito dovrebbe anche essere formato da una soluzione self-assemble in modo da favorire la morfologia con la minima applicazioni dei trattamenti esterni, oltre ad avere stabilità a lungo termine.

La morfologia di un layer attivo dipende dall'interazione tra un numero intrinseco ed estrinseco di variabili.

Le proprietà intrinseche sono quelle che dipendono dal fullerene e dal polimero, oltre che dall'interazione delle due componenti.

I fattori estrinseci dipendono da tutti gli elementi esterni associati al processo di fabbricazione del componente, alla scelta del solvente, alla concentrazione complessiva della miscela di polimero-fullerene, tecniche di deposizione, alla frequenza di evaporazione del solvente.

È chiaro che il numero di fattori che influenzano la morfologia sono molteplici, e dipendono soprattutto dalla coppia di polimero-fullerene utilizzata.[12]

Capitolo 6

Conclusioni

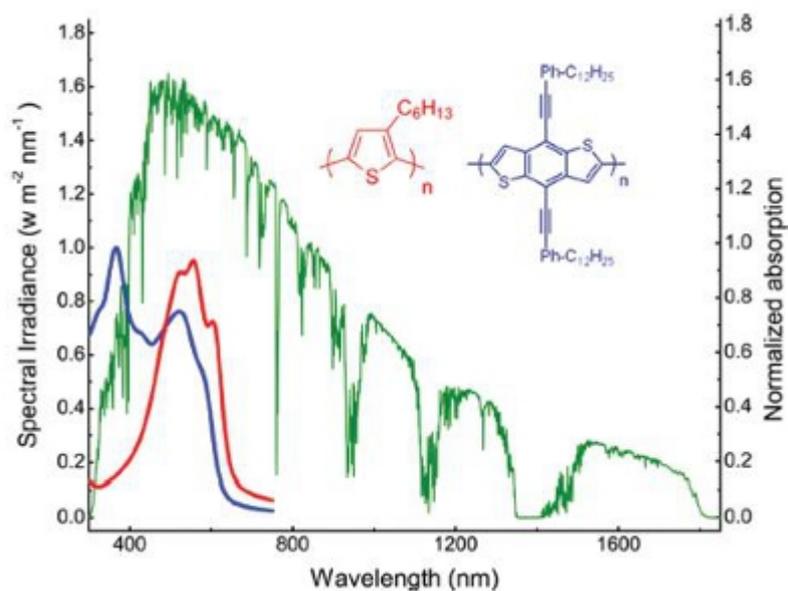


Figura 6.1: Spettro solare in verde; in rosso il P3HT; in blu MDMO-PPV

In figura 6.1 è mostrato lo spettro solare dei flusso di fotoni che raggiunge la terra. Il flusso di fotoni è distribuito su un ampio intervallo di lunghezze d'onda, il cui picco massimo si aggira intorno ai 700nm .

Per raccogliere la massima quantità di energia solare, lo strato di polimero attivo della cella solare organica dovrebbe assorbire il maggior numero di fotoni incidenti. L'assorbimento del layer attivo è dipendente principalmente dal suo polimero coniugato.

La mancata corrispondenza tra gli spettri di assorbanza e gli spettri solari è una delle principali ragioni della bassa PCE(power conversion efficiency) del fotovoltaico organico. L'onset dello spettro di assorbimento del polimero coniugato è misurato attraverso la sua bandgap.

Come vediamo dalla figura 6.1, a causa di un bandgap relativamente grande, il P3HT, materiale ampiamente utilizzato nel fotovoltaico, ha un assorbanza che copre solamente il range di valori che vanno da circa $300 - 600nm$ dello spettro solare. Lo spettro di assorbimento è poco accoppiato con lo spettro dell'emissione solare. Risulta esserci, dunque, una raccolta di solamente il $\sim 20\%$ dei fotoni solari emessi.

La situazione ideale sarebbe, pertanto, quella di progettare polimeri coniugati che abbiano una bandgap più piccola e che assorbano lo spettro solare su lunghezze d'onda superiori a $700nm$. In questa maniera si possono ottenere sistemi con performanti prestazioni, che producono una corrente più alta ed un più alto PCE.

Per fare questo si possono utilizzare diversi approcci, ma quello più comunemente utilizzato, come abbiamo visto nel capitolo precedente, è la sintesi di polimeri D-A (donatori-accettori).

Per ulteriori approfondimenti sui nuovi composti sintetizzati rimandiamo all'articolo [13] presente in bibliografia.

Bibliografia

- [1] T.W. Graham Solomons, *Chimica Organica*, 2^a ed., Bologna, Zanichelli, 2001
- [2] (EN) Andrew Stritwieser, Clayton H. Heathcock, Edward M. Kosower, *Introduction to Organic Chemistry*, 4^a ed., New York, Macmillan Publishing Company, 1992
- [3] Paula Y. Bruice, *Chimica Organica*, 4^a ed., Napoli, Edises, 2004
- [4] Anna Gina Perri, Agostino Giorgio, *I Nanotubi di carbonio: Caratterizzazione delle proprietà elettroniche ed applicazioni*, La comunicazione - numero unico, 2005
- [5] C. Brabec, V.Dyakonov, J.Parisi, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics Concepts and Realization*, Springer, 2003
- [6] (EN) Garbuio Luca, *Fullerenes, Peptides and Radical*, tesi Università degli studi di Padova, a.a. 2010/2011
- [7] (EN) M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, 1996
- [8] [www.minerva.unito.it su FullereniCNR.htm](http://www.minerva.unito.it/su/FullereniCNR.htm)
- [9] (EN) Simon H. Friedman, Diane L.DeCamp, Rint P. Sijbesma, Gordana Srdanov, Fred Wuld, George L. Kenyon , *Inhibition of the HIV-1 Protease by Fullerene Derivates: Model Building Studies and Experimental Verification*, J. Am. Chem. Soc., 1993
- [10] Bessi Matteo, *Funzionalizzazione di Fullerene con α -nitroacetammidi*, tesi Università degli studi di Firenze

- [11] Nazario Martin, Francesco Giacalone, *Fullerene Polymers: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley, Weinheim, 2009
- [12] Barry C. Thompson and Jean M. J. Frechet, *Polymer-Fullerene Composite Solar Cells*, Angew. Chem. Int. Ed. 2008
- [13] Ruvini S. Kularatne, Harsha D. Magurudeniya, Prakash Sista, Michael C. Biewer, Mihaela C. Stefan, *Donor-Acceptor Semiconducting Polymers for Organic Solar Cells*, Department of Chemistry, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas, 2012
- [14] P. Morvillo, R. Diana, E. Bobeico, *Messa a punto di un processo per la realizzazione di celle fotovoltaiche polimeriche in atmosfera controllata*, ENEA, settembre 2010

Ringraziamenti

Ringrazio la mia Prof.ssa, Roberta Bertani, che, accettandomi come tesista, mi ha permesso di poter studiare ed approfondire un argomento così bello e interessante.

Ringrazio tutti i miei familiari per avermi sempre supportato, in particolare zio Tonino e zia Daniela.

Ringrazio, inoltre, i miei colleghi di corso ed amici.
Pasquale