

Relazione scientifica del progetto CNR - Short Term Mobility 2011

Fruitore/Proponente: Deborah Prezzi

Istituto di afferenza: Istituto Nanoscienze del CNR, U.O.S S3 di Modena (CNR-NANO-S3)

Istituzione ospitante: Centro di Ricerca EFRC (Energy Frontier Research Center) di Columbia University, New York (NY)

Titolo: Studio dei fenomeni di trasferimento di carica in eterogiunzioni molecolari per il fotovoltaico

Questo progetto si proponeva di stabilire una collaborazione fra il Centro CNR-NANO-S3 (Modena) e il centro di eccellenza EFRC di Columbia University (New York) sul tema del trasferimento di carica all'interfaccia donore/accettore (D/A) in eterogiunzioni molecolari, estendendo così una precedente collaborazione su altri temi [Eom2009]. In questi sistemi è particolarmente interessante la possibilità di sfruttare le proprietà di auto-assemblamento delle molecole costituenti per formare interfacce estese tra materiali attivi a più alta efficienza. In questa direzione, gli sperimentali di Columbia hanno recentemente dimostrato la possibilità di aumentare l'efficienza dei dispositivi sfruttando la complementarità di forma fra fullerene (C60), che funge da accettore, e esabenzocoronene contorto (c-HBC), che gioca il ruolo di materiale donore. Questo ha permesso di ottenere un dispositivo con un'efficienza di un ordine di grandezza maggiore rispetto al dispositivo contenente HBC planare (f-HBC) in condizioni di irraggiamento solare simulato [Tremblay2009].

Per approfondire il ruolo svolto dal dettaglio della morfologia d'interfaccia, il gruppo di Columbia ha utilizzato la fotoemissione risonante (RPES) e la spettroscopia di assorbimento a raggi X (NEXAFS) per studiare la dinamica di trasferimento di elettroni e la composizione all'interfaccia D/A in funzione della forma tra le molecole costituenti. Si è inoltre deciso di accoppiare questi esperimenti ad uno studio da principi primi condotto dal gruppo teorico di Modena, riguardante le proprietà strutturali ed elettroniche di coppie di molecole D/A al variare della conformazione della molecola donore. Il periodo di soggiorno a Columbia durante la fase iniziale dell'attività di ricerca è quindi stato molto importante per permettere ai gruppi partner di discutere approfonditamente i dati sperimentali e i risultati teorici preliminari.

Durante il soggiorno, si è infatti iniziato lo studio delle proprietà strutturali di coppie di molecole D/A a partire, ove possibile, dalle strutture ai raggi X estratte dal gruppo partner. In particolare, si è studiato l'accoppiamento del C60 con quattro diverse conformazioni della molecola di HBC ottenute nel gruppo di Chimica di Sintesi di Columbia [Whalley2010], ovvero HBC planare, contorto, 2-closed e 4-closed (v. Figura 1). I calcoli sono stati eseguiti utilizzando il pacchetto Quantum ESPRESSO [Giannozzi2009], che implementa la teoria del funzionale densità (DFT) per lo studio delle proprietà di stato fondamentale. Un set di base di onde piane è stato utilizzato con pseudopotenziali norm-conserving ed energia cinetica di cut-off per le funzioni d'onda impostata a 60 Ry. Si è adottato il funzionale di scambio-correlazione Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), con l'inclusione dell'interazione di van der Waals secondo lo schema di Grimme [Grimme2006]. Le strutture atomiche sono state completamente rilassate.

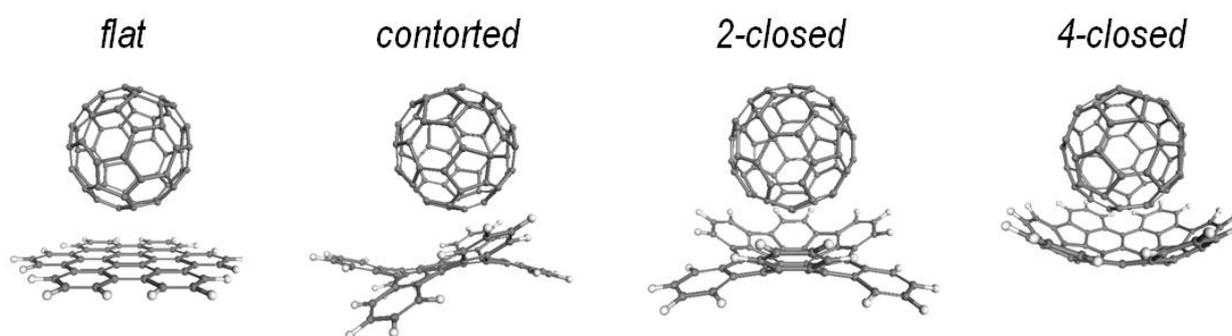


Figura 1. Rappresentazione schematica di coppie donore-accettore HBC:C60, con crescente grado di contorsione per la molecola di HBC.

Queste simulazioni hanno permesso di calcolare le energie d'interazione delle coppie HBC:C60 al variare del grado di contorsione. In particolare, abbiamo trovato che l'energia di legame raddoppia passando da HBC planare a 4-closed (da 0.65 a 1.33 eV). Confrontando le energie formazione delle varie conformazioni di HBC nella loro forma cristallina troviamo invece differenze molto meno pronunciate. Notiamo, però, che il volume effettivo delle molecole di HBC nei cristalli aumenta di circa il 21% passando dalla forma planare a quella contorta. Il confronto con i volumi efficaci del C60 nella fullerite e di diversi cristalli polimorfi di C60:c-HBC suggerisce che la contorsione possa promuovere l'interdiffusione delle specie all'interfaccia C60:HBC. Questi risultati indicano che la propensione delle molecole ad associarsi ed auto-assemblarsi in film sottili aumenta con la contorsione e sono in accordo qualitativo con l'aumentato grado di interpenetrazione all'interfaccia osservato sperimentalmente per il bilayer C60:c-HBC ma non per il bilayer con HBC planare.

Mentre gli sperimentali stanno conducendo un'approfondita analisi dati per estrarre le rate di trasferimento di carica dagli esperimenti di fotoemissione risonante, dal punto di vista teorico rimane da concludere lo studio delle proprietà elettroniche al variare del grado di contorsione, che è attualmente in corso. In particolare, si stanno calcolando sia le densità degli stati che gli integrali di trasferimento utilizzando diversi livelli di approssimazione. Questi risultati saranno poi confrontati con i dati sperimentali e inclusi in un articolo scientifico già in preparazione. Sviluppi futuri del presente lavoro sono stati ampiamente discussi al termine del soggiorno.

[Eom2009] D. Eom, D. Prezzi, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, T. F. Heinz and G. W. Flynn, *Nano Lett.*, 9, 2844 (2009).

[Tremblay2009] N. Tremblay et al., *Chem. Phys. Chem.*, 11, 799-803 (2009).

[Whalley2010] A. C. Whalley et al., *Chem. Sci.* 2, 132-135 (2011).

[Giannozzi2009] P. Giannozzi et al., *J. Phys. Condens. Mater.* 21, 395502 (2009). Vedi: www.quantum-espresso.org.

[Grimme2006] S. Grimme, *J. Comp. Chem.* 27, 1787 (2006).