



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Dinâmica de Éxcitons em Fotovoltaicos Orgânicos
com Arquitetura Cascata**

Emanuel Brandão de Galvão Correia

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Dinâmica de Éxcitons em Fotovoltaicos Orgânicos com Arquitetura Cascata

Por

Emanuel Brandão de Galvão Correia

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física da Universidade de Brasília
como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto (Orientador)

Instituto de Física - Universidade de Brasília

Prof. Dr. Bernardo de Assunção Mello

Instituto de Física - Universidade de Brasília

Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Instituto de Física - Universidade de Brasília

Brasília, maio de 2022

"Não há nada que não se possa fazer se
você tentar."

Ishigami Senku

"Estas ruas são suas, você pode ficar
com elas."

Bastille

Agradecimentos

À minha família por sempre me concederem o maior apoio possível e a oportunidade de conseguir concluir o meu curso de graduação. Em especial ao meu pai e minha mãe que sempre acreditaram no meu potencial e na minha escolha, me apoiando sempre. Sem o auxílio e o investimento deles eu não conseguiria chegar onde estou hoje.

Aos meus colegas de curso e amigos de jornada André Aldebaran, Lucas Lima, Lucas Martins, Ricardo Augusto, Hugo Teolfé, Raul Aguiar, Calebe Adjuto e Bruno Rodrigues por me proporcionarem momentos únicos e inesquecíveis ao longo do curso e por serem ótimos companheiros nas diversas matérias que realizamos juntos.

A todos os meus amigos de fora do curso de Física que de alguma forma me auxiliaram a acreditar que poderia concluir este curso e permanecer com fé em mim mesmo.

Aos professores do Instituto de Física da Universidade de Brasília pela oportunidade de aprendizado e os diversos ensinamentos passados em sala de aula.

Ao meu orientador Pedro Henrique de Oliveira Neto pela confiança e investimento colocados em mim ao longo dos meses de trabalho, além dos diversos ensinamentos que pude ter o prazer de aprender.

Por último agradeço aos dois seres que sempre estão comigo e me apoiando, minha cachorra Leona e minha noiva Ana Carolina, sem vocês eu não conseguiria continuar a trilhar a minha jornada rumo a minha conclusão.

Resumo

Os dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) são amplamente estudados e a sua eficiência pode ser afetada por diferentes aspectos. Para a compreensão da eficiência destes dispositivos, têm-se os processos de transporte de energia. Este fenômeno é predominantemente descrito pelo mecanismo de Förster, no qual ocorre uma transferência de excitação entre moléculas vizinhas na camada ativa até atingir uma interface de dissociação. A morfologia da camada ativa afeta a dinâmica da excitação, e por consequência, sua dissociação na interface. A arquitetura em cascata é um modelo baseado na otimização da conformação da camada, a fim de se obter mais dissociação, levando a OPVs mais eficientes. Neste trabalho, investigamos o efeito cascata no transporte de energia através da alteração das configurações da camada ativa de um típico OPV. A otimização de geometria e análise dos modos normais foram realizadas através da Teoria Funcional da Densidade para várias moléculas orgânicas típicas. As propriedades fotofísicas foram obtidas através do método dos ensembles nucleares. Estas características foram utilizadas num algoritmo de Monte Carlo Cinético, desenvolvido para simulações de dinâmica do éxciton. A nossa análise indicou que o efeito em cascata proporciona uma melhoria na difusão do éxciton em direção à interface. Modificando os parâmetros da camada ativa, como a largura das camadas orgânicas e as moléculas em cada camada, obtivemos um conjunto de parâmetros que otimiza o transporte de energia. Dessa forma, o número de excitações que atingem a interface foi maximizado. Os nossos resultados lançam então uma luz sobre o papel dos efeitos da arquitetura em cascata na transferência de energia na camada ativa.

Abstract

Organic photovoltaic (OPV) devices are widely studied and their efficiency can be affected by different aspects. At the core of understanding the efficiency of these devices, lies energy transport processes. Said phenomenon is predominantly described by the Förster mechanism, in which an excitation transfer takes place between neighboring molecules in the active layer until it reaches a dissociation interface. The active layer morphology affects the exciton dynamics, hence, their dissociation at the interface. Cascade architecture is a model based on the optimization of the layer conformation in order to obtain a higher dissociation, leading to more efficient OPVs. In this work, we investigate the cascade effect on energy transport by changing active layer configurations of a typical OPV. Geometry optimizations and normal mode analysis were performed via Density Functional Theory for several typical organic molecules. Photo-physical properties were obtained by the nuclear ensemble method. These features were used in a Kinetic Monte Carlo algorithm developed for exciton dynamics simulations. Our analysis indicates that the cascade effect provides an enhancement on exciton diffusion directed to the interface. Modifying active layer parameters, namely organic layers width and molecules on each layer, we obtained a set of parameters that optimizes energy transport. Ergo, the number of excitons that reach the interface were maximized. Our results shed a light on the role of cascade architecture effects on energy transfer at the active layer.

1	Introdução	9
1.1	Motivação	9
1.2	Transporte de energia em OPV's	10
1.3	Arquitetura cascata	14
1.4	Objetivos	16
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Problema de Muitos Corpos	18
2.2	Teoria do Funcional Densidade (DFT)	21
2.3	Teoria de Förster	24
2.4	Método dos Ensembles Nucleares	28
3	Metodologia	30
3.1	Cálculo de geometrias	31

3.2	Espectros das moléculas orgânicas	31
3.3	Monte Carlo Cinético (KMC)	33
4	Resultados	38
4.1	Estrutura eletrônica	39
4.2	Monte Carlo Cinético (KMC)	46
5	Conclusões	53
	Bibliografia	58

1.1 Motivação

Células fotovoltaicas são um dos dispositivos de geração de energia limpa mais estudados atualmente [1]. Desenvolver tais dispositivos de forma a aumentar a eficiência na geração de energia e procurar manter um baixo custo de produção é objetivo essencial na ciências de novos materiais. Atualmente, os dispositivos predominantes no mercado e de mais fácil acesso são aqueles baseados em moléculas inorgânicas, tais como o Silício [2]. Concomitante ao estudo de PV's (*Photo Voltaic*, em inglês) baseadas em moléculas inorgânicas, surge também a pesquisa acerca das vantagens do emprego de moléculas orgânicas em células fotovoltaicas [3]. Fotovoltaicos baseadas em materiais inorgânicos apresentam desvantagens como alto custo de produção, necessidade de emprego de altas temperaturas e energias para sua fabricação e também dificuldade no seu descarte no meio ambiente. Por outro lado, a possibilidade de utilização de materiais orgânicos possui aplicação promissora devido ao seu baixo custo de fabricação, fácil produção e flexibilidade do material. A título de exemplo, células fotovoltaicas baseadas

em moléculas orgânicas podem ser geradas como filmes finos em substratos de plásticos com propriedades de interesse tais como transparência, impedância mecânica (flexibilidade), dentre outros.

A principal desvantagem dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, denominados OPV's (*Organic Photovoltaic*), está atrelada à sua baixa eficiência quando comparado aos inorgânicos. Estudar os mecanismos envolvidos no transporte de carga e principalmente de energia nas moléculas empregadas é questão cerne para buscar melhorias na eficiência destes dispositivos. Empregar associações de moléculas, modificar a estrutura interna da célula fotovoltaica, além de alterar a composição dos materiais utilizados nos dispositivos são alguns dos caminhos para se buscar a melhora na eficiência de OPV's [4],[5].

Este trabalho foca em simular a dinâmica do portador de energia dentro de um OPV, denominado éxciton. Especificamente, o projeto pretende analisar o efeito no transporte energético ao se utilizar uma arquitetura de célula fotovoltaica denominada arquitetura do tipo cascata, na qual utiliza-se mais de uma molécula na região de transferência da excitação. Busca-se também a caracterização da estrutura eletrônica das moléculas estudadas, afim de se comparar os resultados com os obtidos na literatura e para fornecer subsídio as simulações de dinâmica.

1.2 Transporte de energia em OPV's

O processo de transferência de energia dentro de um OPV é associado a como quasi-partículas, denominadas éxcitons, são transportadas ao longo da estrutura que compõe a célula fotovoltaica. O estudo deste processo permite analisar os mecanismos de como funcionam a

conversão entre a energia solar absorvida e a energia elétrica gerada, além de evidenciar os processos físicos envolvidos.

Usualmente, a quasipartícula responsável pelo transporte de energia é formada ao ocorrer a absorção do fóton pela célula fotovoltaica. É então gerado um estado excitado contendo um par entre o elétron que foi excitado e o buraco deixado por ele no estado inicial. O par é eletricamente neutro. Esse estado é usualmente um singlete, ou seja, possui soma de spin total igual a zero e recebe o nome de éxciton.

Um OPV possui em sua estrutura, uma região principal, denominada região fotoativa. Nesta, ocorrem os processos de geração da excitação após absorção do fóton, o transporte do éxciton e sua dissociação. A região possui tipicamente duas camadas principais: a camada doadora e aceitadora. Estes nomes provêm do fato de tais camadas serem responsáveis pela doação e aceitação de elétrons respectivamente. O processo que ocorre é o da dissociação do éxciton, realizado na interface de divisão entre as camadas. O éxciton é transportado até a interface por processo difusivo, na camada doadora. Após o éxciton se dissociar, ocorre a separação deste estado em elétron e buraco livres. Os elétrons são coletados pela camada aceitadora, e os buracos pela doadora. Ao se promover uma diferença de potencial nos eletrodos, é possível gerar corrente elétrica com o acúmulo de cargas nestas duas camadas, realizando assim a conversão de energia fotolumínica em elétrica. Neste trabalho, os nomes doador e aceitador para a estrutura de um OPV serão referentes à doação e aceitação de elétrons, todavia, para o transporte de energia a se analisar, também utilizaremos estes nomes para referenciar camadas que doam e aceitam o éxciton. Especificamente, utilizaremos doador e aceitador de éxcitons quando estivermos nos referindo à estrutura em cascata, e na transferência de energia por Förster, onde tais

nomes farão mais sentido dentro da estrutura.

A esquematização de um OPV está expressa na figura 1.1. O éxciton é transportado por um processo difusivo na região em que é gerado (camada doadora) e preferencialmente sofre dissociação na interface intermolecular entre as regiões D/A. O processo de transferência de energia que ocorre nessa dissociação pode ser entendido pela denominada Ressonância Förster [6] (*FRET, Förster Resonance Energy Transfer*, em inglês). A FRET caracteriza-se por uma transferência não-radiativa entre moléculas por interação entre seus dipolos. Fatores como a distância entre as moléculas na qual se ocorre a transferência e a sobreposição (*overlap*) dos espectros das moléculas que irão atuar na transferência de energia influenciam diretamente na eficiência deste processo. Este é o principal mecanismo pelo qual se estudará a conversão da energia óptica em elétrica neste estudo.

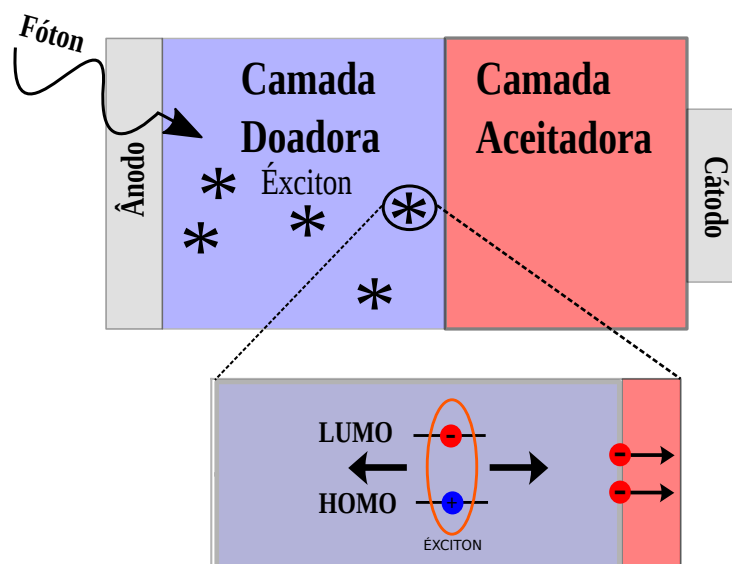


Figura 1.1: Representação da estrutura de um fotovoltaico orgânico. A estrutura geral está representada acima, onde se têm-se a camada doadora de elétrons em azul, na qual o éxciton é gerado após a absorção do fóton. Adjacente a esta região está a camada aceitadora, em vermelho, responsável por receber o elétron após a dissociação do éxciton na interface entre as camadas. Abaixo da estrutura está uma representação do éxciton e como é realizado seu transporte até sua dissociação.

A energia necessária para se obter a excitação pode ser estimada pelo *gap* entre os orbitais de fronteira HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da molécula que atuará como Doadora e Aceitadora respectivamente. Esta é, aproximadamente, a energia que o fóton necessita para excitar a molécula e gerar o éxciton. A transferência de energia realizada através da FRET pode ser bem representada na figura 1.2, e será fundamentada teoricamente na seção seguinte.

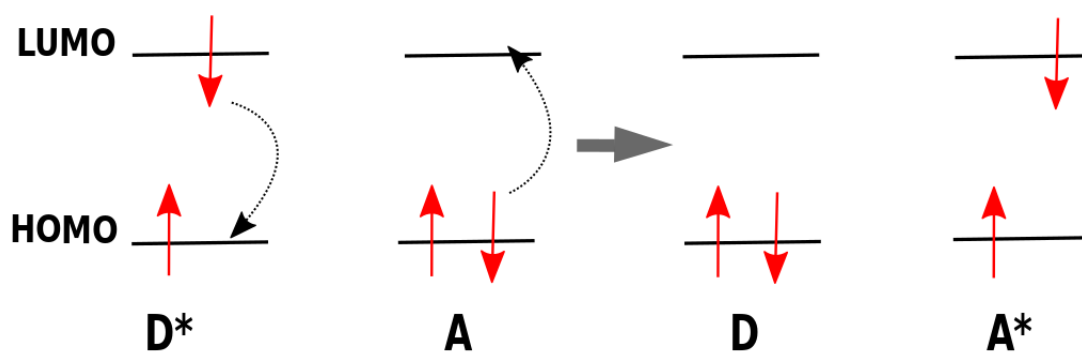


Figura 1.2: Representação esquemática da formação de um éxciton e do seu transporte. Nas duas figuras temos representados os orbitais moleculares HOMO e LUMO. HOMO é o orbital molecular de mais alta energia ocupado, e seu nome vêm do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, e LUMO é o orbital molecular de mais baixa energia não ocupado, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*. Na imagem a esquerda temos o processo de excitação da molécula Doadora, que se configura no primeiro estado excitado, representado aqui por D*. A molécula Aceitadora está no estado fundamental. Na imagem a direita temos o processo de transporte de energia, isto é, a excitação da molécula D passa, sem perdas, para a molécula A. Dessa forma, a molécula doadora passa para o estado fundamental e a molécula aceitadora para o primeiro excitado, representado por A*.

Uma das formas de quantificar a eficiência com que ocorre a transferência de energia na estrutura do OPV é calculando duas quantidades essenciais à análise: o Raio de Förster e a estimativa do Comprimento de Difusão. O primeiro essencialmente mensura a distância dentro do material na qual a probabilidade de transferência energética do éxciton é igual a sua probabilidade de fluorescer, ou seja, decair e emitir o fóton. Já o comprimento de difusão fornece a distância média que o éxciton percorre nos materiais antes de sofrer o decaimento.

Quanto maiores as estimativas destas quantidades, é possível inferir que maior é a probabilidade do éxciton se movimentar na estrutura até a interface de dissociação.

1.3 Arquitetura cascata

Em OPV's, um dos muitos caminhos de pesquisa é focado em buscar fatores e mudanças que possam afetar a eficiência no transporte energético dentro da célula solar. Atualmente, um dos objetos de pesquisa consiste em estudar diferentes configurações de moléculas orgânicas utilizadas para compor a camada na qual o éxciton se movimenta até ser dissociado, a camada doadora [7], [8].

Um arranjo possível de configuração de moléculas dentro de um OPV é denominada arquitetura cascata [4]. Esta consiste em subdividir a região doadora (D) em subcamadas, compostas por outras moléculas orgânicas. Estas também funcionarão da mesma forma que a camada maior, permitindo o movimento do éxciton até a interface, e serão denominadas como D_1, D_2, \dots , além de serem ordenadas pela energia dos orbitais de fronteira de forma decrescente. Um dos objetivos desse tipo de arquitetura é, através do emprego dessas moléculas, favorecer a difusão do éxciton na direção da interface de dissociação (doador/aceitador), procurando melhorar a transferência de energia por *FRET*.

Um exemplo de arquitetura cascata contendo 3 subcamadas na região descrita pode ser visto na figura 1.3, onde seleciona-se os materiais de modo a favorecer a transferência do éxciton de um material ao outro e dificultar o seu retorno ao material anterior. Tal processo pretende melhorar a transferência de energia por ressonância Förster, ao gerar um caminho favorável e

direcional para o éxciton se mover até atingir a interface de dissociação. O caminho direcional para a transferência de energia segue os *overlaps* entre os espectros de emissão e absorção das moléculas que estão doando e recebendo o éxciton respectivamente.

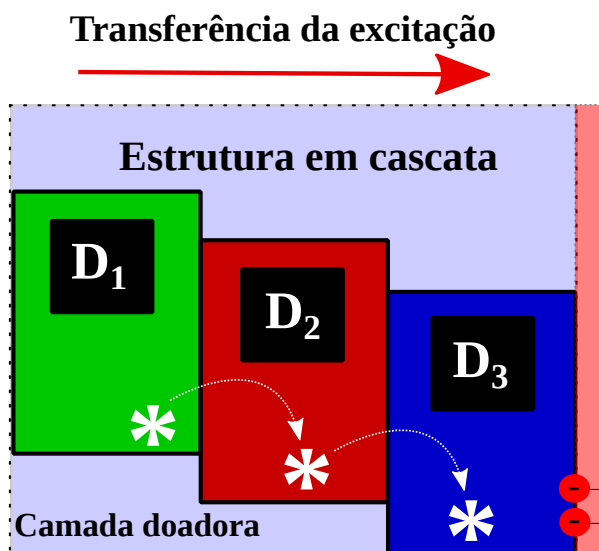


Figura 1.3: Esquema representativo da região ativa de um OPV contendo uma estrutura em cascata com três moléculas compondo subcamadas doadoras, denominadas na figura de D_1 , D_2 e D_3 . O éxciton preferencialmente é formado em D_1 e se movimenta até atingir a interface entre D_1 e D_2 , onde preferencialmente saltará para o próximo material, repetindo tal processo até dissociar no fim da estrutura. Após sua dissociação os elétrons são coletados na camada aceitadora e os buracos permanecem na camada doadora.

Apesar de a ideia ser promissora, há a ressalva de que as moléculas que atuarão como moléculas secundárias ou terciárias na camada, receberão o éxciton que se movimentava na primeira molécula, o que não exclui a possibilidade de acontecimentos indesejados como dissociação na sua passagem, transferência do éxciton na direção contrária, retornando ao primeiro material, dentre outros efeitos que afetariam a eficiência. Sendo assim, se torna importante considerar também o arranjo de Raios de Förster a ser utilizado entre as moléculas, o tamanho da estrutura em cascata que será construída e como alterações nestes parâmetros mudam quantos éxcitons atingem a interface.

Neste trabalho será simulado o movimento de éxcitons em uma estrutura do tipo cas-

cata afim de se analisar o transporte de energia nesta configuração. As moléculas elencadas para compor a estrutura estão representadas na figura 1.4. Os objetivos gerais e específicos pertinentes a análise estão descritos na seção a seguir.

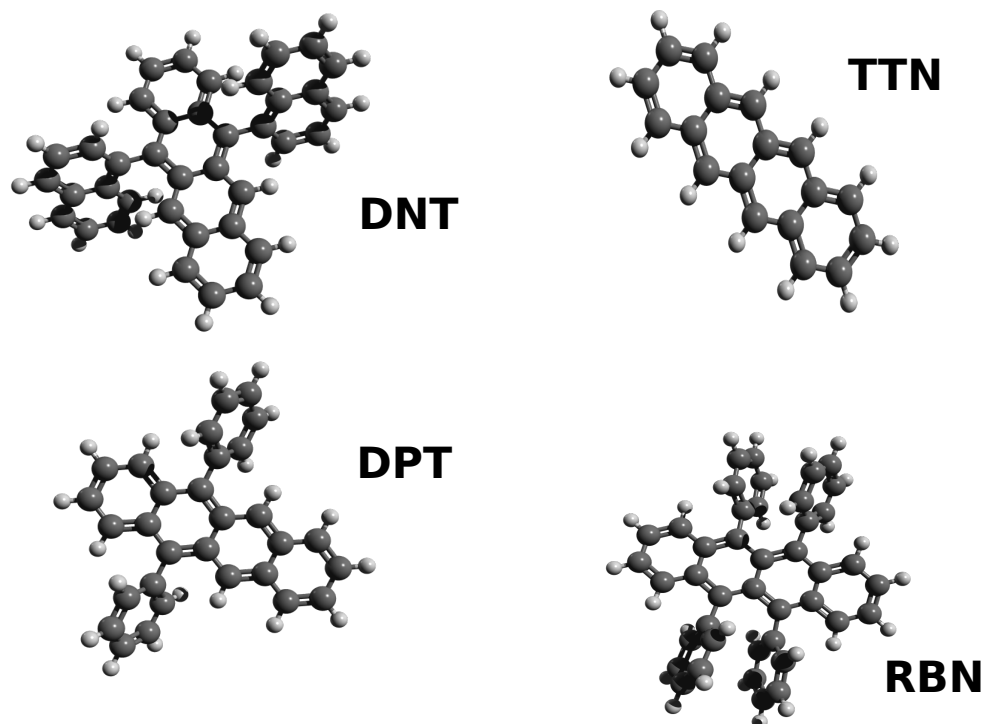


Figura 1.4: Moléculas a serem utilizadas para compor a estrutura do tipo cascata a ser simulada: Tetraceno (TTN), Rubreno (RBN), 5,6-Difenil-Tetraceno (DPT) e 5,6-Dinaftil-Tetraceno (DNT). Em cinza escuro estão representados átomos de carbono e em branco átomos de Hidrogênio.

1.4 Objetivos

O trabalho tem como objetivo geral estudar a dinâmica de éxcitons — e, consequentemente, os processos de transferência de energia — que ocorrem na camada absorvedora de um OPV baseado na arquitetura cascata. Dividindo o trabalho em partes, primeiramente obteremos a caracterização das propriedades eletrônicas das moléculas estudadas através de dados de es-

estrutura eletrônica, que serão utilizados na segunda parte para gerar a simulação da dinâmica do éxciton na estrutura, seguindo os dados obtidos. A simulação numérica terá o objetivo de fornecer os resultados quantitativos e qualitativos acerca da efetividade do emprego de materiais na estrutura estudada.

Como objetivos específicos, primeiramente serão calculadas as geometrias de equilíbrio das moléculas no estado fundamental e no primeiro estado excitado, das quais obteremos dados de propriedades eletrônicas que poderão ser comparados com resultados experimentais presentes na literatura, afim de gerar confiabilidade ao estudo realizado. A motivação principal da obtenção das geometrias está no cálculo de frequência de modos normais de vibração das moléculas, que permitem o cálculo de espectros de absorção e emissão. Por fim, os espectros levarão a obtenção dos principais dados de estrutura para a simulação, o Raio de Förster e estimativa do comprimento de difusão.

Utilizando dos dados de estrutura como *input*, se desenvolverá o algoritmo de simulação da dinâmica dos éxcitons desde o início, realizando-se os testes pertinentes a garantir que de fato se está obtendo a representação da dinâmica desejada no estudo deste trabalho. Com a simulação verificada e coerente, a estrutura será montada no algoritmo, para por fim ser realizada a obtenção dos resultados acerca do sistema com estrutura em cascata.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo dedica-se a apresentar as ferramentas teóricas e matemáticas utilizadas no estudo realizado. Sistemas de muitos corpos presentes em Física Atômica e Molecular são estudados utilizando do formalismo de função de onda através da equação de Schrödinger, assim como diversas ferramentas da Mecânica Quântica. Estas ferramentas permitem realizar aproximações essenciais para estudar sistemas com muitos elétrons e núcleos.

2.1 Problema de Muitos Corpos

Um sistema de muitos elétrons e núcleos pode ser descrito via equação de Schrödinger independente do tempo [9],

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.1)$$

em que \hat{H} é o operador Hamiltoniano de N elétrons e M núcleos, E é a energia total e $|\Psi\rangle$ é a função de onda do sistema dependente dos conjuntos de posições $\{\mathbf{r}\}$ e $\{\mathbf{R}\}$ dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

O Hamiltoniano do sistema descrito em unidades atômicas pode ser expresso como

$$\hat{H} = \hat{V}_e + \hat{V}_n + \hat{V}_{en} + \hat{T}_e + \hat{T}_n \quad (2.2)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.3)$$

Na primeira parte da equação, \hat{V}_e representa o potencial de repulsão entre os N elétrons, que depende da coordenada relativa r_{ij} entre o elétron i e o elétron j . \hat{V}_n é o potencial de repulsão entre os M núcleos que depende da coordenada R_{AB} que é a distância entre o núcleo A e o núcleo B. \hat{V}_{ne} corresponde ao potencial atrativo entre os elétrons e os núcleos e, por isso, depende da coordenada relativa r_{iA} entre o i -ésimo elétron e o A-ésimo núcleo. Os últimos dois termos representam as energias cinéticas totais \hat{T}_e e \hat{T}_n dos elétrons e núcleos respectivamente. Na figura 2.1 é possível notar os vetores relativos entre elétrons e núcleos no sistema de coordenadas.

Devido ao formato da equação 2.3, é inviável resolvê-la sem a utilização de aproximações. Uma destas aproximações considera que os núcleos possuem massa muito maior que a dos elétrons, o que permite inferir que a escala de tempo do movimento de ambos é muito distinta, e por consequência, de que é possível separar a dinâmica da nuvem eletrônica e dos núcleos em análises separadas. Os elétrons nesta configuração então se movimentariam sob o efeito de um campo nuclear fixo, cuja repulsão entre os núcleos é constante.

Tal aproximação foi proposta por Max Born e Robert Oppenheimer em 1927 [10], e é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Separando núcleo e elétron, a função de onda total que descreve a molécula pode ser expressa como produto das soluções para os

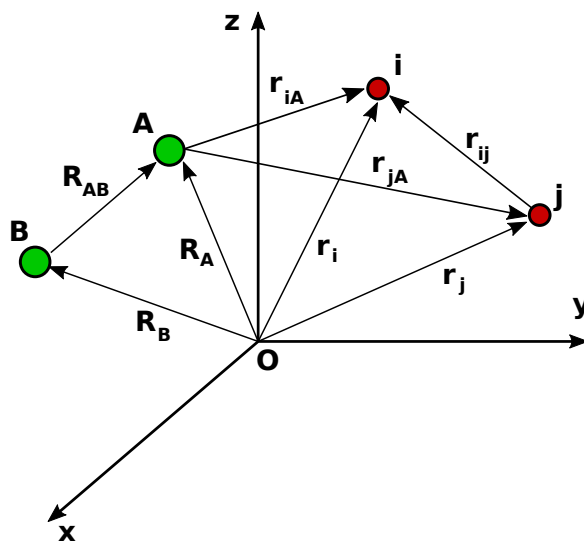


Figura 2.1: Sistemas de coordenadas cartesianas em uma molécula. A e B são os núcleos e i e j os elétrons, r_{ij} é o vetor posição relativa entre os elétrons i e j, R_{AB} entre os núcleos A e B e r_{iA} entre o elétron i e o núcleo A.

Hamiltonianos nuclear e eletrônico, denominada expansão adiabática

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \phi_{ele}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \phi_n(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.4)$$

Aqui $\phi_{ele}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ corresponde à função de onda que descreve o comportamento eletrônico, e $\phi_n(\{\mathbf{R}\})$ a do núcleo. As consequências desta aproximação no Hamiltoniano eletrônico são de que apenas as contribuições provenientes dos elétrons são levadas em conta, visto que o potencial de repulsão do núcleo agora é constante e portanto não altera a função de onda. O operador Hamiltoniano resultante é denominada Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_{ele} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.5)$$

$$= \hat{V}_e + \hat{V}_{en} + \hat{T}_e \quad (2.6)$$

$$\hat{H}_{ele} \phi_{ele}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_{ele} \phi_e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (2.7)$$

ϕ_{ele} é a autofunção do operador Hamiltoniano eletrônico, e depende apenas do conjunto de coordenadas eletrônicas $\{\mathbf{r}\}$. Há também uma dependência paramétrica do conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}\}$, pois apesar do núcleo ser considerado fixo, diferentes configurações destes provocam mudanças na autofunção ϕ e por consequência no seu autovalor E_{ele} . A energia total do sistema pode ser expressa por

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

O segundo termo da equação 2.8 é a contribuição da energia de repulsão entre os M núcleos fixos na molécula.

2.2 Teoria do Funcional Densidade (DFT)

A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica uma grande gama de problemas com a separação da função de onda em partes eletrônica e nuclear. Porém, os sistemas a serem resolvidos utilizando esta aproximação contém N elétrons e M núcleos, o que gera $3N$ variáveis para a função de onda Ψ_{ele} (3 para cada elétron) e $3M$ variáveis para Ψ_N . Considerando sistemas com muitos átomos e por consequência muitos elétrons, se torna inviável determinar a

função de onda eletrônica, mesmo que computacionalmente [11].

Uma forma de tratar este tipo de problema pode ser utilizando a Teoria do Funcional Densidade [12] (*Density Functional Theory (DFT)*, em inglês). A DFT propõe que, ao se conhecer a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do Estado Fundamental de um sistema torna possível determinar o potencial que os núcleos exercem nos elétrons. Por consequência, pode-se determinar com este potencial o Hamiltoniano do sistema, e obter então assim, as propriedades do sistema.

Considerando a descrição completa de um elétron pela Mecânica Quântica, é necessário incluir suas variáveis espaciais e também de spin, denominadas \mathbf{r} e ω respectivamente. A função de onda para N elétrons é expressa por $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, com $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{r}_i, \omega_i\}$. Na DFT tanto o potencial atrativo dos núcleos, quanto o Hamiltoniano e a função de onda são funcionais da densidade eletrônica do sistema, que pode ser encontrada, em unidades atômicas, integrando o produto $\Psi^*\Psi$ em todas as coordenadas espaciais com exceção de uma e na coordenada de spin

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \omega) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \omega) d\omega d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (2.9)$$

$$\hat{V}_n[\rho(\mathbf{r})] \Rightarrow \hat{H}[\rho(\mathbf{r})] \Rightarrow \Psi[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.10)$$

Nas equações 2.9 e 2.10, $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica em unidades atômicas, \hat{V}_n é o potencial atrativo do núcleo com os elétrons, \hat{H} e Ψ o Hamiltoniano e a função de onda eletrônica respectivamente. A integração é feita nas N-1 coordenadas espaciais. A equação 2.9 reduz então um problema contendo 3N variáveis para um problema de 3.

A energia do sistema pode ser obtida pelo valor esperado de \hat{H} , e como este é um funcional da densidade, a energia torna-se também um funcional desta, $E[\rho]$, cujo valor mínimo

se dará quando a densidade eletrônica for a do estado fundamental, visto que neste estado o valor esperado do Hamiltoniano é o menor possível. Ao se utilizar o princípio variacional, é possível minimizar $\rho(\mathbf{r})$ até se obter a menor energia possível, que corresponderá a solução da energia para o estado fundamental, seguindo o vínculo proveniente da equação 2.9

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \quad (2.11)$$

As conclusões e proposições da DFT podem ser expressas pelos dois teoremas derivados dos trabalhos de autores que estudaram mais aprofundadamente a DFT [13],[14]:

- A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ determina o potencial externo \hat{V}_n do sistema, que é o único fator que diferencia diferentes sistemas eletrônicos, e permite estabelecer uma relação unívoca de determinação do Hamiltoniano e por consequência da função de onda.
- A Energia do estado fundamental independente das demais energias pode ser determinada através da minimização de $\rho(\mathbf{r})$, tornando as propriedades do estado fundamental conhecidas.

O grande desafio e objetivo da DFT é então determinar um funcional que compõe $E[\rho]$, denominado funcional universal. Este funcional é composto pela energia cinética e a energia potencial de repulsão dos elétrons do sistema. Com o auxílio da equação 2.7, têm-se que

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{V}_e + \hat{T}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_n | \Psi \rangle \quad (2.12)$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \hat{V}_n \rangle, \quad (2.13)$$

$F[\rho]$ é o funcional universal do sistema, e é sempre único, porém não determinado para cada sistema analisado. O desafio de um método computacional implementado em DFT é encontrá-lo, e diferentes métodos e aproximações surgem como possibilidade para aproximar a resolução do problema.

Para o estudo realizado, o DFT foi utilizada na geração de geometrias e determinação de frequências dos modos normais de vibração moleculares, cálculos nos quais esta teoria fornece resultados que servem bem para obter o que é desejado.

2.3 Teoria de Förster

O mecanismo pelo qual a transferência de energia pode ocorrer entre moléculas dentro de um material pode ser descrito por diferentes fenômenos, radiativos ou não. Proposta por Theodor Förster, a teoria de Transferência de Energia por Ressonância (*FRET*, *Förster Resonance Energy Transfer*, do inglês) descreve como uma excitação eletrônica é transferida entre uma molécula denominada doadora (D) e uma molécula denominada aceitadora (A), de forma não radiativa [15].

Utilizando da Mecânica Quântica, a teoria de Förster para transferência de energia é baseada na interação dipolo-dipolo de longo alcance entre as moléculas envolvidas. Por ser não radiativa, não ocorre troca de fótons e a transferência de energia ocorre por decaimento do estado excitado da molécula doadora e pela excitação da aceitadora, caracterizando uma direção de transferência de energia ($D \rightarrow A$).

A transferência de energia por ressonância, necessita da existência de sobreposição

entre os espectros de emissão da molécula doadora e do espectro de absorção da molécula aceitadora, e é condição essencial para que a transferência ocorra. Não apenas esta sobreposição, que é chamada de *overlap*, é importante, mas outros fatores também são essenciais na eficiência com que a transferência ocorre, são eles [6]:

- Distância entre o doador e o aceitador;
- Orientação espacial dos dipolos dos estados de cada uma das moléculas envolvidas.

A *FRET* é descrita quantitativamente pela taxa de transferência de energia, dada pela expressão

$$K_{D \rightarrow A} = \frac{9c^4 \kappa^2}{8\pi \hbar r^6} \int_0^\infty \frac{dE}{E^4} I_D(E) \sigma_A(E), \quad (2.14)$$

onde c é a velocidade da luz, $I_D(E)$ é a taxa de emissão diferencial do doador, $\sigma_A(E)$ seção de choque de absorção do aceitador. A distância entre D e A é r , e possui dependência na taxa de Förster do inverso da sexta potência, o que promove mudanças significativas para pequenas alterações de distância entre as moléculas. O fator κ representa a orientação dos dipolos do doador e aceitador no espaço [16], e pode ser expressa por

$$\kappa = \cos \phi_{DA} - 3 \cos \phi_D \cos \phi_A, \quad (2.15)$$

sendo ϕ_{DA} o ângulo entre os vetores momento de dipolo de transição do doador e aceitador. ϕ_A representa o ângulo entre os vetores de momento de dipolo do aceitador e do vetor que o liga ao doador, e ϕ_D o ângulo entre os vetores momento de dipolo do doador e do vetor que o liga ao aceitador, conforme a figura 2.2.

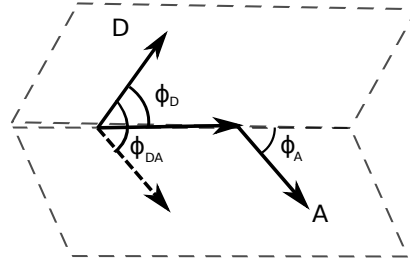


Figura 2.2: Orientação dos vetores de dipolo entre doador e aceitador cujo fator de orientação κ possui dependência.

Uma das grandezas essenciais para o estudo de como a transferência de energia ocorre é denominada Raio de Förster (R_F). Este valor é definido como a distância cuja eficiência de transferência energética é de 50%, ou seja, quando doador e aceitador estão separados por esta distância, a taxa de transferência por Förster é igual a taxa de decaimento do estado excitado (S1 do doador).

Pode-se obter a expressão para o Raio de Förster com o auxílio da expressão para a taxa de emissão de éxcitons do doador, que depende do tempo de vida do decaimento do estado excitado (τ_D), e depende do espectro de emissão

$$K_D = \frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty I_D(E) dE \quad (2.16)$$

Utilizando da condição para obtenção de R_F , iguala-se a equação 2.16 com a 2.14 para se obter a expressão para o Raio de Förster

$$R_F^6 = \frac{9c^4 \kappa^2 \tau_D}{8\pi \hbar} \int_0^\infty \frac{dE}{E^4} I_D(E) \sigma_A(E). \quad (2.17)$$

R_F pode então ser calculado conhecendo-se os espectros de emissão e de absorção do doador e aceitador respectivamente. Com a expressão para o raio de Förster é possível determinar a taxa de transferência de energia em função deste, obtendo-se então

$$K_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6 \quad (2.18)$$

A expressão 2.18 depende então de duas grandezas obtidas via cálculo de estrutura eletrônica (τ_D e R_F), o que auxilia no estudo acerca da dinâmica e do comportamento do éxciton no que se refere a transferência de energia.

Para distâncias pequenas, observou-se que a utilização da equação 2.18 gerava taxas de Förster superestimadas [17]. Para corrigir tal fato, nos cálculos realizados neste estudo empregou-se a modificação presente na referência [18] em que a equação 2.19 assume

$$K_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{l + r} \right)^6 \quad (2.19)$$

Nesta nova expressão emprega-se o comprimento de conjugação da molécula l , que em estudos realizados [19] provou ter uma boa estimativa como sendo $l = \alpha\mu$. α é uma constante de valor aproximado $1,15 e^{-1}$, sendo e a carga do elétron e μ o momento de dipolo de transição da molécula.

2.4 Método dos Ensembles Nucleares

Determinar as grandezas relevantes para o estudo da FRET exige que se possua os espectros de absorção e emissão das moléculas analisadas. A taxa de Förster é uma importante grandeza a se obter quando estuda-se a dinâmica dos portadores de energia de um OPV. Como expresso pela equação 2.19, $K_{D \rightarrow A}$ depende de R_{F} , que por sua vez depende da taxa de emissão $I_D(E)$ e seção de choque de absorção $\sigma_A(E)$ das moléculas analisadas. Estes valores são justamente determinados com a obtenção dos espectros característicos das moléculas.

Um método útil para a obtenção dos espectros e que será utilizado neste estudo é o método dos ensembles nucleares [20]. Este método consiste em gerar um ensemble de geometrias da molécula baseados nos modos normais de vibração. Estas geometrias são geradas utilizando da densidade de probabilidade das coordenadas normais de um oscilador harmônico, que dependerá apenas da temperatura absoluta T e da frequência dos modos normais ω [21].

Em cada geometria busca-se calcular as energias de transição ΔE_i , as forças de oscilador f_i e os momentos de dipolo de transição μ_i com um cálculo de DFT dependente do tempo (TD-DFT). A expressão para força de oscilador utilizada é dada [22] por

$$f = \frac{2m\Delta E\mu}{3\hbar^2 e^2}, \quad (2.20)$$

ΔE é a energia vertical de transição, μ é o momento de dipolo de transição, \hbar a constante de Planck reduzida e e a carga elétrica do elétron.

Os resultados obtidos pelo cálculo de TD-DFT são utilizados em conjunto com Gaussianas que possuem média $E - \Delta E$ e desvio padrão δ . Fazendo uma média dessas Gaussianas

para o número de geometrias geradas pelo ensemble é possível obter os espectros de absorção e emissão, através das expressões [22] a seguir

$$\sigma(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2mc\epsilon_0} \frac{1}{M} \sum_i^{M_g} f_i G(E - \Delta E, \delta) \quad (2.21)$$

$$I_D(E) = \frac{e^2}{2\pi\hbar mc^3 \epsilon_0} \frac{1}{M} \sum_i^{M_g} \Delta E_i f_i G(E - \Delta E, \delta) \quad (2.22)$$

M_g é o número de geometrias geradas no ensemble, e a soma das Gaussianas $G(E - \Delta E, \delta)$ são realizadas sobre todas estas M_g geometrias, sendo esta a média do ensemble.

Para gerar os espectros via método dos ensembles, os inputs necessários são então, as frequências dos modos normais, obtidas através da DFT, os valores de dipolo e energia de transição, calculados através da TD-DFT e valores de desvio padrão δ e temperatura T .

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Este capítulo destina-se a metodologia utilizada para a obtenção dos resultados de estrutura eletrônica das quatro moléculas que foram analisadas e propostas a se utilizar em uma arquitetura cascata. As moléculas são: Tetraceno (Ttn); Rubreno (Rbn); 5,6-Difenil-Tetraceno (Dpt) e 5,6-Dinaftil-Tetraceno (Dnt) (figura 3.1).

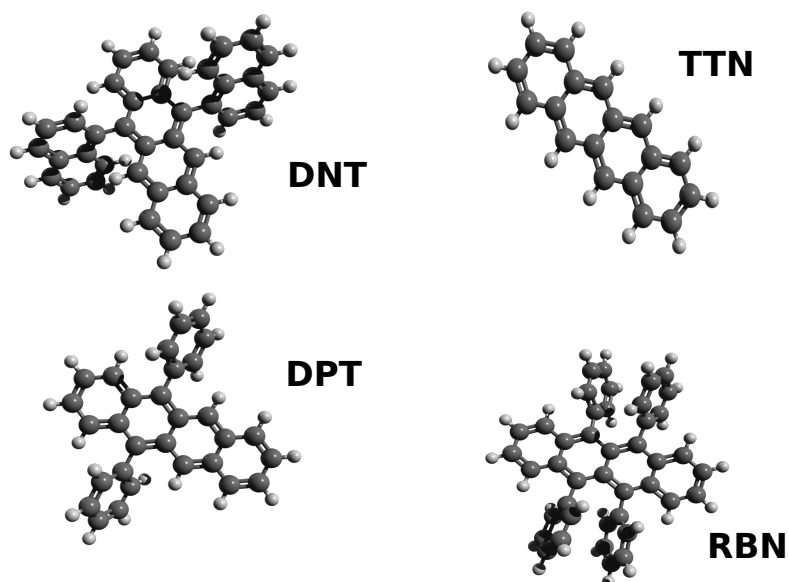


Figura 3.1: As quatro moléculas estudadas neste projeto.

3.1 Cálculo de geometrias

As moléculas foram desenhadas e pré-otimizadas com auxílio do software Avogadro [23]. A pré-otimização das geometrias foi feita utilizando do Campo de Força Universal, UFF (*Universal Force Field*, em inglês), presente no próprio Avogadro. As geometrias de equilíbrio (otimizadas) para o estado fundamental (S0) e o primeiro estado excitado (S1) foram obtidas com o uso do DFT e TD-DFT respectivamente, pelo Software Gaussian16 [24]. O funcional híbrido utilizado foi o *wb97xd*, em conjunto com a base *6-31G(d,p)*. No mesmo nível de cálculo, também se obtiveram as frequências dos modos normais de vibração das geometrias otimizadas do S0 e S1, também utilizando o Gaussian16.

Os cálculos de geometria e frequência forneceram os dados de estrutura eletrônica para cada molécula, a se destacar os valores de energia de orbitais de fronteira HOMO e LUMO, provenientes do cálculo de geometria do estado fundamental (S0), as energias verticais de transição, obtida com a geometria do estado excitado (S1) e o momento de dipolo de transição, proveniente das frequências obtidas para os mesmos estados excitados.

3.2 Espectros das moléculas orgânicas

As frequências e geometrias otimizadas do S0 e S1, apesar de forneceram os dados de estrutura eletrônica citados, tinham como objetivo principal servir como *input* para a geração dos espectros de absorção e emissão de cada molécula estudada, utilizando do método dos ensembles nucleares.

O nível de cálculo utilizado foi o mesmo utilizado para obtenção das geometrias e

frequências. O método dos ensembles nucleares foi implementado em um programa desenvolvido pelo Laboratório, que permitiu obter os espectros.

Foi gerado um ensemble contendo 500 geometrias ($M_g = 500$), nas quais fez-se o cálculo das forças de oscilador f_i , energias de transição ΔE_i e momentos de dipolo de transição μ_i , seguindo o que foi descrito na fundamentação acerca do método. Definiu-se como temperatura para todas as moléculas o valor da temperatura ambiente, de 300K, o desvio padrão de energia das Gaussianas como sendo $kT = 0.025 \text{ eV}$ e índice de refração como sendo 1, visto que a correção deste último será feita diretamente no cálculo de R_F . O programa utilizado realizou a média do ensemble e forneceu os espectros de emissão e absorção para cada molécula.

Por fim, realizou-se a estimativa de R_F para cada molécula seguindo o que foi proposto na equação 2.19. Os Raios de Förster foram calculado entre as moléculas, além de uma molécula para ela mesma. Foi realizado também, com os dados já obtidas, a estimativa do Comprimento de Difusão L_D , seguindo a equação 3.1 ([18])

$$L_D = \bar{r} \left(\frac{R_F}{\alpha\mu + \bar{r}} \right). \quad (3.1)$$

O valor \bar{r} é a distância média de salto do éxciton no material. No cálculo para R_F e L_D foram utilizados os valores de índice de refração de cada material, e também o momento de dipolo de transição obtido com o cálculo de Frequência.

Os procedimentos e passos realizados no estudo estão esquematizados na figura 3.2

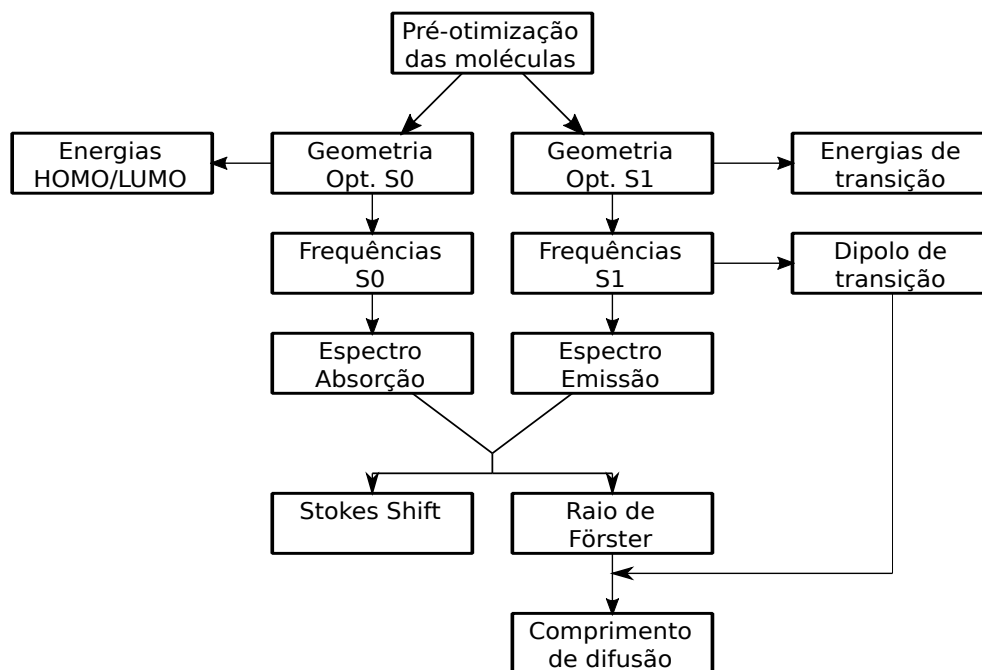


Figura 3.2: Esquema representativo dos procedimentos e cálculos realizados no estudo.

3.3 Monte Carlo Cinético (KMC)

A metodologia utilizada para simular o movimento do éxciton na estrutura estudada neste trabalho foi a de desenvolver um algoritmo de Monte Carlo Cinético (*Kinetic Monte Carlo*, KMC). Um algoritmo de KMC consiste em realizar uma simulação de um sistema que transiciona entre sítios através de taxas determinadas pelo sistema, no caso estudado aqui, o éxciton se movimenta em um processo difusivo através da estrutura composta pelos materiais, e as taxas de salto ou do possível decaimento são determinadas utilizando do Raio de Förster.

A elaboração e desenvolvimento do algoritmo foi dividido em etapas, nas quais foi elaborada uma representação do movimento do éxciton em um processo de difusão normal,

representado por um *random walk* [25]. Em seguida evoluiu-se este algoritmo para a implementação do KMC ao incluir as taxas de transição para o sistema estudado. Em todo o estudo, buscou-se em cada etapa a garantia das condições para se ter uma simulação coerente com os objetivos desejados e que fornecesse resultados válidos para a análise, principalmente acerca da Física estudada. As etapas realizadas na elaboração do algoritmo estão descritas abaixo:

1. Criação de um algoritmo que simula o movimento difusivo de éxcitons dentro da estrutura como um *random walk*, inicialmente unidimensional, ou seja, com apenas dois sítios possíveis de pulo para o éxciton. No random walk, a partir de uma probabilidade gerada aleatoriamente dentro do algoritmo, determina-se para qual sítio será realizado o movimento. Ao fazê-lo aumenta-se um passo no tempo, repete-se tal realização até um número determinado de passos. Depois, inicia-se um novo movimento de um éxciton, que será feito tantas vezes quantos éxcitons forem simulados, gerando um *ensemble* de trajetórias. O número de éxcitons utilizados neste algoritmo foi de 1000 representados pelo número de trajetórias obtidas, e o número de passos no tempo também foi 1000. Os éxcitons são não interagentes, visto que nesta etapa busca-se resgatar o comportamento difusivo do algoritmo. O tamanho do passo de movimento e de tempo foram inicialmente definidos em 1.0 u.a (unidade arbitrária). A probabilidade de salto para os dois sítios disponíveis, cima e baixo foi inicialmente a mesma, e definida em 0.5 (50%)
2. Realização de testes visando observar se o comportamento das trajetórias geradas pelo *random walk* estão coerentes com o processo difusivo que se deseja analisar [26].
 - (a) Verificação do comportamento da média e da variância das posições do éxciton ao

longo do tempo no *ensemble*;

- (b) Investigar se o processo difusivo simulado é normal através da relação linear entre variância e tempo dada por $\sigma^2 = 2D \cdot t$, onde D representa o coeficiente de difusão, t o tempo e σ^2 a variância feita em cada passo de tempo dos ensembles.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i^N (X - \bar{X})^2}{N - 1} \quad (3.2)$$

em que X é a posição do éxciton na trajetória e \bar{X} a posição média no ensemble;

- (c) Variar o tamanho do salto de movimento e de tempo através da mudança das probabilidades e verificar se as trajetórias concordam com o esperado;
- (d) Analisar a relação do coeficiente de difusão com o tamanho do salto de movimento do éxciton dado por

$$2D = \frac{\delta x^2}{\delta t} \quad (3.3)$$

Sendo δx e δt o tamanho dos passos de movimento e tempo respectivamente, e D o coeficiente de difusão;

- (e) Variar as probabilidades do éxciton saltar para um sítio ou outro e verificar a velocidade de *drift* na trajetória e sua dependência com a probabilidade

$$v = (2q - 1) \frac{\delta x}{\delta t} \quad (3.4)$$

Onde q é a probabilidade de pulo e v a velocidade de *drift* do éxciton. A velocidade

de drift está associada a distância média que o objeto que anda no random walk dentro da trajetória, e conforme se altera a probabilidade de salto, a trajetória tende a se alterar seguindo esta mudança.

3. Alteração das probabilidades geradas no algoritmo por taxas de pulo obtidas a partir de dados de estrutura eletrônica tidos previamente no estudo. Incluir fenômenos como a fluorescência de éxcitons na estrutura e diferentes tamanhos de salto entre sítios e salto temporal.

(a) Definir as probabilidades de salto e fluorescência a partir das taxas de Förster definidas em 2.18;

(b) Incluir a probabilidade de fluorescência do éxciton ("morte"), definida a partir da taxa em 2.16;

(c) Verificar a coerência da implementação das taxas com a obtenção de uma fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL, *Time Resolved Photoluminescence*), afim de verificar a ocorrência da fluorescência dos éxcitons, e se enfim, o algoritmo de KMC pôde ser implementado corretamente.

4. Inclusão da estrutura estudada neste trabalho no algoritmo, contendo mais de um material no qual o éxciton realiza seu movimento, analisando os efeitos e resultados provenientes destas configurações

(a) Testar os diferentes arranjos das moléculas estudadas para compor a estrutura em cascata;

-
- (b) Determinar o número de éxcitons que se dissocia na interface ("coletados") para as diferentes configurações de estrutura em cascata;
- (c) Estudar, através desta análise da coleta de éxcitons na estrutura, quais moléculas que mais favorecem o fenômeno de transporte de energia na estrutura proposta.

A esquematização dos processos descritos para a elaboração do algoritmo de Monte Carlo Cinético, até sua consolidação para obtenção de resultados, pode ser vista na figura 3.3.

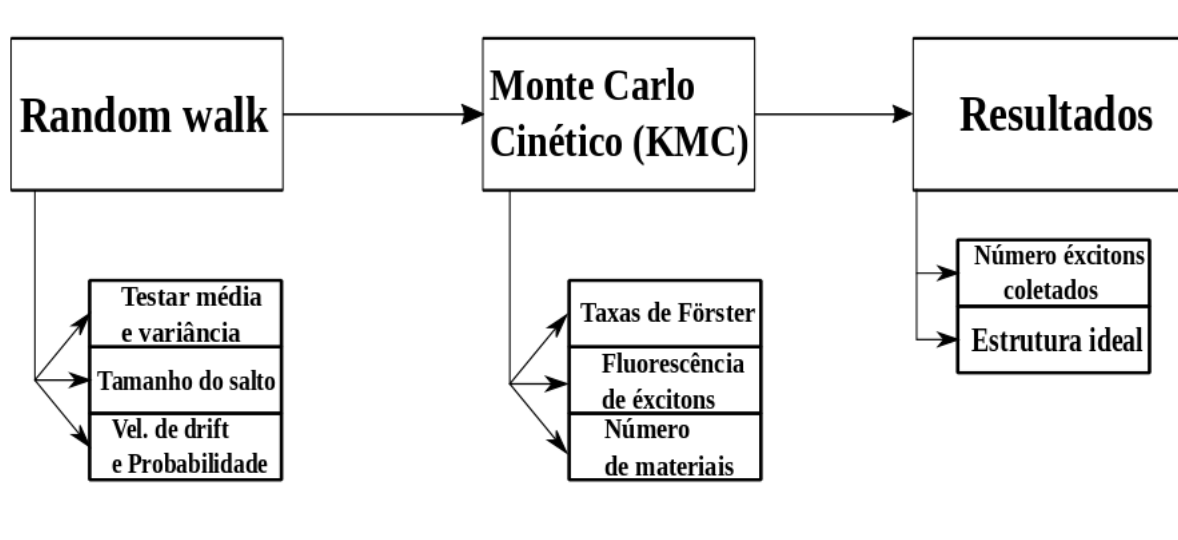


Figura 3.3: Esquema representativo dos procedimentos e métodos utilizados na elaboração do algoritmo de KMC.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

O estudo do comportamento dos éxcitons dentro da estrutura molecular de um material orgânico é questão cerne na determinação de fatores que influenciam na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos [27]. Como visto, entender e caracterizar a estrutura das moléculas que compõem estes dispositivos é um procedimento essencial para a obtenção de resultados coerentes e que contribuam para os objetivos desenvolvidos em trabalhos que visam estudar tais estruturas.

O estudo da molécula de Tetraceno (TTN) como componente de camadas de dispositivos fotovoltaicos possui grande interesse e é realizado em diversos trabalhos [28, 29]. Características importantes destas estruturas são considerados, tais como eficiência em absorção, transporte de éxcitons até sua dissociação e também sua estrutura [30] para que se possa utilizar a molécula como uma boa candidata a compor um OPV. Adotando-a como uma molécula cerne para o estudo deste trabalho, as estruturas em cascata que buscaremos simular contarão com a composição do Tetraceno, afim de estudar sua contribuição na dinâmica do éxciton e evidenciar sua importância.

Análogo ao Tetraceno, o Rubreno (RBN) [31] também apresenta características importantes para sua consideração como molécula candidata a estudo, como por exemplo morfologia e tempos de vida do éxciton consideráveis. Devido a estrutura estudada ser composta de mais de um material, é interessante analisar a relação do Tetraceno associado com os demais materiais elencados, incluindo o Rubreno.

A análise da morfologia das moléculas também apresenta contribuição na eficiência [32, 33] do transporte de energia realizado pelo éxciton, e tomando como base os estudos acerca do Tetraceno, moléculas que possuem a mesma base da estrutura desta também contribuem para uma possível melhoria na dinâmica do éxciton, como é o caso do DPT [34] e DNT, que são consideradas como moléculas que associadas ao Tetraceno, têm a possibilidade de produzir melhorias na análise desejada com o estudo da estrutura em cascata.

4.1 Estrutura eletrônica

Baseando-se na fundamentação teórica desenvolvida em seções anteriores e aplicando a metodologia explicada, realizou-se a obtenção dos dados acerca das moléculas citadas como objeto do trabalho através do cálculo de estrutura eletrônica: DPT, DNT, TTN e RBN.

Os resultados obtidos permitiram a caracterização da estrutura destas moléculas para o estudo, em especial a análise dos dados pertinentes à transferência de energia, além de comparar os resultados obtidos com valores experimentais. O principal ganho desta caracterização foi de permitir o cálculo do Raio de Förster e da estimativa de Comprimento de Difusão, fundamentais na análise a ser realizada posteriormente com a simulação da dinâmica do éxciton. Os dados

obtidos para esta etapa do trabalho com os cálculos realizados estão expressos na tabela 4.1.

–	DNT	DPT	RBN	TTN
Stokes Shift (eV)	0.15	0.22	0.52 (0.58)	0.37 (0.21)
Dipolo Transição (a.u)	1.74	1.74	2.07	1.15
HOMO S0 (eV)	-6.53 (-5.37)	-6.50 (-5.4)	-6.37 (-5.3)	-6.63 (-5.3)
LUMO S0 (eV)	-0.46	-0.42 (-2.6)	-0.51 (-1.8)	-0.47 (-2.6)
Energias verticais	2.75	2.79	2.85	3.22

Tabela 4.1: Tabela de dados de estrutura eletrônica das moléculas analisadas com comparação com dados experimentais (em parênteses e negrito).

Para o estudo, é possível notar que os valores obtidos para os orbitais de fronteira diferiram significativamente dos valores experimentais presentes nas literatura [4], especialmente o do orbital não-ocupado de menor energia (LUMO). Apesar deste fato, a realização deste cálculo para este trabalho teve o objetivo de fornecer um comparativo com dados de estrutura experimentais, verificando as estimativas que o método utilizado forneceria. Sendo assim, essa diferença pode ser tida como efeito do nível de cálculo utilizado [35].

Na figura 4.1 estão expressos os espectros de absorção (em vermelho) e emissão (em azul) para as quatro moléculas analisadas. No eixo das ordenadas à esquerda, referente ao gráfico de emissão, está representada a taxa de emissão diferencial da molécula. No eixo das ordenadas da direita está representado a seção de choque de absorção da molécula, em Angström ao quadrado e que se refere ao espectro de absorção. Em ambos os gráficos, a taxa de emissão e a seção de choque estão em função da energia, em Elétron-Volts.

Acerca dos espectros, é possível notar que o espectro de emissão localiza-se anteriormente ao de absorção. Tal fato se deve a diferença entre as energias dos fótons absorvidos e emitidos, que são diferentes pois parte da energia do foton absorvido é utilizada pela molécula para reorganizar sua geometria, acomodando-a [36]. A diferença entre os picos de energia da

absorção e emissão é denominado *Stokes Shift*, e os valores obtidos para as moléculas em questão se aproximaram aos que foram obtidos experimentalmente [37], [38], especialmente para o Tetraceno.

Em cada espectro é possível notar uma região de sobreposição entre os espectros de absorção e emissão. Esta região, denominada *overlap*, pode ter associada a ela uma faixa de comprimento de onda e de energia correspondente, e possui grande importância para a ocorrência da transferência de energia por ressonância Förster conforme descrito na equação da taxa de transferência de Förster 2.14, pois representa a região cuja excitação pode ser transmitida entre a região que está doando e recebendo o éxciton respectivamente. O overlap dos espectros obtidos é essencial no cálculo do raio de Förster, seguindo a expressão 2.17, e que será feito logo em seguida.

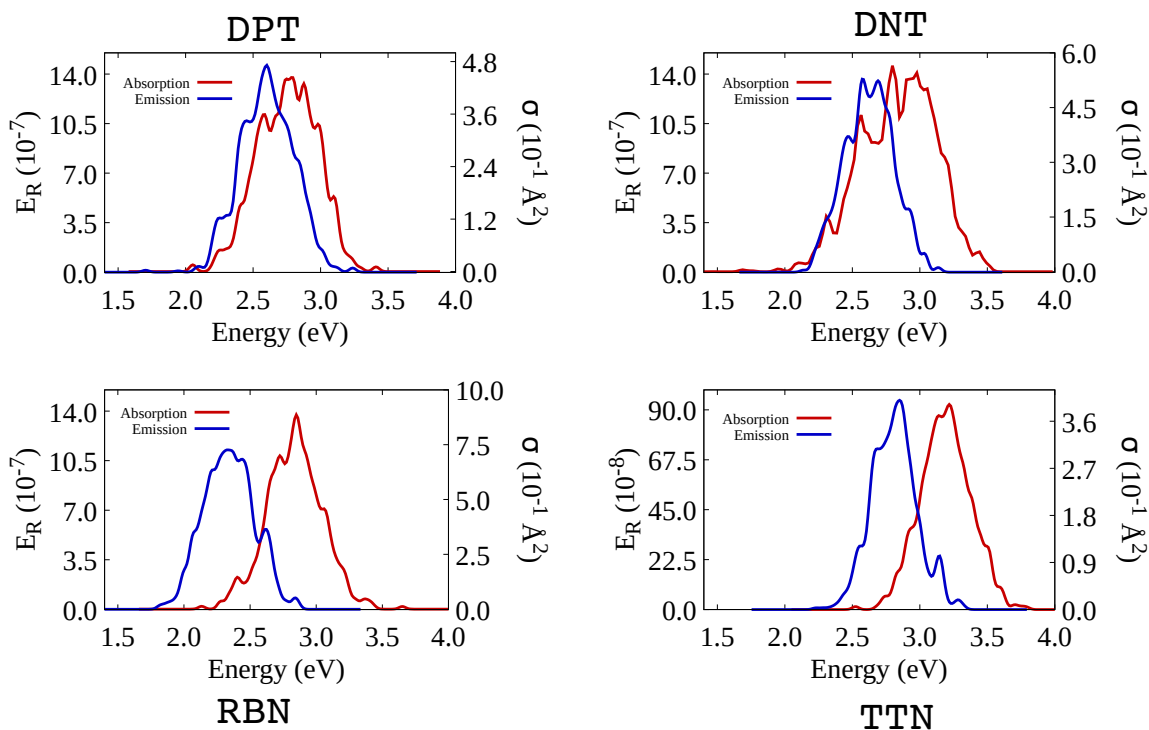


Figura 4.1: Espectros de absorção (azul) e emissão (vermelho) das quatro moléculas simuladas.

As moléculas de Rubreno e Tetraceno apresentaram overlaps mais bem definidos, o que corrobora com o histórico experimental [39, 40] destes materiais como bons candidatos a facilitarem a transferência de excitação dentro de dispositivos que dependem da transferência por mecanismo de Förster.

É importante notar que ao se utilizar mais de um material para compor a estrutura, ocorrerá a sobreposição dos espectros de absorção e de emissão de uma molécula com os mesmos espectros da outra. Tal fator torna relevante selecionar materiais que permitam o melhor overlap possível entre o espectro de emissão da molécula que irá atuar como a doadora e de absorção da molécula que irá atuar como aceitadora do éxciton, visto que os demais overlaps também presentes fornecerão efeitos indesejados à transferência de energia dentro do dispositivo. Neste sentido, o Raio de Förster, por ser obtido a partir do cálculo dos espectros, elenca os materiais favoráveis a maximizar esta sobreposição.

Seguindo a equação 2.17, foi possível estimar os valores para o raio de Förster entre cada uma das moléculas. Em posse dos espectros de absorção e de emissão de cada uma, o cálculo para R_F é calculado para as moléculas atuando como Doadora ou Aceitadora, em relação a ela mesma ou as demais moléculas. Além disso, são necessários também os valores previamente obtidos de momento de dipolo de transição e do índice de refração de cada molécula. Cada par de moléculas arranjadas em diferentes configurações possíveis fornece um raio de Förster, que mensura a facilidade para com que o transporte de energia ocorra em uma direção preferencial como descrito na figura 1.3.

Os valores obtidos podem ser vistos na figura 4.2, onde no eixo vertical coloca-se os respectivos materiais atuando como a camada aceitadora, responsável por receber o éxciton da

camada anterior e na horizontal como a camada doadora, da qual o éxciton irá difundir até a próxima camada. Os raios de Förster analisados seguem a direção $D \rightarrow A$, onde toma-se o espectro de emissão da molécula D e o de absorção da A.

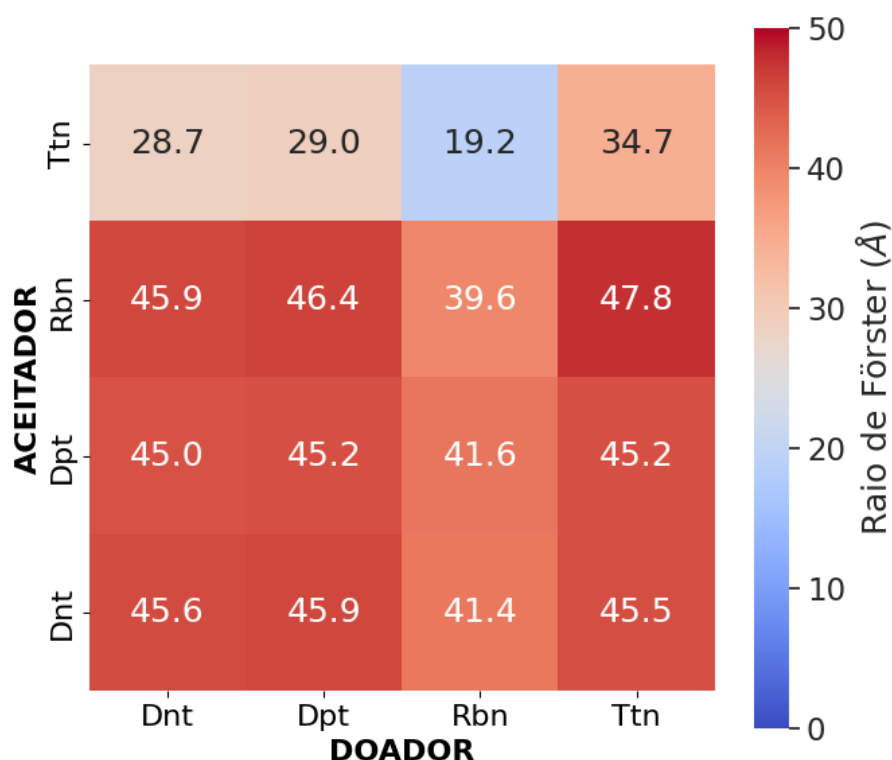


Figura 4.2: Valores de raio de Förster para diferentes configurações de moléculas, nomeadas doador e aceitador, de acordo com seu arranjo.

Os valores de raios de Förster obtidos fornecem uma preferência na direção da transferência da excitação entre algumas moléculas analisadas, visto que, para determinado par de moléculas na qual uma atua como D e outra como A, alguns raios de Förster são maiores do que outros. O caso RBN/TTN, por exemplo, cuja estimativa de R_F foi a menor dentre todos corrobora com resultados experimentais de uma estrutura semelhante [4], que consideraram uma

transferência endotérmica entre estes dois materiais seguindo esta direção, afetando a eficiência energética de uma estrutura empregando esta configuração. Comparativamente a estrutura contrária, onde o TTN atua como a primeira molécula e RBN a segunda, a estimativa de R_F se torna a maior dentre todas, favorecendo a direcionalidade no transporte de energia entre essas moléculas.

Esta análise é muito importante para o estudo da arquitetura em cascata, visto que busca-se com a estrutura proposta melhorar a transferência de éxcitons ao longo da região de transporte, o que faz necessário maximizar os raios de Förster na direção desejada Doador → Aceitador, e minimizar os mesmos na direção contrária. Nesse contexto, o par de Raios de Förster entre TTN/RBN e RBN/TTN por exemplo, apresenta o melhor valor para compor estruturas do tipo cascata.

Comentado anteriormente devido a suas características favoráveis, o Tetraceno apresentou Raio de Förster com valor próximo ao experimental [18], além de possuir valores altos para esta quantidade quando associado com os demais materiais em comparação com quando era empregado sozinho na região de transporte do éxciton. Este resultado orienta a simulação de estruturas com o TTN e confirma seu valor como sendo um bom candidato para compor a primeira camada na estrutura em cascata elencada, por justamente oferecer facilidade na transferência da excitação no sentido desejado e dificuldade no sentido contrário.

As demais moléculas também apresentaram valores significativos de Raio de Förster, porém muito próximos um dos outros quando colocados em posição de atuarem como Doador ou Aceitador, o que por um lado favorece a transferência na direção desejada, mas também fornece contribuições mais evidentes na direção contrária, afetando a eficiência. Apesar disso,

tais moléculas possuem potencial de fornecer resultados significativos se elencadas como por exemplo, sendo a segunda molécula na estrutura pretendida no estudo.

Os raios de Förster permitiram estimar os comprimentos de difusão dentro de cada um dos materiais, os valores obtidos estão expressos na tabela 4.2. Os valores dos comprimentos de difusão fornecem a distância média que o éxciton percorre dentro de cada material. Este resultado permite conectar o movimento do éxciton a um processo difusivo normal representado por um random walk, no qual a estimativa de comprimento de difusão é aproximadamente a variância das posições do éxciton neste regime difusivo [18].

$$L_D = \sigma^2$$

no qual σ^2 é descrito pela equação 3.2. Sendo assim, o L_D poderá ser comparado com a variância quando se estiver aplicando a metodologia da simulação do éxciton via processo difusivo, de modo a verificar a proximidade deste tipo de regime quando utilizado para modelar a dinâmica do éxciton com os dados obtidos nesta etapa do estudo.

Molécula	Comprimento de difusão (nm)			
	1D	2D	3D	Amorphous
5,6-Dinaftil-Tetraceno (DNT)	175	113	81	70
5,6-Difenil-Tetraceno (DPT)	170	110	79	69
Rubreno (RBN)	101	66	47	41
Tetraceno (TTN)	97	63	45	38

Tabela 4.2: Valores para comprimento de difusão em nm de cada uma das moléculas analisadas nas morfologias unidimensional, bidimensional, tridimensional e amorfo.

As moléculas de DPT e DNT, que são derivados do Tetraceno, apresentaram os maiores comprimento de difusão dentre as moléculas, tal fato é proveniente dos valores altos de

raios de Förster destes materiais em relação a eles mesmos: 45.2 Å e 45.0 Å respectivamente. Enquanto para o RBN e TTN, seus raios de Förster tiveram valores menores: 39.6 Å e 34.7 Å respectivamente, o que afeta a estimativa de L_D para tais moléculas já que o cálculo é realizado a partir da equação 3.1. Apesar disso, estes valores representam uma estimativa da distância média percorrida pelo éxciton no mesmo material, mas que não fornece o subsídio necessário para analisar esta mesma distância média quando percorrida entre materiais diferentes. Logo, o DNT e DPT são mais uma vez tidos como moléculas de interesse para melhorar a estrutura, mas que também apresentam facilidade para que a excitação possa ocorrer na direção contrária.

Obter os valores de comprimento de difusão de uma molécula a outra permitirá quantificar melhor a eficiência das moléculas na estrutura. Tal cálculo não foi possível de ser feito utilizando apenas os raios de Förster, e é por conta deste fator, que implementamos as simulação de Monte Carlo Cinético.

4.2 Monte Carlo Cinético (KMC)

O passo seguinte à caracterização eletrônica das moléculas estudadas no trabalho consistiu em modelar a dinâmica do éxciton segundo um processo de *random walk*. Este modelo já se mostrou válido experimentalmente diante de observações de que a dinâmica do éxciton de fato apresenta comportamentos difusivos [27, 41, 42].

O algoritmo foi inicialmente desenvolvido apenas simulando um movimento aleatório de uma partícula ou corpo, com interesse em verificar o comportamento difusivo. As verificações acerca desse caráter fizeram parte do estudo preliminar, visto que foi necessário garantir

que a metodologia adotada pudesse fornecer resultados equivalentes a utilização de outros métodos para simular a dinâmica [43].

Os resultados buscados com a execução do algoritmo de *random walk*, conforme descrito na metodologia, consistiram em gerar as trajetórias unidimensionais da partícula a partir de probabilidades de salto para os sítios disponíveis. As trajetórias geradas diferiram pela utilização de conformações diferentes, na qual em cada uma poderia ser variado o tamanho do salto de distância que a partícula realizava, denominado δx ou o intervalo de salto temporal, denominado δt . A probabilidade de salto, que nesta etapa é escolhida, foi definida em 50% para um sítio, e como só haviam dois sítios disponíveis, 50% para o outro.

Os resultados obtidos estão expressos na figura 4.3. O primeiro gráfico, referente as trajetórias para diferentes δx utilizados fornece a diferença na amplitude do movimento aleatório ao se aumentar ou diminuir o tamanho do salto, mais importante ainda, obteve-se que a média das posições da partícula no ensemble de trajetórias mantém-se próximo de zero, devido a probabilidade selecionada ser de 50%. Tal resultado corrobora com o que se espera de um processo de andar aleatório, visto que na média, a partícula não se movimenta, pois tem uma probabilidade igual de pular para os sítios disponíveis.

O valor da média das posições no ensemble pôde ser utilizado para realizar o cálculo da variância da posição em cada instante de tempo. A variância mede a diferença entre as posições em relação a média, e também como esperado, para o processo de difusão que se deseja estudar, têm caráter linear, como pode ser visto no gráfico **b**). Tal fato, permite, através da relação $\sigma^2 = 2Dt$ obter o coeficiente de difusão para as trajetórias simuladas.

A relação entre os coeficientes de difusão e os tamanhos de salto δx e δt pôde ser ve-

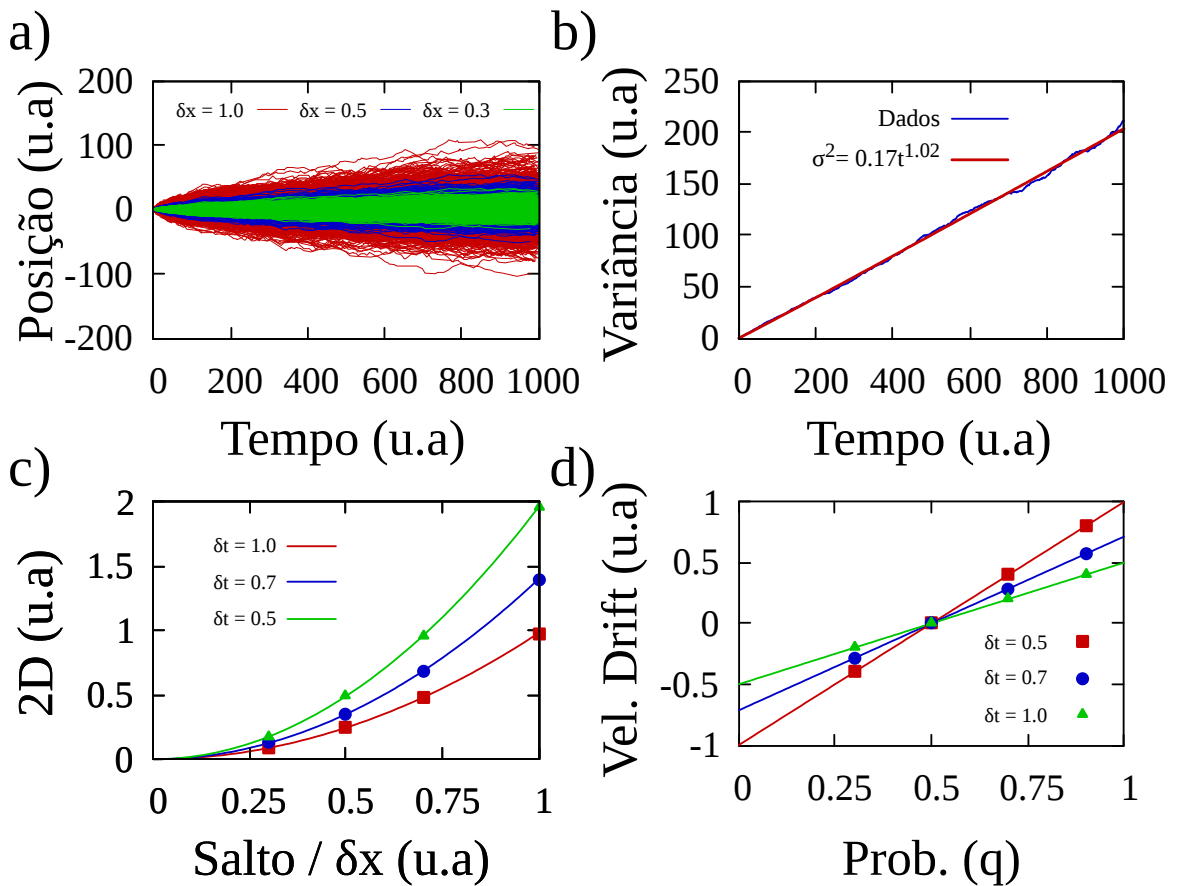


Figura 4.3: Resultados obtidos com a simulação de *random walk*. Todas as unidades utilizadas são arbitrárias. a) Trajetórias da partícula simulada com probabilidade de salto de 50% para ambos os sítios, na qual variaram-se o tamanho do salto δx em três valores. b) Regressão dos dados de variância das posições da partícula em função do tempo, evidenciando a dependência linear dessas duas quantidades. c) Relação quadrática entre o coeficiente de difusão do movimento e de δx para diferentes tamanhos de salto de tempo δt utilizados. d) Relação da velocidade de drift da trajetória com a variação da probabilidade de salto para os sítios.

rificada com o gráfico **c)**, que explicitou a relação quadrática 3.3 presente no regime de difusão normal. Por fim, ao variar as probabilidades de salto para os dois sítios disponíveis, é possível notar a alteração na trajetória da partícula, que realiza um *drift* tendendo ao sítio de maior probabilidade. Esta inclinação segue uma velocidade de *drift* e depende da probabilidade como descrito no gráfico **d)**, na qual simularam-se trajetórias alterando-se as probabilidades para três δt distintos.

Os resultados obtidos permitiram o avanço do algoritmo para a implementação do

Monte Carlo Cinético, ao incluir as taxas de transferência de Förster dadas pelas equações 2.16 e 2.18, como determinantes das probabilidades de pulo para os sítios 2.16 2.18. O éxciton então, possui suas probabilidades dadas pelas taxas de transferência entre materiais: as probabilidades de pulo para os sítios possíveis, e a probabilidade de fluorescer.

A estrutura que foi implementada e simulada no algoritmo está expressa na figura 4.4, na qual um tamanho da camada de 450 Å foi definido, e nela foram simuladas as moléculas estudadas e já elencadas anteriormente. O estudo realizado com o KMC foi então de, alterando-se as moléculas componentes da estrutura em cascata, analisar quantos éxcitons atingiam a interface de dissociação, ou seja, atingindo a camada aceitadora. A simulação foi realizado diversas vezes para cada par de materiais atuando como as subcamadas na região absorvedora, na qual variavam-se o tamanho da primeira subcamada em intervalos de 10 Angstroms, o que por consequência também alterava o tamanho da segunda, visto que o tamanho de 450 Å devia permanecer fixado. O número de éxcitons simulados foi de 100000 para cada execução, e foram realizada diversas simulações para 6 camadas distintas de arquitetura em cascata. Os valores de raios de Förster utilizados foram os obtidos na primeira etapa do estudo, contidos na figura 4.2.

A relação entre o tamanho da estrutura em cascata, com a porcentagem de éxcitons que atingiram a interface e dissociaram (coletados) está expressa na figura 4.5. Das estruturas simuladas, como já citado anteriormente, o Tetraceno possuiu preferência de escolha devido a seus valores favoráveis de Raio de Förster e resultados experimentais [44, 45]. As configurações que empregaram o TTN como primeira molécula compondo a estrutura apresentaram resultados significativamente melhores do que os que empregaram esta molécula como a segunda. Como parâmetro, uma estrutura contendo apenas o Tetraceno também foi simulada, e

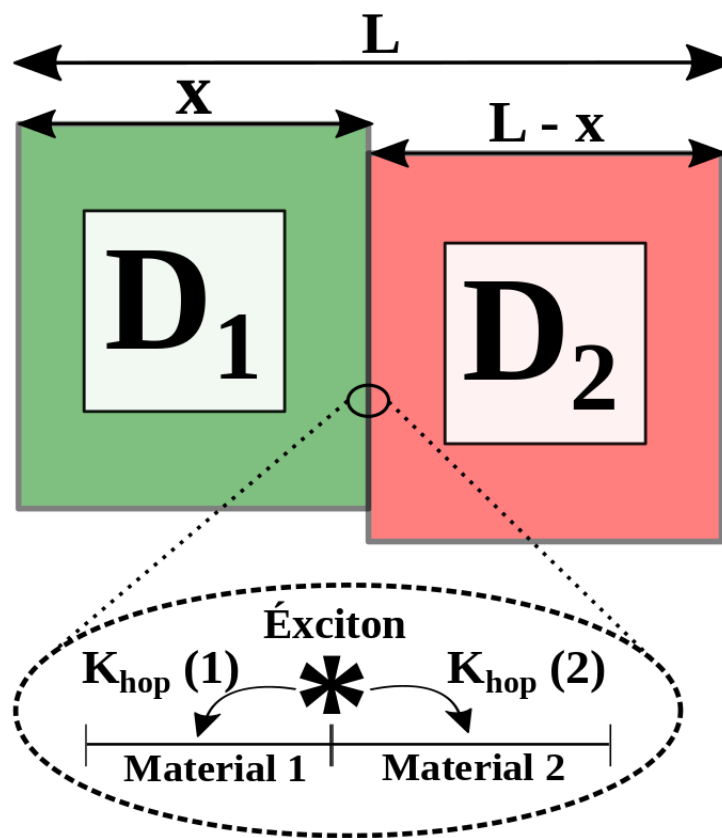


Figura 4.4: Representação da estrutura simulada no algoritmo de Monte Carlo. As moléculas que atuarão como D_1 , ou a doadora na camada em cascata e D_2 , ou aceitadora estão expressas em verde e vermelho respectivamente. O tamanho L da camada é fixado e varia-se o tamanho da primeira molécula x , e que por consequência alterará o tamanho da segunda $L - x$. Abaixo há a representação da simulação da dinâmica do éxciton na estrutura, que consiste em determinar as taxas de *hopping* (pulo) a partir dos raios de Förster do sítio que o éxciton pulará, para que assim calcule-se as probabilidades de pulo para os sítios disponíveis, que para este estudo unidimensional são 2.

forneceu um resultado intermediário, que funcionou como parâmetro para determinar a melhora ao se empregar um material diferente do primeiro na segunda molécula.

A relação com o tamanho da estrutura apresentou valores nos quais a porcentagem de éxcitons foi a maior para cada estrutura, configurando uma preferência no tamanho da camada para determinadas moléculas utilizadas. As moléculas de DPT e DNT por exemplo apresentaram o melhor resultado quando associadas ao Tetraceno na configuração TTN/DPT ou TTN/DNT. E o pior quando associadas na configuração contrária DPT/TTN ou DNT/TTN. Tal

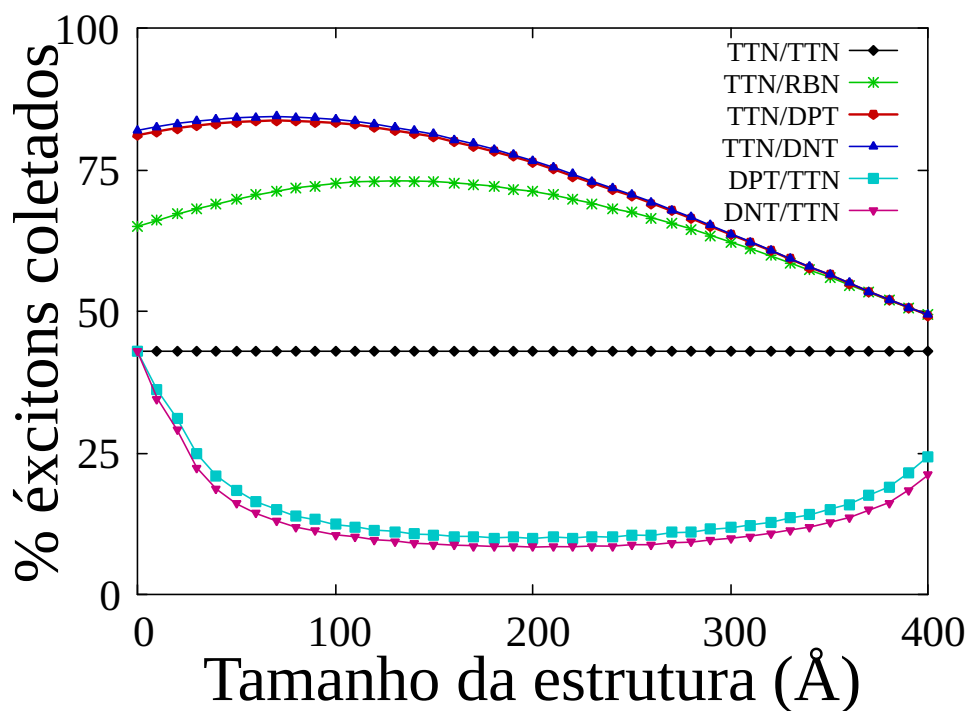


Figura 4.5: Relação entre a porcentagem de éxcitons coletados na interface de dissociação em função do tamanho da primeira estrutura (molécula), representada por x . As configurações utilizadas estão expressas na legenda.

fator está atrelado principalmente ao raio de Förster do Tetraceno, que é baixo quando este está atuando como doador/aceitador da primeira camada na estrutura, o que influencia na eficiência, já que menos éxcitons conseguem atingir a interface por terem menor probabilidade de salto ao Tetraceno se vindos de outro material.

O Rubreno, apresentou ganho quando utilizado em conjunto com o TTN, porém, devido a seu raio de Förster com o Tetraceno ser menor que os do DNT e do DPT, ficou abaixo das estruturas que utilizaram destas duas últimas. Outro fator que possibilita inferir a melhora ou piora na eficiência destas estruturas está nos valores de Raio de Förster para moléculas atuando como Doador e Aceitador, visto que a segunda molécula de estrutura em cascata atua como aceitadora. É importante então selecionar moléculas que possuam Raio de Förster alto na direção

$D \rightarrow A$, e baixo na contrária. Neste quesito, o Tetraceno supera todos os outros, o que foi um argumento para utilizá-lo para compor todas as estruturas, visto que, para as demais moléculas, este arranjo entre R_F não era favorável.

Busca-se entender se o DPT e o DNT geraram a melhor eficiência em transferência de éxcitons até a interface juntamente com o TTN devido a serem moléculas derivadas deste. Sendo desta forma, para uma primeira análise, a transferência do éxciton na camada absorvedora, quando organizada em uma arquitetura em cascata, apresentou melhor eficiência.

A análise pode ser enriquecida se considerando mais dimensões na simulação, além da verificação de estruturas com outras moléculas possíveis, que possuam raios de Förster favoráveis com as condições necessárias para a transferência da excitação. Além disso, efeitos como dificuldade de absorção, possibilidade de não dissociação na interface dentre outros também não foram considerados neste estudo, e podem oferecer mais resultados acerca da estrutura estudada e dos materiais.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os fatores que contribuem para o transporte de energia em OPV's são objetos de estudo e de investigação de grande importância dentro do atual cenário da ciência de materiais. Os éxcitons, quasipartículas formadas por um par elétron-buraco, são responsáveis por como essa energia é transferida dentro da estrutura de um fotovoltaico orgânico. Nesse sentido, no estudo apresentado buscou-se analisar como moléculas que podem compor uma arquitetura de tipo cascata em um OPV se comportam no caráter de transporte energético. Investigamos como parâmetros de estrutura eletrônica evidenciam para a efetividade no uso destes materiais, e suas associações, para compor a estrutura citada. A simulação da dinâmica do éxciton considerou primeiramente o movimento como um *random walk*, e permitiu simular a estrutura a ser estudada utilizando dos dados das moléculas obtidos no cálculo de estrutura eletrônica. Os resultados que se retiraram da simulação permitiram analisar como se relacionam os dados obtidos anteriormente, com o que se obteve na simulação.

No trabalho, a análise foi realizada para quatro moléculas, o Rubreno (RBN), Tetraceno (TTN), e duas variações do último, o 5,6-Dinaftil-Tetraceno (DNT) e 5,6-Difenil-

Tetraceno (DPT). O objetivo principal no estudo destas moléculas estava em simular seus espectros e obter seus dados de estrutura eletrônica, afim de analisar a facilidade com que a transferência de energia pode ocorrer de uma molécula a outra para os arranjos possíveis utilizando-as, além de determinar moléculas que preferencialmente podem compor mais efetivamente uma arquitetura em cascata.

As moléculas foram desenhadas no software Avogadro e tiveram uma pré-otimização utilizando do UFF (*Universal Force Field*), no mesmo software. Utilizando-se da DFT e da TD-DFT, para cada molécula simulou-se as geometrias de equilíbrio do estado S0 e S1, bem como as frequências dos modos normais de vibração, através do software Gaussian16. Os espectros de absorção e emissão de cada molécula foram obtidos com o método dos ensembles nucleares, implementado em um script que utilizou uma conformação de 500 geometrias para realizar o cálculo, e que utilizou dos valores obtidos anteriormente.

Em posse dos espectros e geometrias, obteve-se os valores de estrutura eletrônica como HOMO/LUMO, energias verticais de transição, e momento de dipolo. Utilizando dos espectros foi possível estimar os valores de Raio de Förster e de comprimento de difusão, este feito para quatro morfologias diferentes. Os valores obtidos foram de grande importância, pois auxiliaram na investigação dos objetivos do estudo deste trabalho, como a eficiência da transferência de energia por FRET por exemplo, além de servirem como *input* para as simulações de dinâmica.

No que tange as simulações de Monte Carlo Cinético, o algoritmo passou por etapas nas quais se buscou garantir a simulação de um processo difusivo normal, para que enfim fosse possível incluir as taxas de transferência via FRET. O KMC simulou a estrutura contendo as moléculas estudadas, em diferentes arranjos, e permitiu alterar o tamanho das camadas consti-

tuintes da região doadora para verificar a mudança na eficiência energética através da contagem de éxcitons que atingiram a interface de dissociação, ou seja, a região aceitadora.

Os resultados obtidos para os dados de estrutura eletrônica diferiram de alguns valores experimentais, como o HOMO/LUMO. Apesar disto, os valores de Stokes Shift, bem como dos picos de absorção e emissão tiveram valores próximos do esperado, apresentando validade aos dados de R_F . Os espectros de absorção e emissão obtidos para cada molécula tiveram picos e *overlaps* evidentes, alguns mais nítidos do que outros como o caso do RBN e do TTN, já evidenciando materiais candidatos a estarem presente em grande parte das estruturas a se simular.

Em relação ao objetivo maior dos cálculos da primeira etapa foi possível notar as preferências na direção de transferência de energia por Förster ao gerar as configurações de R_F para as diferentes moléculas atuando como Doadora/Aceitadora, presente na figura 4.2. O Tetra-ceno, por seus Raios de Förster, surgiu como candidato a atuar na primeira camada, por facilitar a transferência no sentido desejado, e dificultar no contrário. O DPT e DNT tiveram valores semelhantes de R_F , apesar de apresentarem valores altos atuando nos dois sentidos.

Os resultados da segunda etapa do estudo garantiram a boa representação do processo de difusão de uma partícula gerado pelo algoritmo que fora desenvolvido. Tais testes permitiram a implementação das taxas de transferências para que se obtivesse um programa que fornecesse a dinâmica do éxciton.

A simulação de Monte Carlo, como objetivo cerne deste trabalho, forneceu resultados quantitativos acerca da dinâmica do éxciton na estrutura estudada, permitindo analisar quais moléculas favoreciam mais o processo de transferência de energia. Simulando uma estrutura

contendo duas moléculas, foi possível obter o efeito de se utilizar, por exemplo, o Tetraceno como a molécula doadora primária na estrutura. O resultado foi de que esta molécula, como já prevista em estudos citados anteriormente, atua melhorando o número de éxcitons dissociados na interface se colocada juntamente com outra molécula atuando como a segunda subcamada, mas que piora este número quando é utilizado como a molécula secundária. Tal fato está relacionado a seu Raio de Förster que é favorável quando o material atua como Doador e relativamente menor quando atua como Aceitador.

As outras moléculas também forneceram resultados significativos no quesito de sua aplicação na estrutura. O DNT e DPT forneceram resultados melhores quando colocados na segunda molécula em relação ao Rubreno, mas que não fornecem melhora se utilizadas como primeiro doador, mais uma vez devido aos seus raios de Förster serem altos quando atuantes como Doadores, mas também altos quando atuantes como Aceitadores, favorecendo também então o sentido contrário ao desejado na transferência da excitação.

Afim de se obter um efeito de comparação, também obteve-se o resultado de uma estrutura contendo só o Tetraceno, representando a arquitetura sem consideração do efeito cascata, e notou-se que a adição do segundo material, melhorou a coleta de éxcitons em relação ao uso do Tetraceno na camada de transporte.

O fator mais determinante na eficiência das estruturas elencadas foi o tamanho da primeira camada, que ao ser variado forneceu porcentagens de éxcitons coletados maiores para valores específicos de tamanho. Tal fato permite inferir um tamanho de camada ideal contendo as moléculas como doadoras para que se efetivamente possa melhorar a eficiência do dispositivo.

O tamanho da camada influencia devido ao Raio de Förster ser a distância na qual a probabilidade do éxciton realizar seu transporte é igual a probabilidade deste fluorescer e decair. Logo, o Tetraceno que é favorável a transferência na direção desejada ($D \rightarrow A$) e desfavorável na contrária, se beneficia de estruturas maiores. Já as demais moléculas, que possuem Raios de Förster altos em ambas as direções de transferência, se beneficiam de tamanhos menores de estrutura.

Como já citado, a eficiência de um OPV está atrelada a muito mais fatores que só a dissociação de éxcitons na estrutura, mas apesar disso, o estudo do transporte de energia realizado neste trabalho permitiu considerar efeitos importantes que afetam essa eficiência, fornecendo subsídio para considerar mais fenômenos em futuras simulações para melhorar ainda mais os resultados acerca da eficiência que se deseja obter com tal dispositivo.

Referências Bibliográficas

- [1] D. M Chapin, C. S Fuller, and G. L. Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. Journal of Applied Physics, 9:676, 1954.
- [2] Abdelilah Slaoui and Reuben T. Collins. Advanced inorganic materials for photovoltaics. MRS Bulletin, 32(3):211–218, 2007.
- [3] Bernard Kippelen and Jean-Luc Brédas. Organic photovoltaics. Energy & Environmental Science, 2(3):251–261, 2009.
- [4] Cody W Schlenker, Vincent S Barlier, Stephanie W Chin, Matthew T Whited, R. Eric McAnally, Stephen R Forrest, and Mark E Thompson. Cascade organic solar cells. Chemistry of Materials, 23:4132–4140, 2011.
- [5] Kevin M. Coakley, Yuxiang Liu, Chiatzun Goh, and Michael D. McGehee. Ordered organic-inorganic bulk heterojunction photovoltaic cells. MRS Bulletin, 30:37–40, 2005.
- [6] Volkhard May and Oliver Kühn. Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems. Wiley-VCH, 2011.
- [7] Guang Zhang, Wenlian Li, Bei Chu, Lili Chen, Fei Yan, Jianzhuo Zhu, Yiren Chen, and C. S. Lee. Cascade-energy-level alignment based organic photovoltaic cells by utilizing copper phthalocyanine as bipolar carrier transporting layer. Applied Physics Letters, 94(14):143302, 2009.
- [8] Srinivas Sista, Yan Yao, Yang Yang, Ming Lee Tang, and Zhenan Bao. Enhancement

-
- in open circuit voltage through a cascade-type energy band structure. Applied Physics Letters, 91(22):223508, 2007.
- [9] Attila Szabo and Neil S Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications, 1996.
- [10] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927.
- [11] Antonio Carlos Pedroza. Teoria do funcional da densidade uma possivel solucao para o problema de muitos eletrons da mecanica quantica. Physicae Organum, 2(1), 2016.
- [12] Christopher J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Wiley, 2 edition, 2004.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136:B864–B871, Nov 1964.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 137:A1697–A1705, Mar 1965.
- [15] Th. Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. Annalen der Physik, 437(1-2):55–75, 1948.
- [16] Ernesto R Souza, Fernando A Sigoli, et al. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. Química Nova, 2012.

-
- [17] Aurora Munoz-Losa, Carles Curutchet, Brent P. Krueger, Lydia R. Hartsell, and Benedetta Mennucci. Fretting about fret: Failure of the ideal dipole approximation. Biophysical Journal, 96:4779 – 4788, 2009.
- [18] Leonardo Evaristo de Sousa, Fernando Teixeira Bueno, Geraldo Magela e Silva, Demétrio Antônio da Silva Filho, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Fast predictions of exciton diffusion length in organic materials. Journal of Materials Chemistry C, 7(14):4066–4071, 2019.
- [19] Shane R. Yost, Eric Hontz, Sina Yeganeh, and Troy Van Voorhis. Triplet vs singlet energy transfer in organic semiconductors: The tortoise and the hare. The Journal of Physical Chemistry C, 116(33):17369–17377, 2012.
- [20] Rachel Crespo and Mario Barbatti. Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: Formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran. Theoretical Chemistry Accounts, 131, 06 2012.
- [21] Richard P. Feynman. Statistical Mechanics: A Set Of Lectures (Advanced Books Classics). Advanced Books Classics. Westview Press, 2 edition, 1998.
- [22] Leonardo Evaristo de Sousa, Laura Simonassi Raso de Paiva, Demétrio Antônio da Silva Filho, Gjergji Sini, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Assessing the effects of increasing conjugation length on exciton diffusion: from small molecules to the polymeric limit. Phys. Chem. Chem. Phys., 23:15635–15644, 2021.
- [23] Avogadro Chemistry. Avogadro.

-
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [25] Karl Pearson. The problem of the random walk, 1905.
- [26] Wolfgang Paul and Jörg Baschnagel. Stochastic Processes: From Physics to Finance. Springer, Heidelberg, 2 edition, 2013.
- [27] Yasunari Tamai, Hideo Ohkita, Hiroaki Bente, and Shinzaburo Ito. Exciton diffusion in conjugated polymers: from fundamental understanding to improvement in photovoltaic conversion efficiency. The journal of physical chemistry letters, 6(17):3417–3428, 2015.
- [28] Jonathan J. Burdett, Astrid M. Müller, David Gosztola, and Christopher J. Bardeen. Excited state dynamics in solid and monomeric tetracene: The roles of superradiance and exciton fission. The Journal of Chemical Physics, 133(14):144506, 2010.

-
- [29] P. J. Jadhav, A. Mohanty, J. Sussman, J. Lee, and M. A. Baldo. Singlet exciton fission in nanostructured organic solar cells. Nano letters, 11(4):1495–1498, 2011.
- [30] Fabio Cicoira, Clara Santato, Franco Dinelli, Mauro Murgia, Maria Antonietta Loi, Fabio Biscarini, Roberto Zamboni, Paul Heremans, and Michele Muccini. Correlation between morphology and field-effect-transistor mobility in tetracene thin films. Advanced Functional Materials, 15(3):375–380, 2005.
- [31] Drew M. Finton, Eric A. Wolf, Vincent S. Zoutenbier, Kebra A. Ward, and Ivan Biaggio. Routes to singlet exciton fission in rubrene crystals and amorphous films. AIP Advances, 9(9):095027, 2019.
- [32] V. K. Thorsmølle, R. D. Averitt, J. Demsar, D. L. Smith, S. Tretiak, R. L. Martin, X. Chi, B. K. Crone, A. P. Ramirez, and A. J. Taylor. Morphology effectively controls singlet-triplet exciton relaxation and charge transport in organic semiconductors. Phys. Rev. Lett., 102:017401, 2009.
- [33] Richard R. Lunt, Jay B. Benziger, and Stephen R. Forrest. Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors. Advanced Materials, 22(11):1233–1236, 2010.
- [34] Sean T. Roberts, R. Eric McAnally, Joseph N. Mastron, David H. Webber, Matthew T. Whited, Richard L. Brutchey, Mark E. Thompson, and Stephen E. Bradforth. Efficient singlet fission discovered in a disordered acene film. Journal of the American Chemical Society, 134(14):6388–6400, 2012.

-
- [35] Peter I. Djurovich, Elizabeth I. Mayo, Stephen R. Forrest, and Mark E. Thompson. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. Organic Electronics, 10(3):515–520, 2009.
- [36] Joseph Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy, volume 1. Springer, 2006.
- [37] Lin Ma, Keke Zhang, Christian Kloc, Handong Sun, Maria Michel-Beyerle, and Gagik Gurzadyan. Singlet fission in rubrene single crystal: direct observation by femtosecond pump–probe spectroscopy. Physical Chemistry Chemical Physics, 7:8307–8312, 2012.
- [38] Dattatray Dalavi, Avinash Kamble, Danaji Bhopati, Prasad Mahajan, Govind Kolekar, and Shivajirao Patil. Tnps as a novel fluorescent sensor for the selective recognition of fast green fcf: a spectrofluorimetric approach. RSC Advances, 5:69371–69377, 2015.
- [39] Yasuo Nakayama, Shinichi Machida, Takeo Minari, Kazuhito Tsukagishi, Yutaka Noguchi, and Hisao Ishii. Direct observation of the electronic states of single crystalline rubrene under ambient condition by photoelectron yield spectroscopy. Applied Physics Letters, 93(17):173305, 2008.
- [40] L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bässler. Charge transfer transitions in solid tetracene and pentacene studied by electroabsorption. Chemical Physics, 61(1):125–135, 1981.
- [41] Pedro Henrique de Oliveira Neto, Demétrio A. da Silva Filho, Wiliam F. da Cunha, Paulo H. Acioli, and Geraldo Magela e Silva. Limit of exciton diffusion in highly ordered π -conjugated systems. The Journal of Physical Chemistry C, 119(34):19654–19659, 2015.

-
- [42] Leonardo Sousa, Demetrio Da Silva Filho, Rafael de Sousa Junior, and Pedro Neto. Exciton diffusion in organic nanofibers: A monte carlo study on the effects of temperature and dimensionality. Scientific Reports, 8:14066, 09 2018.
- [43] Oleksandr V. Mikhnenko, Paul W. M. Blom, and Thuc-Quyen Nguyen. Exciton diffusion in organic semiconductors. Energy Environ. Sci., 8:1867–1888, 2015.
- [44] Chih-Wei Chu, Yan Shao, Vishal Shrotriya, and Yang Yang. Efficient photovoltaic energy conversion in tetracene-c60 based heterojunctions. Applied Physics Letters, 86(24):243506, 2005.
- [45] Yan Shao, Srinivas Sista, Chih-Wei Chu, Douglas Sievers, and Yang Yang. Enhancement of tetracene photovoltaic devices with heat treatment. Applied Physics Letters, 90(10):103501, 2007.