



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Impacto de Diferentes Morfologias no Processo de
Aniquilação de Éxcitons em Materiais Orgânicos**

Uislei Marques Pereira Filho

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Uislei Marques Pereira Filho

Impacto de Diferentes Morfologias no Processo de Aniquilação de Éxcitons em Materiais Orgânicos

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.

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Brasília, dezembro de 2023

1	Introdução	5
1.1	Motivação	5
1.2	Objetivo Geral	9
1.3	Objetivos Específicos	9
2	Fundamentação Teórica	12
2.1	Problema de Muitos Corpos	12
2.2	Teoria do Funcional Densidade	16
2.3	Método dos Ensembles nucleares	22
2.4	Transferência Förster de Energia	24
2.5	Aniquilação de éxcitons	25
3	Metodologia	28
3.1	Estrutura Eletrônica	28

3.2	Monte Carlo Cinético	29
4	Resultados	36
4.1	Estrutura Eletrônica	36
4.2	Concentração Crítica	40
4.3	Análise dos efeitos de aniquilação éxciton-éxciton	42
4.4	Alternativa com PTh e PPV	44
5	Conclusões e Perspectivas	49
	Bibliografia	51

1.1 Motivação

A optoeletrônica vem desenvolvendo-se nas últimas décadas tendo a pesquisa com semicondutores orgânicos como uma de suas principais áreas de investigação. Dentre as aplicações desses materiais estão os diodos emissores de luz orgânicos (*OLEDs* – do inglês, *Organic Light Emitting Diodes*) e as células fotovoltaicas orgânicas (*OPVs* – do inglês, *Organic Photovoltaics*) [1]. Embora a maioria das placas fotovoltaicas comercializadas serem feitas a partir de moléculas inorgânicas, os orgânicos apresentam várias vantagens. Um dos benefícios dos orgânicos sobre os inorgânicos está no processamento em baixas temperaturas, permitindo assim que eles sejam depositados em substratos plásticos e flexíveis [2]. Em contrapartida, os

inorgânicos exigem um processamento em alta temperatura, limitando assim, os substratos nos quais eles podem ser depositados. Além disso, a baixa temperatura permite a redução do custo de energia durante a etapa de fabricação dos dispositivos orgânicos. Tais propriedades, juntamente com a possibilidade de ajuste de características físicas de moléculas orgânicas, através da manipulação de sua estrutura química, constituem alguns dos propulsores da pesquisa em fotovoltaicos orgânicos [2].

O funcionamento de um OPV pode ser dividido em quatro etapas principais. A figura 1.1 explicita os principais componentes desse dispositivo optoeletrônico – o dispositivo real tem outras camadas. Primeiramente, os fótons atravessam o substrato e o eletrodo e então são absorvidos na camada doadora (D) de elétrons. Isso leva a formação de éxcitons no material orgânico que constitui essa camada. O éxciton, dentro do contexto da Mecânica Quântica, é uma quasipartícula caracterizada pelo estado ligado entre um elétron e um buraco. Após serem formados, os éxcitons podem agora ser difundidos pelo material. Fenômenos como aniquilação e fluorescência impactam diretamente a dinâmica de éxcitons. As quasipartículas que sobrevivem a esses processos e atingem a camada doador-aceitador (D:A) são dissociados em elétrons e buracos. Assim, os buracos são conduzidos pela camada doadora (D) ao primeiro eletrodo (Eletrodo 1), e os elétrons, por sua vez, são conduzidos ao segundo eletrodo (Eletrodo 2) pela camada aceitadora (A) de elétrons. Por fim, com a coleta de cargas, gera-se corrente elétrica.

Nosso trabalho concentra-se em estudar e investigar como podemos melhorar a eficiência da etapa de difusão dos éxcitons na camada doadora (D). Dessa forma, fez-se necessário o estudo da transferência de energia via éxcitons [2, 3]. Esse processo de transferência de energia (difusão de éxcitons) pode ser modelado pelo mecanismo de transferência não radiativa via

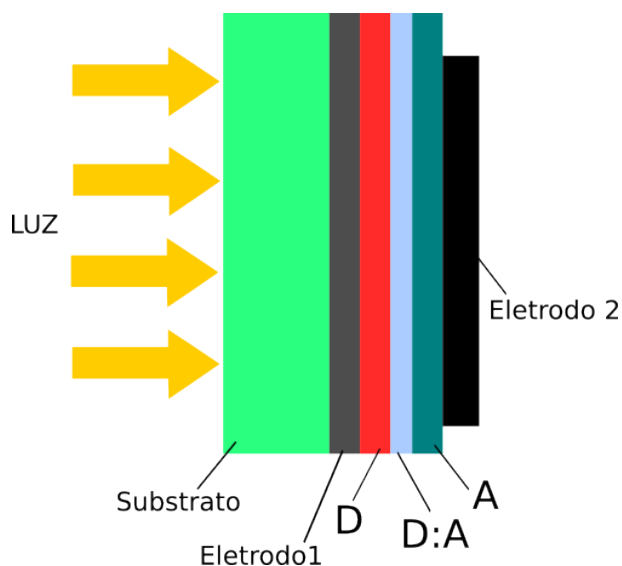


Figura 1.1: Constituintes de um fotovoltaico orgânico (OPV).

ressonância Förster (FRET) [4]. A simulação da dinâmica de éxcitons pode ser feita a partir de um algoritmo de Monte Carlo Cinético (*KMC* — do inglês, *Kinetic Monte Carlo*) [5]. Este, por sua vez, pode ser baseado na taxa de transferência de energia, que pode ser calculada pela integral de *overlap* dos espectros das moléculas escolhidas para constituir a camada doadora (D) de elétrons. Portanto, o primeiro passo é a investigação dos espectros de absorção e fluorescência. Vale destacar ainda que um parâmetro importante no contexto do nosso estudo, é o raio de Förster, distância na qual a taxa de decaimento radiativo se iguala a taxa de transferência de energia. Tal grandeza caracteriza, de maneira geral, a eficiência do mecanismo de transporte de energia em materiais orgânicos e entra como parâmetro no algoritmo.

Além disso, estudos mostram que se torna de extrema relevância a inclusão do efeito de aniquilação para descrever a dinâmica da densidade de éxcitons, e que o coeficiente de difusão de éxcitons pode ser calculado a partir da taxa de aniquilação [6]. Ou seja, tal processo pode afetar significativamente a dinâmica de éxcitons no sistema orgânico estudado. Ainda,

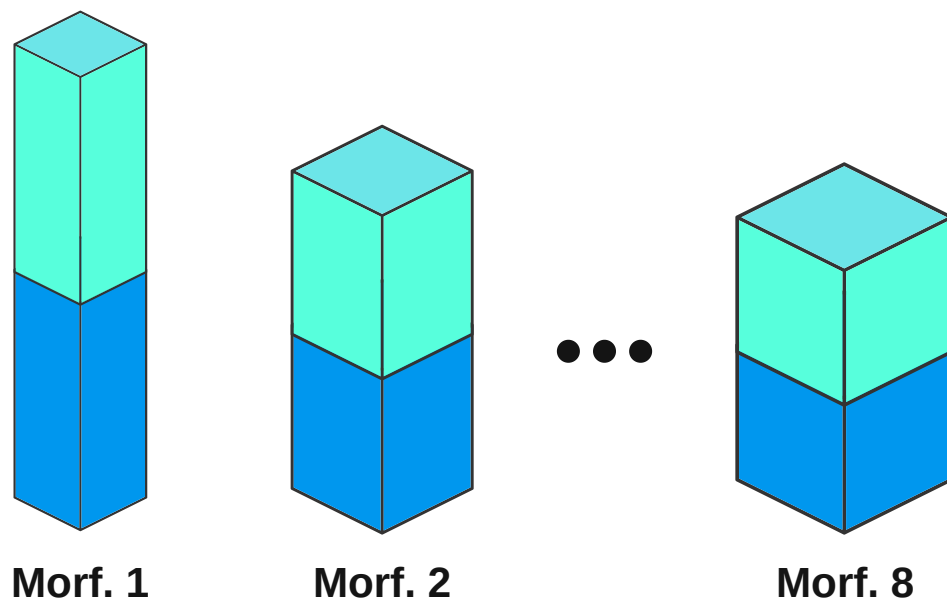


Figura 1.2: Construção de 8 diferentes morfologias.

estudos apresentam que a troca de morfologia em polímeros conjugados afetam o processo de aniquilação éxciton-éxciton [7]. Sendo assim, investigamos sistemas com diferentes morfologias (distribuições moleculares na camada doadora de elétrons) e seus impactos nos efeitos de aniquilação. Dessa forma, estudamos quais morfologias contribuem para o favorecimento da transferência de energia. A Figura 1.2 mostra como foram construídas as morfologias implementadas nesse trabalho. Cada morfologia é caracterizada por uma rede tridimensional constituída por sítios, onde cada sítio representa uma molécula. Os sítios estão distribuídos em 50 % para cada molécula, dividindo a rede em dois grandes domínios de um material cada. As oito morfologias foram construídas aumentando-se a área de interface entre os dois materiais e mantendo-se o volume constante.

1.2 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo principal estudar as condições nas quais o transporte de energia via ressonância Förster em orgânicos é favorecido, em virtude de mudanças morfológicas na interface entre dois domínios – cada um caracterizado por uma molécula. Para tanto, utilizamos a Teoria do Funcional Densidade (DFT) e sua extensão dependente do tempo (TD-DFT), em conjunto com o método dos ensembles nucleares, para obter as propriedades de estrutura eletrônica – espectros de absorção e fluorescência – de moléculas de interesse. Essas propriedades serviram de parâmetros de entrada em um algoritmo de KMC destinado ao estudo da dinâmica de éxcitons em sistemas com diversas morfologias.

1.3 Objetivos Específicos

O estudo pode ser sistematizado em diversos objetivos específicos listados a seguir:

1. Determinar as geometrias de equilíbrio dos estados: fundamental (S_0) e primeiro estado excitado (S_1) de sistemas orgânicos tipicamente utilizados em OPVs.
2. Determinar os modos normais de vibração e suas frequências dos estados: fundamental (S_0) e primeiro estado excitado (S_1) de sistemas orgânicos tipicamente utilizados em OPVs.
3. Obter, via método dos ensembles nucleares, os espectros de absorção e emissão dos sistemas de interesse.

-
4. Calcular os Raios de Förster, bem como, as taxas de emissão e transferência Förster, a partir dos espectros de absorção e emissão das moléculas estudadas.
 5. Desenvolver e implementar um algoritmo de KMC utilizando as taxas de emissão e transferência Förster.
 6. Incluir diferentes domínios de materiais — morfologias — e efeitos de aniquilação de éxcitons no algoritmo.
 7. Para cada morfologia, determinar intervalos de concentrações de éxcitons nos quais os efeitos de aniquilação sejam relevantes e/ou dominantes.
 8. Relacionar a concentração crítica — concentração na qual os efeitos de aniquilação tornam-se dominantes — com a morfologia implementada e como essa relação varia com os diversos sistemas.
 9. Contabilizar o número total de éxcitons aniquilados em cada morfologia e o número de éxcitons aniquilados em cada um dos dois materiais constituintes da morfologia.
 10. Analisar os resultados obtidos e concluir sobre quais morfologias mitigam os efeitos de aniquilação.

Como moléculas de interesse, escolhemos a SubNC (subnaftalocianina de boro cloreto) e a SubPC (subftalocianina de boro cloreto). Essas moléculas foram escolhidas devido a sua aplicabilidade como materiais doadores e aceptores em fotovoltaicos orgânicos [8, 9, 10]. Para essas duas moléculas, realizamos os cálculos de estrutura eletrônica e consequente análise óptica. Ademais, utilizamos os dados já descritos na literatura dos polímeros politiofeno

(PTh) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV), para também estudar o efeito de morfologias no processo de aniquilação. Os cálculos de dinâmica de éxcitons foram realizados para os dois pares de sistemas, isto é, para morfologias construídas a partir das moléculas de SubPC e SubNC e a partir dos polímeros de PTh e PPV. Dessa forma, foi possível estudar e concluir a respeito da influência do efeito de aniquilação em morfologias constituídas por ambos pares de materiais. Em conclusão, discorremos a respeito de quais sistemas acarretavam uma diminuição da aniquilação, e conseqüentemente, numa melhora do transporte de difusão de éxcitons.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Problema de Muitos Corpos

O problema molecular [11] constituído por N elétrons e m núcleos pode ser resolvido a partir da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}), \quad (2.1)$$

em que, Ψ representa a função de onda total do sistema. Aqui $\{\vec{r}\}$ denota o conjunto das posições dos elétrons, $\{\vec{R}\}$ o conjunto das posições dos núcleos, E a energia do sistema e \hat{H} o operador Hamiltoniano. Este último possui a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}, \quad (2.2)$$

onde \hat{T}_e é o operador que descreve a energia cinética dos elétrons e \hat{T}_N o operador energia cinética dos núcleos, que são dados, respectivamente, por:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2}{M_A}, \quad (2.4)$$

onde " i " e " A ", referem-se, respectivamente, às coordenadas dos elétrons e dos núcleos. Além disso, \hat{V}_{NN} é o operador que descreve a energia potencial de interação núcleo-núcleo, \hat{V}_{eN} a energia potencial de interação dos elétrons com os núcleos, e por fim, \hat{V}_{ee} descreve a energia potencial de interação entre os elétrons. Tais operadores são dados pelas seguintes equações:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^{N-1} \frac{K_e e^2}{r_{ij}}, \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^m \sum_{B>A}^{m-1} \frac{K_e Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}, \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{K_e Z_A e^2}{R_{Ai}}. \quad (2.7)$$

Dessa forma, reescrevendo os operadores no sistema de unidades atômicas ($\hbar = e =$

$M_e = K_e = 1$) e levando as equações 2.3-2.7 à equação 2.8, obtemos:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^m \sum_{B=1}^{m-1} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}}. \quad (2.8)$$

2.1.1 Expansão Adiabática

Como a velocidade com que os elétrons se movem é bem maior que a velocidade com que os núcleos se movimentam, é possível realizar uma separação de variáveis na função de onda com a seguinte dependência:

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Phi_E(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \mathcal{X}_N(\{\vec{R}\}), \quad (2.9)$$

onde \mathcal{X}_N é a parte nuclear da função de onda e Φ_E a parte eletrônica dependente da posição dos elétrons ($\{\vec{r}\}$) e da posição dos núcleos ($\{\vec{R}\}$) como parâmetro. Ou seja, para a parte eletrônica, a variação de $\{\vec{R}\}$ tem pouca influência. As equações 2.8 e 2.9 conduzem a equação de Schrödinger à:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2 (\Phi_E \mathcal{X}_N)}{M_A} - \mathcal{X}_N \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 (\Phi_E) + \mathcal{X}_N \Phi_E \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} + \mathcal{X}_N \Phi_E \sum_{A>B}^m \sum_{B=1}^{m-1} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \\ & - \mathcal{X}_N \Phi_E \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} = E \mathcal{X}_N \Phi_E. \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

O próximo passo para resolução desse problema molecular consiste em analisar o primeiro termo da equação 2.10. Ao expandirmos $\nabla_A^2(\mathcal{X}_N\Phi_E)$, obtemos:

$$\nabla_A^2(\mathcal{X}_N\Phi_E) = \mathcal{X}_N\nabla_A^2\Phi_E + 2(\vec{\nabla}_A\Phi_E) \cdot (\vec{\nabla}_A\mathcal{X}_N) + \Phi_E\nabla_A^2\mathcal{X}_N. \quad (2.11)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer [11] consiste em zerar os dois primeiros termos da equação 2.11 com a justificativa de que a parte eletrônica Φ_E depende apenas parametricamente da posição dos núcleos. Logo, $\vec{\nabla}_A\Phi_E = 0$, e, assim:

$$\nabla_A^2(\mathcal{X}_N\Phi_E) = \Phi_E\nabla_A^2\mathcal{X}_N. \quad (2.12)$$

Dessa maneira, aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer segundo a equação 2.12 e dividindo a equação 2.10 por $\mathcal{X}_N\Phi_E$, desacopla-se a função eletrônica da função nuclear e obtém-se

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\Phi_E} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2(\Phi_E) + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} \\ & = E + \frac{1}{\mathcal{X}_N} \frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2(\mathcal{X}_N)}{M_A} - \sum_{A>B}^m \sum_{B=1}^{m-1} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Segundo 2.13, temos uma equação que de um lado depende apenas de \mathcal{X}_N e do outro somente de Φ_E . Assim, igualando esta a $\mathcal{E}(\{\vec{R}\})$, obtém-se uma equação eletrônica e outra nuclear. Grande parte das propriedades de estrutura eletrônica de interesse deste projeto são oriundas da equação eletrônica.

Neste sentido, vamos nos concentrar na solução de \hat{H}_{el} . Multiplicando a parte eletrônica por Φ_E , obtém-se:

$$\hat{H}_{el}\Phi_E(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = \mathcal{E}(\{\vec{R}\})\Phi_E(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}), \quad (2.14)$$

com a hamiltoniana eletrônica dada, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H}_{el} = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} \right]. \quad (2.15)$$

A equação de Schrödinger eletrônica fornece o cálculo da energia eletrônica, momento de dipolo, densidade eletrônica, dentre outras características.

2.2 Teoria do Funcional Densidade

Daqui em diante chamaremos $\Phi_E \rightarrow \Phi$ e $\hat{H}_{el} \rightarrow \hat{H}$. Além disso, dada uma certa organização dos núcleos $\{\vec{R}\}$, denotamos a função de onda por $\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \{\vec{R}\}) = \Phi(\{\vec{x}\})$. Onde $\{\vec{x}\} = \{\vec{x}(\vec{r}, \omega)\}$, sendo \vec{r} e ω as coordenadas espacial e de spin, do elétron, respectivamente. Multiplicando ambos os lados da equação 2.14 por Φ^* e integrando em todas as coordenadas espaciais $\{\vec{r}\}$ e de spin $\{\omega\}$ teremos,

$$\mathcal{E}[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \int \Phi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \hat{H} \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (2.16)$$

Isto é, a energia eletrônica pode ser vista como um funcional da função de onda $\Phi(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N)$

e pode ser obtida como o valor esperado da hamiltoniana eletrônica.

Entretanto, dada uma função de onda $\Phi(\vec{x}_1\vec{x}_2\dots\vec{x}_N)$, a solução da equação 2.14 será uma função de $4N$ coordenadas ($3N$ coordenadas espaciais e N coordenadas de spin). Tal equação não possui solução analítica e tem soluções numéricas complicadas.

Neste contexto, P. Hohenberg e W.Kohn [12] mostraram que não é preciso lidar com a função de onda. Ou seja, existe uma alternativa ao problema de N elétrons, chamada de Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A partir da equação para a hamiltoniana eletrônica 2.15, podemos introduzir os operadores a uma e a duas partículas, \hat{O}_1 e \hat{O}_2 , respectivamente, e reescrever a equação como

$$\hat{H}_{el} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2, \quad (2.17)$$

onde,

$$\hat{O}_1 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}}, \quad (2.18)$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.19)$$

Pode-se observar que a hamiltoniana eletrônica depende apenas das posições e número atômico dos núcleos e do número total de elétrons. Essa dependência sugere a introdução do operador densidade eletrônica ρ , com a qual podemos investigar várias propriedades eletrônicas, sem saber necessariamente a forma da função de onda. Dessa maneira, quando integrada em

todo o espaço, a função deve fornecer o número total de elétrons N :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.20)$$

A partir daqui, teremos por objetivo mostrar que a energia como funcional da função de onda

$$\mathcal{E}[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{O}_1 + \hat{O}_2 | \Phi \rangle, \quad (2.21)$$

pode ser reescrita como um funcional da densidade eletrônica.

Para tal, precisamos introduzir alguns conceitos da Mecânica Estatística. Segundo essa teoria, o operador densidade γ representado pelos elementos de matriz, assume a seguinte forma,

$$\langle \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N | \gamma | \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N \rangle = \gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{x}'_N) = \psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \quad (2.22)$$

Caso tenhamos $\vec{x}_i = \vec{x}'_i$, essa representação resulta em $|\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2$.

Assumindo que as primeiras k partículas não estão no espaço do operador densidade e integrando sobre todas as partículas nesse espaço, ou seja, de $(k + 1)$ em diante, temos

$$\gamma_k(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_k, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_k) = \binom{N}{k} \int d\vec{x}'_{k+1} \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_{k+1} \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_k, \vec{x}'_{k+1}, \dots, \vec{x}'_N) \times$$

$$\psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k, \vec{x}_{k+1}, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.23)$$

Essa integral, define o elemento de matriz reduzido do operador densidade de ordem k . Na Teoria do Funcional Denisdade, nosso interesse está em $k = 1$ e $k = 2$. Para $k = 1$

$$\gamma_1(\vec{x}'_1, \vec{x}_1) = \frac{N!}{1!(N-1)!} \int d\vec{x}'_2 \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.24)$$

E integrando sobre a parte de spin, obtemos

$$\int d\omega_1 d\omega'_1 \gamma_1(\vec{x}'_1, \vec{x}_1) = N \int d\omega_1 d\omega'_1 d\vec{x}'_2 \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

$$= \rho(\vec{r}'_1, \vec{r}_1), \quad (2.25)$$

que para o caso em que $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$, obtém-se a densidade eletrônica já conhecida,

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int d\omega_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.26)$$

que quando integrada em \vec{r}_1 , fornece o número de elétrons: $N = \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1)$

Efetuando o mesmo procedimento detalhado acima para $k = 2$, temos

$$\gamma_2(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N!}{2!(N-2)!} \int d\vec{x}'_3 \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.27)$$

Integrando novamente sobre a parte de spin e fazendo $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$ e $\vec{r}'_2 = \vec{r}_2$, obtemos

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (2.28)$$

A partir desses resultados é possível mostrar que os valores esperados de \hat{O}_1 e \hat{O}_2 dependem explicitamente da densidade eletrônica. Sendo assim, conclui-se que a energia também é um funcional da densidade, levando esses resultados na equação 2.21. Tal conclusão é mais amplamente entendida, por meio dos teoremas de Hohenberg e Kohn, que nos asseguram que a densidade eletrônica de um sistema é suficiente para caracterizá-lo e descrevê-lo. Para o cálculo da energia, precisamos recorrer à metodologia desenvolvida por Kohn e Sham [13]. Primeiramente, reescrevemos a equação 2.21, como

$$\mathcal{E}[\rho] = T_{ni}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}(\rho) + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho], \quad (2.29)$$

em que, o primeiro termo representa o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem entre si, o segundo termo a interação núcleo-elétron, o terceiro termo a interação elétron-elétron, o quarto termo, a correção da energia cinética a partir da interação dos elétrons e, por fim, o termo que caracteriza as correções não clássicas da energia de repulsão

entre os elétrons. Os últimos dois termos da equação acima, constituem o funcional de energia de troca e correlação [14].

O prosseguimento do trabalho de Kohn e Sham conduz a uma equação para uma única partícula, sujeita a um potencial V_{ef} . Com efeito, resolve-se as N equações de Schrödinger de um elétron e determina-se os orbitais de spin $\beta_i(\vec{r})$, que por sua vez, caracterizam a densidade eletrônica do sistema estudado. A equação intitulada de equação de Kohn-Sham é dada por

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})\right) \beta_i(\vec{r}) = \epsilon_i \beta_i(\vec{r}), \quad (2.30)$$

ou ainda, escrito de outra maneira:

$$\hat{K}_i \beta_i(\vec{r}) = \epsilon_i \beta_i(\vec{r}), \quad (2.31)$$

onde \hat{K}_i é o operador de Kohn-Sham e ϵ_i são as autoenergias dos respectivos orbitais $\beta_i(\vec{r})$.

Para solucionar o problema eletrônico a partir da formulação de Kohn-Sham faz-se necessário a determinação da densidade eletrônica do sistema, que assume a forma:

$$\rho = \sum_i^N \langle \beta_i | \beta_i \rangle. \quad (2.32)$$

As soluções das equações de Kohn-Sham são os orbitais β_i . Por fim, é possível escrever os β_i como uma combinação linear dos orbitais atômicos ξ_j . Assim,

$$\beta_i = \sum_j c_{ij} \xi_j. \quad (2.33)$$

Para resolver a equação de Khon-Sham 2.30, é escolhido um conjunto de funções de base ξ . Posteriormente, inicializa-se o funcional de troca e correlação a ser utilizado (V_{ef}). Com isso em mãos, é possível construir a matriz densidade ρ , a partir dos coeficientes c_{ij} determinados a partir de $\langle \xi_i | \xi_j \rangle$. A partir disso, resolvemos as equações de Khon-Sham. Com a solução, constrói-se uma nova matriz ρ_n e por fim, um teste de convergência é realizado. Se ρ e ρ_n convergirem dentro de um valor estipulado, obtém-se a solução do problema e suas propriedades. Caso não haja convergência, os passos citados são realizados novamente até que o critério de convergência seja obedecido.

2.3 Método dos Ensembles nucleares

Os métodos mais usuais para a simulação dos espectros de absorção e emissão baseiam-se na aproximação de Franck-Condon (FC). Tal metodologia faz uma aproximação limitada para casos em que as geometrias otimizadas da molécula escolhida não são consideravelmente distintas nos estados fundamental e primeiro estado excitado. No entanto, o método FC não mostra-se preciso para moléculas orgânicas flexíveis, pois essa diferença entre os estados é considerável. Alternativamente, o Método dos Ensembles Nucleares mostra-se mais apropriado para moléculas orgânicas, pois considera as diferentes conformações nucleares e os diferentes modos normais de vibração de um sistema [15], [16]. Dessa forma, esse será o método utilizado para simular os espectros de absorção e de emissão das moléculas estudadas nesse trabalho.

Essa metodologia faz uso dos modos normais de frequência, obtidos por meio das geometrias otimizadas em um estado eletrônico de uma molécula. Aproxima-se a molécula

por um conjunto de osciladores harmônicos independentes, cujas frequências são os modos normais de vibração [17]. Assim, por meio de uma distribuição de Wigner (fazendo uma série de fotografias da molécula nos diferentes modos normais), gera-se o ensemble de geometrias em torno da geometria otimizada. No presente trabalho, foram gerados ensembles com 500 geometrias de amostragem, para os estados fundamental e primeiro estado excitado.

Os cálculos feitos via DFT fornecem as energias verticais de transição ΔE (que são calculadas como gaussianas de largura $K_B T$) e força de oscilador f . E por meio da convolução de 500 gaussianas G , centradas nas energias verticais de transição, obtém-se o espectro de absorção, a partir da secção de choque de absorção σ em função da energia E [15, 18],

$$\sigma(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2m c \epsilon_0} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i G(E - \Delta E_i, \delta), \quad (2.34)$$

utilizando-se os modos normais de vibração do estado fundamental (S_0). Onde e é a carga do elétron, m é sua massa, \hbar é a razão da constante de Planck h por 2π , c é a velocidade da luz no vácuo, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, N é o número de configurações moleculares, f_i e ΔE_i , a força de oscilador e a energia vertical de transição de cada configuração molecular, respectivamente, e δ é o desvio padrão da gaussiana.

Ademais, a partir do mesmo procedimento, utilizando-se os modos normais de vibração do primeiro estado excitado (S_1) obtém-se o espectro de emissão por meio da taxa diferencial de emissão I , em função da energia E [15, 18],

$$I(E) = \frac{e^2}{2\pi \hbar m c^3 \epsilon_0} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta E_i^2 f_i G(E - \Delta E_i, \delta). \quad (2.35)$$

2.4 Transferência Förster de Energia

Os éxcitons podem ser definidos como a combinação linear (estado ligado) de um buraco e um elétron. Esses são quasipartículas responsáveis por transportar energia de uma molécula para outra. A maneira como os éxcitons se comportam pode ser modelada pela Teoria de Förster. A transferência de energia por ressonância Förster [5] é um processo não radiativo no qual a energia de excitação é transferida de uma molécula doadora para uma molécula aceitadora [19]. E para que ocorra essa transferência de energia é necessário que o par de moléculas tenha sobreposição dos espectros de emissão da doadora e de absorção da aceitadora.

A taxa de transferência de energia Förster é descrita pela expressão [4, 20]

$$k_F = \frac{9c^4\kappa^2}{8\pi r^6} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega)\sigma_A(\omega), \quad (2.36)$$

onde r é a distância intermolecular, c é a velocidade da luz, I_D é a taxa diferencial de emissão da molécula doadora, σ_A é a seção de choque de absorção da molécula aceitadora e κ é o fator de orientação entre os dipolos das moléculas, utilizado como $\kappa^2 = 2/3$ [21].

Outro processo relevante no transporte de energia é a recombinação radiativa (fluorescência) de éxcitons. Esse fenômeno pode ser descrito pela taxa de decaimento radiativo, dada por

$$k_E = \frac{1}{\tau_E} = \int_0^\infty d\omega I_D(\omega), \quad (2.37)$$

onde τ_E é o tempo de vida radiativo dos éxcitons e representa o tempo médio decorrido até que

o éxciton recombinde-se naturalmente.

Igualando-se as equações 2.36 e 2.37, obtém-se a distância para a qual as probabilidades de transferência e recombinação espontânea do éxciton são iguais. Essa grandeza é chamada raio de Förster e dada pela expressão

$$R_F^6 = \frac{9c^4 \kappa^2 \tau_E}{8\pi} \int \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega) \sigma_A(\omega). \quad (2.38)$$

Escrevendo a taxa de transferência de energia (equação 2.36) em termos do raio de Förster, obtemos:

$$k_F = \frac{1}{\tau_E} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6. \quad (2.39)$$

Tais grandezas (R_F e k_F) dependem evidentemente dos materiais utilizados. Portanto, caracterizam nosso sistema e entram como *input* no algoritmo de KMC.

2.5 Aniquilação de éxcitons

Como dito anteriormente na Introdução (Capítulo 1), estudos exploram como medir a difusão de éxcitons a partir do estudo da aniquilação éxciton-éxciton [6]. Além disso, conforme a densidade de éxcitons aumenta, o decaimento de éxcitons torna-se cada vez mais rápido por meio da aniquilação. A aniquilação éxciton-éxciton acontece quando dois éxcitons ocupam, ao mesmo tempo, a mesma posição e se combinam, formando um estado excitado mais alto, que logo em seguida relaxa para o estado excitado mais baixo. Como consequência, um éxciton é

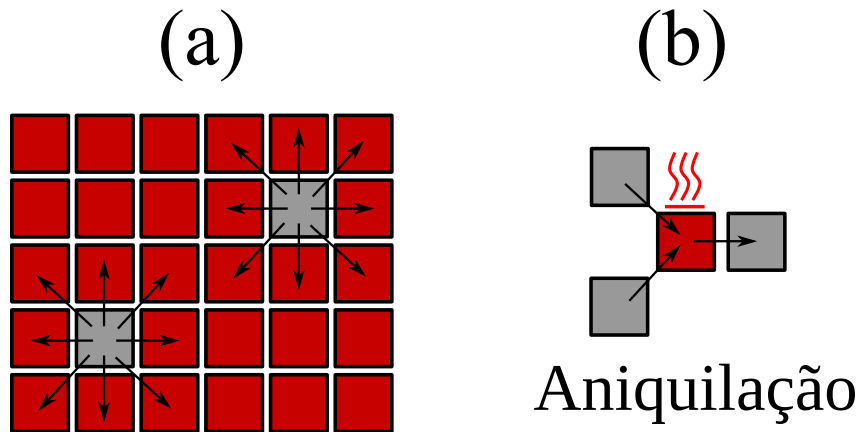


Figura 2.1: Representação esquemática da aniquilação éxciton-éxciton.

perdido em calor e o éxciton que sobrevive continua o processo de difusão pela rede. Assim, a dinâmica da densidade de éxcitons pode ser descrita como um processo bimolecular e estudada a partir da aniquilação [6]. Na figura 2.1 está ilustrado o efeito de aniquilação éxciton-éxciton.

A dinâmica de decaimento da densidade de éxcitons $S(t)$ devido a recombinação é dada pela expressão:

$$S(t) = \frac{S_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_E}\right)}{1 + S_0 K_{EEA} \tau_E \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_E}\right)\right]}, \quad (2.40)$$

onde S_0 é a densidade inicial de éxcitons e K_{EEA} é o coeficiente de aniquilação. A partir dessa equação podemos observar que quanto maior a densidade de éxcitons inicial, maior será o decaimento da população de éxcitons. Isso indica que aumentando-se a densidade de éxcitons, diminui-se o tempo de vida médio que os éxcitons teriam caso recombinaissem naturalmente. E assim, maior será o efeito de aniquilação de éxcitons.

Além disso, é objeto principal de estudo do presente trabalho investigar como os efeitos

de aniquilação comportam-se para cada configuração morfológica. Resultados e discussões estão apresentados na seção de Resultados (Capítulo 4).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 Estrutura Eletrônica

As moléculas de SubPC e SubNC foram construídas dentro do software *Avogadro* [22]. Para cada uma das moléculas foi realizada uma pré-otimização, empregando o campo de força universal (UFF) [23]. A geometria pré-otimizada foi utilizada como entrada para os cálculos das geometrias de equilíbrio e modos normais de vibração (no estado fundamental e primeiro estado excitado). Os cálculos de estrutura eletrônica foram feitos através dos software *Gaussian 16* [24], em que foi aplicada a Teoria do Funcional Densidade. O funcional utilizado foi o ω B97XD com a base 6-31G(d,p) [25]. Este funcional permite o ajuste do parâmetro de longo alcance que melhora ainda mais sua acurácia. Foi, por conseguinte, realizado este ajuste seguindo a metodologia em [26]. Caracteristicamente, funcionais do DFT sofrem com uma super

deslocalização da função de onda. Com o propósito de mitigar os erros que a deslocalização excessiva pode gerar no estudo do transporte de energia, implementamos a metodologia chamada de correção de longo alcance. Empregando-se essa correção, determina-se o parâmetro de longo alcance ω , a partir do qual, encontraremos uma melhor descrição dos primeiros estados excitados. Por fim, empregando as geometrias e modos normais otimizados, foi utilizado o método dos ensembles nucleares para a obtenção dos espectros de absorção e emissão, utilizando o software *LeoX* [27]. Vale ressaltar ainda que, para reproduzir os espectros, dispôs-se de 500 geometrias iniciais, à uma temperatura de 300 K. Além disso, o raio de Förster, que entra como parâmetro no KMC, foi obtido a partir da sobreposição dos espectros de emissão e absorção das moléculas, como discutido anteriormente.

3.2 Monte Carlo Cinético

3.2.1 Algoritmo

Em uma primeira abordagem (no Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso), havíamos construído um código numérico na linguagem *Fortran* utilizando um algoritmo de KMC, para apenas um material. Nessa etapa final, desenvolvemos o algoritmo para dois materiais. Essa sessão dedica-se a explicar como a simulação da dinâmica de éxcitons é feita a partir do funcionamento desse algoritmo, utilizando-se apenas dois materiais para constituir uma morfologia em três dimensões.

Definimos inicialmente as características gerais da nossa rede, tais como, a quantidade de sítios N_S , a distância intermolecular r entre os sítios da rede, o número de vizinhos N_V

de cada sítio e a concentração inicial de éxcitons ρ_0 . Em seguida, define-se também grandezas importantes para o estudo da difusão de éxcitons que dependem do material utilizado para construir a morfologia a ser simulada. Dentre elas, tempo de vida radiativo τ_E dos éxcitons e raio de Förster R_F — ambas grandezas advindas do cálculo de estrutura eletrônica das moléculas constituidoras da rede. Como trabalhamos com dois materiais, temos dois tempos de vida radiativo: τ_{E1} para o primeiro material e τ_{E2} para o segundo material.

Ademais, escolhemos o número de vezes N_{rounds} que vamos rodar esse algoritmo. Fixamos tal parâmetro em $N_{rounds} = 10^5$, de tal forma que mesmo rodando o algoritmo para diferentes concentrações iniciais de éxcitons, mantém-se o mesmo número de *rounds* de simulação para simulação. Dessa maneira, o número de *rounds* multiplicado pelo número de éxcitons não é constante, com diferentes concentrações. Para cada uma das oito morfologias escolhidas, realizamos 10 simulações em KMC, de tal forma a varrer-se o vetor de concentração inicial $N_{exc0} = (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100)$.

Ainda, declaramos dois vetores, *Rates* e *Probs*. O primeiro armazena as diferentes taxas com que os eventos podem ocorrer. Já o segundo, guarda as probabilidades desses eventos acontecerem.

A seguir, o algoritmo pode ser quebrado em uma sequência de quatro passos principais: 1) definem-se as características gerais da rede que será simulada. 2) realiza-se o cálculo das taxas e probabilidades dos possíveis eventos ao longo de uma simulação. 3) o programa realiza a distribuição do número de éxcitons inicial na rede. 4) o algoritmo efetua a simulação da dinâmica de éxcitons. Assim, a mesma acaba quando o número total de éxcitons chega a zero. De forma resumida, o algoritmo segue as etapas do esquema da Figura 3.1 a seguir:

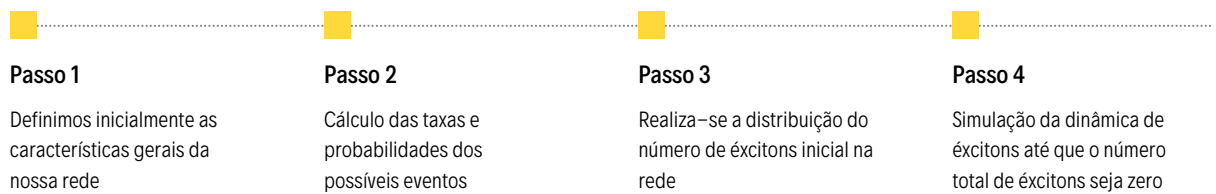


Figura 3.1: Etapas principais do algoritmo de KMC.

Calculamos inicialmente grandezas importantes para o restante de toda a simulação. O volume V_l da rede mantém-se constante para cada morfologia. Para defini-lo, declaramos para a nossa rede, a quantidade de sítios em cada uma das 3 direções: N_x , N_y e N_z . Dessa forma, o volume da rede em número total de sítios é calculado da seguinte forma: $V_l = N_x N_y N_z$, de tal maneira que o volume da rede em Å^3 é $V_l = (N_x r)(N_y r)(N_z r)$. Assim, a concentração inicial de éxcitons é $\rho_0 = N_{exc0}/V_l$.

Como dito anteriormente, as oito morfologias, possuem o mesmo volume e o que distingue-as é o tamanho da interface entre os dois materiais constituintes da rede. Escolhemos um volume $V_l = 6 \cdot 10^4$ sítios, com o fim de que ao efetuar-se o cálculo de ρ_0 , essa concentração fosse física em todas as simulações. Então, definimos cada uma das morfologias, variando-se N_x , N_y e N_z . A primeira morfologia estudada, foi definida como $N_x = 20$, $N_y = 150$ e $N_z = 20$, com $N_x N_y N_z = V_l = 6 \cdot 10^4$. Já a segunda, foi definida como $N_x = 20$, $N_y = 100$ e $N_z = 30$, onde N_x e N_z definem o tamanho da área de interface e N_z a altura da rede. Note que, a área de interface da primeira morfologia foi de $N_x N_z = 400$, enquanto a segunda foi $N_x N_z = 600$. Mantendo-se o volume constante, construímos as demais morfologias, aumentando-se a área de interface e diminuindo a altura, usando a influência dessa mudança morfológica sobre o efeito de aniquilação de éxcitons. Explicitamos na tabela 3.1 as dimensões de todas as morfologias construídas.

Dimensões	Morf 1	Morf 2	Morf 3	Morf 4	Morf 5	Morf 6	Morf 7	Morf 8
N_x	20	20	20	20	30	40	40	50
N_y	150	100	75	60	40	30	25	20
N_z	20	30	40	50	50	50	60	60

Tabela 3.1: Especificações das morfologias construídas e implementadas.

Em seguida, definimos quem são os diferentes elementos do vetor *Rates* e do vetor *Probs*. O primeiro elemento de *Rates* recebe a taxa de decaimento radiativo e é determinada a partir da equação 2.37. Já os elementos restantes recebem as taxas de transferência Förster em cada direção. Podemos observar na Figura 3.2 as 6 diferentes direções (primeiros vizinhos) para as quais o éxciton pode difundir-se.

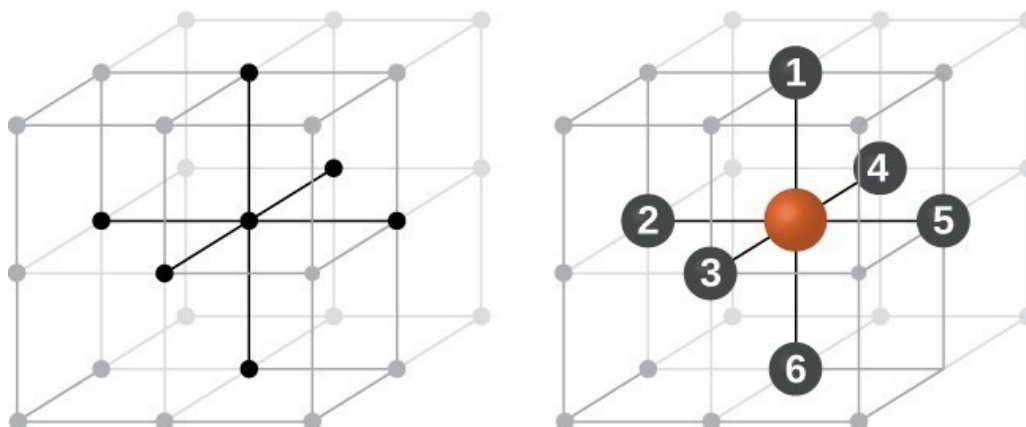


Figura 3.2: Direções de transferência de um éxciton para primeiros vizinhos, em uma rede 3D. Adaptada de [28].

No algoritmo para apenas um material, essas taxas são idênticas, pois não existe direção privilegiada para o éxciton difundir. Tais taxas são regidas pela equação 2.36. Entretanto, trabalhando agora com dois materiais, as taxas de transferência não serão sempre idênticas. A taxa de difusão no material 1 é diferente da taxa no material 2, que são diferentes das taxas de difusão nas redondezas da interface entre as duas moléculas. Efetivamente, existem quatro taxas de transferência quando implementamos dois materiais. Quando o éxciton difunde-se dentro do

material 1, temos uma taxa. O mesmo acontece para o material 2. As outras duas taxas surgem, pois, o éxciton pode difundir-se do material 1 para o material 2 e o contrário também pode acontecer. Assim, quatro taxas regem a dinâmica de éxcitons em morfologias constituídas por dois materiais.

Portanto, determinado o vetor *Rates* (a partir das taxas de decaimento radiativo e das taxas de difusão), podemos calcular o vetor *Probs* da seguinte maneira,

$$Probs = \frac{Rates}{\sum_i Rates_i}, \quad (3.1)$$

onde dividimos cada elemento do vetor *Rates* pela soma de todos os elementos do mesmo vetor. Dessa forma, obtemos o vetor *Probs*, no qual cada elemento nos diz a probabilidade de cada evento ocorrer. Os dois primeiros elementos são as probabilidades de decaimento radiativo em cada material e os demais, as probabilidades de transferência.

Definimos a evolução temporal, da seguinte forma

$$dt = -\frac{\ln(u)}{\sum_i Rates_i}. \quad (3.2)$$

onde u é um número aleatório entre (0 e 1].

A seguir, o código chama a sub-rotina relacionada à dinâmica de éxcitons e a cada passo na dinâmica, o tempo anda um incremento de dt , sendo o tempo $t = t + dt$. Na Figura 3.3 está resumido os passos contidos na 4ª etapa de funcionamento do algoritmo.

A etapa de dinâmica inicia-se sorteando o evento que será simulado. Em seguida, o algoritmo decide com base em uma série de condições qual será o éxciton que irá executar o

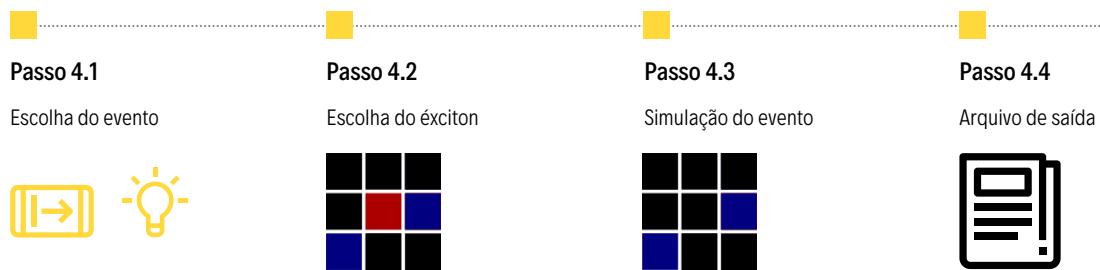


Figura 3.3: Passos principais da etapa de dinâmica do algoritmo de KMC.

evento sorteado, inicialmente. Se o éxciton for emitido, o código o retira da simulação. Efetuada a emissão do éxciton, contabiliza-se a quantidade de portadores de energia e imediatamente escreve-se no arquivo de saída "*Simulation.txt*" que um éxciton foi emitido e em que tempo da simulação isso ocorreu. A escrita dessas informações no arquivo são de suma importância para posterior análise da dinâmica simulada.

Torna-se de extrema relevância, incluir efeitos de aniquilação na simulação, sendo esse efeito o objeto principal de estudo do presente trabalho. Para simular a ocorrência de aniquilação, o algoritmo faz um processo bem similar ao da emissão. A diferença encontra-se no fato de que quando o éxciton for para um sítio em que já existe outro portador de energia, retiramos um deles da simulação e apenas outro continua o processo de difusão, a partir daquele sítio. Em seguida, caso a aniquilação ocorra, também é escrito em nosso arquivo de saída, que um éxciton foi aniquilado, e em que instante de tempo e em qual material t esse processo ocorreu.

Se, por ventura, o éxciton não for emitido ou aniquilado, ele será transferido para alguma outra posição da rede. Esse processo ocorre de forma diferente dos processos de emissão e aniquilação, pois o éxciton escolhido vai para outra posição e continua na simulação. Esse mesmo processo ocorre para qualquer direção de difusão sorteada.

Por fim, faz-se relevante mencionar que foram inclusas condições de contorno periódicas nas direções x e z , mantendo-se a rede fechada na direção y perpendicular a interface. Ou seja, caso o éxciton tente difundir-se para a posição $N_x + 1$, $N_y + 1$ ou $N_z + 1$, realoja-se esse mesmo éxciton na posição inicial do vetor referente à direção sorteada.

Em resumo, a evolução temporal sucede da seguinte forma: evolui-se dt no tempo t , realiza-se um passo na dinâmica e repete-se esse processo até que o número de éxcitons na rede seja zero. Essa dinâmica é repetida N_{rounds} vezes. Após isso, a simulação chega ao fim e temos um arquivo "*Simulation.txt*" com todas as informações de morte de todos os éxcitons, seja por emissão ou aniquilação, e em que tempo e material cada processo ocorre. Toda a nossa análise no restante desse trabalho utiliza esse arquivo como base para geração de resultados importantes no estudo da dinâmica de éxcitons, bem como dos efeitos de aniquilação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Estrutura Eletrônica

4.1.1 Espectros de Absorção e Emissão

Como apresentado anteriormente, selecionamos, em uma primeira abordagem, as moléculas de SubPC e SubNC para constituirmos as morfologias que foram estudadas nesse trabalho. No total, foram construídas oito morfologias distintas. Nelas, temos apenas uma interface entre materiais diferentes, isto é, caracterizada pelo encontro de uma molécula doadora de éxcitons diferente de uma molécula aceitadora de éxcitons. Com a finalidade de caracterizar a estrutura eletrônica das moléculas supracitadas, realizamos o cálculo de geometrias de equilíbrio e análise dos modos normais de vibração nos estados fundamental S_0 e primeiro excitado

S_1 . A partir do método dos ensembles nucleares, foram construídos os espectros de emissão (fluorescência) e absorção, os quais ditam as possíveis transferências de energia que podem ocorrer, entre as moléculas constituintes da rede. Com isso, determinamos o raio de Förster e outros parâmetros relevantes, tais como o tempo de vida do éxciton e os momentos de dipolo de transição. Naturalmente, quanto maior for a sobreposição entre os espectros de emissão e absorção, maior será o raio de Förster. Dada uma distância intermolecular constante de $r = 10 \text{ \AA}$, o raio de Förster pode ser visto como um indicador de quão difusivo é o transporte de energia no sistema.

A Figura 4.1 apresenta as taxas diferenciais de emissão (primeiro eixo vertical) e as seções de choque de absorção (segundo eixo vertical) como função da energia. As moléculas de SubPC e SubNC são permutadas como doadoras e aceitadoras de éxcitons em todas as combinações possíveis. A partir desses espectros, foi possível obter os raios de Förster R_F em cada sentido de difusão, listados na Tabela 4.1, juntamente com o tempo de vida radiativo τ_E e momento de dipolo μ , também obtidos por meio do estudo da estrutura eletrônica das moléculas. Além disso, apresentamos a taxa de transferência Förster k_F , obtida por meio da equação 2.39, com $r = 10 \text{ \AA}$.

Em primeiro lugar, observamos que todos os quatro gráficos da Figura 4.1 apresentam sobreposição entre os espectros de emissão e absorção. Ou seja, existe transporte de energia em todos os quatro sentidos de difusão de éxcitons. Além disso, observamos que o gráfico 4.1-c é aquele que possui a menor sobreposição entre os espectros de emissão e absorção, isto é, a transferência de energia da molécula SubNC para a SubPC é a menor dentre as quatro possíveis transferências. Com o auxílio da Tabela 4.1, conseguimos comparar o transporte de energia

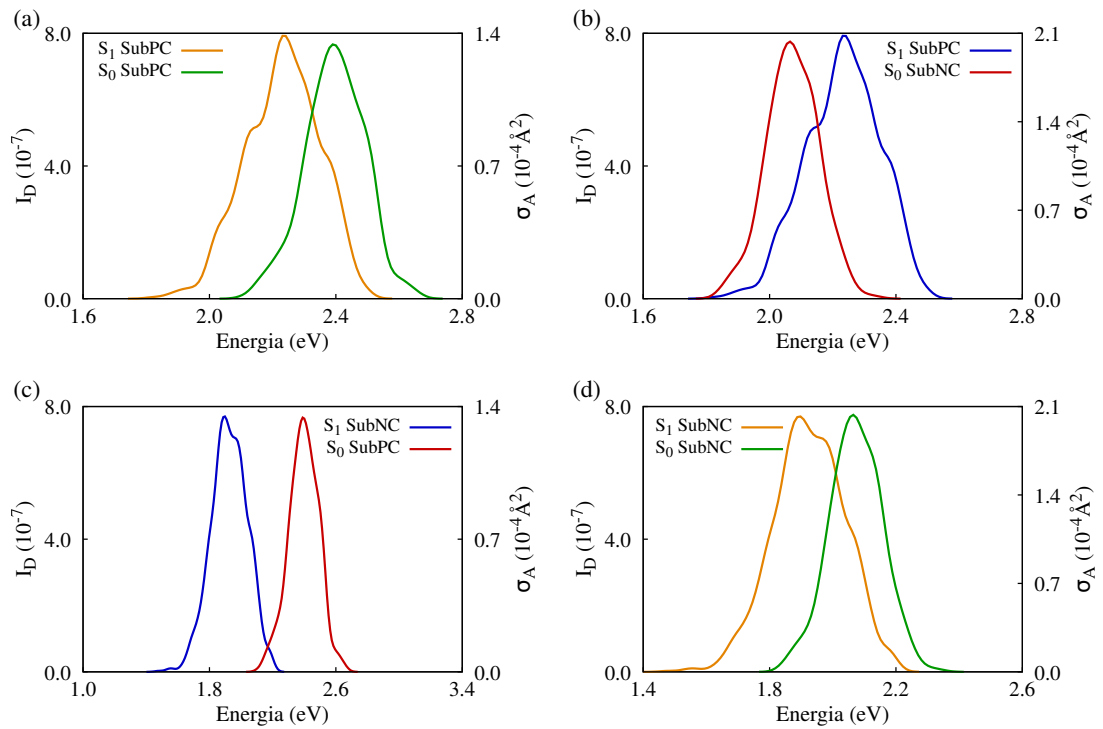


Figura 4.1: Taxa diferencial de emissão e seção de choque de absorção. A legenda indica qual é a molécula doadora (S_1) e qual a molécula absorvedora (S_0).

em cada caso, observando o raio de Förster para uma dada distância intermolecular constante. Assim, notamos que a maior difusão é representada pelo sistema descrito no gráfico 4.1-d. O transporte de éxcitons dentro do material SubNC é o mais favorecido, dentre todos, com um raio de Förster de $R_F = 73,7 \text{ \AA}$. Em segundo lugar, fica a difusão de éxcitons explicitada pelo gráfico 4.1-b, transporte da SubPC para a SubNC, com um raio de Förster de $R_F = 69,9 \text{ \AA}$ [8]. Em seguida, temos a difusão 4.1-a, caracterizada pelo transporte de energia dentro do material SubPC, para a qual o raio de Förster é $R_F = 62,5 \text{ \AA}$. E por fim, temos a difusão menos favorecida 4.1-c que é a transferência da SubNC para a SubPC, com um raio de Förster de $R_F = 30,9 \text{ \AA}$.

Observa-se que o raio de Förster da SubNC ($73,7 \text{ \AA}$) é 17 % maior quando comparado

Difusão	τ_E (ns)	μ (u.a.)	R_F (Å)	k_F (1/ns)
(a)	$2,9 \pm 0,4$	3,0	$62,5 \pm 3,0$	$2,0 \times 10^4$
(b)	$2,9 \pm 0,4$	3,0	$69,9 \pm 3,2$	$4,0 \times 10^4$
(c)	$2,9 \pm 0,4$	3,8	$30,9 \pm 5,5$	$2,9 \times 10^2$
(d)	$2,9 \pm 0,4$	3,8	$73,7 \pm 3,5$	$5,0 \times 10^4$

Tabela 4.1: Dados de estrutura eletrônica para as moléculas de SubPC e SubNC.

ao da SubPC ($62,5 \text{ \AA}$). Apesar de não ser uma diferença muito grande, quando calculadas as taxas de Förster k_F , obtém-se uma diferença considerável, pois a Equação 2.39 cresce com R_F^6 . Dessa forma, conclui-se que o processo de difusão de éxcitons no segundo material será bem maior que no primeiro ($k_{F2} \approx 2,5k_{F1}$). Ou seja, uma variação de 17 % no raio de Förster implica em uma diferença de 150 % na taxa k_F . Isso é evidenciado, comparando os valores de taxa de transferência k_F para ambos materiais — difusão (a) e (b). Dessa forma, no que tange ao transporte de energia, o segundo material é cerca de duas vezes mais difusivo que o primeiro, já que a taxa de emissão nos dois materiais é aproximadamente constante. Esta, que por sua vez, segue a relação 2.37.

As moléculas de SubPC e SubNC são usualmente utilizadas em aplicações na optoeletrônica [8, 9, 10]. O objetivo desse trabalho é estudar interfaces em que esses materiais transportem energia. Especificamente, o caráter direcional do transporte pode influenciar nos efeitos de aniquilação de éxcitons. Construímos morfologias em que as concentrações de SubPC e SubNC na rede são iguais, com o objetivo de descobrir qual arranjo de interface pode favorecer ou não o transporte de energia. Estamos interessados em morfologias que podem mitigar os efeitos de aniquilação de éxcitons, constituindo assim, um sistema em que há um menor número de éxcitons que não resultam em fluorescência.

4.2 Concentração Crítica

Utilizando o algoritmo de KMC apresentado na seção de metodologia, conseguimos contabilizar as frações populacionais de éxcitons fluorescidos e aniquilados pelas relações:

$$FP_F = \frac{N_F}{N_F + N_A}, \quad (4.1)$$

$$FP_A = \frac{N_A}{N_F + N_A}, \quad (4.2)$$

onde FP_F é a fração populacional de éxcitons fluorescidos, calculada pela razão entre o número de éxcitons fluorescidos e o número total de éxcitons, $N_F + N_A$, onde N_A é o número de éxcitons aniquilados. Analogamente, FP_A é a fração populacional de éxcitons aniquilados, dada pela razão entre o número de éxcitons aniquilados e o número total de éxcitons.

Sendo assim, podemos analisar como as frações populacionais evoluem com o aumento da concentração. Isso é apresentado na figura 4.2 para a primeira morfologia e na figura 4.3 para a quinta morfologia.

Dessa forma, obtemos oito gráficos desse tipo – um para cada morfologia. Apresentamos aqui as figuras 4.2 e 4.3 – para a primeira e quinta morfologia, respectivamente, segundo a tabela 3.1. Em azul temos as frações populacionais de aniquilação como função da concentração de éxcitons e em vermelho temos as frações populacionais de fluorescência como função da concentração de éxcitons. A partir desses gráficos, conseguimos observar a evolução das frações populacionais a partir da variação da concentração. Em ambas figuras observamos uma

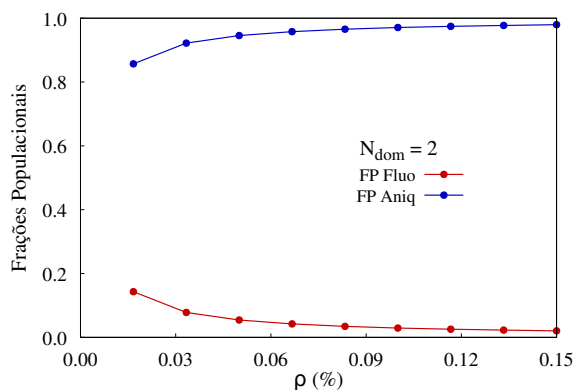


Figura 4.2: Frações populacionais como função da concentração para: $N_x = 20$, $N_y = 150$, $N_z = 20$ e $V_l = 60000$.

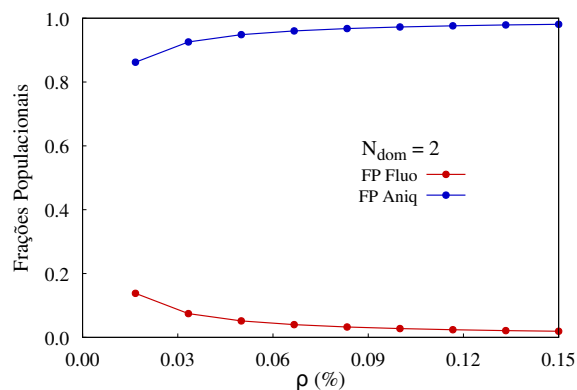


Figura 4.3: Frações populacionais como função da concentração para: $N_x = 30$, $N_y = 40$, $N_z = 50$ e $V_l = 60000$.

competição entre aniquilação e fluorescência, a partir da evolução das frações populacionais. Existe um ponto onde a curva que descreve os efeitos de aniquilação cruza a curva que descreve os efeitos de fluorescência. Tal ponto é chamado de concentração crítica e fornece a concentração na qual os efeitos de aniquilação começam a tornar-se mais relevantes que os efeitos de fluorescência. Estudar a concentração crítica é de suma importância para o nosso trabalho, pois ela nos diz, para uma dada morfologia, em quais concentrações a influência da aniquilação é maior em relação à fluorescência [29]. Saber esse ponto de cruzamento nos permite conhecer, para quais concentrações iniciais de éxcitons se pode obter um melhor transporte de energia, já que os efeitos de aniquilação são menos relevantes que os efeitos de fluorescência, para concentrações abaixo desse ponto. Contudo, a difusão em morfologias constituídas por SubPC e SubNC é tão alta, que a concentração crítica acontece para valores muito pequenos, de tal forma que não conseguimos observar esse ponto de encontro entre as curvas, em ambos os gráficos 4.2 e 4.3. Portanto, os efeitos de aniquilação são relevantes desde o início, ou seja, desde as menores concentrações simuladas.

4.3 Análise dos efeitos de aniquilação éxciton-éxciton

Embora não consigamos observar a concentração crítica (seção 4.2) para as moléculas supracitadas, a relevância dos efeitos de aniquilação pode ser estudada de outra maneira. Selecionando-se uma concentração específica, podemos analisar as respectivas simulações de cada uma das oito morfologias. Com efeito, contabilizamos o número de éxcitons aniquilados na primeira metade da morfologia (constituída por SubPC) e também na segunda metade (constituída por SubNC).

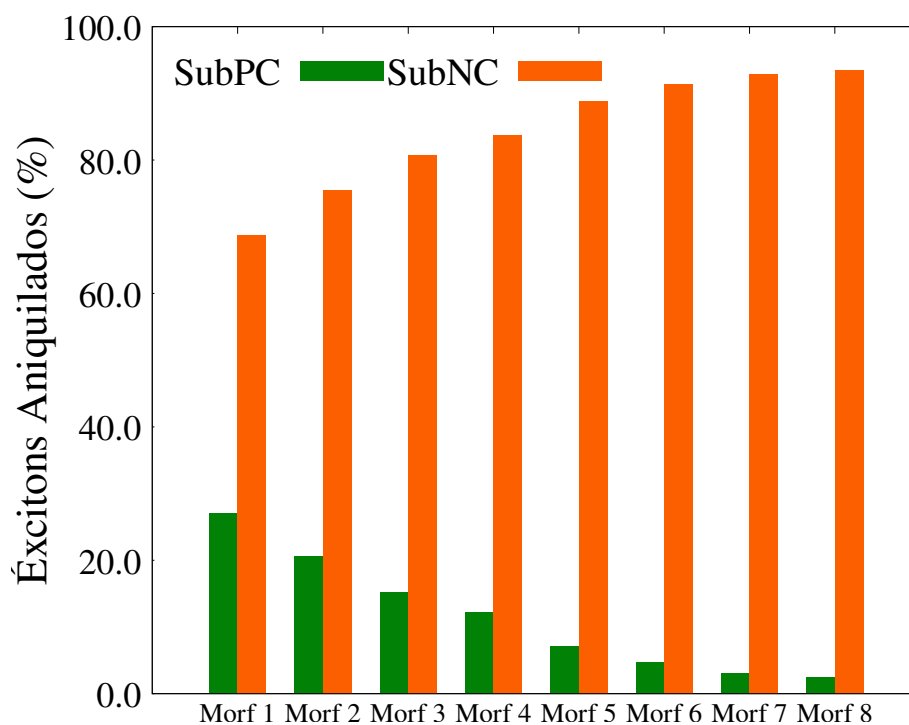


Figura 4.4: Percentual de éxcitons aniquilados em cada material como função das morfologias, para uma mesma concentração inicial de 40 éxcitons.

A Figura 4.4 mostra o percentual de éxcitons aniquilados em cada material, para cada uma das morfologias, com uma concentração inicial de 40 éxcitons ($\rho_0 = 0.067\%$) na rede.

Ademais, podemos contabilizar o número total de éxcitons e construir o gráfico que fornece a percentual do total de éxcitons aniquilados para cada morfologia. Esse procedimento, fornece-nos o gráfico 4.5.

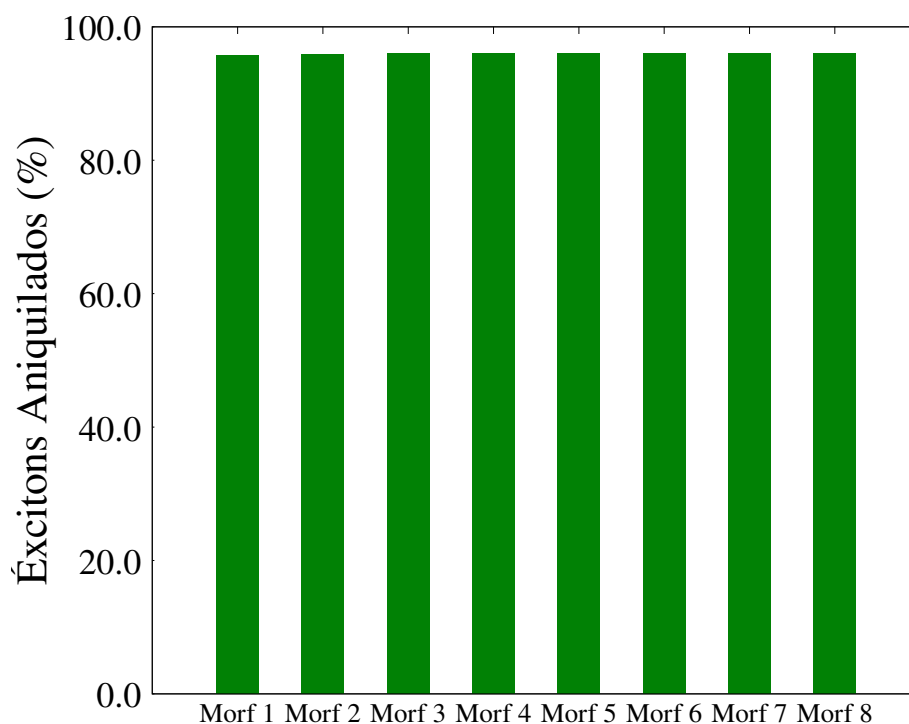


Figura 4.5: Percentual do total éxcitons que foram aniquilados como função das morfologias, para uma mesma concentração inicial de 40 éxcitons.

Analisando-se a figura 4.5, percebemos que independente de qual morfologia (dentre as implementadas) seja escolhida, o número total de éxcitons aniquilados permanece praticamente constante. Ou seja, com a mudança morfológica, mesmo o número de éxcitons aniquilados aumentando no domínio caracterizado por SubNC e diminuindo naquele caracterizado por SubPC (Figura 4.4), o número total de éxcitons aniquilados permanece aproximadamente constante. Portanto, dentre as simulações realizadas, a modificação de morfologia, não nos permite concluir qual delas pode mitigar significativamente o efeito de aniquilação total.

4.4 Alternativa com PTh e PPV

Realizamos com os polímeros politiofeno (PTh) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV) os mesmos procedimentos explicitados anteriormente para as moléculas SubPC e SubNC. A estrutura eletrônica desses polímeros já foi estudada com uma metodologia semelhante a presente neste trabalho [18].

Na tabela 4.2 estão explicitados os tempos de vida radiativo τ_E , os raios de Förster R_F e as taxas de transferência Förster k_F obtidos, para $r = 10 \text{ \AA}$.

Difusão	τ_E (ns)	R_F (Å)	k_F (s^{-1})
PTh \rightarrow PTh	2,26	28,6	$2,42 \times 10^{11}$
PTh \rightarrow PPV	2,26	43,5	$3,00 \times 10^{12}$
PPV \rightarrow PTh	0,85	25,7	$3,39 \times 10^{11}$
PPV \rightarrow PPV	0,85	42,0	$6,55 \times 10^{12}$

Tabela 4.2: Dados de estrutura eletrônica para os polímeros de PTh e PPV.

Com os dados da tabela 4.2 em mãos, partimos para as simulações em KMC. Utilizamos o mesmo volume $V_l = 6 \cdot 10^4$ sítios, e construímos novamente oito morfologias idênticas (com as mesmas dimensões) às morfologias construídas com SubPC e SubNC.

A partir dos resultados das simulações, selecionamos uma concentração inicial específica ($N_{exc0} = 40$ éxcitons) de $\rho_0 = 0,067\%$ e construímos o histograma de percentual de éxcitons aniquilados em cada domínio, para cada morfologia. O resultado está apresentado na figura 4.6.

Esse gráfico mostra-nos um comportamento semelhante ao da Figura 4.4, pois a mudança morfológica acarreta num aumento do número de éxcitons aniquilados no domínio caracterizado por PPV e em um decréscimo no número de éxcitons aniquilados no domínio cons-

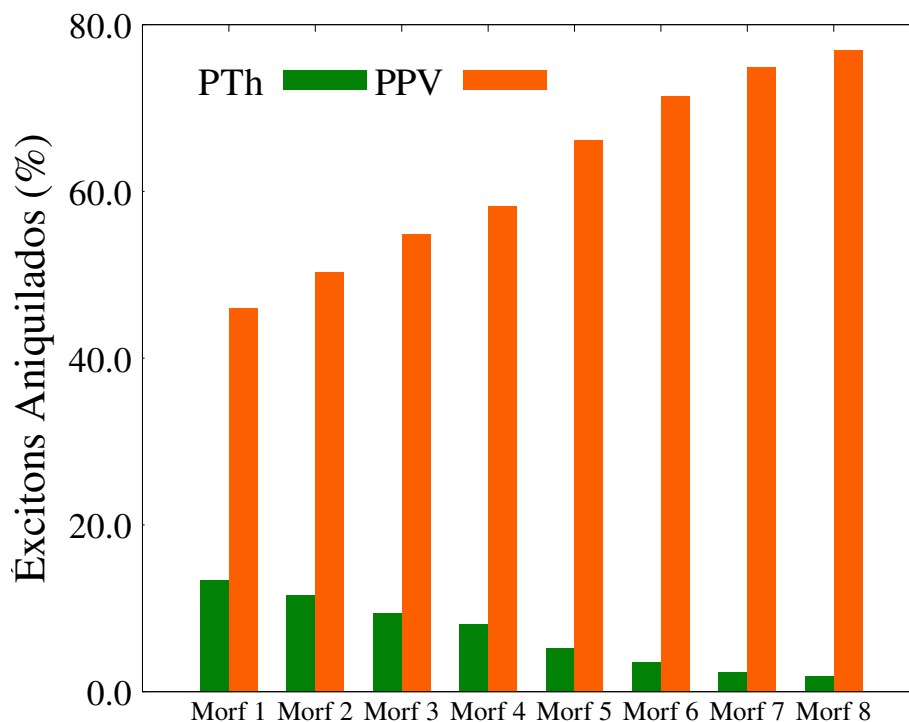


Figura 4.6: Percentual de éxcitons aniquilados em cada material como função das morfologias, para uma mesma concentração inicial de 40 éxcitons.

tituído por PTh.

Voltando a tabela 4.2, podemos observar que as maiores taxas de difusão são aquelas para dímeros de PTh e PPV, nessa ordem, e entre dímeros de PPV. Ou seja, existe um caráter direcional do transporte de energia, para o domínio de PPV. Dessa forma, existe uma maior probabilidade dos éxcitons encontrarem-se no material de PPV. Isso, juntamente com a alta difusão nesse material, constitui uma das causas para o número de éxcitons aniquilados nesse domínio caracterizado pelo PPV ser sempre mais alto que no domínio caracterizado por PTh. Em contrapartida a alta difusão do PTh para o PPV, a volta é descrita por uma baixa transferência de éxcitons. Assim, temos sempre uma mitigação do número de éxcitons no domínio composto por PTh.

De forma semelhante ao que fizemos anteriormente, contabilizamos o número total de éxcitons aniquilados para cada morfologia, para a mesma concentração e construímos o histograma de percentual total de éxcitons aniquilados como uma função das morfologias.

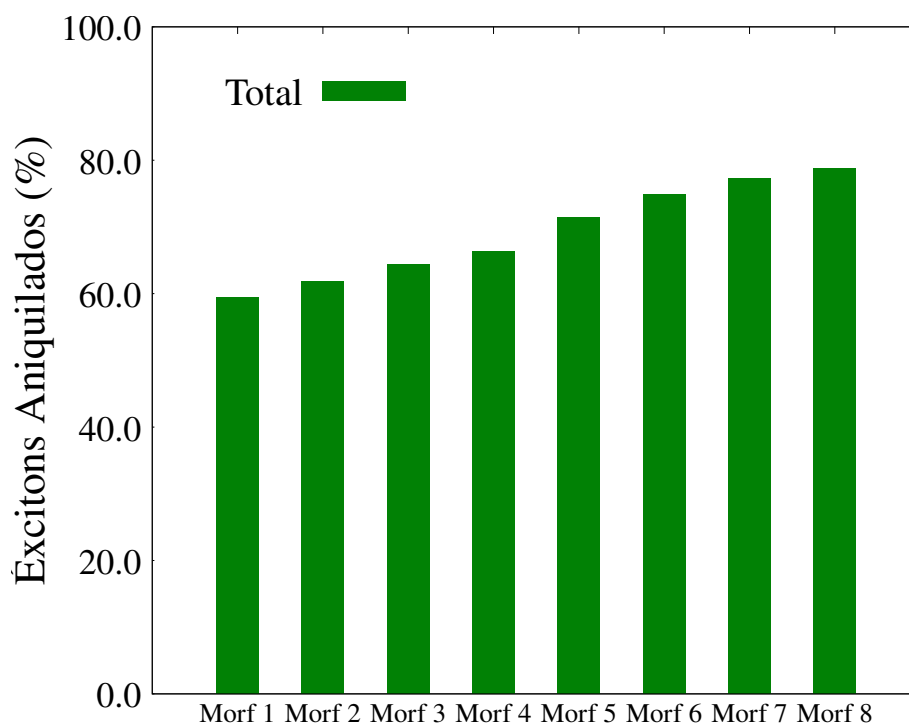


Figura 4.7: Percentual do total éxcitons que foram aniquilados como função das morfologias, para uma mesma concentração inicial de 40 éxcitons.

Dessa forma, observamos uma atenuação dos efeitos de aniquilação para as morfologias com maior área de interface. Ou seja, conforme aumentamos a área de interface da rede, mais o número total de aniquilados cresce. Por outro lado, para morfologias com menor área de interface, observamos uma mitigação dos efeitos de aniquilação em relação às aquelas de maior interface. Uma das razões para a observação desse efeito pode estar ligado ao fato de que quanto maior a área de interface, maior será a migração para o segundo material. E por conseguinte, maior serão os efeitos de aniquilação, pois a difusão no segundo material é a maior delas.

O quadro de raios de Förster para as primeiras moléculas que analisamos (SubPC e SubNC) é semelhante a esse em questão, onde observamos uma maior difusão do primeiro para o segundo material em relação à volta do segundo para o primeiro material. Dessa forma, para morfologias construídas com dois domínios (PTh e PPV) e variando-se a área de interface, encontramos casos em que os efeitos de aniquilação são mitigados e consequentemente, os transporte de energia é favorecido.

Além disso, fizemos a análise de concentração crítica para as morfologias de PTh e PPV. Os resultados para a primeiro e quinto caso, estão apresentados nos gráficos 4.8 e 4.9.

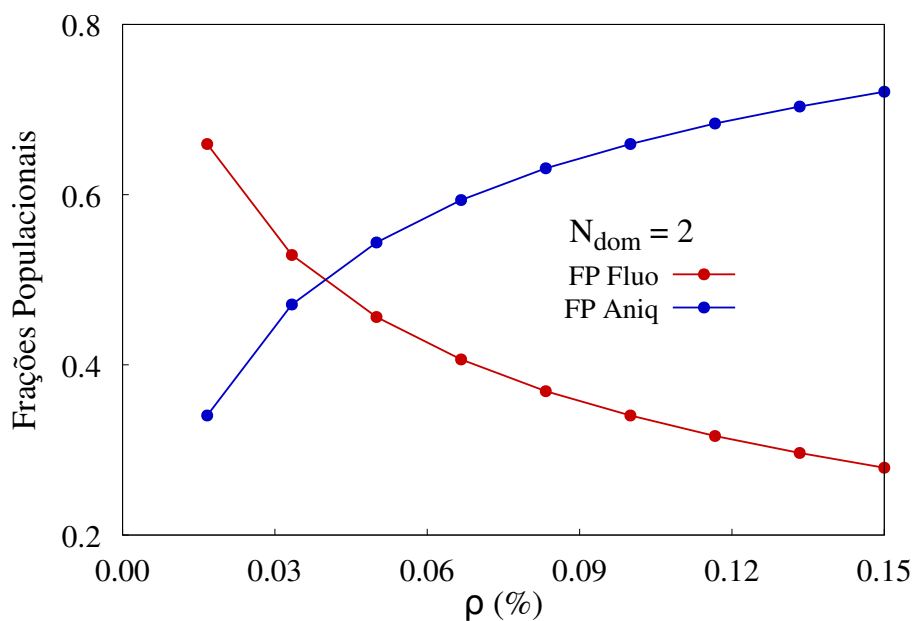


Figura 4.8: Amplitudes relativas em função da concentração de éxcitons em uma morfologia constituída por dois materiais (2 domínios) com dimensões $N_x = 20$, $N_y = 150$, $N_z = 20$ e volume $V_l = 6 \cdot 10^4$.

Diferentemente das morfologias construídas com o SubPC e SubNC, aqui conseguimos observar as concentrações críticas. Ao analisarmos esses gráficos para as oito morfologias simuladas, percebemos que ao aumentar-se a área de interface, a concentração crítica diminui.

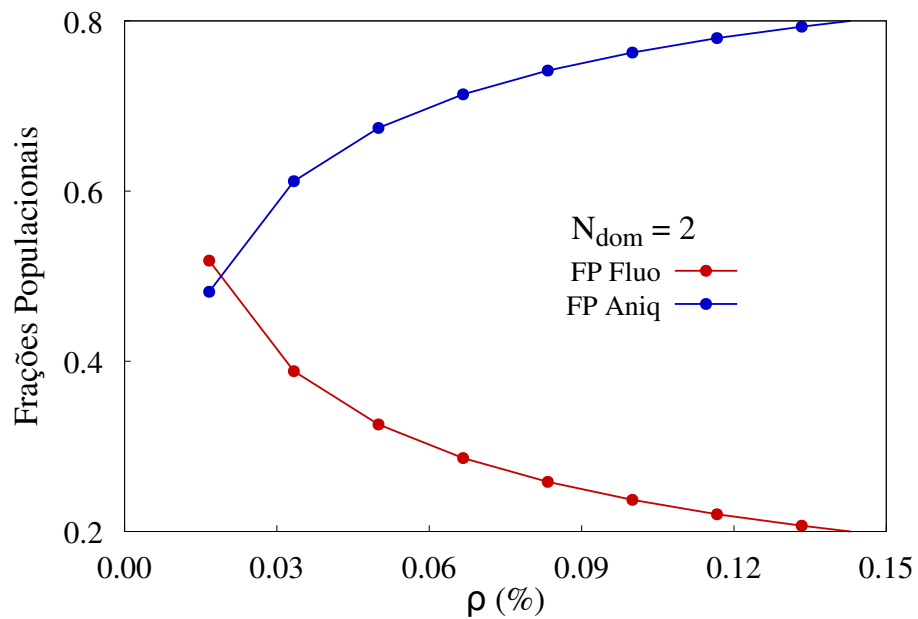


Figura 4.9: Amplitudes relativas em função da concentração de éxcitons em uma morfologia constituída por dois materiais (2 domínios) com dimensões $N_x = 30$, $N_y = 40$, $N_z = 50$ e volume $V_l = 6 \cdot 10^4$.

Ou seja, a aniquilação torna-se mais relevante que a emissão para concentrações cada vez menores, conforme aumentamos a área de interface entres os dois materiais. Portanto, redes cúbicas com um maior comprimento e menor área de interface entre os domínios mitigam os efeitos de aniquilação. A partir dessa análise, confirmamos aquilo que foi concluído a partir da análise dos histogramas: morfologias com uma menor área de interface são aquelas que apresentam um menor percentual de éxcitons aniquilados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente trabalho propõe investigar o impacto de diferentes morfologias nos processos de aniquilação de éxcitons em materiais orgânicos. Para tanto, combinamos cálculos de estrutura eletrônica e simulações de Monte Carlo Cinético. No que tange à estrutura eletrônica, investigamos as moléculas SubPC e SubNC. Foram determinadas as geometrias de equilíbrio e os modos normais de vibração dos estados fundamentais e primeiros estado excitados utilizando a teoria do funcional da densidade. Utilizando o método dos ensembles, determinamos os espectros de absorção e emissão das moléculas. E a partir da teoria de Förster, determinamos as taxas de transferência de energia e de emissão de éxcitons. Os dados de estrutura eletrônica foram utilizados como entrada — inputs — nas simulações da dinâmica de éxcitons via KMC. Implementamos o modelo da dinâmica de éxcitons em um código numérico em linguagem Fortran. Com as simulações de KMC, analisamos a difusão de éxcitons em morfologias

constituídas por SubPC e SubNC. Essas moléculas serviram de protótipos fornecendo um caso onde a mudança morfológica adotada acarreta em uma invariância na porcentagem de éxcitons aniquilados em toda a rede. Além disso, investigamos morfologias construídas a partir das moléculas de PTh e PPV. Esse último caso nos forneceu um regime em que a mudança morfológica acarretou em uma variação na porcentagem total de éxcitons aniquilados. De fato, com a diminuição da área de interface, observamos uma mitigação nos efeitos de aniquilação.

Por fim, temos como perspectiva construir diferentes morfologias variando-se o número de domínios N_{dom} , ou seja, podemos construir distribuições moleculares com mais de dois domínios. Essa extensão é pode ser feita a partir de outro algoritmo em KMC, que segue a mesma metodologia do algoritmo explicado nesse trabalho.

Essa análise para diferentes números de domínios pode nos dizer quais novas morfologias podem mitigar a importância dos efeitos de aniquilação, além daquelas já simuladas no presente trabalho. Essa investigação pode conduzir-nos a condições nas quais a difusão de éxcitons pode ser ainda mais favorecida.

Referências Bibliográficas

- [1] Luiz A Ribeiro, Pedro H Oliveira Neto, Wiliam F da Cunha, Luiz F Roncaratti, Ricardo Gargano, Demétrio A da Silva Filho, and Geraldo M e Silva. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. The Journal of chemical physics, 135(22):12B602, 2011.
- [2] Bernard Kippelen and Jean-Luc Brédas. Organic photovoltaics. Energy & Environmental Science, 2(3):251–261, 2009.
- [3] Jean-Luc Brédas, Joseph E Norton, Jérôme Cornil, and Veaceslav Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. Accounts of chemical research, 42(11):1691–1699, 2009.
- [4] Th Förster. 10th spiels memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation. Discussions of the Faraday Society, 27:7–17, 1959.
- [5] Leonardo Evaristo de Sousa, Demétrio Antônio da Silva Filho, Rafael Timóteo de Sousa, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Exciton diffusion in organic nanofibers: A monte carlo study on the effects of temperature and dimensionality. Scientific reports, 8(1):1–7, 2018.
- [6] AJ Lewis, A Ruseckas, OPM Gaudin, GR Webster, PL Burn, and IDW Samuel. Singlet exciton diffusion in meh-ppv films studied by exciton–exciton annihilation. Organic Electronics, 7(6):452–456, 2006.

-
- [7] Thuc-Quyen Nguyen, Ignacio B Martini, Jei Liu, and Benjamin J Schwartz. Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effects of chain morphology on exciton- exciton annihilation and aggregation in meh- ppv films. The Journal of Physical Chemistry B, 104(2):237–255, 2000.
- [8] Pao-Hsun Huang, Yeong-Her Wang, Jhong-Ciao Ke, and Chien-Jung Huang. Investigation of various active layers for their performance on organic solar cells. Materials, 9(8), 2016.
- [9] S. Matthew Menke, Tyler K. Mullenbach, and Russell J. Holmes. Directing energy transport in organic photovoltaic cells using interfacial exciton gates. ACS Nano, 9(4):4543–4552, 2015.
- [10] Nancy D. Eisenmenger, Kris T. Delaney, Venkat Ganesan, Glenn H. Fredrickson, and Michael L. Chabinyc. Energy transfer directly to bilayer interfaces to improve exciton collection in organic photovoltaics. The Journal of Physical Chemistry C, 119(33):19011–19021, 2015.
- [11] Attila Szabo and Neil S Ostlund. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012.
- [12] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [13] W Kohn and LJ Sham. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. Physical review, 137(6A):A1697, 1965.

-
- [14] FP Rosselli. Nova abordagem para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de kohn-sham e sua aplicação para sistemas atômicos e fragmentos de polímeros. São Carlos, São Paulo, Brasil, 2006.
- [15] Rachel Crespo-Otero and Mario Barbatti. Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran. In Marco Antonio Chaer Nascimento, pages 89–102, 2014.
- [16] Antonio Luciano de Almeida Fonseca Leonardo Evaristo de Sousa, Luiz Antonio Ribeiro and Demetrio Antonio da Silva Filho. Modeling the emission spectra of organic molecules: A competition between franck–condon and nuclear ensemble methods. The Journal of Physical Chemistry A, 120(27):5380–5388, 2016.
- [17] Fábris Kossoski and Mario Barbatti. Nuclear ensemble approach with importance sampling. journal of chemical theory and computation. Journal of chemical theory and computation, 14(6):3173–3183, 2018.
- [18] 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. Physical Chemistry Chemical Physics, 23(29):15635–15644, 2021.
- [19] Volkhard May and Oliver Kühn. Charge and energy transfer dynamics in molecular systems. John Wiley & Sons, 2008.

-
- [20] Th Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. Annalen der physik, 437(1-2):55–75, 1948.
- [21] Anna Köhler and Heinz Bässler. Electronic processes in organic semiconductors: An introduction. John Wiley & Sons, 2015.
- [22] Avogadro. Avogadro (1.2.0). <http://avogadro.cc/>, 2006.
- [23] KS Colwell William A Goddard III Anthony K Rappé, Carla J Casewit and W Mason Skiff. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. Journal of the American chemical society, 114(25):10024–10035, 1992.
- [24] Gaussian 16 | gaussian.com. <https://gaussian.com/gaussian16/>, (Accessed on 15/04/2023).
- [25] Elisa I Carrera Paul M DiCarmine Gregory L Gibson Jon Hollinger Lisa M Kozycz Theresa M McCormick, Colin R Bridges and Dwight S Seferos. Conjugated polymers: Evaluating dft methods for more accurate orbital energy modeling. Macromolecules, 46(10):3879–3886, 2013.
- [26] Tamar Stein, Leeor Kronik, and Roi Baer. Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory. Journal of the American Chemical Society, 131(8):2818–2820, 2009.
- [27] 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 ex-

citon diffusion length in organic materials. Journal of Materials Chemistry C, 7(14):4066–4071, 2019.

[28] OpenStax College. Lattice structures in crystalline solids. [Online; accessed December 4, 2023].

[29] Leonardo Evaristo de Sousa, Fernando Teixeira Bueno, Luciano Ribeiro, Luiz Antônio Ribeiro Junior, Demétrio Antônio da Silva Filho, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Role of exciton density in organic materials: Diffusion length, lifetime, and quantum efficiency. Chemistry of Materials, 31(17):6818–6823, 2019.