



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Análise Computacional de Hipóteses na
Determinação do Comprimento de Difusão em
Orgânicos**

Bruno Guilherme Araujo Pimenta

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Bruno Guilherme Araujo Pimenta

Análise Computacional de Hipóteses na Determinação do Comprimento de Difusão em 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, Março de 2024

Resumo

Compreender o problema da eficiência energética em células solares orgânicas (OPV) depende da investigação dos mecanismos de transporte de excítons. As propriedades de transporte de excítons em sistemas OPV são influenciadas por uma variedade de fatores, como morfologia, temperatura, coeficiente de absorção (α) e condições de excitação. Experimentalmente, o parâmetro tipicamente determinado é o comprimento de difusão (L_D), que caracteriza a dinâmica dos excítons. Para medir esse parâmetro, utilizam-se técnicas espectroscópicas, como os métodos de extinção de fotoluminescência. Essas medições são limitadas por suposições sobre o comportamento dos excítons, o que pode resultar em estimativas imprecisas de L_D . Neste trabalho, realizamos testes computacionais para avaliar as suposições comumente incorporadas em configurações experimentais para estimar L_D , com foco específico em: excitação homogênea, efeitos de aniquilação e difusão normal. Isso foi feito utilizando algoritmos de Monte Carlo Cinético (KMC) combinados com a teoria de Transferência de Energia por Ressonância de Förster (FRET) para simular a dinâmica dos excítons. Nossa metodologia incluiu cálculos de estrutura eletrônica usando Teoria do Funcional da Densidade e sua extensão dependente do tempo para avaliar os espectros de absorção e emissão de compostos selecionados. Consideramos os efeitos vibrônicos empregando o método do conjunto nuclear. Nossos resultados demonstram que a suposição errônea de geração homogênea de excítons pode impactar significativamente a estimativa de L_D . Uma análise similar foi realizada em relação aos efeitos de aniquilação. Este trabalho tem como objetivo examinar as metodologias comuns para estimar parâmetros de difusão em dispositivos optoeletrônicos.

Abstract

Understanding the energetic efficiency problem in organic photovoltaics (OPV) relies on investigating exciton transport mechanisms. The transport properties of excitons in OPV systems are influenced by a myriad of factors, such as morphology, temperature, absorption coefficient α , and excitation conditions. Experimentally, the parameter typically determined is the diffusion length L_D , which characterizes exciton dynamics. To measure this parameter, experimentalists rely on spectroscopic techniques, such as photoluminescence quenching methods. These measurements are limited by assumptions about exciton behavior, which can result in inaccurate estimations of L_D . In this work, we conducted computational tests to evaluate the assumptions commonly incorporated into experimental setups for estimating L_D , specifically focusing on: homogeneous excitation, annihilation effects and normal diffusion. This was done by employing Kinetic Monte Carlo (KMC) algorithms combined with Förster Resonance Energy Transfer (FRET) theory to simulate exciton dynamics. Our methodology included electronic structure calculations using Density Functional Theory and its time-dependent extension to evaluate the absorption and emission spectra of selected compounds. We accounted for vibronic effects by employing the nuclear ensemble method. Our results demonstrate that the erroneous assumption of homogeneous generation of excitons can significantly impact the estimation of L_D . A similar analysis was conducted regarding annihilation effects. This work aims to examine the common methodologies for estimating diffusion parameters in optoelectronic devices.

1	Introdução	7
1.1	Apresentação	7
1.2	Objetivo	9
2	Fundamentação Teórica	11
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer e DFT	11
2.2	Fluorescência e Teoria de Förster	15
2.3	Junção PN	20
2.4	Processos de Difusão	21
2.5	Dinâmica de Éxcitons em OPV	23
3	Metodologia	32
4	Resultados	39
4.1	Valores estatísticos na ausência de aniquilação	40

4.2	Valores estatísticos na presença de aniquilação	41
4.3	Curvas de eficiência de quenching $Q(L; \alpha, L_D)$	43
4.4	Aplicação da metodologia em caso específico: α -6T	47
5	Conclusões e Perspectivas	54
A	Soluções estacionárias	58
B	Teste do Algoritmo de KMC	61
	Bibliografia	69

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

No contexto global atual, a eventual escassez de combustíveis fósseis impulsiona a busca por fontes de energia alternativas. Nesse âmbito, a possibilidade de geração de energia elétrica a partir da captação da radiação solar representa uma alternativa promissora. Por outro lado, do ponto de vista econômico, o alto custo das placas solares torna a aplicação comercial generalizada dessa alternativa inviável. Nesse ponto, é natural enfatizar a distinção entre placas solares inorgânicas e orgânicas. A primeira representa o meio usual e mais desenvolvido de geração de energia solar. A segunda, uma alternativa menos desenvolvida, porém com numerosas vantagens potenciais em comparação com a primeira[1]. A alternativa é comumente

denominada OPV (Organic Photovoltaic Cell).

De maneira geral, a ciência das placas solares inorgânicas é mais estabelecida e entendida que a alternativa representada pelas orgânicas. Ao passo que a alternativa possui eficiência de cerca de 10%, a ciência estabelecida das inorgânicas ultrapassa 20%[2]. Tal discrepância deve ser compreendida por meio dos mecanismos subjacentes em cada tipo. Em células inorgânicas, a incidência de luz solar gera pares de elétrons e vacâncias, ou buracos, livres que se acumulam nos lados opostos de uma junção semicondutora do tipo PN. Nos orgânicos, em vez de pares elétron-vacância livres, ocorre a geração de éxcitons[3], quasipartículas caracterizadas pelo estado ligado de um elétron e um buraco. Esses, por sua vez, devem migrar para a interface doadora-aceitadora onde pode ocorrer a dissociação e consequente geração de corrente.

No caso dos OPVs, lida-se com sistemas conjugados, nos quais orbitais do tipo p realizam ligações π alternadas ao longo de uma cadeia carbônica. A ocorrência desse fenômeno introduz propriedades eletrônicas extraordinárias, como ocorre no grafeno [4]. Consequentemente, o transporte de carga e de energia é um dos principais objetos de pesquisa em OPVs. Em suma, os processos nesses dispositivos podem ser entendidos em 4 etapas básicas: absorção, difusão de éxcitons, dissociação, transporte de carga-energia[5].

Por fim, uma das quantidades físicas de interesse no estudo do transporte de energia nos condutores orgânicos é o comprimento de difusão L_D . Essa quantidade quantifica a dispersão espacial de portadores de energia causado pelo gradiente de concentração desses entes pelo material. No âmbito dos OPVs, a dinâmica de éxcitons é um processo de difusão normal restrito ao tempo de vida τ . Com isso, os parâmetros que governam o processo de difusão podem ser determinados indiretamente por dois métodos espectroscópicos básicos: *photoluminescence*

(PL) *quenching* e aniquilação de pares de éxcitons[5]. Uma vez reconhecida a distinta importância da etapa de difusão em orgânicos, o presente trabalho centra-se na validade de hipóteses usualmente assumidas na determinação experimental do comprimento de difusão.

Quanto às teorias vigentes, dois modelos são mais aplicados no entendimento dos processos de transporte de energia: de Förster e de Dexter [6]. O primeiro descreve o transporte de longa distância por interação de dipolos pontuais. No segundo, a interação vigente é a de troca, a qual ocorre somente em distâncias suficientemente curtas para ocorrer sobreposição de orbitais. O mecanismo de Förster é o mais comum em materiais orgânicos e é a que destacamos nesse trabalho.

1.2 Objetivo

O objetivo geral desse trabalho consiste em avaliar computacionalmente a validade de hipóteses tipicamente assumidas em experimentos direcionados para a aferição indireta do comprimento de difusão.

Especificamente, podemos dividir o presente trabalho em duas grandes partes. A primeira destinada à obtenção dos parâmetros necessários para o estudo da dinâmica de éxcitons via Monte Carlo Cinético (do inglês, KMC). Nessa etapa, serão avaliadas qualitativamente e quantitativamente a estrutura eletrônica do material orgânico de interesse. Com a devida análise, serão determinadas, dentre outras grandezas relevantes para o KMC, as taxas de transferência de energia. A segunda parte trata da construção do algoritmo de KMC. Esse será feito com o método experimental de PL *quenching* em mente, detalhado na seção de fundamentação teórica

para o caso de *bilayer*. Iniciaremos com o caso mais simples estudando o processo de difusão normal e refinaremos o algoritmo até a introdução dos efeitos de aniquilação de éxcitons.

No que tange a organização do trabalho em tela, apresenta-se no capítulo 2 a fundamentação teórica relevante para o trabalho. No capítulo 3, detalhamos a metodologia utilizada. No capítulo 4, apresentamos os resultados e, no capítulo 5, temos conclusões e perspectivas para a continuação dessa pesquisa.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O funcionamento de um OPV envolve diversos conceitos físicos. Dessa forma, a fundamentação teórica para a compreensão de um OPV pode ser estruturada a partir dos seguintes tópicos: junções PN, Aproximação de Born-Oppenheimer [7] e *Density Functional Theory* (DFT) [8], processos de difusão e Teoria de Förster. A inclusão do funcionamento teórico de uma junção PN será conveniente como ponto de partida para compreender de maneira geral o fenômeno de transporte de carga e de energia em células solares

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer e DFT

O problema de muitos corpos regidos pela mecânica quântica é um dos mais complexos na física. O problema consiste em determinar a função de onda do sistema constituído de

inúmeros núcleos e elétrons. Em primeiro lugar, é proposta uma função de onda geral com a seguinte forma:

$$\psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})\chi(\{\vec{R}\}), \quad (2.1)$$

onde $\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ representa a função de onda dos elétrons, $\chi(\{\vec{R}\})$, a dos núcleos, e $\{\vec{R}\}$ e $\{\vec{r}\}$ representam o conjunto de vetores posição dos núcleos e dos elétrons, respectivamente.

Em segunda colocação, a variação de $\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ em resposta à variação de $\{\vec{R}\}$ deve ser desprezível. Nessa linha, a argumentação fundamental dessa aproximação parte da comparação das massas do elétron e do núcleo. Por ser cerca de 1800 vezes mais leve que o próton, os elétrons possuem comportamento que independe de forma intrínseca da posição espacial dos núcleos. Em outras palavras, a posição dos núcleos entra apenas como um parâmetro na função de onda eletrônica. Para simplificar a notação, $\phi(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\})$ será identificado por $\Psi(\{\vec{r}\})$.

A consideração dessa aproximação permite obter a equação de onda separada para a parte eletrônica:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i>j=1}^N \frac{ke^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B=1}^M \frac{kZ_A Z_B e^2}{R_{AB}} - \sum_{A,i}^{N,M} \frac{kZ_A e^2}{R_{Ai}} \right] \Psi(\{\vec{r}\}) = E(\{\vec{R}\})\Psi(\{\vec{r}\}), \quad (2.2)$$

obtida para um sistema com N elétrons de massa m e M núcleos, cada um possuindo o número atômico $Z_{A,B}$. Neste contexto, R_{Ai} , R_{AB} e r_{ij} representam as distâncias elétron-núcleo, núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. A identificação das energias cinética e potenciais permite escrever essa equação na forma compacta de operadores:

$$[\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}]\Psi(\{\vec{r}\}) = E(\{\vec{R}\})\Psi(\{\vec{r}\}). \quad (2.3)$$

Essa é a equação que deve-se resolver para obtenção das propriedades eletrônicas do sistema.

A resolução usual da equação de Schrödinger consiste na seguinte sequência:

$$\hat{V} \longrightarrow \Psi(\{\vec{r}\}) \longrightarrow \mathbf{Observáveis}.$$

Em palavras, primeiro, há a especificação do potencial devido aos núcleos \hat{V} , o qual identifica o sistema em questão, depois, resolve-se a equação 2.3 correspondente para obtenção das funções de onda. Por fim, essas funções são usadas para determinação do valor médio de algumas grandezas denominadas observáveis:

$$O = \langle \Psi(\{\vec{r}\}) | \hat{O} | \Psi(\{\vec{r}\}) \rangle \quad (2.4)$$

Em comparação, a ideia do DFT consiste da sequência:

$$n(\vec{r}) \longrightarrow \Psi(\{\vec{r}\}) \longrightarrow V \longrightarrow \mathbf{Observáveis}.$$

Nessa construção, a determinação de $n(\vec{r})$, a densidade eletrônica, é suficiente para determinar de forma unívoca a função de onda e o potencial atrelado aos núcleos. Essa breve sequência explicita a importância da densidade $n(\vec{r})$ no DFT: em princípio, o conhecimento de uma função escalar que depende de, no máximo, 3 variáveis contém a mesma quantidade de “informação” que a função de onda usual, a qual depende de $3N$ variáveis. Em sistemas de muitos corpos, a

vantagem do método oferecido pelo DFT é evidente. Além disso, os observáveis passam a ser funcionais da densidade:

$$O[n(\vec{r})] = \langle \Psi([n(\vec{r})]) | \hat{O} | \Psi[n(\vec{r})] \rangle \quad (2.5)$$

Em particular, a energia total na linguagem do DFT assume a forma:

$$E_v[n] = (T[n] + U[n]) + V[n] = F[n] + \int d^3r n(r)v(r), \quad (2.6)$$

separando os funcionais universais (T[n] e U[n]) do funcional específico V[n].

A ideia do DFT é justificada pelos importantes teoremas de Hohenberg-Kohn[9].

2.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Seguindo a mesma notação, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn reafirma a ideia do DFT para o estado fundamental de densidade n_0 :

$$n_0(\vec{r}) \longrightarrow \Psi_0 = \Psi[n_0(\vec{r})] \longrightarrow V \longrightarrow \mathbf{Observáveis}.$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn expressa o problema variacional:

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = 0; n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}), \quad (2.7)$$

ou seja, a densidade exata do estado fundamental minimiza o funcional da energia.

2.1.2 Funcionais de Troca e Correlação

Uma aproximação onipresente embutida no DFT está na forma dos funcionais de troca e correlação. Esses funcionais são introduzidos na expressão 2.6 levando em conta as interações entre elétrons.

Primeiramente, consideramos

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n].$$

Nesse caso, T_s e T_c representam a energia cinética de partículas não interagentes e a contribuição advinda do efeito de correlação eletrônica, respectivamente. Também define-se que para o funcional da energia cinética não há contribuição do efeito de troca.

Em segundo lugar, consideramos o funcional da energia potencial

$$U[n] = U_s[n] + U_{xc}[n].$$

Os índices preservam o mesmo significado no caso da energia cinética, apenas com a adição do efeito de troca na caracterização da energia potencial.

2.2 Fluorescência e Teoria de Förster

O fenômeno de fluorescência(fosforescência) é caracterizado pela emissão de fótons por uma substância durante um processo característico de relaxamento a partir de um estado excitado de singleto(triplete). Sendo um fenômeno geral, o diagrama de Jablonski da figura 2.1

ilustra os aspectos centrais desse processo. Como se observa, um mesmo nível eletrônico contém vários níveis vibracionais e, por isso, uma transição eletrônica (representada pela seta azul) é acompanhada de um processo de “termalização” conhecido como *internal conversion* [10] (em cinza). Os tempos característicos envolvidos nessa etapa são da ordem de 10^{-12} s. Dado que o tempo médio de fluorescência é da ordem de 10^{-8} s, a emissão geralmente ocorre do estado vibracional mais baixo, conforme indicado pela seta verde no diagrama 1. A possibilidade conhecida como *intersystem crossing* (ISC) também está ilustrada no diagrama e representa a passagem de um estado singlete para um estado tripleto (seta alaranjada no diagrama 1).

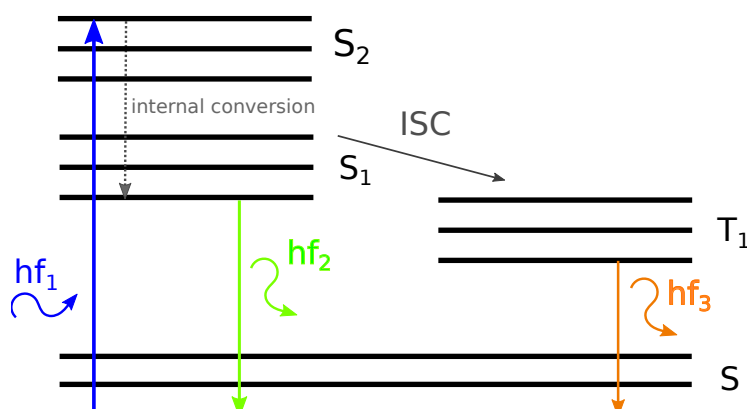


Figura 2.1: Diagrama 1. Ilustração de processos de transição eletrônica.

O interesse nessa discussão reside em caracterizar as diversas formas pelas quais ocorre transferência de energia. O fenômeno de fluorescência constitui a possibilidade de transferência envolvendo emissão e absorção de fótons. O diagrama da figura 2.2 ilustra esse processo. Uma observação pode ser feita acerca desses processos: o espectro de emissão possui comprimento de onda maior em relação ao espectro correspondente de absorção. Esse efeito recebe o nome de

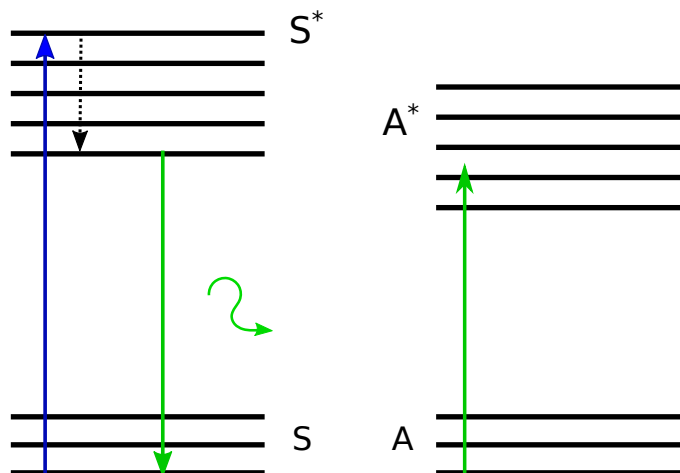


Figura 2.2: Diagrama 2.

“Stokes Shift” é resultado da conservação de energia na presença de mecanismos de dispersão, tais como o próprio processo de *internal conversion* e mecanismos de relaxação. No diagrama referente, as setas verdes indicam transições eletrônicas acompanhadas de emissão (esquerda) e de absorção (direita) de fótons.

Os fenômenos no diagrama 2 em azul e verde ocorrem por vias radiativas, ou seja, com a emissão de fótons. Em contraste, o modelo de Förster é caracterizado pela transferência de energia entre dois ou mais dipolos por vias não radiativas [11]. Esse mecanismo difere fundamentalmente dos colisionais e dos que foram introduzidos. O diagrama da figura 2.3 ilustra de forma simplificada como se dá a transferência de energia entre um dipolo doador (S,S*) e um dipolo aceitador (A,A*). Nesse diagrama, o conjunto de setas tracejadas indica a transferência de excitação sem a presença de fótons.

Especificamente, a interação de longa distância dipolo-dipolo caracteriza esse modelo. O acoplamento previsto pelo modelo de Förster é assegurado, em primeira instância, pelos intervalos de tempo envolvido em cada um dos processos de decaimento (de S* para S) e de

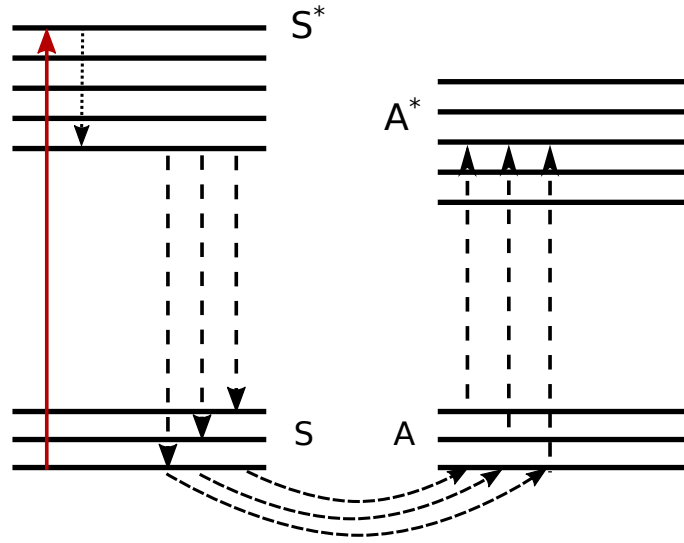


Figura 2.3: Diagrama 3. Ilustração simplificada do modelo de Förster.

movimento orbital eletrônico. Tempos típicos no primeiro são da ordem de $10^{-8} s$ enquanto o segundo processo envolve intervalos da ordem de $10^{-15} s$. Dessa forma, asseguradas condições de ressonância nos espectros de emissão do doador da excitação e no espectro de absorção do aceitador dessa mesma excitação, a transferência não radiativa pode ocorrer em algumas dezenas de angstroms. Essa condição é quantificada pelo *overlap* nos espectros citados. Assim, se denominamos $I_D(\omega)$ a taxa diferencial de emissão e $\sigma_A(\omega)$, a seção de choque do espectro de absorção, a taxa de Förster k_F pode ser definida por:

$$k_F = \frac{9c^4 \kappa^2}{8\pi r^6} \int_0^\infty \frac{I_D(\omega) \sigma_A(\omega)}{\omega^4} d\omega, \quad (2.8)$$

onde a constante c representa a constante da velocidade da luz no vácuo e ω a frequência angular da excitação. Ainda, neste contexto, r denota a distância entre os dipolos e κ incorpora o efeito da orientação relativa dos dipolos.

A natureza dos fenômenos de transição, na óptica da mecânica quântica, exige que se fale de taxas de transferência. Dessa forma, a taxa de Förster quantifica a transferência de excitação ou, especificamente no caso de OPVs, de éxcitons entre um ente doador e um aceitador. A taxa de fluorescência, por sua vez, pode ser estimada pelo inverso do tempo de vida τ :

$$k_{emi} = \frac{1}{\tau} = \int_0^{\infty} I_D(\omega) d\omega, \quad (2.9)$$

em que já definimos a equivalência de k_{emi} como a integral do espectro de emissão.

Um parâmetro importante surge da igualdade das taxas k_F e k_{emi} e isolando a variável r . Nessa construção, obtemos o raio de Förster como

$$R_F^6 = \frac{9c^4 \kappa^2 \tau}{8\pi} \int_0^{\infty} \frac{I_D(\omega) \sigma_A(\omega)}{\omega^4} d\omega. \quad (2.10)$$

O valor característico R_F é a distância na qual a taxa de transferência é igual a taxa de emissão/fluorescência k_{emi} . Em outras palavras, R_F demarca a taxa de transferência igual a 50%.

A expressão 2.8 pode ser simplificada com a utilização de R_F :

$$k_F = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6. \quad (2.11)$$

Como se verifica, a taxa reduz com a distância entre os dipolos e, também, com o aumento do tempo de vida τ .

Ainda, tratando-se de dipolos, é fundamental quantificar o efeito da orientação relativa entre os dipolos. Para tal, o fator de orientação κ está inserido na expressão 2.8 e assume a

forma:

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - \cos \theta_D \cos \theta_A)^2, \quad (2.12)$$

na qual θ_T representa o ângulo entre os dipolos de transição doador-aceitador, θ_D e θ_A , os ângulos entre cada dipolo e o vector \vec{r} que une os dipolos.

Por fim, temos em mão conhecimento suficiente para investigar e interpretar efeitos e propriedades de uma vasta gama de materiais, de moléculas pequenas a polímeros.

2.3 Junção PN

Uma junção PN é a estrutura que surge do contato entre semicondutores do tipo P e do tipo N. No primeiro tipo, o material é dopado com aceitadores de elétrons e no segundo, com doadores de elétrons. Inicialmente, o material tipo P possui alta concentração de buracos, ao passo que o tipo N possui alta concentração de elétrons. Via de regra, esses portadores se recombinam na interface da junção onde se forma a camada de depleção. Dado que os átomos dopantes conservam uma carga residual (positiva no tipo N e negativa no tipo P), surge uma diferença de potencial intrínseca que faz cessar o movimento dos portadores.

Uma célula solar inorgânica possui uma junção PN na qual ocorrem algumas etapas adicionais. Primeiro, a junção é iluminada. Em consequência, são gerados — em menor concentração — elétrons no tipo P e buracos no tipo N, os quais são impulsionados pelo potencial intrínseco através da região de depleção. Esse movimento líquido de portadores gera uma fotocorrente que leva ao acúmulo líquido de carga e, conseqüentemente, a uma diferença de potencial nos terminais da junção. Esse é o princípio básico de funcionamento por trás de dispositivos

fotovoltaicos, sendo o OPV um exemplo.

2.4 Processos de Difusão

O processo de difusão resulta do gradiente de concentração de entes em uma região. Dessa definição, a difusão é um fenômeno presente nos mais diversos sistemas. No caso dos portadores em OPVs, lidamos com éxcitons e, assim como os elétrons e buracos isolados na junção PN, os processos difusivos governam a dinâmica do sistema em equilíbrio na ausência de campos externos.

Nesse ponto, a ilustração fornecida pelo random-walk em 1D é conveniente para exemplificar de forma simples o processo de difusão. O random-walk é o movimento descrito por um ente que se move em passos aleatórios de comprimento l^1 . Um conjunto de passeios nessa construção está representado na Figura 2.4.

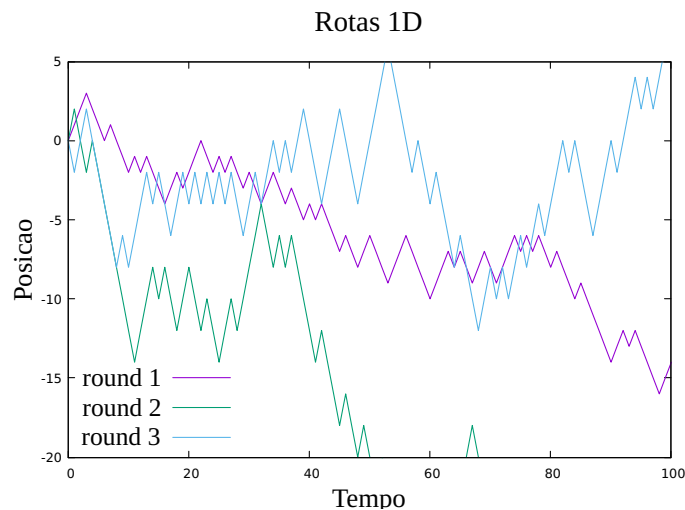


Figura 2.4: $l_i = 1.0, 2.0, 3.0$.

¹Quando não explicitadas nesse trabalho, as unidades de tempo e comprimento são arbitrárias.

Fazendo uso do conceito de cadeias de Markov, essa construção permite derivar a equação de difusão. Em primeiro lugar, resulta que a probabilidade do caminhante parar em uma posição $x = nl$, com n pertencente aos naturais, depende apenas das probabilidades de cair nessa posição a partir dos extremos $x = (n + 1)l$ e $x = (n - 1)l$. Matematicamente, a expressão normalizada para essa concepção é

$$p_{t+1}(x) = \frac{1}{2}p_t(x - l) + \frac{1}{2}p_t(x + l), \quad (2.13)$$

em que p_t e p_{t+1} denotam a distribuição de probabilidades de um ente nos tempos t e $t + 1$, respectivamente. Nessa construção, o tempo t deve ser igual ao número total de passos dados. Aplicando algumas manipulações algébricas a essa equação, obtém-se:

$$\frac{p_{t+1}(x) - p_t(x)}{\Delta t} = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t \Delta x^2} (p_t(x - l) + p_t(x + l) - 2p_t(x)) \quad (2.14)$$

Por fim, assumindo intervalos infinitesimais $\Delta t \rightarrow 0$ e $\Delta x \rightarrow 0$:

$$\frac{dp(t, x)}{dt} = D \frac{d^2 p(x, t)}{dx^2} \quad (2.15)$$

com $D = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t}$. A equação 2.15 é, então, a equação de difusão, a qual descreve a variação espacial e temporal da concentração de entes com movimento aleatório.

O coeficiente D na equação de difusão possui grande importância na quantificação dos processos difusivos. O valor desse coeficiente quantifica, portanto, a dispersão espacial de entes. Matematicamente, a evolução temporal da variância σ^2 está relacionada ao coeficiente

de difusão por:

$$\sigma^2(t) = 2Dt. \quad (2.16)$$

A equação 2.16 define uma relação linear e é de validade geral para processos de difusão normal.

Para esses processos, vale ainda perceber que a raiz quadrada da variância define um comprimento característico denominado comprimento de difusão L_D :

$$L_D = \sqrt{D\tau}, \quad (2.17)$$

sendo τ o tempo de vida médio dos entes. Aqui o fator 2 foi incorporado dentro do coeficiente de difusão generalizando assim a definição para qualquer dimensão. Experimentalmente, o comprimento de difusão L_D é a grandeza que é medida para quantificar a dinâmica de portadores em um material.

2.5 Dinâmica de Éxcitons em OPV

Em condições normais, é assumido que éxcitons em dispositivos optoeletrônicos obedecem uma equação de difusão. Mais especificamente, no caso de OPVs, a equação de difusão completa contempla, além da forma básica 2.15, termos de decaimento/fluorescência $\left(\frac{n}{\tau}\right)$, de fonte geradora ($G(x, t)$) e de dissociação $S(x)n(x, t)$:

$$\frac{dn(t, x)}{dt} = D \frac{d^2n(x, t)}{dx^2} - \frac{n(x, t)}{\tau} + G(x, t) - S(x)n(x, t). \quad (2.18)$$

Essa é a equação que deve ser resolvida a fim de se obter a dinâmica dos éxcitons em um OPV.

Para soluções práticas, é comum assumir $G(x, t) = 0$, ou seja, ausência de uma fonte geradora de éxcitons. Além disso, assume-se ausência de dissociação. Em outras palavras, o número inicial de éxcitons produzidos— o qual depende de fatores ópticos tais como a intensidade luminosa e o coeficiente de atenuação α — é originado de um único pulso de radiação incidente. A partir dessa consideração, a densidade excitônica $n(x, t)$ pelo OPV é determinada pela equação:

$$\frac{dn(t, x)}{dt} = D \frac{d^2 n(x, t)}{dx^2} - \frac{n(x, t)}{\tau}. \quad (2.19)$$

Tal consideração já constitui uma simplificação significativa no sentido de soluções apropriadas. Resta determinar as condições de contorno que possuam respaldo físico no material.

Uma condição comumente assumida na aferição experimental de L_D é a hipótese de geração homogênea. Em termos da equação 2.19, isso significa assumir a condição de contorno $n(x, 0) = cte$ para $0 < |x| < L$, sendo L a espessura do OPV. Em palavras, independentemente da profundidade do material, a concentração de éxcitons é constante no tempo inicial $t = 0$.

As condições $G(x, t) = 0$ e $n(x, 0) = cte$ recém discutidas permitem resolver a equação 2.19 de forma facilitada. Assumindo apenas soluções separáveis, define-se $n(x, t) = X(x)T(t)$ e sucedem-se os seguintes passos:

$$\frac{(dX(x)T(t))}{dt} = D \frac{d^2 X(x)T(t)}{dx^2} - \frac{X(x)T(t)}{\tau}$$

$$dX(x) \frac{T(t)}{dt} = D \frac{d^2 X(x)}{dx^2} T(t) - \frac{X(x)T(t)}{\tau}$$

$$X(x) \frac{dT(t)}{dt} = D \frac{d^2 X(x)}{dx^2} T(t) - \frac{X(x)T(t)}{\tau}$$

$$\frac{dT(t)}{dt} \frac{1}{T(t)} = D \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \frac{1}{X(x)} - \frac{1}{\tau}$$

Culminando em:

$$\frac{dT(t)}{dt} \frac{1}{T(t)} + \frac{1}{\tau} = C \quad (2.20)$$

e

$$D \frac{d^2 X(x)}{dx^2} \frac{1}{X(x)} = C \quad (2.21)$$

Prontamente, as soluções são:

$$X(x) = Ae^{-\sqrt{\frac{C}{D}}x} \quad ; \quad T(t) = Be^{(C-\frac{1}{\tau})t} \quad (2.22)$$

E, portanto, fazendo $AB = \rho_0$:

$$n(x, t) = \rho_0 e^{-\sqrt{\frac{C}{D}}x} e^{(C-\frac{1}{\tau})t}. \quad (2.23)$$

Aplicando a condição $n(x, 0) = cte$:

$$n(x, 0) = \rho_0 = cte = \frac{N}{V}. \quad (2.24)$$

Nessa construção, N é o número inicial de éxcitons gerados e V é o volume do OPV. Enten-

dendo que N é proporcional à intensidade luminosa, ficamos, por fim, com:

$$n(x, t) = \frac{N}{V} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.25)$$

Fisicamente, esse resultado descreve uma solução pseudoestacionária, uma vez que o fenômeno intrínseco de fluorescência dos éxcitons leva ao decaimento exponencial da densidade no tempo.

Além disso, a densidade fica constante ao longo do OPV.

2.5.1 Método de PL Quenching em Bilayer

Como brevemente discutido na introdução, um dos métodos usualmente empregados para aferição experimental do comprimento de difusão L_D é o método de *photoluminescence quenching*. Em poucas palavras, esse permite deduzir indiretamente parâmetros da dinâmica dos éxcitons em um OPV, ou qualquer outro dispositivo optoeletrônico. Seu funcionamento é baseado em observações espectroscópicas devido ao fenômeno de fluorescência. Dessa forma, faz-se uso de um material denominado *quencher*, o qual pode absorver éxcitons, exaurindo o número de portadores que eventualmente fluoresceria. Em consequência disso, a radiação luminosa que seria devolvida pelo decaimento radioativo dos éxcitons é reduzida. O método, portanto, gira em torno da capacidade de medir a fração de intensidade luminosa: $\frac{I(L)}{I_0}$. Nesse caso, I_0 é a intensidade fluorescente na ausência do quencher, e $I(L)$ é a intensidade fluorescente com o quencher localizado a uma profundidade L . A construção recém-explicitada se refere ao quencher em bilayer, justificando a posição do quencher plano na altura/profundidade L . Na figura 2.5 ilustramos um OPV com quencher em bilayer a diferentes profundidades L .

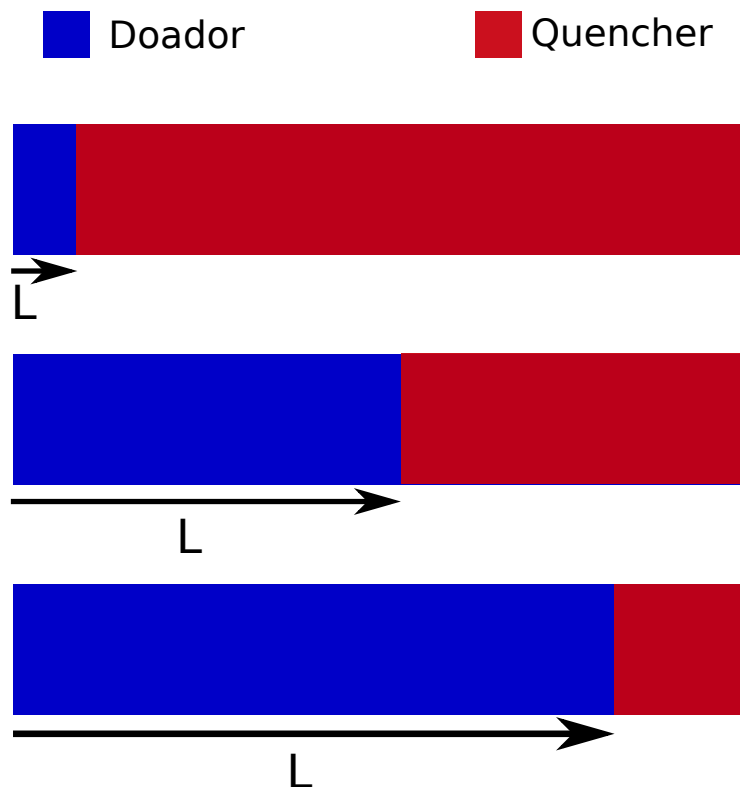


Figura 2.5: Ilustração 1. OPV com quencher em profundidades diferentes

Na atual situação descrita, a equação de difusão contempla o termo $S(x)n(x, t)$ de dissociação/quenching:

$$\frac{dn(t, x)}{dt} = D \frac{d^2 n(x, t)}{dx^2} - \frac{n(x, t)}{\tau} - S(x)n(x, t) \quad (2.26)$$

Nesse caso, há uma aproximação da taxa de dissociação por $S(x) = \delta(x - L)$, onde $\delta(x - L)$ é a delta de Dirac. Isso significa uma taxa de dissociação infinita localizada no quencher. É equivalente, portanto, procurar uma solução a equação 2.19 tomando a condição $n(L) = 0$.

Do ponto de vista experimental, é recorrente a definição da quantidade complementar:

$$Q(L, L_D, \alpha) = 1 - \frac{I}{I_0} = 1 - \frac{\int_0^\infty \int_0^L n_q(x, t) dx dt}{\int_0^\infty \int_0^L n_{s,q}(x, t) dx dt}, \quad (2.27)$$

denominada eficiência de quenching, com $n_{s,q}$ e n_q denotando as densidades de éxcitons na ausência e na presença de quencher, respectivamente. Evidentemente, essa quantidade caracteriza quão intenso é o efeito de quenching, com $Q = 1$ sendo o quenching total (complementarmente $I = 0$) e $Q = 0$ sendo a ausência de qualquer efeito de quenching ($I = I_0$). Como explicitado, essa quantidade depende da profundidade do quencher, do comprimento de difusão L_D e do coeficiente de atenuação α .

Desenvolvendo a definição das intensidades, é possível obter [5]:

$$Q(L, L_D, \alpha) = \frac{(\alpha^2 L_D^2 + \alpha L_D \tanh\left(\frac{L}{L_D}\right)) e^{-\alpha L} - \alpha^2 L_D^2 (\cosh\left(\frac{L}{L_D}\right))^{-1}}{(1 - \alpha^2 L_D^2)(1 - e^{-\alpha L})}, \quad (2.28)$$

Assumindo agora a presença de uma fonte constante $G(x, t) = \frac{\rho_0}{\tau}$, é possível encontrar soluções estacionárias (**Apêndice A**) que, juntamente da condição de geração homogênea [12, 13], levam a:

$$Q(L, L_D, \alpha = 0) = 1 - \frac{\int_0^L n_q(x) dx}{\int_0^L n_{s,q}(x) dx} = \frac{L_D}{L} \tanh\left(\frac{L}{L_D}\right). \quad (2.29)$$

Na figura 2.6 apresentamos um exemplo ilustrativo desse tipo de função $Q(L; L_D)$. Conforme explicitado, à medida que o quencher se encontra em uma posição mais próxima de zero, ou, equivalentemente, a medida em que a espessura do dispositivo diminui, o efeito de quenching

de éxcitons é mais intenso e a radiação fluorescente é reduzida. Ainda nessa figura ilustrativa, verifica-se o esperado conforme o quencher se distancia. Isso é, o valor de $\lim_{L \rightarrow \infty} Q(L) = 0$, ou seja, o efeito de quenching se torna ausente. Portanto, a descrição quantitativa de 2.29 está de acordo com a descrição qualitativa.

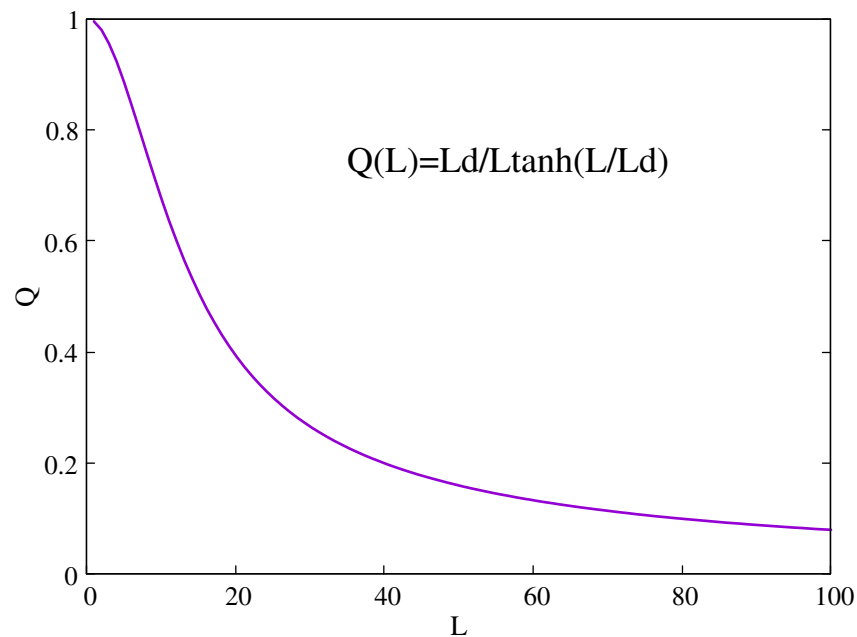


Figura 2.6: Ilustração 2. Ilustração da eficiência de quenching $Q(L)$

Sendo assim, o método de PL quenching baseia-se em medir a intensidade de emissão em experimentos contendo camadas do material de interesse com diversas espessuras. A partir da eficiência de quenching Q em função de L , é possível estimar o valor de L_D ajustando 2.28.

2.5.2 Conexão com o Mecanismo de Förster

Da forma construída, entende-se que a origem da equação de difusão para éxcitons singletos é o mecanismo de Förster. Dessa maneira, um conjunto de equações fazendo a conexão

entre os parâmetros difusivos (L_D p.ex) e os parâmetros de Förster (R_F p.ex) é conveniente.

Em primeiro lugar, reescrevemos 2.17 da seguinte forma:

$$L_D^2 = \sigma^2(\Delta r) = \langle (\Delta r)^2 \rangle - \langle |\Delta r| \rangle^2, \quad (2.30)$$

na qual Δr é o deslocamento de um éxciton até o evento de fluorescência. Em seguida, da teoria de random-walk, utilizamos o fato de que a variância dos deslocamentos é igual a

$$L_D^2 = N \langle r(n_x, n_y, n_z) \rangle^2, \quad (2.31)$$

Nesse contexto, N representa o número médio de passos dados no random-walk e $r(n_x, n_y, n_z)$, as posições dos sítios em uma rede assumida a priori cristalina/ordenada e, por isso, n_i são inteiros. Nessa linha, a média de r pode ser calculada por [14]:

$$\langle r \rangle = \frac{\sum_{n_x, n_y, n_z} r_{min} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} k_F(r)}{\sum_{n_x, n_y, n_z} k_F(r)}, \quad (2.32)$$

onde r_{min} é o conjunto de vetores da célula primitiva. Para simplificar, mas não limitando, r pode ser tomada como uma rede cúbica simples de Bravais, com os vetores de base ortogonais e de mesmo módulo. Nessa linha, é possível restringir a média para primeiros vizinhos, isso é, tomar a condição $\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = 1$ no somatório.

O número médio de saltos de um éxciton é completamente determinado pelas taxas de

Förster por meio da seguinte relação:

$$N = \tau \cdot \langle k_F \rangle = \tau \cdot \frac{R_F^6}{\langle r \rangle^6 \tau} = \frac{R_F^6}{\langle r \rangle^6}. \quad (2.33)$$

Levando essas considerações na 2.31, obtemos a relação que faz a conexão entre L_D e R_F :

$$L_D^F = \frac{R_F^3}{\langle r \rangle^2}. \quad (2.34)$$

Essa é a relação teórica cujo valor de L_D^F será comparado aos valores obtidos por métodos estatístico-computacionais e experimentais. Nesse sentido, ela se mostra de suma importância para esse trabalho, na medida em que faz a conexão direta entre a teoria de difusão e a teoria de Förster. Ainda, vale ressaltar que 2.34 deve ser vista como o comprimento de difusão intrínseco do éxciton, sendo, na maioria dos casos, um limite superior para o L_D .

Assim, finalizamos os fundamentos teóricos relevantes para a compreensão e execução desse trabalho.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

A metodologia básica que permitirá a obtenção dos objetivos propostos se divide em 3 etapas principais. Partimos da escolha da molécula, ou polímero, a ser tratada com a pré-otimização de sua estrutura via software Avogadro[15]. Em seguida, efetuamos o estudo de estrutura eletrônica e modos normais via pacote de software Gaussian[16]. Por fim, executamos simulações computacionais via Monte Carlo Cinético (KMC), de autoria própria, com os parâmetros obtidos nas etapas anteriores.

Nesse projeto, foi escolhida a molécula α -sexitiofeno (6T, $C_{24}H_{14}S_6$), cuja estrutura encontra-se na figura 3.1. A escolha dessa molécula foi feita com base no registro de suas propriedades documentadas na literatura. Devido a isso, é uma molécula de propriedades optoeletrônicas bem conhecidas e com potenciais aplicações em OPVs [17]. No software Avogadro, a molécula foi construída e sua geometria pré-otimizada utilizando o método *Universal Force*

Field (UFF)[18].

Em seguida, a estrutura pré-otimizada do 6T é submetida a segunda etapa. Nessa parte, foram obtidas as geometrias de equilíbrio do estado fundamental S0 e do primeiro estado excitado S1 (singleto). Para tal, foi utilizado o DFT, optando-se pelo funcional híbrido **wB97XD**. Esse funcional mostra-se adequado para simulações de sistemas com transferência de carga e/ou interações não-covalentes[19]. Adicionalmente, foi escolhida a base 6-31G(d,p) [20], caracterizada pela convolução de funções gaussianas com termos de polarização

Doravante, na segunda etapa, partimos das geometrias de equilíbrio dos dois estados S0 e S1. Com essas, obtemos os modos normais de vibração. Com o output fornecido pelo Gaussian16 [16], construímos os espectros de absorção e emissão utilizando o método dos ensembles nucleares [21] considerando 500 geometrias amostrais. Isso foi feito nos softwares Q-chem[22] e NEMO, cujo algoritmo foi desenvolvido pelo grupo de Física Atômica e Molecular da UnB [23]. Análise subsequente desses resultados culmina nos parâmetros que servirão de input para o KMC.

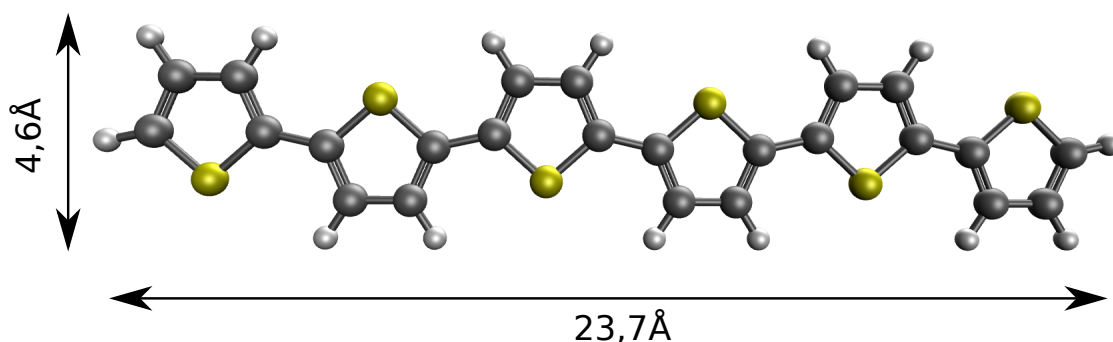


Figura 3.1: Estrutura 6T.

Acerca das especificidades do 6T, é importante ressaltar, na obtenção das diferentes configurações cristalinas, a influência do substrato no qual o cristal cresce e as condições de temperatura durante sua deposição. Não obstante as dificuldades adicionais na implementação computacional dessas condições, é conhecido que a estrutura cristalina do 6T e semelhantes assume uma célula unitária monoclnica, que aproximamos como ortorrmbica, com os parâmetros estruturais contidos na tabela 3.1 [24, 17].

Parâmetros do alpha-6T		
a,b,c(Å)	α, β, γ	$\mu(\text{Å}\cdot e)$
44,7	90,0	5,9
7,8	90,7	
6,1	90,0	

Tabela 3.1: Parâmetros de rede α -6T. μ representa o momento de dipolo de transição.

A ilustração desse tipo de estrutura cristalina encontra-se na figura 3.2.

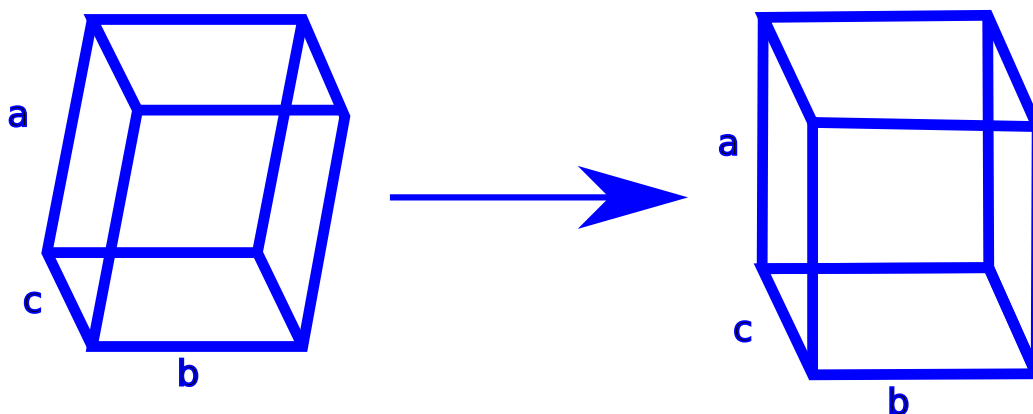


Figura 3.2: Aproximação utilizada da estrutura cristalina do α -6T. À esquerda, estrutura monoclnica simples; à direita, estrutura ortorrmbica simples.

Acerca dessa configuração para o 6T, incide que, nessas distâncias dentro da célula unitária, a transferência por Dexter (*overlap* de orbitais) compete com a transferência de Förster.

Por isso, foi relevante considerar correções às taxas de Förster conforme discutido em [14, 25].

Os valores efetivos com essa correção, em nanômetros, estão expostos na tabela 3.2.

a	b	c
5,15	1,46	1,29

Tabela 3.2: Distâncias efetivas, em nanômetros, para a célula unitária do 6T.

Na última etapa, simulamos a dinâmica de éxcitons utilizando o modelo de Förster embutido em um algoritmo de KMC. O citado algoritmo ocorre com a descrição dos seguintes passos:

- Inicia-se com a definição de um array tridimensional. Nesse projeto, optou-se pela escolha das dimensões $N_x \times N_y \times N_z$. Cada entrada nesse array representa, portanto, um sítio onde se encontra uma molécula de 6T, por exemplo;
- O quencher é colocado na forma bilayer em todos os sítios formando um plano em $z = L$;
- Os N éxcitons são distribuídos de acordo com a lei física $I_0 e^{-\alpha z}$ na direção z e de forma homogênea nas direções x, y . Se um éxciton for gerado na região de quenching, ele é automaticamente removido da simulação;
- A dinâmica de éxcitons se resume a três possibilidades: saltar para um sítio de primeiros vizinhos, decair com a emissão de radiação (fluorescência) ou cair no quencher Q;
 - Na prática, um gerador aleatório sorteia um número de 1 a $N(t)$, sendo $N(t)$ o número de éxcitons presentes em cada passo de tempo da simulação;
 - O éxciton escolhido entra em uma estrutura condicional que corresponderá as citadas possibilidades.

Para obter a probabilidade de saltar para um sítio vizinho, recorremos a taxa de Förster 2.11. No caso de primeiros vizinhos, os saltos possíveis são ilustrados na figura 3.3.

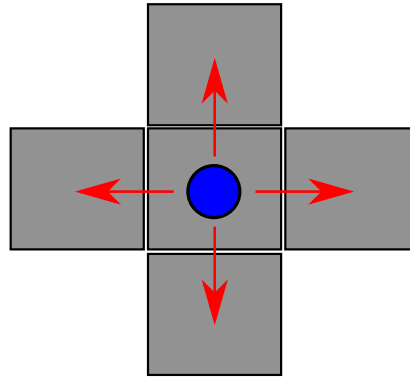


Figura 3.3: Eventos de salto possíveis. No caso tridimensional, os saltos para dentro e para fora da tela são incluídos;

Dada a taxa de fluorescência 2.9, a probabilidade de cada evento P_i é igual a:

$$P_i = \frac{K_i}{\sum_{i=1}^7 K_i}, \quad (3.1)$$

onde K_i são as taxas de Förster associadas a cada um dos eventos possíveis.

Com essas considerações, o número de eventos possíveis para um éxciton em um instante de tempo é igual a 7: 6 eventos de salto e 1 de emissão.

Na prática, será necessário efetuar o valor cumulativo das probabilidades para cada caso:

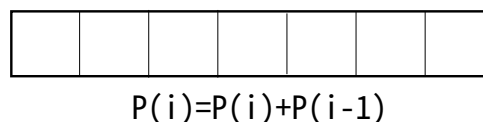


Figura 3.4: Probabilidades cumulativas.

Com essas construções é possível sortear o evento pelo qual o éxciton escolhido irá pas-

sar em um dado passo de tempo. Na prática, apenas utilizamos um gerador de número aleatórios e comparamos em qual seção do intervalo de probabilidades ele reside.

Resta decidir, então, como deve ser definido o passo de tempo. Com todas as taxas em mão, o passo de tempo deve ser definido como o inverso do somatório das taxas:

$$\Delta t = \frac{1}{N(t) \cdot \sum_{i=1}^7 K_i}, \quad (3.2)$$

pois assim, em uma unidade de tempo característica do sistema, em média, todos os entes da simulação passarão por todos os eventos.

- Nos eventos de fluorescência, removemos o éxciton correspondente da simulação;
- O round termina quando todos os éxcitons tiverem decaído ou sido capturados no quencher Q. Nesse momento são registrados:
 - Os números de éxcitons que floresceram N_f e que foram capturados no quencher N_d ;
 - Os deslocamentos vetoriais e absolutos resultantes nas direções \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} .
- Para obter uma estatística com o ensemble, repetimos os passos descritos em N_r rounds e, dos valores registrados, tomamos a média;
- Todos esses passos são repetidos mudando gradualmente o valor de L e a direção de posicionamento do quencher: $z \rightarrow x \rightarrow y$.

A execução do KMC, operando de acordo com os passos recém-descritos, permite a

obtenção de:

$$Q(L; \alpha; L_D) = 1 - \frac{N_f(L; \alpha; L_D)}{N} = \frac{N_d}{N},$$

e, também, de forma complementar:

$$I(L; \alpha; L_D) = 1 - \frac{N_d(L; \alpha; L_D)}{N} = \frac{N_f}{N}.$$

Além disso, N_f e N_d são tais que:

$$N_f + N_d = N.$$

Assim, foi devidamente apresentado o programa de KMC, de autoria própria, que será utilizado para simular a dinâmica de excítons. Ocorre, por último, uma adição ao código desenvolvido para incluir a possibilidade de aniquilação de excítons. Nesse caso, ao saltar para um sítio já ocupado, um dos excítons é removido da simulação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Os resultados expostos a seguir centram-se na obtenção dos valores de L_D , em conformidade com os objetivos desse trabalho. Duas metodologias foram aplicadas para esse fim: uma estatístico-computacional e outra um simulacro computacional da abordagem experimental de PL quenching em bilayer. A primeira dessas serve para ratificar o algoritmo de KMC desenvolvido, na medida em que se observa concordância com a teoria, e, também, para estimar quantitativamente efeitos de aniquilação, os quais possuem análise limitada na segunda metodologia. Os resultados obtidos por essa segunda habilitam a avaliação computacional das hipóteses assumidas na aferição experimental de L_D ; assim, podem ser considerados os resultados principais desse trabalho.

4.1 Valores estatísticos na ausência de aniquilação

Na ausência de aniquilação, tivemos o interesse em construir histogramas que facilitassem a visualização da dinâmica dos éxcitons. Para tanto, dispomos de 2 tipos de histogramas: um para os deslocamentos vetoriais e outro para os deslocamentos absolutos. Além disso, atentamos para garantir a isotropia do sistema. Em outras palavras, foi verificada a independência do movimento nos três eixos ortogonais \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} .

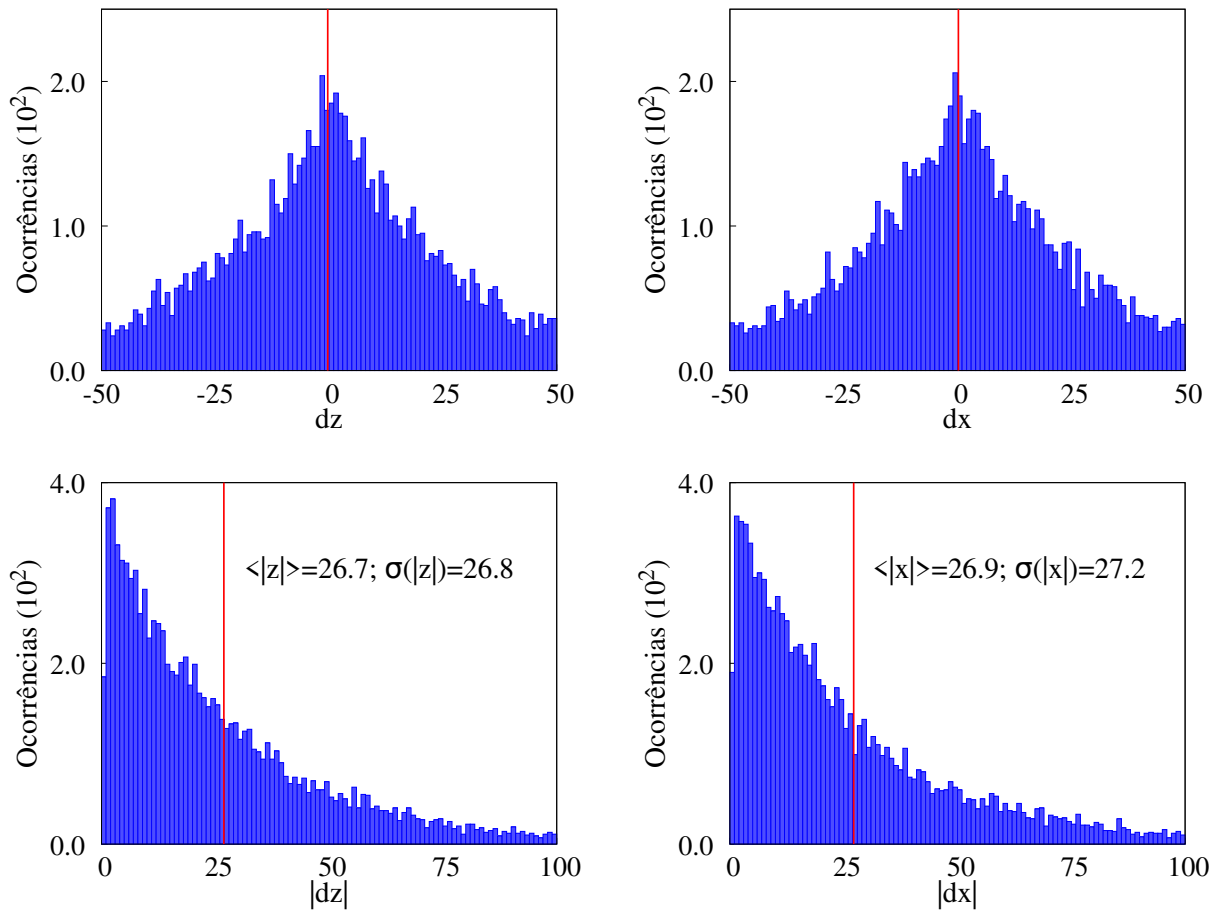


Figura 4.1: Histogramas dos deslocamentos vetoriais/absolutos em duas direções independentes: em \hat{z} na esquerda e em \hat{x} na direita. Retas verticais vermelhas indicam o valor médio.

Nesse âmbito, a figura 4.1 reúne os 2 tipos de histogramas em duas direções verifi-

cadamente independentes. Nesses, as retas verticais vermelhas sinalizam o valor médio em cada caso. Os histogramas de deslocamento vetorial dz e dx cumprem a função primária de garantir a isotropia do sistema. Isso é reforçado pelos valores médios localizados próximos ao zero, indicando que deslocamentos para esquerda em \hat{x} , por exemplo, ocorrem com igual probabilidade/frequência para direita. Os histogramas de deslocamentos absolutos, por sua vez, expressam a magnitude do movimento dos éxcitons. Nessa construção, os desvios padrão $\sigma(|z|)$ e $\sigma(|x|)$ hão de ser comparados com 2.34. Desse segundo tipo de histograma, portanto, extraímos o valor esperado de L_D . Para os valores exemplificativos de $R_F = 3.0$ e $\langle r \rangle = 1.0$, em unidades arbitrárias de comprimento, os valores na figura $\sigma(|z|) = 27.2$ e $\sigma(|x|) = 26.8$, nas mesmas unidades, quando comparamos com 2.34, indicam concordância com a teoria. Apesar da validade estatística desses primeiros testes, utilizamos um número de amostras determinado como suficiente para esse tipo de teste. Essa última discussão foi levantada ainda na fase de testes do algoritmo de KMC e encontra-se no **Apêndice B**.

4.2 Valores estatísticos na presença de aniquilação

Apresentamos agora a avaliação estatística do efeito de aniquilação. Nos histogramas dos deslocamentos absolutos da figura 4.2, sinalizamos na reta vertical verde o valor esperado de $L_D^F = 27$ (vide 2.34 com $R_F = 3.0$ e $\langle r \rangle = 1.0$) e, na reta vertical vermelha, o valor estatístico de L_D obtido.

Como se verifica nesses histogramas, na presença de aniquilação, o valor de L_D , que fornece uma medida do quanto os éxcitons se deslocam, é reduzido com o aumento da concen-

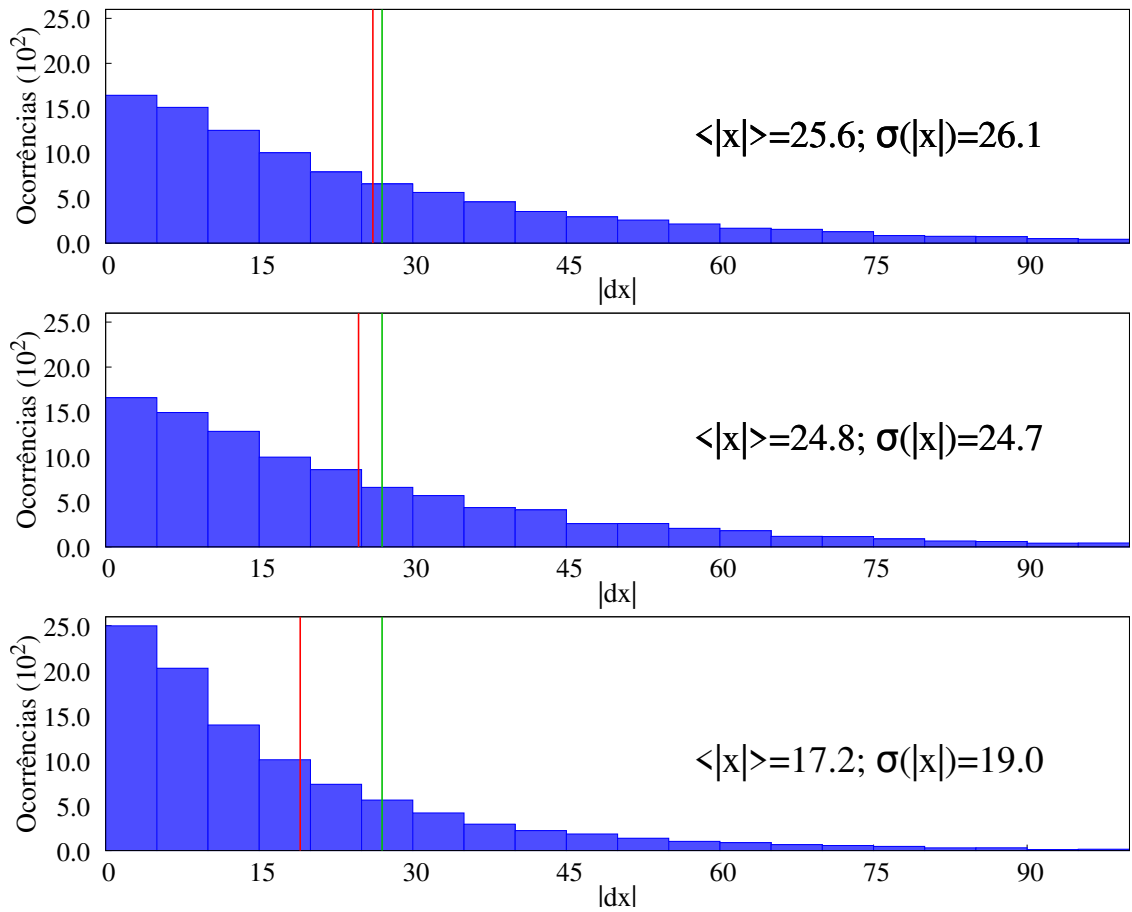


Figura 4.2: Histogramas dos deslocamentos absolutos. Concentrações de cima para baixo: 10^{-5} , 10^{-4} e 10^{-3} .

tração. Isso, é claro, se deve a relação direta existente entre concentração e aniquilação. De fato, em unidades arbitrárias de comprimento, na menor concentração de 10^{-5} , o valor de L_D é 26.1, ao passo que, na maior concentração de 10^{-3} , essa mesma grandeza é reduzida para 19.0. Ocorre o esperado: a aniquilação limita a dinâmica dos éxcitons. Essa limitação pode ser entendida a partir da relação entre o número de passos médio N e o tempo de emissão médio efetivo τ dos entes, como descrito por 2.33. A aniquilação tem o efeito de reduzir τ , o que, conseqüentemente, reduz N . Além disso, observa-se nos histogramas uma proporção maior de ocorrências para valores menores de dx conforme aumenta-se a concentração.

Esses testes fornecem, então, uma estimativa da magnitude dos efeitos de aniquilação.

4.3 Curvas de eficiência de quenching $Q(L; \alpha, L_D)$

Conforme a fórmula 2.28, se deduz uma dependência de Q com o coeficiente de atenuação α . Assim, a hipótese testada primeiramente é a do efeito de geração. Embora não explicitada na definição de 2.27, também foi testado o efeito da aniquilação/concentração. Começamos a exposição desses resultados com a primeira hipótese.

4.3.1 Efeito da geração

No gráfico da figura 4.3, encontram-se expostas as curvas de geração inicial seguindo a lei física $I_0 e^{-\alpha z}$, isso é $n(z, t = 0)$ com valores de α diversos. O eixo horizontal representa o índice z do sítio, indo de 1 a N_z , e o eixo vertical representa o número médio de éxcitons presentes no plano desse índice. Fisicamente, a curva vermelha tem o maior valor de α , representando uma aproximação de um material opaco para uma dada faixa de frequências. A curva roxa, por sua vez, possui o menor valor possível de α , o que representa, um material transparente para a mesma faixa de frequências. Vale ressaltar que essas curvas foram obtidas para o quencher localizado na posição arbitrária $L = 70nm$.

Em concordância com a condição $n(L) = 0$, observa-se que os éxcitons gerados no quencher ($z > 70$) são imediatamente removidos do OPV. No caso ilustrado, apenas as curvas verde e roxa com coeficientes $\alpha_3 = 0.01$ e $\alpha_4 = 0.0$ permitem que os éxcitons alcancem essa profundidade. Esse é o comportamento físico esperado dado o comprimento característico de

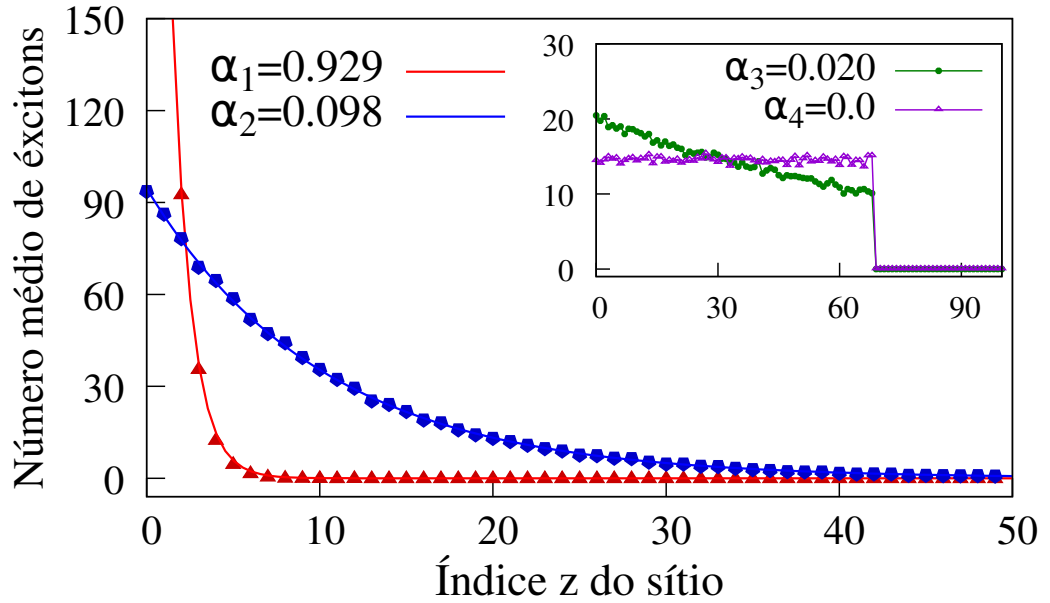


Figura 4.3: Curvas de geração com valores ajustados de $\alpha_1=1.0$, $\alpha_2=0.1$. Inset: Curva ajustada de $\alpha_3=0.01$ — caso tendendo a zero — e $\alpha_4=0.0$.

atenuação, que é o inverso de $z_p = \frac{1}{\alpha}$. Para as curvas com maior coeficiente de atenuação ocorre que a maior parte dos excítons são gerados nos primeiros sítios, conforme ilustrado pelas curvas vermelha e azul.

A fim de recuperar a condição de geração homogênea, isso é, $n(x, t = 0) = \frac{N}{V} = \rho_0$, fixamos no algoritmo de KMC $\alpha = 0.0$ e comparamos o resultado com o valor mais baixo testado diferente de zero ($\alpha_3 = 0.01$). Tal comparação está contida no inseto do gráfico da figura 4.3. Assim, na medida em que os pontos associados a α_4 exibem uma pequena flutuação em torno de um valor médio ρ_0 (cerca de 14 no gráfico), fica claro o entendimento da geração homogênea como um caso limite com $\alpha \rightarrow 0$.

Sobre essas condições iniciais de geração, com L variando gradualmente conforme explicado na metodologia, e usando os mesmos valores exemplificativos $\langle r \rangle$ e R_F , reprodu-

zimos as curvas de eficiência de quenching comparando os valores ajustados de L_D associados a cada valor de α . Esses resultados encontram-se reunidos no gráfico da figura 4.4. Para manter

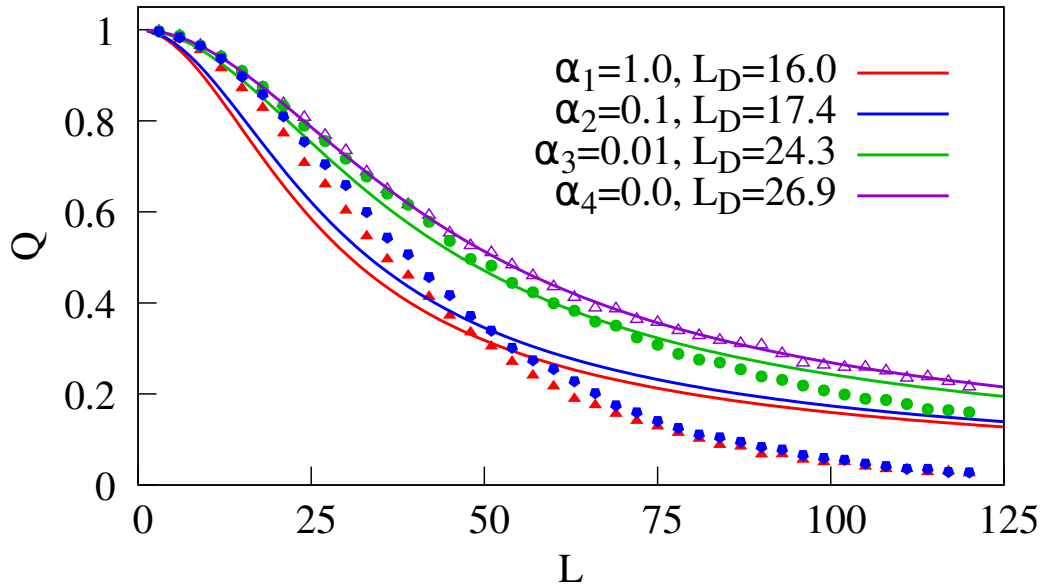


Figura 4.4: Efeito da geração inicial na eficiência de quenching

a clareza, definimos aqui o comprimento de difusão obtido pelo ajuste da curva de quenching como L_D^Q e o mesmo valor obtido pela teoria de Förster 2.34 como $L_D^F = 27$. Comparando essas duas abordagens, organizamos as discrepâncias $\Delta L_D = |L_D^F - L_D^Q|$ na tabela 4.1 a fim de quantificar o erro associado a hipótese de geração homogênea.

α	1.0	0.1	0.01	0.0
ΔL_D	11.0	9.6	2.7	0.1

Tabela 4.1: Efeito de α na determinação de L_D .

Dessa forma, evidenciamos o efeito de α na determinação de L_D . Em palavras, se assumida erroneamente a hipótese de geração homogênea, será relatada uma **subestimação** do valor de L_D .

4.3.2 Efeito da aniquilação/concentração

Com o teste estatístico (sem aniquilação) e o valor ajustado da curva de quenching, ambos em concordância com a teoria de Förster, e com a hipótese da geração homogênea testada qualitativamente e quantitativamente, prosseguimos com o efeito da aniquilação/concentração no valor de L_D ajustado pela curva Q .

Conforme a construção da figura 4.4, fixamos $\alpha = 0$ (geração homogênea) e repetimos os mesmos passos variando L e a concentração. Tal procedimento permitiu obter o gráfico da figura 4.5, o qual explicita o efeito da aniquilação no ajuste de L_D : ocorre uma **superestimação** do valor de L_D . Na figura, ρ_{max} indica a concentração máxima, para o menor L , em cada configuração. Isso foi feito meramente por fins comparativos e as concentrações foram escolhidas arbitrariamente. Em suma, estimamos a superestimação de L_D no caso eventual de ser utilizado o ajuste de 2.29 para um ambiente em que a aniquilação não é desprezível.

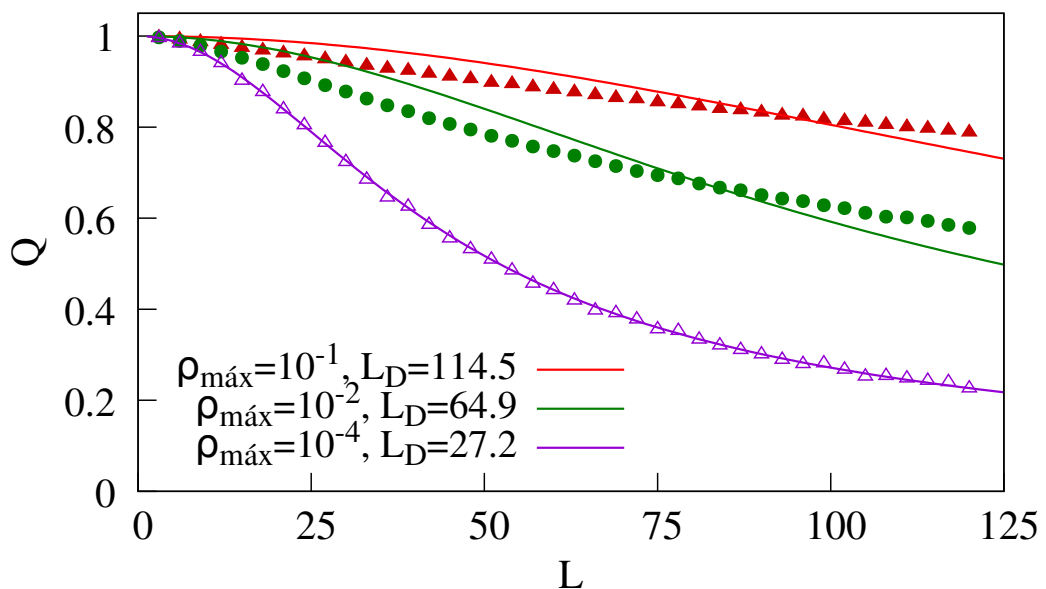


Figura 4.5: Efeito da aniquilação/concentração no ajuste de L_D .

Para concluir os resultados acerca da construção e análise da curva de eficiência de quenching, reiteramos as conclusões acerca das hipóteses de geração e de aniquilação:

- **Hipótese de geração homogênea:** Se assumida erroneamente, acarreta em **subestimação** de L_D ;
- **Hipótese de aniquilação desprezível:** Se assumida erroneamente, acarreta em **superestimação** de L_D .

4.4 Aplicação da metodologia em caso específico: α -6T

Os resultados até agora apresentados foram obtidos de forma paramétrica. Isso significa que estivemos interessados apenas em obter a dependência geral dos parâmetros de quenching com o coeficiente de atenuação α e com a concentração. Por si só, esses resultados denotam o cumprimento dos objetivos específicos elencados no início desse trabalho. Agora, passamos a apresentar os resultados complementares de aplicação ao 6T, material bem estudado na literatura e de propriedades optoeletrônicas vantajosas [26].

4.4.1 Espectros e inputs de Förster

Com a devida execução dos procedimentos de estrutura eletrônica, foram obtidos os espectros na figura 4.6. Acerca desse resultado, duas observações principais podem ser feitas:

- Espectro de emissão deslocado para menores energias (maior comprimento de onda);
- Ocorrência de *overlap*.

Na primeira constatação, confirmamos a ocorrência de Stokes Shift para o espectro de emissão, como discutido na fundamentação teórica. Já sobre a segunda constatação, certificamo-nos da ocorrência de transferência de Förster para esse sistema específico. Sendo assim, ocorrerá transferência de excitação por vias não-radiativas entre um par doador-aceitador da molécula 6T.

Para os resultados quantitativos, explicitamos os valores do raio de Förster R_F e do tempo de emissão médio τ obtidos com essa metodologia:

$$R_F = 65.9 \pm 4.8 \text{ \AA} \quad \tau = (1.09 \pm 0.01) \cdot 10^{-9} \text{ s.}$$

Em conjunção com as distâncias efetivas contidas em 3.2, esses fatores resultam nos seguintes valores de L_D , em nanômetros:

$$L_{D_x}^F = (1,7 \pm 0,4) \times 10^2 \quad L_{D_y}^F = (1,3 \pm 0,3) \times 10^2 \quad L_{D_z}^F = (1,1 \pm 0,2) \times 10^1.$$

Tais direções possuem a seguinte associação com os versores da célula unitária:

$$\hat{x} \longrightarrow \hat{c}, \hat{y} \longrightarrow \hat{b}, \hat{z} \longrightarrow \hat{a}.$$

Seguindo essa orientação da célula unitária e com parâmetros de Förster explicitados, foram obtidas as curvas de eficiência.

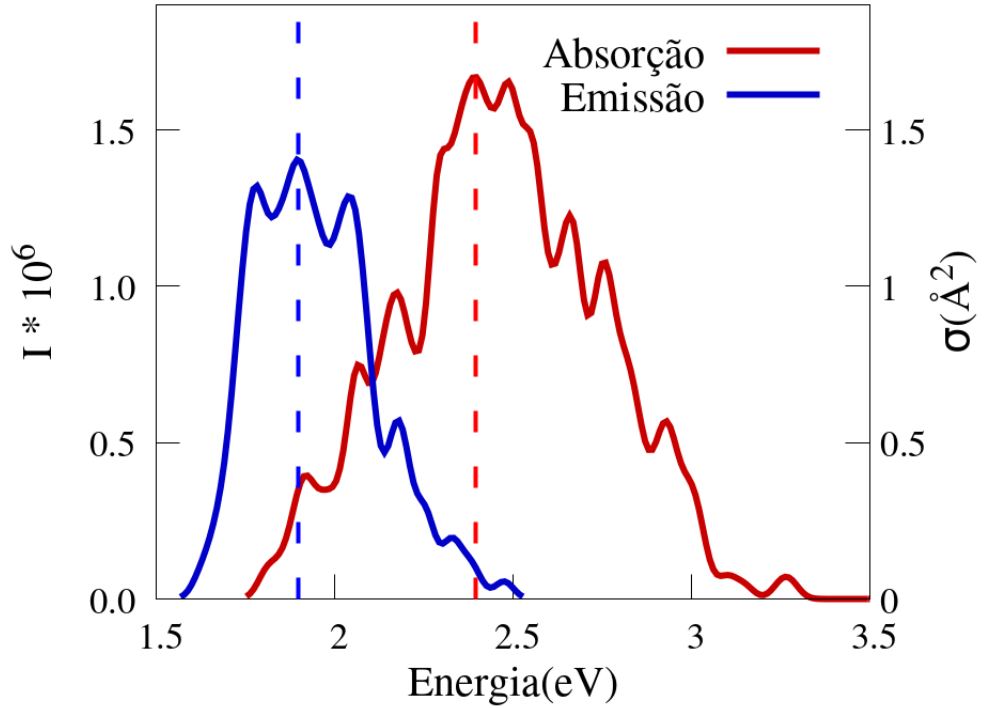


Figura 4.6: Espectros de absorção e emissão para o 6T com os valores de pico ressaltados (linhas tracejadas).

4.4.2 Curvas de eficiência

Usando os valores de $R_F = 65.9$ e $\tau = 1.09$ ns como inputs no KMC com quencher em bilayer reproduzimos as curvas de eficiência de quenching $Q(L, L_D)$ e de fluorescência $I(L, L_D)$. As curvas obtidas nos gráficos das figura 4.7,4.8,4.9 correspondem às direções \hat{c} , \hat{b} e \hat{a} — os versores da célula unitária —, respectivamente, e devem ser analisadas em dois instantes. No primeiro, observa-se na curva vermelha o decrescimento monotônico da eficiência de quenching. Ainda, a fração de éxcitons fluorescida (curva azul) cresce de forma complementar; nesse ponto, resgatamos a relação entre o número de éxcitons passando pelos eventos de captura e fluorescência. Essa relação é expressa da seguinte forma, usando a notação introduzida

na metodologia:

$$N_f + N_d = N \implies I + Q = 1.0$$

Dessa forma, as curvas de quenching desenvolvidas nesse trabalho já encontram-se normalizadas.

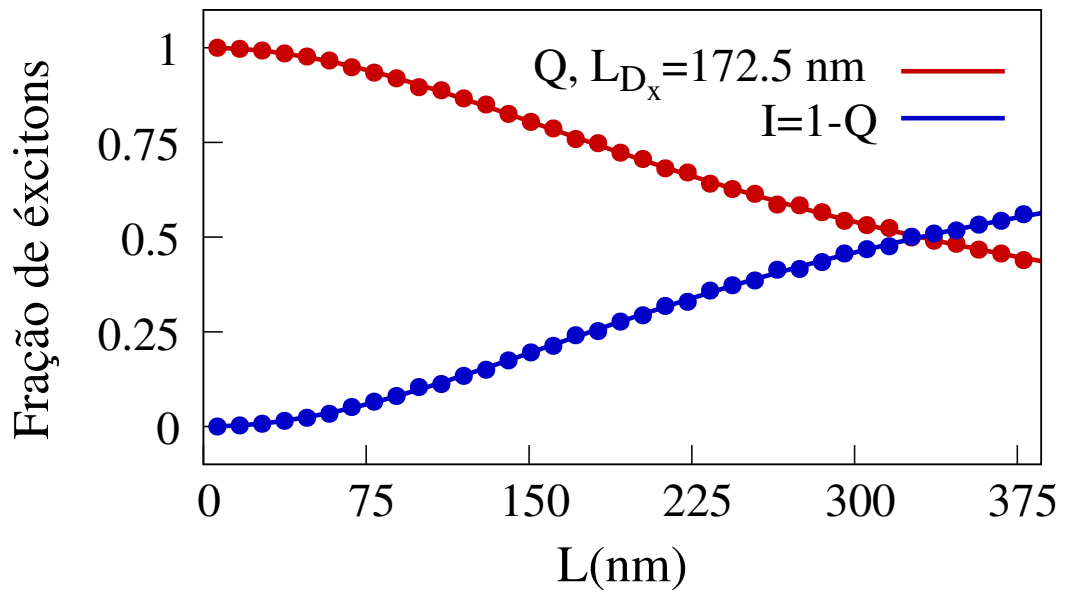


Figura 4.7: Obtenção do valor de L_D para o 6T via ajuste de curvas de eficiência na direção de \hat{x} .

Em seguida, analisamos os valores de L_D obtidos. Esses valores não de ser comparados com o valor experimental de referência $L_D^{exp} = 60 \pm 5$ nm [26] e com a expressão teórica $L_{D_{x,y,z}}^F$. Primeiro, nota-se a concordância com a expressão teórica nas direções correspondentes, em nanômetros:

$$L_{D_x} = 172,5 \longleftrightarrow L_{D_x}^F = 170 \pm 40;$$

$$L_{D_y} = 134,2 \longleftrightarrow L_{D_y}^F = 130 \pm 30;$$

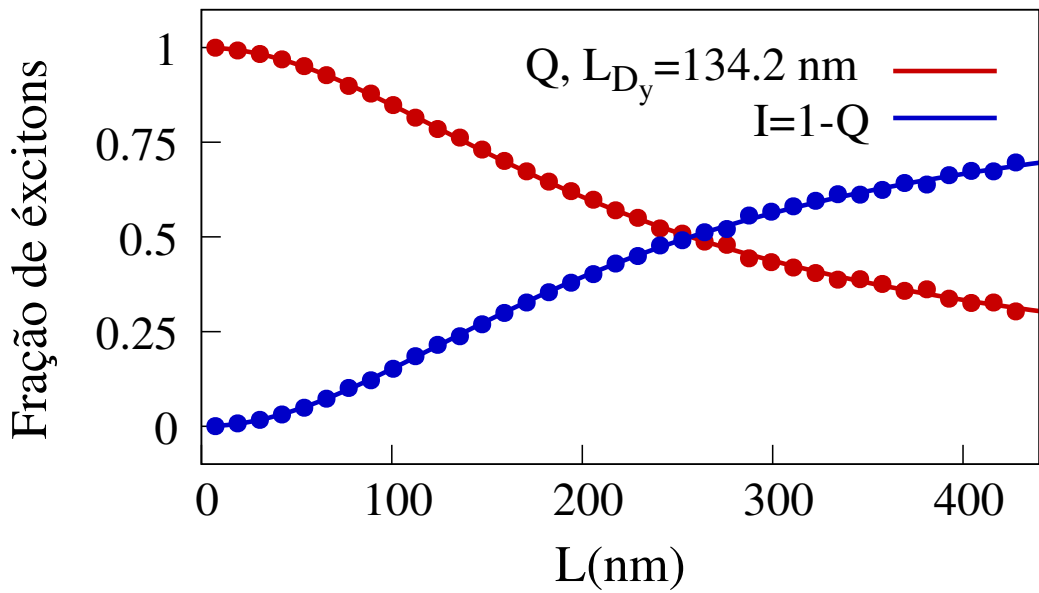


Figura 4.8: Obtenção do valor de L_D para o 6T via ajuste de curvas de eficiência na direção de \hat{y} .

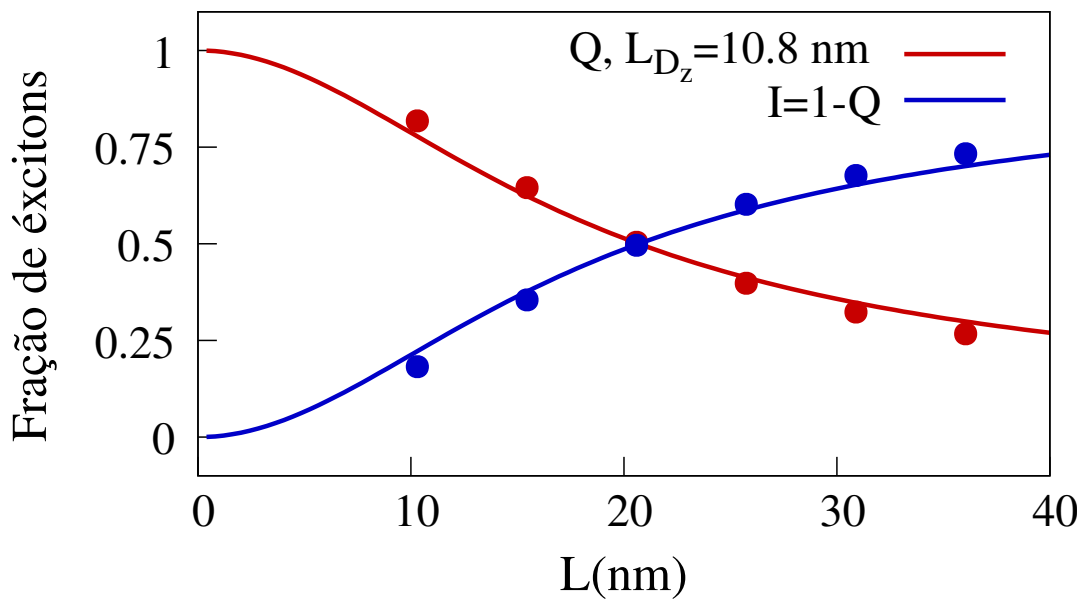


Figura 4.9: Obtenção do valor de L_D para o 6T via ajuste de curvas de eficiência na direção de \hat{z} .

$$L_{D_z} = 10,8 \longleftrightarrow L_{D_z}^F = 11 \pm 2.$$

Uma vez que há interseção entre os valores acima, dada as incertezas δL_D^F , isso demonstra uma

autoconsistência dentro da metodologia desenvolvida no presente trabalho, visto que esses dois valores foram obtidos por construções diferentes.

No que tange à comparação com o valor experimental de referência $L_D^{exp} = 60 \pm 5$, se observa discordância com os valores nos 3 eixos. Isso sugere, em primeira análise, que o ambiente experimental é diferente do emulado no KMC. Como poderia ser antecipado, uma possível fonte de desvio em relação ao experimental se atribui às aproximações efetuadas na construção da célula unitária. Com efeito, são relatadas mais de uma célula na literatura [25] a depender de condições de temperatura e substrato no qual o cristal “cresce”, por exemplo. Alternativamente, em segunda análise, é possível que o valor de referência tenha sido obtido para um eixo \hat{w} , combinação linear de \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} . Em ambas análises, presumem-se satisfeitas as condições de geração homogênea e de aniquilação desprezível. Essa pressuposição abre espaço para uma terceira e última possibilidade. Para o eixo \hat{z} , pode ter ocorrido uma superestimação do valor de L_D advinda da assunção errônea da condição de aniquilação desprezível. Para os outros eixos, pode ter ocorrido uma subestimação do valor de L_D advinda da assunção errônea da condição de geração homogênea. Além disso, efeitos de emissão não radiativas podem influenciar o comprimento de difusão. Evidentemente, esses efeitos considerados podem estar presentes simultaneamente em proporções diferentes. Aqui, poderíamos variar todos esses parâmetros de forma a determinarmos as condições nas quais resgataríamos o valor experimental de L_D . Com isso poderíamos quantificar a intensidade dos efeitos supracitados fornecendo assim informações dos mecanismos físicos presentes no experimento. Essa análise foge do escopo do trabalho e poderá ser desenvolvida em estudos futuros. Não obstante as causas do desvio em relação ao valor de referência, diversas análises puderam ser levantadas a partir da metodologia aplicada

ao sistema físico 6T.

Para finalizar a exposição dos resultados, apenas organizamos os valores de L_D concernentes ao 6T na tabela 4.2, dada em nanômetros.

L_D^Q	L_D^F	L_D^{exp}
172,5	170 ± 40	
134,2	130 ± 30	60 ± 5
10,8	11 ± 2	

Tabela 4.2: Valores de L_D obtidos pelos ajustes da curva de eficiência, pela fórmula teórica e comparados com o valor de referência.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho de conclusão de curso, propomos a avaliação computacional de hipóteses assumidas na determinação experimental do comprimento de difusão em materiais orgânicos. Nesse âmbito, duas hipóteses comumente assumidas foram elencadas e computacionalmente testadas; foram essas as hipóteses de geração homogênea e de aniquilação desprezível.

O método experimental emulado computacionalmente via algoritmo de KMC foi o de *photoluminescence quenching* em bicamada. Nessa construção, determinou-se que a primeira hipótese, se assumida incorretamente, leva a uma **subestimação** do valor de L_D . Já acerca da segunda hipótese, se assumida incorretamente, acarreta em uma **superestimação** de L_D . Até essa constatação, lidamos apenas com expressões paramétricas envolvendo $Q(L; \alpha; L_D; \rho_{max})$.

Com aplicações a sistemas físicos específicos em mente, desenvolvemos de maneira simultânea a metodologia referente aos cálculos de estrutura eletrônica. Os resultados obtidos

através dessa metodologia foram entendidos como complementares ao algoritmo de KMC, visto que a partir do primeiro obtém-se os inputs do segundo. E, dessa forma, foi escolhida uma molécula orgânica com propriedades morfológicas e optoeletrônicas bem documentadas: α -6T. Dela obtivemos os espectros de absorção e emissão e, com esses, foi possível determinar o raio de Förster $R_F = 65.9 \text{ \AA}$ e o tempo de vida médio $\tau = 1.09 \text{ ns}$. A obtenção das taxas que foram efetivamente embutidas no algoritmo se deu pela análise da célula unitária do 6T. Nesse ponto, ocorreram 2 aproximações principais. Em primeiro lugar, tomamos uma célula ortorrômbica no lugar de uma monoclinica. Em segundo, para as distâncias dentro dessa célula, foi observado que outros mecanismos de transferência competem com o considerado nesse trabalho. Feita essa constatação, utilizamos uma distância efetiva onde predomina o mecanismo de Förster.

Acerca dos espectros obtidos, foram feitas duas observações em acordo com a teoria e que justificam a metodologia desenvolvida. A primeira feita acerca da ocorrência de Stokes Shift para o espectro de emissão, como esperado por considerações energéticas. A segunda deu-se pela presença de *overlap* nos espectros. Isso implica na transferência de excitação por vias não-radiativas, isso é, por Förster. Nessa observação, tivemos confirmação de que o KMC operando com base nas taxas de Förster seria adequado para simular e testar as hipóteses no 6T.

Como esperado pela anisotropia da célula unitária, foram obtidos 3 valores independentes para o comprimento de difusão. Pela expressão teórica, os valores nos respectivos eixos da célula são: $L_{D_x}^F = 170 \pm 40 \text{ nm}$, $L_{D_y}^F = 130 \pm 30 \text{ nm}$, $L_{D_z}^F = 11 \pm 2 \text{ nm}$. Quando comparados com os valores de L_D^A ajustados das curvas de eficiência $L_{D_x}^Q = 172,5 \text{ nm}$, $L_{D_y}^Q = 134,2 \text{ nm}$, $L_{D_z}^Q = 10,8 \text{ nm}$, foi observada concordância, o que constitui um indicativo de autoconsistência na metodologia aplicada no presente trabalho.

Da comparação desses resultados obtidos com o valor de referência $L_D^{exp} = 60 \pm 5$ nm, manifestaram-se diversas análises possíveis. No âmbito das hipóteses testadas previamente, verificou-se que a hipótese de geração homogênea pode ter sido aplicada erroneamente para o caso da medição nos eixos \hat{x} e \hat{y} , levando a subestimação. De forma semelhante para o eixo \hat{z} , pode ter ocorrido para a hipótese de aniquilação desprezível uma superestimação. Em um âmbito mais geral, o cristal no ambiente experimental pode apresentar diferenças com a rede construída no KMC. Nesse ponto, a construção das curvas de eficiência pode ter sido feita para uma combinação das direções usadas aqui. Essa análise se baseia na noção de que o valor de referência está entre o valor máximo ($L_{D_x}^Q$) e o valor mínimo ($L_{D_z}^Q$) para as direções consideradas. Sendo assim, pode-se intuir que a metodologia desenvolvida nesse trabalho é insuficiente para determinar qual a análise mais condizente com o caso específico do 6T. Estudos mais aprofundados são necessários para esclarecer essa questão. Essas foram as principais análises permitidas pela metodologia desenvolvida, desconsiderando efeitos mais complicados atrelados a desordem, por exemplo.

No que concerne às perspectivas e próximas etapas desse trabalho, aprimorar-se-á o algoritmo de KMC de forma a englobar as diversas morfologias que ocorrem em orgânicos. Além disso, diversos efeitos de desordem energética estática e dinâmica serão considerados. Sabe-se, adicionalmente, que os efeitos de interface tornam a avaliação numérica do comprimento de difusão consideravelmente desafiadora. Ademais, a extensão natural deste trabalho envolve a reprodução de outros métodos experimentais além do PL quenching em bilayer, como, por exemplo, os métodos de PL quenching bulk e de aniquilação de pares singlete. Da continuidade deste trabalho, espera-se determinar os limites de validade dos modelos experimentais

mais utilizados para a determinação do comprimento de difusão em sistemas orgânicos.

APÊNDICE A

SOLUÇÕES ESTACIONÁRIAS

A solução estacionária para $n_0(x)$ é obtida resolvendo:

$$D \frac{d^2 n_{s,q}(x)}{dx^2} + \frac{\rho_0 - n_{s,q}(x)}{\tau} = \frac{dn_{s,q}(t, x)}{dt} = 0 \quad (\text{A.1})$$

Para a ausência de quencher, a concentração inicial $n_{s,q}(x) = \rho_0$, e a equação a ser resolvida é reduzida a:

$$D \frac{d^2 n_{s,q}(x)}{dx^2} = 0, \quad \text{Condições: } \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=0,L} = 0.$$

A solução nesse caso é simplesmente $n_{s,q}(x) = \rho_0$, como esperado pela 2.25 com a fluorescência sendo compensada pela geração.

Agora para $n_q(x)$ deve-se resolver a equação

$$D \frac{d^2 n_q(x)}{dx^2} + \frac{\rho_0 - n_q(x)}{\tau} = \frac{dn_q(t, x)}{dt} = 0, \quad (\text{A.2})$$

com as condições $\frac{dn}{dx}|_{x=0} = 0$ e $n(L) = 0$. Dessa forma, seguem os passos conforme a teoria de equações diferenciais de coeficientes constantes:

- Solução da equação homogênea $D \frac{d^2 n_q(x)}{dx^2} - \frac{n_q(x)}{\tau} = 0$:

- $n_q(x) = Ae^{\lambda x}$

- equação secular: $D\lambda^2 - \frac{1}{\tau} = 0$

- raízes: $\lambda = \pm \sqrt{\frac{1}{D\tau}} = \pm \frac{1}{L_D}$

- solução: $n_q(x) = Ae^{\frac{x}{L_D}} + Be^{-\frac{x}{L_D}}$

- Solução particular $D \frac{d^2 n_q(x)}{dx^2} + \frac{\rho_0 - n_q(x)}{\tau} = 0$:

- por inspeção, $n_q(x) = \rho_0$

- Soma das soluções: $n_q(x) = Ae^{\frac{x}{L_D}} + Be^{-\frac{x}{L_D}} + \rho_0$

- Condição de contorno $\frac{dn_q}{dx}|_{x=0} = 0$: $A = B$

- Condição de contorno $n(L) = 0$: $A = B = -\frac{\rho_0}{e^{\frac{L}{L_D}} + e^{-\frac{L}{L_D}}}$

A solução completa de $n_q(x)$ é:

$$-\rho_0 \frac{e^{\frac{x}{L_D}} + e^{-\frac{x}{L_D}}}{e^{\frac{L}{L_D}} + e^{-\frac{L}{L_D}}} + \rho_0. \quad (\text{A.3})$$

Eficiência de quenching: Substituindo em 2.29,

$$Q(L, L_D, \alpha) = 1 - \frac{\int_0^L n_q(x) dx}{\int_0^L n_{s,q}(x) dx} = 1 - \left(\frac{\rho_0 L_D (-\tanh \frac{L}{L_D} + \rho_0 L)}{\rho_0 L} \right) = \frac{L_D \tanh \frac{L}{L_D}}{L}$$

APÊNDICE B

TESTE DO ALGORITMO DE KMC

Random-walk 1D

Neste apêndice apresentamos os resultados dos diversos testes realizados durante a construção dos códigos de KMC. Como ponto de partida, discutimos os resultados referentes ao programa destinado ao random-walk em 1 dimensão. A figura B.1 apresenta a posição em função do tempo de 3 caminhantes do random-walk com $\Delta t = \Delta x = 1$. Já na figura B.2, ilustramos o efeito de alterar a magnitude dos passos. Aqui vale ressaltar que, para efeito de comparação entre as trajetórias, fixou-se a semente da função geradora de números aleatórios de cada caminhante — dentro de um round — para percorrerem a mesma sequência de escolhas que aquela apresentada na figura B.1. Como se observa em comparação com a ilustração anterior, o caminhante do round 1 percorre exatamente a mesma trajetória ($\Delta x = 1$) enquanto os caminhantes dos rounds 2 e 3 ($\Delta x = 2$ e 3, respectivamente) atingem deslocamentos espaciais maiores. Dois aspectos devem ser observados. Primeiramente o controle da semente da

função geradora de números aleatórios garante a reprodutibilidade e conseqüente comparação dos resultados. Outro aspecto importante advém da relação entre a variância dos deslocamentos espaciais em função do tamanho do passo.

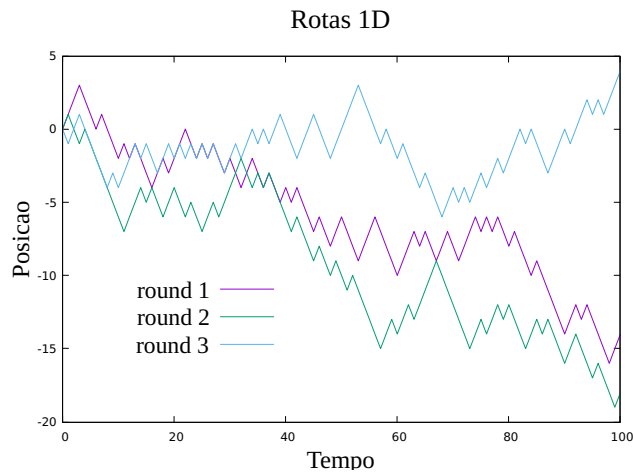


Figura B.1: Rotas obtidas com o programa desenvolvido. ($\Delta x = 1, \Delta t = 1$)

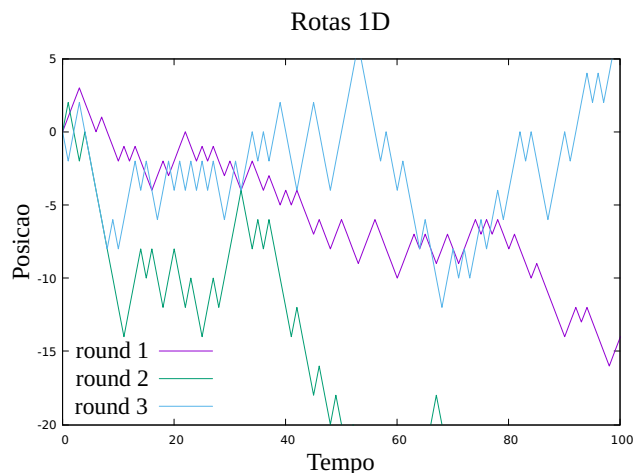


Figura B.2: Rotas obtidas com o programa desenvolvido. ($\Delta x_i = 1, 2, 3, \Delta t = 1$)

Com a finalidade de se quantificar essa relação, considere a figura B.3, na qual apresentamos o aspecto assumido pelos 3 ensembles caracterizados pelos respectivos parâmetros $\Delta x_i = 3, 2, 1$. Em outras palavras, para cada ensemble efetuamos 100 iterações com um ca-

minhante dando passos com essas magnitudes. O conjunto de pontos acessados por cada um desses caminhantes define portanto esse ensemble.

Nesse ponto já é possível observar como os ensembles apresentam maior “dispersão” conforme o aumento de Δx . Já se observa portanto concordância qualitativa com a previsão proposta pela equação 2.16.

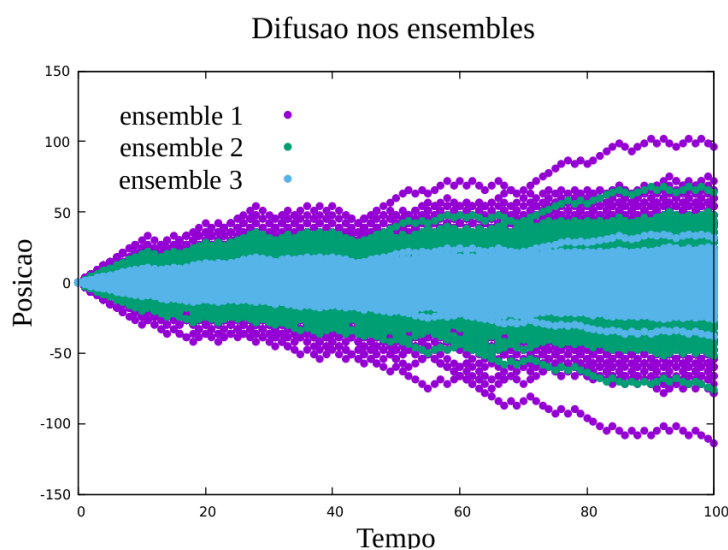


Figura B.3: Comparação dos ensembles para $\Delta x_i = 3, 2, 1, \Delta t = 1$.

Sendo assim, passamos a uma comparação direta com a teoria. Os resultados principais do random-walk expostos a seguir serão comparados com a teoria de difusão apresentada na seção de Fundamentação Teórica. No gráfico da Figura B.4, temos a variância — no ensemble — dos deslocamentos espaciais em função do tempo. Aqui, avaliamos o ajuste da expressão 2.16 com a forma $f(t) = at^b$. Em primeiro lugar, observamos o efeito do tamanho da amostra considerada. Nesse caso, a amostra contendo 5000 caminhantes apresenta flutuações desprezíveis em comparação com a amostra de 100 caminhantes. Portanto, considera-se que 5000 é um número adequado de entes em um ensemble para essa análise. Os parâmetros ‘a’ e ‘b’ ajustados

resultaram em:

$$a = 1,01 \pm 0,02; b = 0,99 \pm 0,01$$

Do parâmetro ‘a’ explicita-se a correspondência com a fração $\frac{\Delta x^2}{\Delta t}$. Com $\Delta x = 1.0$ e $\Delta t = 1$, verifica-se a primeira concordância. Já para o parâmetro ‘b’, avaliamos a concordância pela proximidade com o valor 1.0, que corresponde ao fenômeno de difusão normal.

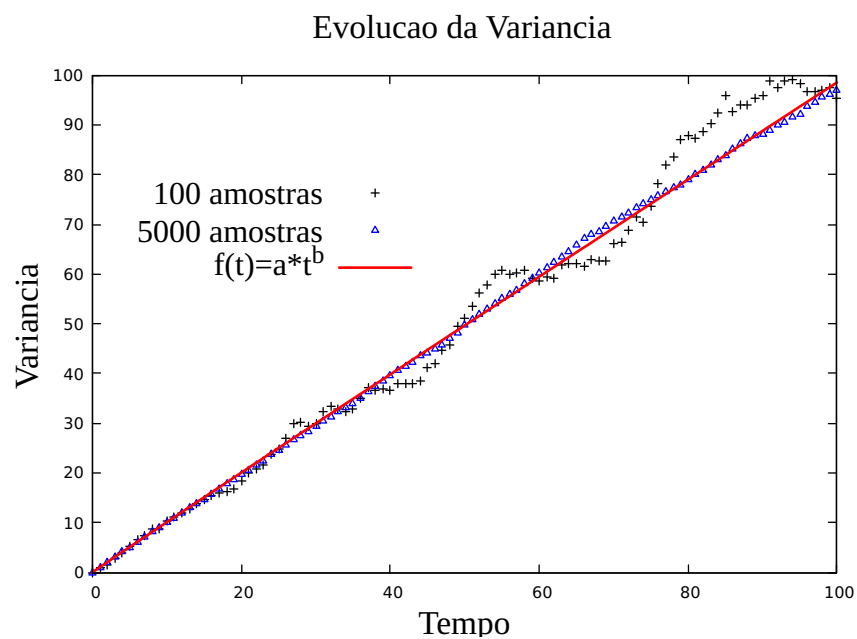


Figura B.4: Evolução temporal da variância.

Por fim, avaliamos a validade da relação $2D = \frac{\Delta x^2}{\Delta t}$. No gráfico da Figura B.5 verificamos a dependência de $2D$ com Δx . Os ajustes polinomiais de segunda ordem confirmam a relação $2D \propto \Delta x^2$. Em seguida, no gráfico da Figura B.6, verificamos a dependência de $2D$ com Δt . Nesse caso, a relação prevista é $2D \propto (\frac{1}{\Delta t})$.

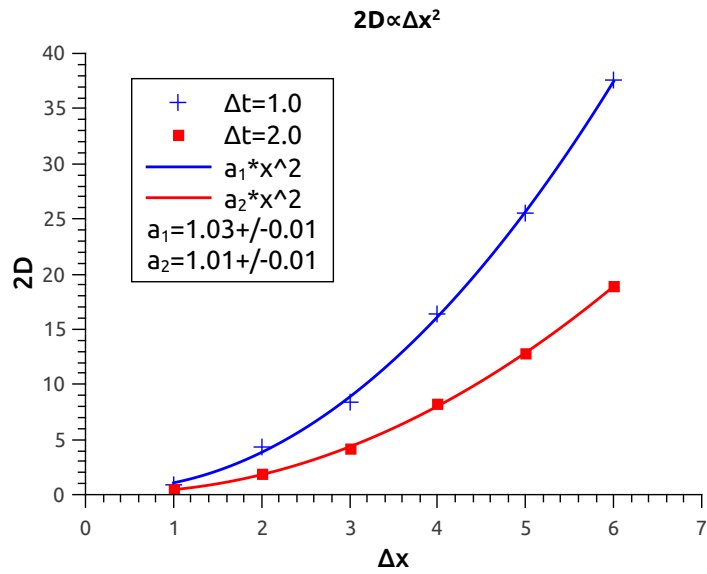


Figura B.5: Dependência 2D em relação a Δx

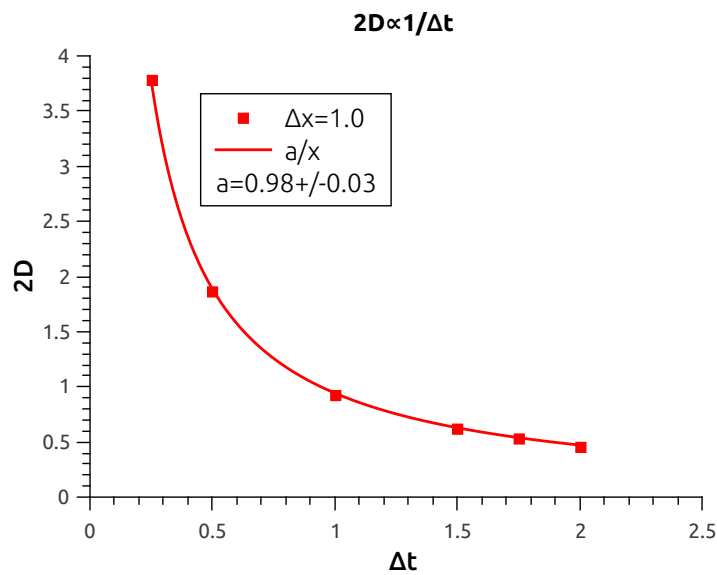


Figura B.6: Dependência 2D em relação a Δt

B.0.1 Curvas de TRPL

Como discutido na introdução, um dos métodos de medição indireta de parâmetros de difusão são as curvas de TRPL (Time-Resolved Photoluminescence). De forma resumida, essa

curva é construída a partir da determinação da quantidade de éxcitons que fluorescem, daí o nome *photoluminescence*.

Com a versão inicial do KMC desenvolvido sem efeitos de aniquilação, foram obtidas as curvas de TRPL reunidas na figura B.7.

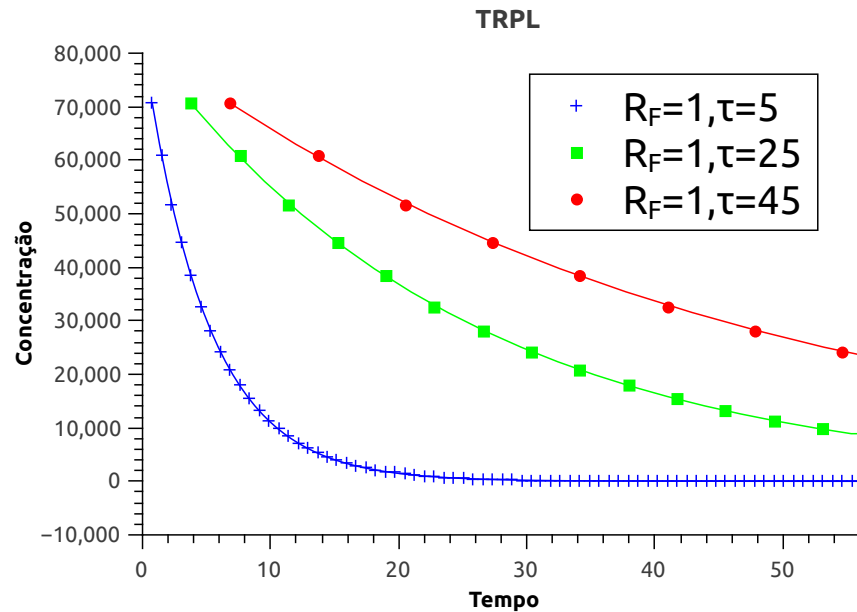


Figura B.7: Curvas de TRPL sem aniquilação

Nesse caso, o ajuste teórico para essas curvas é do tipo exponencial: $A_1 e^{-t/\tau}$. O tempo característico τ é o tempo de vida médio do éxciton. A construção dessas curvas é realizada usando a estatística dos ensembles definidos para cada um dos valores de τ . Registrando o passo de tempo no qual uma dada quantidade de éxcitons decaíram, realiza-se o histograma dessa quantidade.

Uma análise do gráfico presente permite observar que o aumento gradual de τ leva a redução da taxa de decaimento. Dessa forma, a curva vermelha decai mais lentamente que a curva azul, por exemplo. Adicionalmente, a curva azul se estabiliza mais rapidamente ao passo

que as outras curvas levam mais tempo para decaírem a zero.

A despeito da importância dos efeitos de aniquilação, apresentamos ainda as curvas de TRPL para esse caso. A figura B.8 reúne as curvas obtidas. O ajuste teórico levando em consideração efeitos de aniquilação é dado pela exponencial de segunda ordem: $A_1e^{-t/\tau_1} + A_2e^{-t/\tau_2}$.

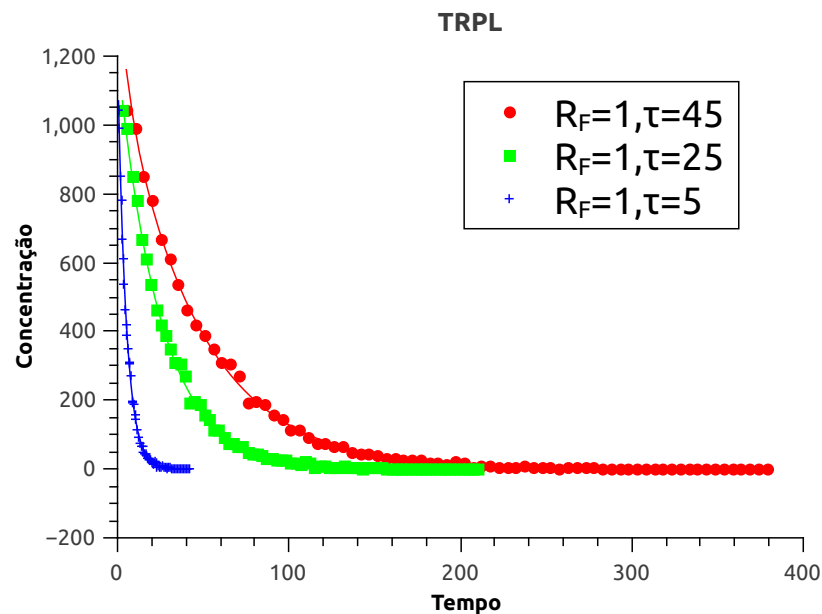


Figura B.8: Curvas de TRPL com aniquilação

Observa-se que, de maneira geral, o efeito de aniquilação reduz a magnitude das curvas de TRPL. Isso é esperado, uma vez que a aniquilação remove éxcitons que eventualmente iriam contribuir para a emissão de luz. Não obstante, o efeito do aumento gradual de τ continua presente nesse caso. Ainda, a necessidade da exponencial de segunda ordem mostra-se relevante para descrever a curva em tempos iniciais — quando os efeitos de aniquilação são mais marcantes — e em tempos finais, quando o número reduzido de éxcitons restantes naturalmente leva a taxas de aniquilação menores. Em tempos finais, portanto, o parâmetro de ajuste τ_2 deve-se

aproximar do valor intrínseco τ .

Em suma, nos dois conjuntos de curvas observa-se o efeito do tempo de vida médio τ . Conforme aumentamos τ , a curva de TRPL adquire menor variação temporal. Isso era esperado, uma vez que um τ grande corresponde a taxas menores de fluorescência, as quais são proporcionais à concentração de éxcitons passando por esse evento.

Referências Bibliográficas

- [1] Brian A Gregg and Mark C Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. Journal of Applied Physics, 93(6):3605–3614, 2003.
- [2] Martin A. Green, Ewan D. Dunlop, Jochen Hohl-Ebinger, Masahiro Yoshita, Nikos Koldakidis, Karsten Bothe, David Hinken, Michael Rauer, and Xiaojing Hao. Solar cell efficiency tables (version 60). Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 30(7):687–701, 2022.
- [3] Bernard Kippelen and Jean-Luc Brédas. Organic photovoltaics. Energy & Environmental Science, 2(3):251–261, 2009.
- [4] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, De-eng Jiang, Yanshui Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 306(5696):666–669, 2004.
- [5] 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.
- [6] Sébastien Faure, Christine Stern, Roger Guilard, and Pierre D Harvey. Role of the spacer in the singlet- singlet energy transfer mechanism (förster vs dexter) in cofacial bisporphyrins. Journal of the American Chemical Society, 126(4):1253–1261, 2004.
- [7] Max Born and W Heisenberg. Zur quantentheorie der molekeln. Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten, pages 216–246, 1985.

-
- [8] Maylis Orio, Dimitrios A Pantazis, and Frank Neese. Density functional theory. Photosynthesis research, 102:443–453, 2009.
- [9] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [10] Guangxue Feng, Guo-Qiang Zhang, and Dan Ding. Design of superior phototheranostic agents guided by Jablonski diagrams. Chemical Society Reviews, 49(22):8179–8234, 2020.
- [11] Th Förster. Transfer mechanisms of electronic excitation energy. Radiation Research Supplement, pages 326–339, 1960.
- [12] Denis E Markov, Emiel Amsterdam, Paul WM Blom, Alexander B Sieval, and Jan C Hummelen. Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer. The Journal of Physical Chemistry A, 109(24):5266–5274, 2005.
- [13] DE Markov, C Tanase, PWM Blom, and J Wildeman. Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly (p-phenylene vinylene) derivatives. Physical Review B, 72(4):045217, 2005.
- [14] 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.

-
- [15] Marcus D Hanwell, Donald E Curtis, David C Lonie, Tim Vandermeersch, Eva Zurek, and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. Journal of cheminformatics, 4:1–17, 2012.
- [16] M. J. Frisch et al. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [17] Gilles Horowitz, Bernard Bachet, Abderrahim Yassar, Philippe Lang, Frederic Demanze, Jean-Louis Fave, and Francis Garnier. Growth and characterization of sexithiophene single crystals. Chemistry of materials, 7(7):1337–1341, 1995.
- [18] CJ Casewit, KS Colwell, and AK Rappe. Application of a universal force field to organic molecules. Journal of the American chemical society, 114(25):10035–10046, 1992.
- [19] Ziran Chen, Yuan Li, Zhanrong He, Youhui Xu, and Wenhao Yu. Theoretical investigations on charge transport properties of tetrabenzo [a, d, j, m] coronene derivatives using different density functional theory functionals (b3lyp, m06-2x, and wb97xd). Journal of Chemical Research, 43(7-8):293–303, 2019.
- [20] Vitaly A Rassolov, Mark A Ratner, John A Pople, Paul C Redfern, and Larry A Curtiss. 6-31g* basis set for third-row atoms. Journal of Computational Chemistry, 22(9):976–984, 2001.
- [21] Rachel Crespo-Otero and Mario Barbatti. Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran. Marco Antonio Chaer Nascimento: A Festschrift from Theoretical Chemistry Accounts, pages 89–102, 2014.

-
- [22] Yihan Shao, Zhengting Gan, Evgeny Epifanovsky, Andrew TB Gilbert, Michael Wormit, Joerg Kussmann, Adrian W Lange, Andrew Behn, Jia Deng, Xintian Feng, et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the q-chem 4 program package. Molecular Physics, 113(2):184–215, 2015.
- [23] Leonardo Evaristo de Sousa and Piotr de Silva. Unified framework for photophysical rate calculations in tadf molecules. Journal of Chemical Theory and Computation, 17(9):5816–5824, 2021.
- [24] JC Wittmann, C Straupe, S Meyer, B Lotz, P Lang, G Horowitz, and F Garnier. Sexithiophene thin films epitaxially oriented on polytetrafluoroethylene substrates: Structure and morphology 1, 2, 3. Thin Solid Films, 333(1-2):272–277, 1998.
- [25] P Lang, G Horowitz, P Valat, F Garnier, JC Wittmann, and B Lotz. Spectroscopic evidence for a substrate dependent orientation of sexithiophene thin films deposited onto oriented ptfе. The Journal of Physical Chemistry B, 101(41):8204–8211, 1997.
- [26] Anahita Mani, Joop Schoonman, and Albert Goossens. Photoluminescence study of sexithiophene thin films. The Journal of Physical Chemistry B, 109(11):4829–4836, 2005.