UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ANGELO DANILO FACETO

**SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE
MIGRAÇÃO E RELAXAÇÃO ENERGÉTICA
EM SISTEMAS ORGÂNICOS π -CONJUGADOS
EMISSORES DE LUZ**

SÃO CARLOS

2007

**SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE
MIGRAÇÃO E RELAXAÇÃO ENERGÉTICA
EM SISTEMAS ORGÂNICOS π -CONJUGADOS
EMISSORES DE LUZ**

ANGELO DANILO FACETO

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de
São Carlos, da Universidade de São Paulo, para
a obtenção do Título de Mestre em Ciências:
Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães

SÃO CARLOS

2007

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Francisco Guimarães (Chico) por toda a atenção e as muitas horas de trabalho dispensadas a esse trabalho, e pela transferência de conhecimento, orientação e confiança depositada em mim durante todo o percurso desse mestrado.

Agradeço as agências de fomento que permitiram a realização desse trabalho, a Capes pelo fomento através do IFSC, e em especial ao CNPq pela concessão de minha bolsa individual.

A todo o corpo docente e funcionários que fazem do IFSC um centro de excelência, deixo meus sinceros votos de que os problemas existentes possam ser contornados e o Instituto possa continuar evoluindo.

Agradeço muito aos meus pais pelo incentivo e apoio incondicional em todos os momentos.

Finalmente meus mais sinceros agradecimentos vão para os meus amigos, sem os quais eu sei que o percurso teria sido muito mais extenuante, e o aprendizado muito menos diverso e interessante.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Fotofísica de Polímeros Conjugados	6
2.1	Polímeros conjugados	6
2.2	Estrutura eletrônica de polímeros conjugados	9
2.3	Estrutura vibracional de polímeros conjugados	11
2.4	Processos ópticos em polímeros conjugados	16
2.5	Absorção e emissão de luz	18
2.6	Transferência de Energia – Mecanismo de Förster	22
3	Formulação do Modelo e Metodologia	26
3.1	O Modelo Físico: hipóteses básicas	26
3.1.1	Distribuição de Estados	28
3.1.2	Excitação	33
3.1.3	Dinâmica do estado Excitado: Método Monte Carlo	35
3.2	O Algoritmo computacional	40
4	Resultados	43
4.1	Avaliação do Modelo	44
4.1.1	Absorção de Luz: Simulação e Resultado Experimental	44
4.1.2	Descrição da Dinâmica da Excitação	46
4.2	Influência da DOS na Luminescência	50
4.3	Efeito da Densidade na Luminescência	60
4.4	Supressão da Luminescência em polímeros desordenados.	66
4.4.1	Distribuição de estados de centros supressores gerados por fotooxidação .	68
4.4.2	Efeito de centros supressores	70
4.5	Dependência temporal da luminescência	76
4.5.1	Difusão do estado excitado	77
4.5.2	Luminescência resolvida no tempo	79
4.6	Controle luminescência em filmes de multicamadas	83
4.6.1	Controle da eficiência de emissão através da seletividade de estados ressonantes de azocromóforos	84
4.6.2	Simulação dos processos de transferência de energia em multicamadas	87
4.7	Dinâmica da excitação em sistemas anisotrópicos	94
4.7.1	Sistema polimérico anisotrópico com simetria axial	95
4.7.2	Dinâmica do estado excitado e polarização da luminescência	96
5	Conclusão	104
6	Referências	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_0	Área de Förster, πR_0^2 área dentro de um círculo com o raio de Förster
ABS	Absorbância
BY	Brilliant Yellow
d	Densidade de Moléculas
DBS	Dodecilbenzeno sulfonado (<i>Dodecylbenzenesulfonic Acid, sodium salt</i>)
DE	Parte Espacial da Distribuição de Estados
DO	Parte Orientacional da Distribuição de Estados
DOS	Parte Eletrônica da Distribuição de Estados
HOMO	Orbital Molecular Ocupado mais Alto (<i>High Occupied Molecular Orbital</i>)
ϵ_{ex}	Energia de Excitação
k_E	Taxa de Emissão Radiativa
k_R	Taxa de Relaxamento Vibracional
k_T	Taxa de Transferência
LUMO	Orbital Molecular não Ocupado mais Baixo (<i>Low Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MMC	Método de Monte Carlo
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
PLE	Excitação seletiva da luminescência
PPV	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
PTHT	Poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)
q	Comprimento ou tamanho do segmento conjugado
R_0	Raio de förster
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Primeiro estado singleto excitado
T_1	Primeiro estado tripleto

RESUMO

Neste trabalho, o método de Monte Carlo é utilizado para simular o processo de difusão espectral da excitação em um sistema polimérico emissor de luz. A metodologia utilizada incorpora a relaxação energética intramolecular, a migração de energia incoerente entre segmentos conjugados e o processo final que pode ser radiativo (luminescência) ou não-radiativo através de centros supressores da excitação (armadilhas ou defeitos). O principal objetivo é comparar os resultados da simulação e de experimentos envolvendo medidas de absorção, de excitação óptica e de luminescência realizadas no IFSC ao longo dos últimos anos ou provenientes da literatura especializada. Além disso, a simulação pretende elucidar a natureza dos processos fotofísicos em semicondutores orgânicos e testar a validade de teorias analíticas existentes, o que é essencial para a aplicação dessa classe de materiais como dispositivos no futuro.

Especial atenção é dada na análise do comportamento temporal da luminescência em sistemas em que o acoplamento dipolar na transferência de energia é realizado entre uma matriz de segmentos conjugados e moléculas aceitadoras (impurezas ou defeitos) distribuídas aleatoriamente. A comparação dos resultados da simulação com os resultados experimentais permitiu comprovar a validade do modelo, do programa utilizado e entender melhor características de parâmetros não conhecidos em polímeros conjugados, como a distribuição energética dos estados eletrônicos e a distribuição de centros supressores de luminescência. Foi possível reproduzir com sucesso os espectros de luminescência, de absorção e de excitação seletiva observados experimentalmente em polímeros conjugados descritos na literatura.

Além disso, a simulação permitiu explicar resultados relacionados à diminuição da eficiência da luminescência, ao alargamento e ao deslocamento para o azul das linhas espectrais de emissão de polímero conjugado com o aumento da densidade. Foram obtidas as curvas características de eficiência quântica com a variação da energia de excitação e as características não exponenciais das curvas de intensidade de emissão no tempo.

Por fim, foi possível estudar os processos fotofísicos envolvidos em heteroestruturas orgânicas com controle a nível molecular das propriedades de emissão a partir dos processos de transferência de energia tipo Förster (dipolo-dipolo) entre polímeros emissores e azocromóforos. As mudanças dos processos fotofísicos do polímero luminescente se fazem pelo controle posicional/orientacional entre camadas doadoras compostas por moléculas do polímero emissor e camadas receptoras à base de azocorante (receptor).

Palavras-chave: Polímero Luminescente. PPV. Fotofísica. Simulação Monte Carlo. Propriedades Ópticas.

ABSTRACT

In the present work, the Monte Carlo method is employed to simulate the excitation spectral diffusion process in light emitting polymeric systems. The methodology employed a competition among the internal intra-molecular vibrational relaxation, the inter-molecular incoherent energy transference via Förster mechanism and the final process that may be a radiative emission or a non radiative relaxation through a suppression center. This work main objective is to compare the simulation results with the experiments of absorption, optic excitement and luminescence carried on the IFSC throughout the last years or proceeding from specialized literature. Moreover, the simulation intends to elucidate the nature of the photophysical processes in organic semiconductors and to test the validity of existing theories, what it is essential for the application of this branch of materials as devices in the future.

Special attention is given in the analysis of the behavior of the time-resolved luminescence in systems where the energy transfer is carried through a matrix of conjugated segments distributed randomly and acceptor molecules (impurities or defects) coupled by dipole interaction. The comparison of the simulation results with the experimental ones allowed to prove the validity of the model, the used program and to better understand characteristic of parameters for conjugated polymers which are still studied. Different the energy distributions of electronic states, molecular position and orientation are used in order to simulate molecular configurations obtained by different sample preparation methodologies and luminescence suppressor centers. With the simulation, it was possible to reproduce with success the experimental spectra of luminescence, absorption and selective excitation measurements in polymers conjugated described in literature.

Besides, the simulation allowed to explain resulted related to the decrease of luminescence efficiency with the increase of the energy of the excitation light, as well as the blue shift and broadening of the spectral lines of conjugated polymer emission with the increase of the density. The characteristic curves of quantum efficiency with the variation of the excitation energy and the not exponential characteristics of the time solved emission intensity curves have been reproduced.

Finally, it was possible to study the photophysical processes present in organic heterostructures having molecular level control of the properties of emission via changing the Förster type energy transfer processes between emitting polymers and an azodye. The control photophysical process of the luminescent polymer was accomplished by changing both the orientation and position of the azomolecule in an acceptor layer relative the emitting polymer.

Keywords: Luminescent Polymer, PPV, Photophysics, Monte Carlo Simulation, Optical Proprieties.

1 Introdução

A habilidade de moldar e controlar polímeros semicondutores com propriedades moleculares exclusivas tem produzido uma grande variedade de aplicações que não encontram similares em outros materiais [1-5]. O controle e a melhoria das propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos poliméricos emissores de luz estão intimamente relacionados com o arranjo estrutural de suas cadeias nos filmes sólidos e com os mecanismos de transportes de energia entre os segmentos conjugados que absorvem e aqueles que emitem luz. Apesar do grande desenvolvimento na área de materiais orgânicos nos últimos anos, ainda é pequeno o entendimento da relação entre arranjo e estrutura molecular e as propriedades de transporte e recombinação radiativa dos portadores de carga nesses materiais. O entendimento da natureza das excitações e dos processos de relaxação energética de portadores de carga em semicondutores orgânicos é essencial para a aplicação dessa classe de materiais no futuro. Se as propriedades destes sistemas devem ser empregadas em dispositivos opto-eletrônicos, então, o controle e o entendimento desses processos e interações devem ser bem estudados.

O maior desafio das pesquisas atualmente consiste em melhorar a eficiência e o desempenho destes dispositivos através do controle dos processos de migração das excitações eletrônicas em polímeros conjugados [6, 7]. Processos de migração energética para centros supressores de energia estão entre os principais fatores que limitam a eficiência de emissão em polímeros conjugados e em dispositivos luminescentes.

O transporte não-radiativo de uma excitação eletrônica entre um conjunto de moléculas distribuídas aleatoriamente em um meio tem sido um problema que desafia pesquisadores teóricos e experimentais por mais de 50 anos. Este processo está intimamente associado aos fenômenos radiativos, como a luminescência e eficiência quântica em sistemas orgânicos, o que torna o tema muito atual.

Problemas teóricos associados ao fenômeno à migração do estado excitado têm aspectos de mecânica quântica e mecânica estatística. Förster [8, 9] desenvolveu um formalismo teórico da transferência de energia envolvendo interação dipolo-dipolo e de troca que faz previsões corretas relacionando observáveis espectroscópicos com as interações intermoleculares e a taxa de transferência relacionadas a uma geometria molecular específica. Porém, o modelo de Förster é bastante simplificado tendo em vista a grande variedade de mecanismos através dos quais uma molécula excitada, vista como um dipolo

oscilante, pode ser influenciada pela proximidade de uma outra molécula. No entanto, o modelo pode ser um indicativo de que processos não radiativos de transferência de energia de uma molécula excitada para estados de moléculas aceitadoras que podem contribuir para a forte supressão da luminescência.

O modelo de Förster descreve bem os fenômenos da transferência de energia em uma rede cristalina. Porém, a teoria mais abrangente envolvendo sistemas amorfos moleculares isotrópicos, como aqueles em soluções, emergiu mais tarde na década dos anos 70 através dos modelos de duas partículas quase estáticas (*'two particle model'* ou *tp*) [10] e a teoria diagramática de Gochanour, Andersen e Fayer (teoria GAF) [10-12]. A teoria GAF está restrita a uma distribuição tridimensional isotrópica de doadores, o que torna impossível a comparação com muitos sistemas experimentais de interesse. Já o *modelo tp* foi utilizado para descrever Transferência de Energia em sistemas contendo multicamadas [13].

Uma característica importante dos sistemas moleculares desordenados é a distribuição estatística das distâncias e das orientações relativas intermoleculares que leva a uma distribuição de taxas de transferência entre uma molécula excitada e as moléculas não excitadas em sua vizinhança. Assim, não há um único caminho para que a excitação seja transferida entre duas moléculas, mas um infinito conjunto de possíveis caminhos envolvendo todas as moléculas da amostra. Deste modo, na análise da transferência de energia em sistemas moleculares se faz necessário realizar uma média sobre todo o conjunto de possíveis caminhos. Um tratamento analítico do processo de transferência de energia em sistemas desordenados é uma tarefa de considerável complexidade e exige o conhecimento da configuração microscópica das moléculas no sistema estudado.

Este quadro pode ser modificado através do uso de simulações numéricas para o estudo da dinâmica das excitações moleculares [7, 14]. Com o advento das simulações computacionais usando o método Monte Carlo [7, 14, 15] e o método de dinâmica molecular [16] está sendo possível entender e controlar processos intermediários em semicondutores orgânicos relacionados com a dinâmica migratória das excitações e sua relaxação energética na matriz sólida (transferência de energia e/ou carga inter- ou intramolecular durante a difusão espectral, intermitência, luminescência, etc) e, conseqüentemente, aumentar a eficiência dos processos radiativos nestes materiais. Além disso, a simulação por computador tem sido usada no estudo de sistemas de muitos corpos interagentes e permite a comparação entre os resultados simulados e experimentais. Com este procedimento, espera-se obter um entendimento mais detalhado da estrutura e dos

processos moleculares que geraram os resultados e verificar a validade das aproximações das teorias analíticas.

Também é importante pesquisar e simular o efeito de novos arranjos supramoleculares em nano estruturas multifuncionais e de técnicas de ordenamento molecular específicas que promovam o controle direcional e espacial da transferência de energia e/ou carga, bem como a separação/canalização de portadores de carga sobre grandes distâncias [17-20].

A maioria das publicações relacionadas com processos de transferência de energia considera que estes processos ocorrem, na condição de ressonância energética, entre estados energéticos emissivos (PL) da molécula doadora e os estados na região de absorção (ABS) da molécula aceitadora [7-9, 14, 15]. Em polímeros conjugados desordenados, esta condição pressupõe que a relaxação energética molecular interna é muito mais eficiente que os processos de transferência, ou seja, que os processos de relaxação para estados emissivos finais de menor energia ocorrem antes da transferência de energia. Segundo a teoria de Förster, após esta relaxação energética, a transferência de energia concorre em pé de igualdade com os processos luminescentes.

Resultados obtidos recentemente por Favarim [17] em estruturas de transferência de energia demonstram que esta condição para a ressonância dada por Förster entre o estado final de emissão do doador e os estados da molécula aceitadora não é suficiente para explicar os processos de transferência de energia. Um pré-requisito para a transferência de energia (tipo Förster) é a ressonância entre os estados emissivos do doador e os estados de absorção do aceitador. De acordo com Favarim, deve-se, no entanto, considerar também a transferência durante uma difusão espectral (migração + relaxação energética) antes da recombinação radioativa em polímeros conjugados desordenados.

No presente estudo, foi feita a simulação computacional das propriedades opto-eletrônicas de semicondutores orgânicos considerando os processos de migração e de relaxação energética da excitação eletrônica em uma matriz sólida de polímeros conjugados emissores de luz. Para tanto, foram contabilizados os estados intermediários no processo de transferência, pois, em altas energias, a probabilidade de transferência concorre efetivamente com a probabilidade de relaxação intramolecular. Além disso, esta simulação considera a desordem energética, posicional e orientacional das cadeias em duas dimensões e tem sido empregada com sucesso na reprodução dos espectros de luminescência, absorção e excitação seletiva observados experimentalmente e descritos em trabalhos realizados no IFSC.

O algoritmo computacional desenvolvido neste trabalho é geral no sentido de que não existe limitação referente à dimensionalidade, bem como à distribuição posicional, orientacional e energética dos segmentos conjugados. Ele pode ser aplicado a sistemas mais complexos contendo estados energéticos de impurezas, distribuições anisotrópicas e de múltiplas camadas. Ele permite a comparação com uma grande variedade de sistemas experimentais de interesse que, devido a sua complexidade, não possuem solução analítica pelos métodos tradicionais, tais como aqueles que resolvem a Equação Mestra para o sistema molecular via método da função de Green [14, 15, 21, 22]. O algoritmo Monte Carlo desenvolvido permite calcular a evolução temporal dos processos e obter a intensidade da luminescência resolvida no tempo.

A simulação da dinâmica de relaxação começa com a geração de um ensemble de 5.000 moléculas distribuídas aleatoriamente ou colocadas sobre uma rede de pontos ordenados. A cada molécula é associado um conjunto de parâmetros, tais como, posição, energia, orientação, que é recalculado a cada excitação para garantir a média sobre diferentes configurações. Para cada excitação (de um total de 10.000 excitações com energia inicial ε_{ex}), o programa calcula as taxas K_j para cada estado ocupado pela excitação eletrônica. A dinâmica da excitação termina através de um processo radiativo ou pela captura por um centro supressor (defeito). Os resultados finais são obtidos como média em um grupo de resultados.

Esta dissertação foi disposta de forma a primeiro introduzir no **Capítulo 2** uma revisão da Fotofísica dos Polímeros Conjugados. Este capítulo introduz as principais características desses materiais poliméricos, passando pela definição de polímero conjugado, mostrando o modelo de polímero estatístico, as estruturas eletrônicas e vibracionais e os principais processos ópticos existentes nesses materiais. No **Capítulo 3** esse conhecimento obtido da literatura é sintetizado em um modelo conciso para simular os processos ópticos nesses polímeros. O modelo é introduzido por partes e cada parte é justificada com base nas características discutidas no Capítulo 2. É introduzido o MMC como forma de se resolver o complexo processo da dinâmica da excitação. No **Capítulo 4** são apresentados os resultados da simulação, primeiramente na **seção 4.1** é feita uma avaliação do modelo, através de uma comparação entre resultados simulados e experimentais da absorção e é feita uma análise da dinâmica da excitação no modelo. Posteriormente são apresentados os resultados da simulação aplicados a análises de resultados experimentais. Na **seção 4.2** é analisada a influencia da DOS (Parte Eletrônica da

Distribuição de Estados) na PL, esta análise é feita comparando a simulação aos resultados experimentais de Favarin [17] e Marletta [18]. Na **seção 4.3** é efetuada uma análise através da simulação dos resultados de Maia da diluição (mudança na densidade) do Polímero. Estes resultados estão diretamente ligados ao controle da região de luminescência, como explicado no final da seção 4.3, que é muito importante para aplicações tecnológicas desses materiais poliméricos. Na **seção 4.4** é apresentada uma modelagem simples e simulação das impurezas supressoras de luminescência, os resultados foram comparados com os experimentos de fotodegradação tratados por Rothberg [6] e Harrison [23]. Obtém-se a partir da simulação uma idéia da distribuição de centros supressores nas amostras, distribuição esta que não pode ser obtida diretamente de resultados experimentais. Na **seção 4.5** são apresentados os resultados com resolução temporal, primeiramente são discutidos os resultados da difusão espacial do éxciton, onde se mostrou tratar-se de um processo de difusão anômala. Posteriormente serão apresentados os resultados de intensidade de luminescência resolvidos no tempo e em energia, evidenciando as diferenças entre a competição nas várias regiões de energia. Na **seção 4.6** é tratada a transferência de energia do PPV para o azocorante “*Brilliant Yellow*” BY, em uma estrutura particular estudada por Favarin [17] em que se consegue modular a transferência de energia com a distância e com a energia pois a molécula existe em duas configurações eletrônicas diferentes, controladas pelo pH da solução utilizada na automontagem do dispositivo. E finalmente na **seção 4.7** é feita a simulação para análise dos resultados obtidos por Maia [20] com o alinhamento do material polimérico obtido por estiramento da amostra sobre um substrato flexível (Teflon), demonstra-se que os resultados obtidos por Maia só podem ser entendidos quando se considera além do simples alinhamento molecular, um efeito do aumento do tamanho de conjugação com o estiramento.

Todos esses resultados provêm de análises das simulações de Espectros de Luminescência e Absorção, de Resultados de Intensidade Resolvida no Tempo, de Resultados de Eficiência Quântica na presença de centros supressores de luminescência e de Polarizações da emissão de amostras organizadas. Essas análises foram efetuadas com a variação de parâmetros como a distribuição dos tamanhos de conjugação, a densidade (concentração) de moléculas, a quantidade e distribuição (espacial e energética) dos centros supressores de luminescência (como as impurezas, ou os introduzidos para estudo da transferência, como o BY) e a ordem orientacional dos segmentos conjugados (experimentalmente gerada por estiramento).

2 Fotofísica de Polímeros Conjugados

2.1 Polímeros conjugados

Polímeros são moléculas orgânicas longas formadas pelo agrupamento de unidades estruturais menores chamadas monômeros. Na polimerização, os monômeros se unem uns aos outros de forma aleatória através de ligações covalentes, resultando na formação do polímero. O resultado é uma mistura estatística de macromoléculas com diferentes massas moleculares, que podem ser representadas por uma distribuição em torno de uma massa molecular média.

Uma classe de macromoléculas de grande interesse atualmente são os polímeros π -conjugados que apresentam propriedades elétricas e ópticas diferenciadas [18, 19]. Os polímeros conjugados caracterizam-se pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia principal. No plano da molécula encontram-se as ligações σ fortes, formadas pela superposição dos orbitais s , p_x , e p_y . As ligações π , mais fracas, resultam da superposição dos orbitais atômicos p_z , perpendiculares ao plano da molécula [18, 19]. Estes elétrons π não estão fortemente ligados a uma região específica da molécula e acabam ficando não localizados por toda a extensão da região conjugada.

A descrição da estrutura eletrônica para os polímeros conjugados data de várias décadas, e teve maior elucidação após o surgimento da explicação dada por Peierls [24] na década de 1950. Para o *poliacetileno* $(CH)_x$, que é o polímero conjugado linear mais simples, verifica-se que cada grupo CH contribui com um elétron π resultando em uma banda de valência ou banda π de menor energia semi-preenchida, conferindo um caráter metálico ao material. Esta configuração com espaços iguais entre os grupos (CH) é instável com respeito à dimerização, como mostrado por Peierls. Assim, a dimerização do $(CH)_x$ provoca uma quebra de simetria e faz abrir uma região de energia proibida, “*gap*”, da ordem elétron-volts [25, 26] conferindo ao polímero conjugado um caráter semicondutor.

No modelo semicondutor, a cadeia é considerada como um sistema de um elétron em uma cadeia unidimensional infinita modelado pelo Hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger (SSH) [25, 26]. Este modelo assume um forte acoplamento elétron-fônon, mas desconsidera a interação Colombiana e a correlação elétron-elétron. Acredita-se que nesta formulação, as transições eletrônicas gerem excitações delocalizadas em termos de pares “elétron-buraco” não correlacionados,

de modo que os canais radiativos e não-radiativos predominantes estão associados à localização intracadeia pela formação de um estado singlete do tipo exciton-polaron. Medidas de fotocondução [27, 28], de foto-absorção induzida [29, 30] estão de acordo com este conceito. Além disso, um pequeno deslocamento da luminescência para o vermelho pode ser um indicativo da formação de um éxciton-polaron produzido por uma relaxação estrutural do estado excitado [28, 31].

Um modelo mais realista [31-33], que descreve os polímeros conjugados emissores de luz (como os da família do PPV), considera a desordem conformacional de modo que a cadeia é composta de estruturas ou segmentos conjugados menores (modelo molecular) de diferentes tamanhos distribuídos estatisticamente ao longo da cadeia. Vários modelos têm sido propostos para descrever a conformação em polímeros conjugados. A maioria deles cai dentro de duas categorias: aqueles em que a cadeia apresenta predominantemente torções (modelo 'wormlike') [34-36] e outros contendo quebras de conjugação ou cadeia segmentada. No modelo 'wormlike' a estrutura polimérica possui pequenas rotações de cada unidade repetitiva, o que produz uma conformação curvilínea contínua (do tipo helicoidal). Neste modelo, as quebras de conjugação são menos óbvias, ou seja, há uma pequena quebra de conjugação ao longo da cadeia. Estudos recentes sugerem que o MEH-PPV forma cadeias deste tipo [37, 38]. No entanto, foi proposto que a presença de defeitos na polimerização podem ter um dramático efeito na conformação da cadeia [39].

No modelo molecular, defeitos estruturais (defeitos químicos, por exemplo), juntamente com os defeitos conformacionais (formados pela mudança da estrutura espacial do polímero, tais como dobras da cadeia), reduzem a superposição dos estados π , agindo como centros localizados que interrompem a conjugação ao longo da cadeia polimérica. Conseqüentemente, esta aproximação leva em conta quebras de conjugação produzidas por defeitos conformacionais variados que produzem a variação do tamanho de conjugação (q). Ou seja, um polímero, quando forma um sólido desordenado, pode ser considerado em primeira aproximação como um conjunto de unidades de segmentos de cadeia distribuídos aleatoriamente em tamanho (energia), em orientação e em posição.

A Figura 2.1 ilustra o modelo para a distribuição efetiva do grau de conjugação para polímeros conjugados. Temos uma distribuição de segmentos conjugados ao longo da cadeia polimérica com graus efetivos de conjugação entre 7 e 12 unidades monoméricas [40, 41]. A figura considera o polímero como sendo composto por segmentos conjugados, separados por segmentos não conjugados ou defeitos ao longo de sua cadeia principal. A quebra de conjugação é devida aos

defeitos estruturais incorporados durante o processamento do PPV, torções angulares da cadeia principal e mudança rápida das ligações duplas de *trans* para *cis*-PPV [40].

Figura 2.1 : Representação da quebra de conjugação em um co-polímero a partir de defeitos estruturais e de ligações *cis* na região dos segmentos conjugados [40].

A desordem em tamanho leva a formação de uma densidade de estados ('density of states' ou DOS) de estados singletos excitados S_1 . A excitação é associada com uma forte correlação do par elétron-buraco que é delocalizada sobre uma determinada unidade de segmento conjugado. No entanto, a excitação é extremamente localizada em relação ao comprimento total da cadeia principal e é ainda capaz de migrar ao longo da arquitetura segmental da cadeia. Assim, fenômenos de formação de éxciton-polaron e sua relaxação energética são possíveis nessa aproximação, quando os tempos envolvidos na dinâmica da excitação são maiores que os tempos de decoerência do estado ligado do par elétron-buraco [42, 43]. Assim, a fotofísica do estado excitado será determinada pela estrutura eletrônica do polímero conjugado que está intimamente ligada com a conformação de sua cadeia. Numerosos resultados, baseados em medidas de excitação seletiva da luminescência [44] e eletroabsorção [45], bem como estudos de espectroscopia resolvida no tempo por meio de técnicas de bombeio-e-prova da emissão estimulada [46, 47], reforçaram o modelo molecular. Os polímeros conjugados têm uma forte tendência para a desordem. É importante, portanto, conhecer a conformação dos polímeros de modo a entender as suas propriedades ópticas e elétricas.

2.2 Estrutura eletrônica de polímeros conjugados

Em sólidos orgânicos, as interações intramoleculares são principalmente covalentes, mas as interações intermoleculares são devido a forças de van der Waals e de London, que são muito mais fracas. Como resultado, as principais bandas de valência e de condução são muito mais estreitas que nos sólidos inorgânicos. A superposição dos orbitais p_z é a característica eletrônica determinante em compostos π -conjugados. Devido a esta superposição orbital, os elétrons π são delocalizados dentro da unidade molecular e a lacuna de energia entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o não ocupado de mais baixa energia (LUMO) é relativamente pequena (poucos elétronvolts), ou seja, com energias dentro do espectro visível.

Como o poli(*p*-fenileno vinileno), PPV, representa uma vasta família de polímeros conjugados emissores de luz, será considerada nesta seção a estrutura eletrônica deste material. A estrutura eletrônica de uma cadeia infinita do PPV foi calculada na referência [41, 48], pode ser vista na Figura 2.2, onde temos os estados não localizados (D) e os estados localizados (L).

Figura 2.2 : Estrutura de bandas para os estados eletrônicos do PPV [49, 50].

A estrutura é composta de 8 ramos, sendo 4 deles relacionados à banda de valência, os ramos L , D_1 , D_2 , D_3 , e 4 relacionados à banda de condução, os ramos

L^* , D_1^* , D_2^* , D_3^* . Os estados L e L^* têm origem nos estados localizados no anel benzênico e apresentam uma dispersão pequena, já todos os outros estados, D e D^* , tem uma expressiva dispersão. Esta estrutura de banda é facilmente influenciada pela introdução da desordem no sistema. Assim, em sólidos moleculares, o conceito de bandas de energia é de validade limitada, fazendo com que as excitações e interações limitadas a moléculas individuais sejam consideradas com regra predominante.

O “gap” de energia (lacuna de energia entre o estado HOMO de D_1 e o estado LUMO de D_1^*) é um parâmetro importante no que diz respeito às propriedades ópticas dos semicondutores orgânicos. A extensão da delocalização eletrônica nos orbitais π determina a separação entre as bandas HOMO-LUMO. Portanto um parâmetro associado indiretamente ao grau de delocalização é o grau ou comprimento de conjugação médio q , pois se observa um aumento da energia do “gap” com o decréscimo do grau de conjugação [50]. Este fenômeno é relacionado ao aumento do confinamento eletrônico devido aos elétrons π , assim pode-se obter um deslocamento espectral do azul até o vermelho com a mudança do grau de conjugação. Em um polímero conjugado real, o grau de conjugação, q , pode ser alterado através de modificações na cadeia, como a adição de grupos laterais [18].

Figura 2.3 : Variação do “gap” de energia e o quadrado do momento de dipolo do PPV com a variação do comprimento efetivo de conjugação [18, 19].

A Figura 2.3 mostra como os estados eletrônicos π - π^* são afetados pelo confinamento molecular (elétron em uma caixa, por exemplo), que torna evidente a grande variação de E_g para valores de q pequenos ($q < 10$). A figura também mostra o quadrado do momento de dipolo, μ^2 , induzido durante uma transição óptica entre

os estados HOMO-LUMO, em função do comprimento de conjugação q . Como veremos, este parâmetro está associado com a probabilidade para que esta transição óptica ocorra.

Os valores experimentais da energia de “*gap*” podem ser muito bem ajustados pelo modelo simples abaixo, como mostrado pelo ajuste na Figura 2.3:

$$E_g^q = \Delta E/q + E_g^\infty \quad (2.1)$$

Onde é preciso apenas dois parâmetros para ajustar o modelo: E_g^∞ que é a energia de “*gap*” no limite do polímero infinito e $\Delta E = (E_g^1 - E_g^\infty)$, que é a diferença da energia de “*gap*” entre o polímero infinito e a no limite do comprimento de conjugação indo a um, monômero. Este modelo será utilizado para as energias de “*gap*” nos cálculos.

2.3 Estrutura vibracional de polímeros conjugados

Em macromoléculas, como os polímeros conjugados, existe um forte acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais resultante do movimento dos núcleos ao longo da cadeia. Um resultado direto deste acoplamento é a multiplicidade de sub-níveis vibracionais para cada estado eletrônico de uma molécula. Assim, o acoplamento elétron-fônon deve ser incluído para estruturas energéticas poliméricas.

A grande dificuldade na solução deste problema é o fato do hamiltoniano de interação elétron-rede conter tanto as coordenadas eletrônicas $\mathbf{r}$ quanto as coordenadas do núcleo $\mathbf{R}$, acoplando o movimento eletrônico com as vibrações moleculares. Este problema foi considerado inicialmente por Born e Oppenheimer, em 1927, quando estudavam o acoplamento do movimento dos elétrons com o movimento dos núcleos. A aproximação de Born e Oppenheimer permite tratar separadamente os estados eletrônicos dos estados vibracionais a partir da observação de que o movimento eletrônico é muito mais rápido que o movimento nuclear [19, 51]. A aproximação adotada para moléculas diatômicas pode ser generalizada para polímeros conjugados, uma vez que o movimento eletrônico é da ordem de 10^{-15} s e o dos núcleos de 10^{-12} s.

Uma vez que os estados eletrônicos estão acoplados com o movimento vibracional da cadeia polimérica, os espectros de absorção e emissão nos semicondutores orgânicos podem ser esquematizados através de um diagrama de energia de acordo com a Figura 2.4.

Figura 2.4 : Esquema energético do acoplamento elétron-fônon. Aos estados eletrônicos fundamental $E_g(q)$ e excitado $E_e(q)$ são somadas a energia potencial vibracional sendo representados nas coordenadas normais de vibração da macromolécula.

Nesta figura, as energias do estado fundamental $E_g(q)$ e excitado $E_e(q)$ são mostradas na representação das coordenadas normais (q) do sistema, assim como os potenciais e as energias dos modos vibracionais (estado fundamental $i=0, 1, \dots$ e estado excitado $j=0, 1, \dots$) que, em geral, estão deslocados nas coordenadas q de Δ devido à mudança conformacional da cadeia. Este deslocamento define a magnitude do acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais durante a transição óptica, que pode ser caracterizada pelo fator Huang-Rhys, S [52]. Após a excitação, os processos de relaxação vibracional dentro da banda e de transferência de energia definem a separação entre os espectros de absorção e emissão. As transições ópticas entre dois estados moleculares (absorção $E_g^0 \rightarrow E_g^j$ e emissão $E_e^0 \rightarrow E_g^i$) estão representadas pelas linhas verticais, conhecidas como transições de Franck-Codon [19, 53]. É importante notar que esta é uma representação simples dos processos ópticos de interesse neste trabalho, que será discutido com mais detalhe a seguir.

No passado, a natureza do estado excitado dos sistemas poliméricos foi intensamente debatida e estudada intensivamente por técnicas espectroscópicas em filme e em solução [54]. Oligômeros, por terem um peso molecular bem definido, servem como material de teste no estudo dos mecanismos envolvidos na fotoexcitação de polímeros conjugados e na determinação da natureza e decaimento de seus estados excitados. Por terem uma estrutura molecular bem definida, os oligômeros permitem a determinação detalhada das propriedades estruturais e suas

relações com os estados eletrônicos dos sistemas conjugados, bem como a estimativa dos efeitos do aumento do tamanho de conjugação nas propriedades de polímeros mais complexos. [55] Oligômeros são moléculas formadas por uma seqüência de estruturas monoméricas de tamanho pequeno (algumas unidades monoméricas) com grupos de terminação que se acredita não produzir uma diferença significativa em comparação à estrutura eletrônica dos grupos monoméricos.

Figura 2.5 : Espectros de absorção UV/Vis e fotoluminescência de OPVn (n=2-7) em solução de 2MeTHF a 80 K [56].

A Figura 2.5 compara espectros de absorção e fotoluminescência (PL) de diferentes oligômeros chirais de dialcoxi-p-fenileno vinileno (OPVn, n=2-7) [56]. Este material apresenta ramos laterais que dão grande rigidez à cadeia do oligômero. Por isso, os espectros de absorção e emissão são praticamente simétricos e apresentam estruturas vibracionais bem resolvidas a 80 K separadas pela distância de energias de fônon entre 1350-1450 cm^{-1} (0,167 - 0,179 eV). A energia das linhas de fônon-zero (absorção $E_g^0 \rightarrow E_g^0$ e emissão $E_e^0 \rightarrow E_g^0$, ver setas na Figura 2.5) se deslocam para o azul com o decréscimo do tamanho de conjugação q de acordo com a Figura 2.4.

As intensidades das bandas vibracionais relativas à linha de fônon-zero aumentam com o decréscimo de n nos espectros de luminescência. A intensidade destas bandas vibracionais (replicas de fônon) na absorção e emissão é governada pelos fatores de Frank-Condon [19, 52]. Na aproximação harmônica, a intensidade

de uma transição, ($0 \rightarrow m$) na absorção ($m \leftarrow 0$) na emissão, entre um estado fundamental 0 e um estado vibracional m é dada por:

$$I_m = \frac{e^{-S} S^m}{m!} \quad (2.2)$$

onde S é o fator Huang-Rhys que descreve a extensão do efeito da deformação geométrica nos estados excitados (S é proporcional ao quadrado de Δ [19] definido na Figura 2.4).

Figura 2.6 : A) Espectros de absorção de oligômeros de PPV (OPPVn, n=3-7) em solução de clorofórmio à temperatura ambiente [41]. As setas verticais indicam o deslocamento da linha de fônnon-zero, E_g . A densidade de estados eletrônica (DOS) em vermelho para a transição $0 \rightarrow 0$ é mostrada para comparação para o OPPV₃. B) Estrutura eletrônica-vibracional proposta.

A Figura 2.6(A) mostra espectros de absorção à temperatura ambiente do OPPV em solução de clorofórmio. Pode-se ver que a estrutura vibracional não é resolvida a 300K, indicando o acoplamento da estrutura eletrônica com vários estados vibracionais para o OPPVn. Para melhor clareza, a densidade de estados eletrônica (DOS) em vermelho para a transição $0 \rightarrow 0$ é mostrada para comparação para o OPPV₃. Além disso, a estrutura vibracional (bandas laterais) associada a esta DOS se estende por uma ampla faixa energética (~1,2 eV para o OPPV₇). Assim, pelo menos 7 replicas de estados vibracionais com energia típica de 1 fônnon de 0,17 eV entre elas podem ser observadas em todo o intervalo espectral medido para o OPPV₇. Isto quer dizer que a absorção dos oligômeros na região de altas energias é devido a bandas vibracionais, ou seja, que uma estrutura vibracional bastante extensa está associada a cada estado eletrônico da DOS em polímeros conjugados,

como está ilustrado de forma esquemática na Figura 2.6(B) para um estado qualquer com energia E_g .

Os estados eletrônicos em sistemas poliméricos diferem substancialmente daqueles observados em sistemas atômicos isolados. Isto se deve às imperfeições (desordem) da cadeia polimérica. Desta forma, a análise da forma de linha nesses materiais fornece relevantes informações sobre os estados energéticos e as possíveis perturbações dos mesmos impostas pelas características estruturais e morfológicas em que estes materiais são preparados. Por exemplo, a desordem energética pode ser avaliada através do alargamento não homogêneo da transição $0 \rightarrow 0$ que pode ser simulado assumindo energias aleatórias para os sítios de acordo com uma distribuição energética do tipo Gaussiana centrada próxima à energia de gap teórica do dado oligômero, como é mostrada, por exemplo, na Figura 2.7 [7].

Figura 2.7 : Densidade de estados intrínseca produzida por desordem no PPV [7].

Conhecidas as propriedades dos OPVs, podemos então utilizar um Modelo Estatístico de Polímero, o modelo de que o polímero seja formado por unidades estruturais de diferentes tamanhos de conjugação distribuídas de forma aleatória sobre o plano de um filme. Precisamos então de uma função que caracterize a quantidade de cada tamanho de molécula (tamanho de conjugação) presente em um dado material polimérico, essa função é o que chamamos de **Função Envelope**.

Assim, um modelo físico molecular para um polímero estatístico é baseado na presença destes estados eletrônicos não localizados, distribuídos, em unidades repetitivas aleatórias, descritas por meio de uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados presentes na matriz sólida polimérica. A forma da Função Envelope que descreve os segmentos conjugados em um sólido é de fundamental importância para o cálculo dos espectros de absorção e PL. A distribuição empírica que melhor se ajusta aos dados experimentais será tratada neste trabalho (Capítulo

4) e uma melhor explicação das características da Função Envelope pode ser encontrada mais a frente (Capítulo 3).

2.4 Processos ópticos em polímeros conjugados

Esta seção pretende descrever de forma sucinta os processos fotofísicos fundamentais que ocorrem desde a geração do estado molecular excitado (aqui definido como excitação) através da absorção de um fóton até à sua desativação por meio de um processo radiativo, envolvendo a emissão de um fóton ou de um processo não-radiativo associado a estados de um centro supressor da excitação. No curto intervalo temporal entre a geração do estado excitado inicial (~fsegundos) e a desativação radiativa final deste estado (~nsegundos) podem ocorrer processos rápidos que são responsáveis pela relaxação energética e a migração da excitação através de estados intermediários presentes no sistema.

Figura 2.8 : Ilustração dos processos fotofísicos em polímeros conjugados. A) Espaço das configurações. B) Diagrama de energia de um cromóforo doador e aceitador.

No caso de polímeros conjugados luminescentes, a unidade molecular está associada a segmentos conjugados dispostos ao longo da cadeia, que devido à desordem imposta pela conformação molecular, podem ser considerados distintos e de tamanho de conjugação dado por uma distribuição de tamanho destes segmentos. Neste sistema molecular, a excitação pode relaxar sua energia através de vários caminhos ou processos fotofísicos que estão ilustrados esquematicamente na Figura 2.8.

A excitação de um segmento conjugado (chamado aqui de doador D) se faz pela absorção de um fóton com energia $h\nu$ a uma taxa k_A da ordem de 10^{-15} s.

Inúmeros processos podem atuar para desativar o estado excitado D^* após a fotogeração. Experimentos demonstram que um dos canais mais eficientes é a relaxação energética através de estados vibracionais, ou relaxação interna (processo multifônon esquematizado na Figura 2.8 para a banda $E_e(q)$). Este processo se passa em uma escala de tempo ultra rápida (<300 fs) ou para taxas $k_R > 3,3 \times 10^{12}$ s. [7, 57]

Dentre os muitos caminhos a serem tomados pela excitação (D^*), dois deles estão associados à transferência incoerente de energia entre cromóforos de mesma natureza (homotransferência) ou entre cromóforos distintos (heterotransferência) equacionados por:

Em sistema ideal de um só componente ou de um só tipo, a excitação é transferida entre segmentos conjugados desde que condições envolvendo a posição e orientação relativa entre segmentos, bem como de ressonância entre estados energéticos, sejam satisfeitas. Se, por outro lado, cromóforos aceitadores (por exemplo, centros supressores ou armadilhas) podem estar presentes (defeitos) ou serem introduzidos na matriz polimérica, a excitação pode migrar entre segmentos conjugados e finalmente alcançar esta molécula aceitadora, ser suprimida por este centro ou decair radiativamente após sofrer relaxação interna. Este caso pode ser responsável pelo decréscimo da eficiência de emissão em sistemas moleculares no caso da sua supressão por outros processos não radiativos. O caso limite ocorre quando a concentração de doadores é pequena tal que a transferência de energia se faz diretamente do segmento conjugado doador para o centro supressor e corresponde ao caso de supressão direta da excitação. Particularmente para polímeros conjugados, os processos transferência são extremamente rápidos e podem ser observados nos espectros de luminescência resolvidos no tempo na

escala de picosegundos. A transferência incoerente da excitação entre cromóforos será tratada com mais detalhes na próxima seção.

O estado final alcançado pela excitação poderá ser um estado emissivo. Após o processo de relaxação energética e de migração, a excitação pode decair radiativamente em uma escala de nanosegundos (taxas k_E da ordem de 10^9 s), o que é denominado de fluorescência:

A seguir, será mostrado que os processos fotofísicos em um sistema polimérico dependem fortemente da distribuição energética, posicional e orientacional das unidades moleculares presentes no sistema. Assim, podem-se inferir as propriedades químicas e físicas dos polímeros a partir do conhecimento detalhado dos processos ópticos envolvidos nesta classe de materiais.

2.5 Absorção e emissão de luz

Não será tratada aqui a absorção e a emissão de luz em termos mais abrangentes, que pode ser encontrado em livros texto de teoria de perturbação dependente do tempo. Por outro lado, ênfase será dada aos resultados mais fundamentais desta teoria, resultados que são necessários para a realização deste trabalho.

A absorção de um fóton com energia $h\nu$ se faz por uma transição eletrônica entre estados de mesma multiplicidade de spin (Singleto-Singleto, por exemplo). O estado fundamental de quase todas as moléculas orgânicas é um estado singleto [53], denominado estado S_0 , em que os elétrons em seus orbitais moleculares são emparelhados com momentos angulares “spins” opostos. No caso de polímeros conjugados, a absorção de luz pela molécula resulta na promoção do elétron de um orbital molecular de mais baixa energia π ocupado para um orbital de mais alta energia π^* ou simplesmente uma transição interbanda π - π^* . Neste processo, não ocorre mudança no estado de spin e o estado excitado resultante também é um estado singleto (de mesma multiplicidade do anterior), designado por S_n .

Pode ser mostrado [53, 58] que a amplitude de probabilidade de uma transição entre um estado vibracional fundamental $v=0$ e um estado vibracional $v=v'$ é proporcional ao produto o momento de dipolo de transição $\langle m|\vec{p}|g\rangle$ e o termo de Franck-Condon $\langle 0|v\rangle$ que descreve a superposição entre as funções de onda

vibracionais. O momento de dipolo de transição depende somente das funções de onda puramente eletrônicas do estado fundamental e do estado excitado $\langle m |$ e $\langle g |$, respectivamente e $\vec{p}$ é o operador dipolo elétrico associado à transição. Assim, a absorção é dada pela proporcionalidade:

$$A(\omega) \propto \sum_{m,v'} \langle m | \vec{p} | g \rangle \langle 0 | v' \rangle \delta_{\varepsilon(m,v') - \hbar\omega} \quad (2.3)$$

O primeiro termo está associado com a intensidade das transições eletrônicas e o termo de Franck-Condon determina a forma espectral da banda de absorção. O último termo desta equação garante a conservação de energia no sistema. A integral de superposição pode ser escrita dentro da aproximação harmônica da seguinte forma:

$$\langle 0 | v' \rangle = \frac{e^{-S} S^{v'}}{v'!} \quad (2.4)$$

Onde S é o fator de Huang-Rhys que está relacionado com a extensão da deformação causada pelo estado excitado e v' é o número quântico vibracional de um dado estado (número de fônons necessários para se alcançar o estado a partir do estado puramente eletrônico).

Um espectro de absorção determinado experimentalmente contém informação de todos os estados eletrônicos-vibracionais do sistema acessados opticamente. Estes estados obtidos diretamente de um espectro de absorção, servirão como ponto de partida para se obter informações sobre o valor do fator de Huang-Rhys que é uma variável importante para a simulação. Além disso, a comparação entre as medidas de absorção e aquela obtida da simulação é uma boa forma para saber se a distribuição de estados pretendida descreve bem a distribuição de estados real.

O efeito da estrutura polimérica sobre o processo de absorção [59, 60] diz respeito ao fato do momento de dipolo induzido em um segmento conjugado ser máximo na direção do eixo molecular principal, ou seja, ao longo do esqueleto da cadeia. Do mesmo modo, essa interação é mínima quando este vetor estiver perpendicular a este eixo. Como a maioria dos polímeros possui uma estrutura de uma fita plana, a probabilidade de transição para estas duas configurações ortogonais pode diferir em várias ordens de grandeza [60]. Assim, o processo de absorção requer, em primeira aproximação, que campo elétrico da radiação incidente tenha uma componente sobre o eixo principal da molécula, o que resulta

em uma probabilidade de excitação proporcional a $\cos^2(\alpha)$ [60], onde α é o ângulo entre o eixo molecular e o vetor campo elétrico da luz de excitação. Medidas de absorção polarizada podem dar informação da distribuição angular $\Omega(\alpha, \varphi)$, dos segmentos conjugados em um sistema polimérico.

Por simplicidade, será suposto neste trabalho que o momento de dipolo do segmento conjugado coincide com o seu eixo molecular principal. A Figura 2.9 mostra as orientações dos vetores campo elétrico da luz incidente $\overrightarrow{OP_1}$ e momento de dipolo de transferência que coincide com eixo molecular $\overrightarrow{OA}$.

Figura 2.9 : Ângulos especificando a orientação do eixo molecular ($\overrightarrow{OA}$), do vetor campo elétrico da luz incidente ($\overrightarrow{OP_1}$) e a orientação do polarizador analisador ($\overrightarrow{OP_2}$).

Um segmento conjugado isolado com direção $\overrightarrow{OA}$ será excitado com probabilidade $\cos^2(\alpha)$ e emitirá um fóton com campo elétrico paralelo ao momento de dipolo molecular induzido na transição, que aqui é considerado também ao longo do eixo principal. Pode-se ver que a emissão, quando analisada por um polarizador (analisador), terá informação da distribuição angular específica $\Omega(\alpha, \varphi)$ das moléculas para o caso de um sistema não interagente, ou seja, de moléculas isoladas.

A partir da construção da Figura 2.9, podemos inferir que a intensidade da luz, i_θ , emitida por uma molécula com eixo principal na direção $\overrightarrow{OA}$ e analisada por um polarizador na direção $\overrightarrow{OP_2}$, é dada [61] por:

$$i_{\theta} = K\Phi \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \quad (2.5)$$

em que K e Φ são, respectivamente, a probabilidade máxima de excitação quando o eixo molecular coincide com a direção do vetor campo elétrico incidente e a eficiência da emissão. O fator $\cos^2(\beta)$ na relação acima leva em conta a projeção do dipolo molecular (direção do campo elétrico da luz emitida) sobre o eixo do analisador, considerando a direção de observação paralela ao eixo $\overline{OP_2}$.

A intensidade emitida na direção ($\overline{OP_2}$) por todas as moléculas em um filme contendo distribuição angular de moléculas $\Omega(\alpha, \varphi)$ é:

$$I_{\theta} = (1/2\pi)K\Phi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Omega(\alpha, \varphi) \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi \quad (2.6)$$

Expressando $\cos^2 \beta$ em termos de α , φ e θ , as intensidades da luz emitida perpendicular e paralela à direção do campo elétrico (aqui tomado como o eixo Z) têm a seguinte forma:

$$I_{\perp} = (1/2\pi)K\Phi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Omega(\alpha, \varphi) \cos^2 \alpha \sin^3 \alpha \cos^2 \varphi \, d\alpha \, d\varphi \quad (2.7)$$

e

$$I_{\parallel} = (1/2\pi)K\Phi \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \Omega(\alpha, \varphi) \cos^4 \alpha \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi \quad (2.8)$$

O grau de anisotropia, $S = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ e o grau de polarização $P = I_{\parallel} / I_{\perp}$, podem ser aferidos a partir da função que modela a distribuição orientacional dos segmentos conjugados do polímero. Para o caso de uma distribuição isotrópica de segmentos conjugados, $\Omega(\alpha, \varphi) = 1$, temos que $I_{\parallel} = (1/5)K\Phi$ e $I_{\perp} = (1/15)K\Phi$. Neste caso, o grau de polarização é $P = I_{\parallel} / I_{\perp} = 3$, independentemente da direção do vetor campo elétrico da luz polarizada incidente.

2.6 Transferência de Energia – Mecanismo de Förster

Existem muitas formas de perturbação em um sistema físico real, essas interações são muito complexas, mas em dadas escalas de distância existem processos que dominam os termos perturbativos.

Förster [8] propôs a cerca de 50 anos um processo de transferência não radiativa de energia, isto é, que não envolvia a emissão e reabsorção de um fóton, mediado pelo termo dipolar da interação Coulombiana. Este processo é dominante em uma região chamada zona de campo próximo [62], em que a superposição das funções de onda dos estados inicial e final seja pequena, e na qual as distâncias intermoleculares sejam pequenas quando comparadas ao comprimento típico de emissão do material [62]. Isto faz com que esse processo exista na região de alguns nanômetros até poucas centenas de nanômetros, que é exatamente a escala de distâncias típicas entre estados localizados nos polímeros conjugados estudados.

A transferência de energia ocorre entre o estado $|D^*, A\rangle$ em que o doador está excitado e o aceitador no estado fundamental, e o estado $|D, A^*\rangle$ para o qual o doador está no estado fundamental e o aceitador no estado excitado (Figura 2.10).

Figura 2.10 : Esquematização da Transferência de Energia do Mecanismo Förster

Como já foi dito a interação dipolar é a mediadora da transferência nessa escala de distâncias e é dada por:

$$U = \frac{1}{n^2 R^3} \left[\vec{p}_D \cdot \vec{p}_A - 3 (\vec{p}_D \cdot \hat{r}) (\vec{p}_A \cdot \hat{r}) \right] \quad (2.9)$$

onde $\vec{p}_D$ e $\vec{p}_A$ são os operadores de momento dipolar (qr) induzidos que atuam no doador e no aceitador, respectivamente, n é o índice de refração do meio e $\vec{R}$ é o vetor de que liga as duas moléculas ($\vec{R} = R \hat{r}$)

De acordo com a Teoria de Perturbação Dependente do Tempo, a taxa de transferência entre dois estados, em primeira ordem, é dada pela regra de Ouro Fermi:

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle D^* A | U | A^* D \rangle \right|^2 \quad (2.10)$$

Assumindo a aproximação de Born-Oppenheimer, isto é que se pode separar a parte eletrônica da vibracional, o elemento de Matriz da equação acima pode ser expressa da seguinte forma:

$$\langle D^* A | U | A^* D \rangle = \frac{1}{n^2 R^3} \left[\overrightarrow{m_D} \cdot \overrightarrow{m_A} - 3 \left(\overrightarrow{m_D} \cdot \hat{r} \right) \left(\overrightarrow{m_A} \cdot \hat{r} \right) \right] \{ S_D(e_D, e) S_A(e_A, e) \} \quad (2.11)$$

onde $\mathbf{m}_D$ e $\mathbf{m}_A$ são os momentos de dipolo de transição entre os estados fundamental e excitado do doador e do aceitador respectivamente, e o termo entre chaves provem da parte vibracional da função de onda, S_D é a superposição entre o estado excitado do doador de energia e_D e o modo vibracional do estado fundamental do doador com energia $(e_D - e)$ e S_A é a superposição do estado fundamental de energia e_A do aceitador com o modo vibracional do estado excitado do aceitador de energia $(e_A + e)$ de forma a se conservar energia na transferência.

Podemos definir uma variável $\kappa = (\hat{a} \cdot \hat{d}) - 3(\hat{a} \cdot \hat{r})(\hat{d} \cdot \hat{r})$, onde $\hat{a}$ e $\hat{d}$ são os vetores unitários na direção dos momentos $\mathbf{m}_D$ e $\mathbf{m}_A$, de forma a separar os fatores geométricos (orientacionais) das grandezas físicas que definem o sistema (momentos de dipolo de transição dos estados):

$$\overrightarrow{m_D} \cdot \overrightarrow{m_A} - 3 \left(\overrightarrow{m_D} \cdot \hat{r} \right) \left(\overrightarrow{m_A} \cdot \hat{r} \right) = \left| \overrightarrow{m_A} \right| \left| \overrightarrow{m_D} \right| \kappa \quad (2.12)$$

Desta forma a taxa de transferência média entre os estados $|D^*, A\rangle$ e $|D, A^*\rangle$ pode ser escrita como:

$$k_T(e_D, e_A, e) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{m_A m_D \kappa}{n^2 R^3} \right)^2 (S_D(e_D, e) S_A(e_A, e))^2 \quad (2.13)$$

Este processo de transferência de energia não-radiativa tem sido comparado ao efeito antena [63], cuja descrição mediante interações do tipo dipolo-dipolo entre os estados ressonantes é comumente conhecido como transferência Förster de energia. A relação (2.13) acima pode ser expressa [62] por parâmetros experimentalmente observáveis, de modo que sua taxa de transferência média pode ser descrita como:

$$k_T = a \frac{Q_0}{n^4 \tau} \left\langle \frac{\kappa^2(R, \vec{\mu}_D, \vec{\mu}_A)}{R^6} \right\rangle \int_0^\infty \frac{f(\nu) \varepsilon(\nu)}{\nu^4} d\nu \quad (2.14)$$

onde a é uma constante numérica, τ e Q_0 são respectivamente o tempo de vida e a eficiência quântica do doador na ausência de transferência. O termo envolvendo a integral é denominado de integral de superposição e corresponde à superposição entre $f(\hat{\nu})$, a intensidade da fluorescência do doador, e $\varepsilon(\hat{\nu})$, o coeficiente de absorção.

Para este modelo, a taxa de transferência de energia k_T possui uma forte dependência com a distância R . Assim, para uma distribuição molecular isotrópica, a taxa de transferência k_T é avaliada tomando-se a média sobre todas as direções é dada por:

$$k_T = \frac{1}{\tau} \frac{R_0^6}{R^6} \quad (2.15)$$

O raio de Förster R_0 representa uma distância crítica onde a transferência e o decaimento radiativo são igualmente prováveis. Ao se considerar a média sobre uma distribuição aleatória de segmentos conjugados, o fator orientacional κ^2 tem o valor de 2/3, de modo que R_0^6 tem a seguinte forma:

$$R_0^6 = a \frac{2Q_0}{3n^4} \int_0^\infty \frac{f(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu} \quad (2.16)$$

A Figura 2.11 exibe a taxa de transferência k_T em função do razão entre a distância de separação Doador-Aceitador e o raio de Förster (R/R_0). Esta figura compara k_T com as taxas de decaimento radiativo ($k_F=10^9 \text{ s}^{-1}$) e de relaxação interna ($k_R=10^{12} \text{ s}^{-1}$).

Para a região onde $R/R_0 \sim 0.3$ a taxa de transferência de energia é da mesma ordem que a taxa de relaxamento vibracional, isto significa que esses processos competem eficientemente um com o outro para relaxar o estado excitado. Para a região onde $R/R_0 \sim 1$ o processo de transferência compete com o processo de emissão radiativa, isto faz com que ocorra difusão até esta região. Para as moléculas com distâncias muito maiores que R_0 a transferência é muito difícil de ocorrer, pois a taxa cai com a sexta potência da distância.

Deste modo, a separação entre Doador-Aceitador permite um relativo controle dos processos ópticos presentes em sistemas conjugados durante a dinâmica do estado excitado.

Figura 2.11 : Comparação entre as taxas de transferência k_T , de emissão k_E e relaxação interna k_R em função razão R/R_0 entre a distância de separação Doador-Aceitador R e o raio de Förster R_0 .

Com a transferência de energia, a emissão de luz não se dá preferencialmente no eixo do vetor campo elétrico da excitação para um filme cujas moléculas estejam compactadas e distribuídas isotropicamente. Assim, a molécula doadora excitada com orientação (α, φ) , transfere sua energia para a molécula aceitadora que esteja dentro do volume compreendido pelo raio R_0 cujo momento dipolar, agora, forma certo ângulo com o eixo dipolar da molécula doadora. A molécula aceitadora torna-se seqüencialmente uma molécula doadora e passa sua energia de excitação para outra molécula com nova orientação em relação ao eixo do campo elétrico da luz de excitação, repetindo-se esse processo até a emissão final. O vetor campo elétrico dessa luz emitida não tem a mesma orientação do vetor campo elétrico da luz de excitação. Em resumo, os processos de transferência de energia são responsáveis pela redistribuição orientacional da excitação no plano do filme molecular, levando ao desacoplamento entre a polarização da luz na absorção com aquela emitida na luminescência.

3 Formulação do Modelo e Metodologia

Nas próximas seções, serão apresentados a formulação do modelo, o método de Monte Carlo aplicado na simulação e o algoritmo computacional utilizado para simular os processos ópticos em polímeros conjugados. A simulação por computador tem sido usada no estudo de sistemas de muitos corpos interagentes e permite a comparação entre os resultados simulados e experimentais [14, 21, 22, 47, 64-67]. Com este procedimento, espera-se obter um entendimento mais detalhado da estrutura e dos processos moleculares que geraram os resultados e verificar a validade das aproximações das teorias analíticas. No presente estudo, utilizamos um programa para gerar uma configuração molecular específica e o algoritmo de Monte Carlo simular os processos incoerentes de transferência e relaxação molecular.

3.1 O Modelo Físico: hipóteses básicas

Um modelo mais convencional de um polímero conjugado considera que este sistema pode ser tratado em termos do Hamiltoniano Su-Schreifer-Heeger (SSH). Este modelo não considera desordem e interação entre cadeias. As excitações ópticas elementares são descritas como um par elétron-buraco, gerados com eficiência unitária, e que se auto-localizam para formar polarons e bipolarons. A primeira excitação pode recombinar radiativamente dando origem à luminescência associada a um deslocamento energético que reflete a energia ligação do polaron. Ainda existe um grande debate de como as interações Colombianas e de correlação modificam o modelo de um elétron baseado no modelo SSH [26, 68].

Um outro problema trata da dinâmica do estado excitado em materiais poliméricos desordenados, que envolve processos de relaxação energética e migração deste estado excitado em um sistema tipo par doador-aceitador correlacionado por interação dipolar (modelo de Förster). Uma vasta literatura vem tratando problemas relacionados com a dinâmica de um sistema doador-aceitador [69-73]. Simulações utilizando o método Monte Carlo são bastante apropriadas para este problema, pois ele pode ser aplicado facilmente a uma grande variedade de sistemas [7].

Dados recentes de decaimento não-exponencial da luminescência [47, 57] na região de ps e sub-ps demonstram que a dinâmica do estado excitado está associada a um modelo de em polímeros semicondutores tipo 1D contendo: a) desordem energética definida a partir de sítios moleculares distintos e aleatórios, b) acoplamento dipolar entre sítios (tipo Förster) e c) forte acoplamento vibracional responsável pela relaxação energética dentro de uma densidade de estados (DOS). Neste cenário, um polímero conjugado é considerado como sendo formado de um arranjo policromático de subunidades distribuídas espacialmente de forma aleatória, contendo um ensemble de estados eletrônicos localizados S_1 distintos energeticamente que se estendem desde estados de alta energia altamente densos e fortemente acoplados a estados de baixa energia isolados virtualmente em energia e pela baixa densidade. Desta configuração resulta em uma migração entre estados distintos acompanhada de uma relaxação interna que termina em um funilamento energético para os estados 'rarefeitos' de baixa energia. O efeito desta dinâmica pode ser visto a) no deslocamento batocrômico no espectro transiente da luminescência e b) nos perfis de decaimento da luminescência que dependem da posição energética da janela de prova da luminescência [47].

Um modelo físico que simule os processos fotofísicos em polímeros conjugados desordenados deve conter as características citadas acima. Muitos autores resolvem a equação mestra para este sistema, mas ficaram limitados à aplicabilidade a sistemas simples e com hipóteses restritas [14, 21, 22, 64, 65, 67]. Outros fizeram a simulação numérica da dinâmica de éxcitons em sistema quântico bi-dimensional de agregados de corantes orgânicos reproduzindo com sucesso espectros de luminescência e absorção [66]. A grande maioria dos trabalhos, porém, trata teoricamente a relaxação das excitações apenas através uma densidade de estados alargada não-homogeneamente utilizando vários métodos. Aqui são considerados apenas os aspectos energéticos, muitas vezes não considerando a estrutura energética vibracional mais detalhada. Efeitos estruturais, como a orientação e posição das unidades conjugadas, que afetam o processo de transferência de energia, e que não são postos em evidência ou são desconsiderados. O mesmo acontece com a excitação molecular, que é de extrema importância quando se deseja estudar características específicas da dinâmica do estado excitado, e que poucas vezes é tratada nas simulações.

O presente trabalho trata do problema da dinâmica da excitação óptica em um semicondutor polimérico conjugado desordenado (modelo molecular) e incorpora algumas características de trabalhos já publicados [47, 57]. Porém, no modelo físico em questão foram incorporadas características ou aspectos que não foram tratados

por outros autores com detalhe, mas que serão apresentadas e justificadas a seguir. O objetivo será tornar o modelo físico mais próximo do sistema polimérico real e que, como se sabe, sofre a influência de muitos parâmetros, desde a sua síntese, passando pela preparação dos filmes, chegando até o protótipo de um dispositivo [17-20].

Para simplificar, o modelo será introduzido em três partes. Estas partes relacionam-se a diferentes aspectos da física do problema, já discutidos no capítulo anterior. A primeira parte define o sistema polimérico em termos do estado de cada unidade molecular através de distribuições energética, orientacional e posicional que serão utilizadas como dados de partida na simulação. Aqui serão incorporados estados de impurezas que atuam como centros supressores da excitação. A segunda parte trata aspectos da excitação óptica e define o estado excitado inicial. A última parte considera a evolução (relaxação e migração) deste estado inicial através do método de Monte Carlo. O resultado final é uma emissão ou a supressão da luminescência, que contém aspectos da polarização (estrutura molecular), da eficiência quântica (efeito de centros supressores), do acoplamento elétron-fônon e da evolução temporal de cada evento. Hipóteses e detalhes referentes à simulação também estão resumidos a seguir

3.1.1 Distribuição de Estados

O sistema polimérico estudado neste trabalho é aquele associado à família do poli-vinileno fenileno, PPV. Um modelo mais realista descreve a cadeia do PPV como sendo formada por segmentos conjugados de diferentes tamanhos de conjugação devido à desordem conformacional estatística. Existem bons argumentos que, ao longo dos anos, justificaram esta aproximação. Um deles é a experiência de que um filme amorfo de polímero conjugado impõe restrições estereoquímicas de forma que a desordem conformacional quebra a conjugação de forma estatística ao longo da cadeia [33, 44, 57, 74, 75]. Outros argumentos a favor do modelo molecular advêm dos estudos recentes da forma de linha de absorção e emissão [18, 19]. Os resultados da presente simulação serão comparados com estes resultados de modo a testar a validade do modelo.

Portanto, o sistema polimérico considerado compõe-se de N unidades moleculares cujo estado é definido através de distribuições em energia (DE), em posição (DP) e em orientação (DO), que provêm diretamente do modelo de polímero estatístico, como justificado anteriormente.

A DE é gerada pelos estados eletrônicos (DOS) de cada segmento conjugado. De acordo com os resultados obtidos para oligômeros de PPV, a posição energética E_g^q de cada um destes estados é aproximada àquelas obtidas conforme a equação 2.1 [56]. Recentemente, dados mais precisos das propriedades ópticas de oligômeros de PPV ($q= 1-14$) foram obtidos através de uma nova metodologia que considera efeitos de conformação na simulação da dinâmica do estado excitado [52].

A desordem conformacional e as interações moleculares em filmes contribuem para o alargamento da DOS de cada unidade conjugada. Este alargamento foi introduzido através de uma Gaussiana centrada na energia E_g^q , Equação (2.1), e com largura dE . Valores típicos de $dE=0.05$ eV foram usados para descrever espectros de emissão de oligômeros de PPV [52].

A contribuição, ou o peso, de cada unidade conjugada na DE é computada pela função envelope. Além disso, o uso de diferentes distribuições possibilita simular sistemas poliméricos de diferentes origens e natureza. É um consenso na literatura [57] que esta distribuição tenha um pico na região de tamanho de conjugação de 7-10 unidades monoméricas para o polímero nas condições normais de fabricação [40, 41]. No presente modelo foram utilizadas as distribuições mais comuns (distribuição de Lorentz, de Gauss e de Poisson) como funções teste da distribuição envelope, de modo a estabelecer a melhor descrição do sistema polimérico em particular.

Figura 3.1 : Comparativo entre as funções envelope que foram testadas no modelo.

A Figura 3.1 compara as três distribuições em função do tamanho de conjugação q , para as quais foram fixados o tamanho de conjugação médio $q_{\text{méd}}=7$ e a largura $dq=3$ (para as distribuições de Gauss e Lorentz). Basicamente, estas

distribuições diferem entre si na extensão da cauda na região de baixa probabilidade.

Desta forma a probabilidade de se encontrar uma molécula com determinada energia, é uma função que depende tanto da forma da distribuição energética para cada tamanho específico de conjugação (descrito por uma Gaussiana) quanto pela quantidade destas unidades contendo vários tamanhos de conjugação na amostra que é determinado por uma função envelope específica.

A Figura 3.2 esquematiza um exemplo de definição da parte eletrônica da distribuição de estados (DOS) (sem considerar os estados vibracionais). A DOS é composta pelos estados eletrônicos puros de diferentes segmentos conjugados ($2 < q < 20$), sendo que o peso de cada componente é dado pela função envelope (Lorentziana, neste caso). Neste modelo, a forma de linha não-homogênea da banda de absorção está associada, em parte, à sobreposição das DOS's dos segmentos conjugados grandes na região do canto da banda em baixa energia. Existem evidências consideráveis que um polímero conjugado pode ser considerado como um arranjo de unidades totalmente conjugadas consistindo de 6-10 monômeros para o caso do PPV [33, 76].

Figura 3.2 : Distribuição de probabilidade das energias dos segmentos conjugados.

A complicada estrutura molecular dos polímeros gera uma infinidade de configurações moleculares de modo que as propriedades destes materiais são vistas neste trabalho como sendo uma média em um “ensemble” molecular (ou `bulk`). Assim, as linhas espectrais de emissão e absorção apresentam um alargamento não-homogêneo que não permite avaliar as verdadeiras propriedades espectrais intrínsecas no entorno (local) de um segmento conjugado isolado. Porém, medidas de polarização recentes em um polímero isolado mostram que a transferência de

energia é controlada pela largura espectral homogênea que, que por sua vez, depende da conformação e temperatura [34, 77, 78].

A DE fica completa com a introdução da progressão vibracional associada a cada estado da DOS. A literatura não considera efeitos vibracionais e considera, em geral, que a excitação migra aleatoriamente (modelo 'random walk') dentro de um arranjo de sítios cuja energia flutua em termos de uma distribuição normal [7, 14, 15, 21, 22, 47, 57, 69, 75].

No presente trabalho, a introdução da estrutura vibracional foi fundamental para a descrição da dinâmica do estado excitado em alta energia e dá características mais realistas ao modelo. São os estados vibracionais que fazem a sintonia entre os estados energéticos doador-aceitador entre segmentos conjugados, bem como entre estados de segmento conjugado e estado de impureza.

Portanto, a ressonância energética, que de acordo com a teoria de Förster [8, 9] é necessária para a transferência de energia, é realizada pela superposição entre estados vibracionais. Aqui, será assumida uma progressão infinita de estados vibracionais com origem em um único acoplamento vibracional de energia $E_p = \hbar\Omega$ (Figura 2.6). Este aspecto é uma generalização da teoria de Förster que assume a superposição entre estados emissivos finais (após a relaxação energética vibracional interna rápida) do doador e estados do aceitador (absorção). Trabalhos recentes realizados no IFSC [17] mostram que a cinética entre estados conjugados de alta energia do polímero (homotransferência - doador-doador) deve ser considerada para explicar a fotofísica destes materiais. Por outro lado, a alta mobilidade de éxcitons intrínsecos em polímeros é explicada pela dinâmica da excitação em altas energias (na região energética de alta densidade de estados) [75, 79, 80].

A suposição de uma progressão vibracional infinita não é nada artificial, pois dentro do intervalo de energias de excitação considerado neste trabalho para o PPV (2,4 a 3,5 eV) são acessados poucos estados da progressão (o quinto estado no máximo para $\hbar\Omega = 0,17\text{eV}$). Detalhes técnicos da geração computacional da DE é dada abaixo e sua validade é demonstrada no Capítulo 4 de resultados.

O presente trabalho pretende simular propriedades de filmes orgânicos extremamente finos (de algumas camadas moleculares) produzidos por automontagem e pelo método Lagmuir-Blodget. Filmes poliméricos produzidos por 'casting' ou por 'spin-coating' apresentam características bidimensionais, pelo fato da maioria dos segmentos conjugados estarem sobre o plano do filme [81]. Espera-

se, portanto, que esses materiais podem ser descritos por uma distribuição quase bidimensional das moléculas. Por estas razões e, principalmente, por razões práticas e por economia de tempo computacional, foi assumido neste trabalho um arranjo bidimensional das unidades conjugadas. Embora o modelo não tenha limite em dimensão, demonstraremos no Capítulo 4 que resultados não perderam em generalidade e não formam comprometidos por esta simplificação.

A distribuição orientacional da Distribuição de Estados (DO) (Figura 3.3) é aleatória e, em geral, independente da energia do segmento. Neste trabalho, ênfase foi dada ao sistema polimérico desordenado isotrópico e, portanto, a distribuição é igualmente provável para todas as direções ($\Omega(\alpha)=1$). Esta isotropia e independência da energia do segmento não valem para o material que sofreu estiramento mecânico. Na seção 4.7 será considerado o caso da dinâmica da excitação em um polímero sob a ação de um estiramento axial, para o qual as unidades conjugadas sofrem uma orientação na direção do estiramento de acordo com uma DO específica. As características desta distribuição serão discutidas no capítulo 4.

Figura 3.3: Amostragem da Distribuição posicional e orientacional das unidades poliméricas.

Como foi discutido anteriormente (Capítulo 2.5), o momento de dipolo de transferência está associado à orientação do eixo principal ao longo do esqueleto do segmento conjugado [59, 60]. Desta forma, a orientação da unidade conjugada será dada pela orientação do momento de dipolo, considerado aqui de norma unitária. Será considerado também que, dentro dos tempos envolvidos na dinâmica do estado excitado (fs a ns) o centro de massa de cada segmento estará fixo e reorientação não é permitida por imposição estereomórficas de um sólido [14, 15].

Tal como a distribuição orientacional, a distribuição espacial dos segmentos conjugados (DP) no modelo é uma distribuição de probabilidade constante dentro de uma dada região, isto é, a posição de cada unidade é gerada aleatoriamente sobre uma determinada matriz de forma a se obter uma densidade homogênea em uma

determinada região. A deposição aleatória do material pelas técnicas de preparação de filmes propicia a formação de tal arranjo molecular.

Existem materiais não homogêneos sintetizados em laboratório, nos quais existe uma correlação entre energia e posição, porém eles não foram tratados nesta dissertação. No entanto, não existe nenhuma limitação no modelo quando se coloca correlação entre energia e posição.

Complicações aparecem com a presença de estados de armadilhas que introduzem canais não-radiativos suprimindo a excitação e competindo com processos que levam aos estados finais radiativos. Estas armadilhas foram simuladas com a introdução de estados com distribuição centrada no início da DE (centros rasos) ou logo abaixo da DE (centros profundos). Estados de armadilhas resultantes de fotodegradação foram distribuídos ao longo DE. Estes estados serão introduzidos com maiores detalhes no capítulo de resultados devido às particularidades de cada caso.

3.1.2 Excitação

Partindo da distribuição energética dos estados que compõe o sistema polimérico (DE) e da distribuição orientacional dos segmentos (DO), pode-se definir a excitação óptica do material. O processo de absorção de um fóton é extremamente importante quando se deseja obter resultados mais realistas, como: excitação e emissão polarizadas, excitação seletiva de sítios ou estudo detalhado da dinâmica. Porém, este aspecto tem sido negligenciado nos estudos e modelos anteriores [14, 21, 22, 47, 57, 64, 65, 67]. Ademais, são estes aspectos específicos da absorção molecular que geram os estados excitados, dos quais se inicia toda a dinâmica que caracteriza a fotofísica do sistema polimérico.

Para modelar a absorção de um fóton com energia $\hbar\omega$ de uma forma simples precisamos incluir algumas simplificações na teoria descrita no capítulo anterior. O modelo de absorção introduzido no Capítulo 2 parte da equação (2.3). Nesta equação, o termo dentro da soma pode ser entendido como proporcional à probabilidade p_i de excitação do estado $|m, \nu'\rangle$ a partir do estado fundamental $|g, 0\rangle$, onde o primeiro índice do estado se refere à parte eletrônica e o segundo a parte vibracional da função de onda. A absorção, ou o resultado da somatória em todos os estados, pode ser entendida, neste contexto, como o fator de normalização desta probabilidade. Além disso, será suposto, por simplicidade, que o valor do

módulo do momento de dipolo de transição $\langle m | \vec{p} | g \rangle$ é constante, isto é, que o módulo não dependa dos estados eletrônicos $\langle m |$ e $\langle g |$. Esta aproximação não é realista, pois o momento de dipolo depende do tamanho de conjugação (ver Figura 2.3), porém ela simplifica muito o problema. Com essa simplificação, os detalhes dos estados eletrônicos são ignorados e todas as unidades conjugadas com energias iguais se tornam equivalentes perante o potencial do campo elétrico de excitação. Assumindo as hipóteses acima, a probabilidade de absorção de um fóton (com energia $\hbar\omega$ e com campo elétrico formando um ângulo θ com o momento de dipolo de uma unidade conjugada) é dada por:

$$p_i = \frac{S^{\nu_i} \cos^2(\theta_i) \delta_{(\varepsilon_i + \nu_i \hbar \Omega, \varepsilon_{ex})}}{\nu_i! Abs(\varepsilon_{ex})} \quad (3.1)$$

$$Abs(\varepsilon_{ex}) = \sum_i \frac{S^{\nu_i}}{\nu_i!} \cos^2(\theta_i) \delta_{(\varepsilon_i + \nu_i \hbar \Omega, \varepsilon_{ex})} \quad (3.2)$$

Dentro desse modelo, a excitação pode ser mais bem entendida através do esquema mostrado na Figura 3.4. A partir equação (3.1), um fóton com energia ε_{ex} pode ser absorvido por dois estados em segmentos conjugados distintos com as seguintes probabilidades:

$$p_i = \frac{S^4 \cos^2(\theta_i)}{A(\varepsilon_{ex})4!} \text{ e } p_j = \frac{S^3 \cos^2(\theta_j)}{A(\varepsilon_{ex})3!} \quad (3.3)$$

onde θ_i e θ_j são os ângulos entre o campo elétrico e a orientação das moléculas i e j respectivamente e S é o fator Huang-Rhys do fônon efetivo. Pode-se ver que as probabilidades diferem entre si pelo termo orientacional $\cos^2\theta$ e pelo estado de fônon acessado (assumindo que S é o mesmo para cada molécula). Este resultado demonstra que a absorção é seletiva espectralmente, ou seja, não é fiel à distribuição de estados DE. Porém, o espectro de absorção pode dar uma indicação da DE real de um material, ou seja, apresentar traços de um sistema molecular desordenado [82].

Figura 3.4 : Modelo de absorção mostrando dois estados, o estado i precisa de 4 fônons para acoplar com a energia do fóton de excitação ϵ_{ex} o estado j de apenas 3.

3.1.3 Dinâmica do estado Excitado: Método Monte Carlo

Por estado excitado entende-se aqui como sendo aquele estado ocupado por um par elétron-buraco correlacionado eletricamente (éxciton) ou não (elétron-buraco livre) e que pode estar localizado em um único segmento conjugado ou ser compartilhado por cromóforos distintos após a absorção de um fóton. Esta excitação pode decair radiativamente com a emissão de um fóton, decair não-radiativamente (relaxação vibracional interna) com a geração de calor ou migrar para outros cromóforos.

As propriedades ópticas de um polímero desordenado emissor de luz podem ser descritas em termos de uma seqüência de passos *aleatórios e incoerentes* envolvendo transferência de energia entre unidades conjugadas (aproximação molecular) e relaxação energética entre estados vibracionais que levam o sistema a um estado de mais baixa energia responsável pela emissão. Este processo é conhecido como difusão espectral [21], o que resulta em um deslocamento para o vermelho da emissão com respeito à absorção. A dinâmica ou evolução temporal de um determinado estado está de acordo com as taxas ou probabilidades envolvidas em cada processo e que são contabilizadas de forma estocástica (sorteio) entre dois passos sucessivos envolvidos no processo microscópico. Cada processo concorre através de sua taxa específica. Portanto, o estado excitado é de não-equilíbrio com a sua vizinhança (tem um tempo de vida muito curto). Efeitos de ocupação térmica, ou seja, o acoplamentos com estados com energia maior que a atual ($\epsilon_j + \epsilon_{vibracional}$)

através da absorção de fônons, não serão considerados no presente trabalho. Portanto, a temperatura do sistema assumida será de 0 K.

A dinâmica do estado excitado é descrita por uma equação cinética conhecida como Equação Mestra [22]:

$$\frac{df_i}{dt} = -\sum_{j \neq i} k_T^{j,i} f_i + \sum_{j \neq i} k_T^{i,j} f_j - k_E f_i \quad (3.4)$$

onde k_E é a taxa de decaimento radiativo que é assumido constante para todos os estados e f_i é a probabilidade da excitação ser encontrada no estado i na posição $\mathbf{R}_i$ e com energia ε_i em um tempo t , k_T^{ij} é a taxa de transferência do estado j e para o estado i . Visserberg e co-autores [22] definiram k_T^{ij} para o processo de transferência de Förster para descrever a dinâmica do estado excitado da seguinte forma:

$$k_T^{i,j} = \nu_0 \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^2 \theta(\varepsilon_j - \varepsilon_i) \quad (3.5)$$

onde ν_0 é a taxa de transferência para o vizinho mais próximo, R_0 a distância do vizinho mais próximo e $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ com $\mathbf{R}_n$ sendo a posição da n -ésima molécula. A função degrau θ garante que a transferência ocorra apenas para moléculas com energia menor que aquela do passo anterior.

Existem vários métodos para resolver esta equação: i) método da malha de resistores [83] combinado com técnicas de meio efetivo [84] ou com técnicas de percolação [85], ii) método de caminho aleatório em tempo contínuo [86-88], iii) método da função de Green [89]. Estes métodos têm aplicabilidade restrita a sistemas simples e desconsideram o rápido processo de relaxamento entre estados energéticos para evitar complicações na resolução da Equação Mestra.

A presente contribuição não resolve analiticamente a Equação Mestra. O método mais utilizado para se tratar a dinâmica em sistemas mais complexos é o Método de Monte Carlo (MMC) [7, 14, 34, 65, 67, 77, 90]. São denominados MMC [91] uma grande classe de algoritmos computacionais que utilizam médias de resultados gerados a partir cálculos que empregam números aleatórios. O MMC é muito mais efetivo em cálculos muito complexos, quando comparado a métodos numéricos não estocásticos, por exemplo, quando o sistema tem muitas dimensões, graus de liberdade ou estados. O MMC utiliza amostragens geradas a partir das distribuições de probabilidade [91] e números pseudo-aleatórios distribuídos uniformemente entre 0 e 1, que requerem baixo custo computacional.

O MMC será utilizado para calcular o passo-a-passo da evolução da excitação durante a difusão espectral em polímeros conjugados desordenados. O

algoritmo utilizado é extremamente simples e fornece maior informação relacionada com pequenos detalhes das funções distribuições, permitindo extrair qualquer informação física do sistema em estudo, permitindo um melhor conhecimento e uma detalhada descrição microscópica. Além disso, ele permite a solução de situações físicas particulares que ainda são impossíveis de serem obtidas por experimentos ou mesmo realizadas por uma estrutura ou materiais não existentes. Em outras palavras, a simulação MMC é similar a uma “técnica experimental” que compara de fato um ‘experimento’ simulado com formulações teóricas analíticas.

As taxas envolvidas nos processos estudados aqui podem ser resumidas da seguinte forma:

$$\text{Taxa de Relaxamento} \quad k_R = (100fs)^{-1} \delta_{(v_i,0)} \quad (3.6)$$

$$\text{Taxa de Emissão} \quad k_E = (1ns)^{-1} \quad (3.7)$$

$$\text{Taxa de Transferência} \quad k_T^{i,j} = \cos^2(\theta_{(i,j)}) \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6 \delta(\varepsilon_j + \varepsilon_{v_j} - \varepsilon_i - \varepsilon_{v_i}) \quad (3.8)$$

Na taxa de transferência, a função $\delta(\varepsilon)$ não permite acoplamentos com estados com energia diferente da atual ($\varepsilon_j + \varepsilon_{vibracional}$), R_0 é o raio de Förster e R_{ij} é a distância entre as unidades conjugadas, e o fator orientacional ($\cos^2\theta_{i,j}$) leva em conta apenas a orientação relativa dos momentos de dipolo e desconsidera a dependência R_{ij} . Por simplicidade, a mesma expressão (3.8) para a transferência do tipo Förster é utilizada para os processos de transferência para centros supressores ou armadilhas.

A transferência ocorre de forma que a energia seja conservada. Isto seria um problema, pois o modelo considera apenas um fônon efetivo, e nem sempre essa conservação pode ser satisfeita. Porém, a existência de uma vasta estrutura vibracional, permite fisicamente acoplar um determinado estado a todos os estados de menor energia. Assim, a sintonia dos estados necessária para a transferência tipo Förster (equação (3.8)) [7, 22], é realizada pela existência dessa estrutura vibracional. Ou seja, fisicamente sempre existirá um estado vibracional, ou uma combinação deles, com a energia necessária para efetuar o acoplamento.

Na simulação, como se considera apenas um estado de fônon, as energias totais são discretas (energias eletrônicas + múltiplos da energia de fônon). Assim, nas transferências se escolhe o estado vibracional da molécula aceitadora que tem a energia mais próxima da energia total na molécula anterior. Como essa aproximação

é feita algumas vezes para um estado pouco acima e outras abaixo da energia da excitação, essa aproximação não deve ter grande influência em média.

Uma segunda observação que deve ser feita sobre a simulação da transferência foi a utilização de um raio mínimo para a transferência. Esse raio está relacionado ao fato das moléculas não poderem ocupar a mesma posição no espaço. Esse fato poderia ser considerado quando se calcula a posição espacial dos estados, mas computacionalmente é mais prático barrar a distância mínima, fixando uma taxa máxima de transferência entre dois estados. O máximo da taxa de transferência foi fixado em $10k_R$, o que equivale a uma distância mínima $\sim R_0/5$ (utilizando os parâmetros da Tabela 3.1).

A taxa de relaxamento vibracional é zero quando a excitação alcança um estado eletrônico puro ($v=0$), uma vez que não existem estados vibracionais de mais baixa energia nesta molécula, isto está representado na taxa de relaxamento pela função delta de Kronecker do número de fônons.

Assim, a taxa total de desocupação do estado inicial, dada pela soma das taxas individuais é:

$$\text{Taxa total de desocupação } K_i = k_R + k_E + \sum_{i \neq j} k_T^{i,j} \quad (3.9)$$

Que considera as taxas de transferência de um cromóforo para todos os outros do sistema.

O tempo de permanência da excitação é atribuído ao estado i [7]:

$$\text{Tempo de Permanência } \tau_i = -K_i^{-1} \ln(\omega) \quad (3.10)$$

Onde ω é um número aleatório pertencente ao intervalo $[0,1]$, de forma que o tempo de permanência corresponde a um decaimento exponencial com meia vida $\tau_i = K_i^{-1}$.

Após a geração, pela absorção de um fóton, a excitação está localizada em um estado definido pela sua energia (eletrônica + vibracional), posição e orientação. As equações de (3.6) a (3.9) nos dão as taxas específicas de desocupação deste estado. A probabilidade de um processo é proporcional à taxa do processo normalizado pela taxa total de desocupação do estado atual:

$$p_{\text{processo}} = k_{\text{processo}} / K_i \quad (3.11)$$

Tendo as probabilidades, o sorteio de um número aleatório decide qual processo deve ser escolhido. Este sorteio é feito de modo que a probabilidade do número aleatório cair dentro de um intervalo igual à probabilidade de um dos

processos. Assim se o número for escolhido dentro deste intervalo o processo correspondente ao intervalo é escolhido [7]. O mesmo procedimento se repete após a escolha do novo estado. As variáveis são atualizadas novamente e probabilidades são calculadas.

Desta forma se gera o caminho que a excitação percorre desde a sua geração até ser suprimida por uma armadilha ou ser emitida. O tempo total de emissão é dado pela soma do tempo de permanência nos estados que a excitação passou durante todo o caminho até a emissão.

Devido ao fato do MMC utilizar amostragens das densidades de probabilidade (DO,DP,DE), é necessário que se façam cálculos com um bom número de amostragens das probabilidades, para se reduzir a flutuação dos resultados, amostrando um grande número de possibilidades. Também é necessário para a solução de uma determinada configuração (amostragem), um grande número de excitações, agora para garantir que a flutuação gerada pelos resultados dos diversos caminhos seja minimizada. Uma abordagem para se tratar essas duas questões de uma vez é fazer uma nova amostragem a cada excitação. Dessa forma se gera médias sobre várias configurações, mas não o resultado de uma configuração específica, que não é importante, uma vez que o que interessa para este trabalho é uma média no material, que é formado por muitas configurações.

O resultado de uma excitação (um caminho específico) não é estatisticamente significativo, pois é um resultado aleatório. Os resultados físicos são as distribuições desses resultados aleatórios nas diversas amostragens. Assim em geral os resultados obtidos são acumulados na forma de um histograma. Assim os espectros de emissão provêm de histogramas da energia onde o processo escolhido é o de emissão, os gráficos de intensidade no tempo provêm de histogramas do tempo total de emissão. Resultados, como a eficiência, são obtidos por uma média, isto é, calculamos do número total de excitações realizadas o número de excitações suprimidas, essa percentagem é a eficiência.

Neste trabalho foi simulada uma amostra de tamanho finito, isto é, não se levou em conta a condição de fronteira periódica, mas a amostra é grande o suficiente para evitar uma forte influência das bordas ($\text{Área} \sim 700 R_0^2$).

É importante dizer que, em termos matemáticos, o modelo Monte Carlo resolve numericamente a Equação Mestra do sistema, conforme discutido na referência [90].

3.2 O Algoritmo computacional

O algoritmo computacional desenvolvido neste trabalho é geral no sentido de que não existe limitação quanto à dimensionalidade, bem como à distribuição posicional, orientacional e energética dos segmentos conjugados. Ele pode ser aplicado a sistemas mais complexos contendo estados energéticos de impurezas, distribuições anisotrópicas e múltiplas camadas. Ele permite a comparação com uma grande variedade de sistemas experimentais de interesse e que não possuem solução quando se utilizam algoritmos convencionais sofisticados, tais como aqueles que resolvem a Equação Mestra para o sistema molecular através do método da função de Green.

O algoritmo que foi adotado para modelar a dinâmica do estado excitado está esquematizado na Figura 3.5. Detalhes de cada passo são dados em seguida.

Figura 3.5 : Esquematização da estrutura do Modelo e da simulação dos processos físicos utilizados no trabalho.

As entradas do Modelo estão mostradas em azul, os blocos do programa estão representados na cor verde e os resultados da simulação em laranja.

De um modo muito resumido, podemos explicar a simulação da seguinte forma, onde as variáveis em negrito denotam o vetor dessa variável (valor para todos os estados):

Bloco 1: Distribuição de Estados

1. A DOS é gerada a partir da função envelope, do conhecimento das energias de gap dos oligômeros (parâmetros (E_g^∞ e ΔE)) e da largura típica da distribuição dos oligômeros dE .
2. São sorteadas N energias “e” a partir da DOS e armazenadas no vetor **e**
3. São sorteadas N posições “R” a partir da DE e armazenadas no vetor **R**
4. São sorteadas N orientações “ θ ” a partir da DO e armazenadas no vetor **θ**

Bloco 2: Excitação

1. Calcula-se a probabilidade de excitação pela equação (3.11) de todos estados, a partir de **e** e **θ** . Para isso é necessário incluir o valor da energia de fônon (ef) e um valor de tolerância para a diferença de energia na excitação ($\delta\epsilon$)
2. Sorteia-se um número aleatório para escolher o estado excitado.
3. A diferença entre a energia de excitação e a energia do estado eletrônico é a energia vibracional do estado ev excitado.

Bloco 3: Dinâmica

1. Calcula-se a taxa de transferência **k_T** pela equação (3.8) para cada um dos outros estados eletrônicos, a partir de **R** e **e**
2. Incrementa-se o tempo total pelo tempo de permanência neste estado, dado pela equação (3.10)
3. Calcula-se a probabilidade de cada um dos processos possíveis pela equação (3.11), a partir de **k_T** , **k_E** e **k_R** .
4. Sorteia-se um número aleatório para escolher o processo.
  - a. Caso o processo seja transferência se calcula a nova energia vibracional a partir da conservação de energia, arredondando-se a energia para o múltiplo mais próximo da energia de fônon (ef)
  - b. Caso o Processo seja o de relaxamento a nova energia vibracional é decrescida da energia de fônon ($ev = ev - ef$)
  - c. Caso o processo seja o de emissão, guardam-se as características do caminho que irão gerar o resultado final (energia de emissão, tempo total de emissão)
5. Repete-se o bloco 3 até o processo seja o de emissão quando a excitação é extinta.

6. Repete-se tudo desde a parte 3 do bloco 1 um número determinado de vezes, para se realizar médias do resultado.

Os valores típicos para os principais parâmetros utilizadas na simulação estão listados na Tabela 3.1 e serão utilizados como valores padrões, a não ser que se sejam especificados outros valores para uma dada simulação ao longo do texto:

Parâmetros	Valor	Referências
Taxa de Emissão Radiativa	$k_E = 10^9 \text{ s}^{-1}$	[7, 40]
Taxa de Relaxamento Vibracional	$k_R = 10^{12} \text{ s}^{-1}$	[7]
Tamanho Médio de Conjugação	$q_{\text{méd}} = 10$	[33, 76, 79]
Largura da Função Envelope	$dq = 3$	
Energia de Excitação	$\epsilon_{\text{ex}} = 3\text{eV}$	
Largura da banda de excitação	$\delta\epsilon_{\text{ex}} = 1\text{meV}$	
Energia de “gap” no limite do polímero infinito	$E_g^\infty = 2.4\text{eV}$	[52]
Diferença entre as energia de “gap” ($q=\infty$ e $q=1$)	$\Delta E = (E_g^1 - E_g^\infty) = 1.47\text{eV}$	[52] [19]
Densidade	$\rho = 22.7$ moléculas/(A_0)	
Fator de Huang-Rhys	$S = 1$	
Energia de Fônon na Absorção	$ep = 195\text{meV}$	[19]
Número de Estados Simulados	$n = 5\text{e}3$	
Número de Simulações utilizadas nos Histogramas	$1\text{e}4$	
Largura da DOS dos oligômeros	$dE = 80\text{meV}$	[52]

Tabela 3.1: Valores típicos dos parâmetros utilizados na maior parte das simulações.

4 Resultados

A teoria da dinâmica do estado excitado em um sistema molecular desordenado é tradicionalmente formulada em termos de uma Equação Mestra semi-clássica. Uma solução analítica para este problema é muitas vezes complicada ou impossível. No entanto, a técnica numérica Monte Carlo tem sido aplicada com sucesso na obtenção de uma solução muito próxima daquela que descreve os sistemas físicos desordenados mais complexos.

O entendimento das propriedades dos filmes poliméricos em função de diferentes parâmetros e arranjos supramoleculares fornece a base para o aprimoramento das propriedades desses materiais. Aqui, a simulação de processos fotofísicos a nível molecular entra como peça de fundamental importância de modo a dar um “feedback” para encontrar caminhos alternativos de otimização das propriedades desses filmes.

Este capítulo reproduz os principais resultados obtidos da simulação da dinâmica do estado excitado em polímero desordenado utilizando a aproximação Monte Carlo. Ênfase foi dada na simulação das propriedades ópticas da família do PPV, que é considerado um polímero conjugado estatístico emissor de luz.

As propriedades ópticas do PPV têm sido estudadas de forma abrangente pelo Grupo de Polímeros do IFSC. A consistência das medidas ópticas obtidas ao longo dos anos nesse material permitirá testar a validade do modelo proposto neste trabalho. As soluções obtidas com método MC formam a base deste trabalho e foram comparados também com os resultados experimentais em polímeros conjugados fornecidos pela literatura.

A simulação fornece explicitamente um histograma para a intensidade da luminescência em função: i) da energia de emissão (espectro de luminescência), ii) da energia da luz de excitação e iii) do tempo. Foram considerados o efeito de diferentes distribuições de estados energéticos das unidades conjugadas e de impurezas ou defeitos (centros supressores). Além disso, a simulação Monte Carlo foi aplicada com sucesso a sistema de multicamadas e contendo ordenamento molecular produzido por estiramento uniaxial.

4.1 Avaliação do Modelo

Nesta seção será avaliada a validade do modelo físico proposto e de suas principais hipóteses. Isto será feito pela comparação dos resultados de absorção e emissão provindos da simulação com aqueles medidos experimentalmente em sistemas semelhantes. Optou-se em apresentar, nesta seção, os resultados relacionados com o passo-a-passo da simulação visando a demonstração e o entendimento da evolução dos processos fotofísicos durante a dinâmica da excitação.

4.1.1 Absorção de Luz: Simulação e Resultado Experimental

O primeiro passo do programa foi definir a configuração inicial de equilíbrio do sistema polimérico em questão, ou seja, gerar as distribuições de estado (DE), de posição (DP) e de orientação (DO). Uma distribuição de estados realista deve reproduzir resultados experimentais como medidas de absorção, que é uma medida absoluta, ou seja, é independente do sistema de medida (espectrômetro) quando este é utilizado corretamente pelo usuário. Sendo assim, o espectro de absorção gerado pela probabilidade de excitação (equação (3.2)) deve reproduzir o espectro experimental do sistema em consideração. A superposição destes dois espectros é um indício de que a distribuição de estados acessada opticamente se aproxima daquela do material em estudo. Este é o primeiro controle dos parâmetros e hipóteses assumidas que é realizado nos primeiros passos da simulação.

A Figura 4.1a e a Figura 4.1b comparam os espectros de absorção experimental e simulado, respectivamente, para filmes 'spin-cast' PPV contendo diferentes tamanhos médios de conjugação (q_{med}). O resultado experimental apresentado na Figura 4.1a foi obtido por Marletta [18] através de um método alternativo desenvolvido no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos (USP). Nesse trabalho, o tamanho de conjugação do PPV foi alterado através da incorporação seletiva de um contra íon de cadeia longa (DBS) na cadeia do polímero precursor do PPV, o polieletrólito sulfônico poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) ou PTHT. Através de uma técnica de conversão térmica do PTHT em PPV a baixas temperaturas (110 °C) e da incorporação de diferentes quantidades de DBS ao PTHT é possível produzir PPV com diferentes tamanhos médios de conjugação. Conforme pode ser visto na Figura 4.1a, o aumento da concentração do DBS durante a confecção das amostras produz um deslocamento da banda conjugada do

PPV para o vermelho, o que equivale a um aumento do tamanho médio de conjugação do material estudado.

A simulação considera uma Distribuição de Estados gerada por uma configuração isotrópica ($\Omega(\alpha)=1$) e homogênea ($\rho \sim 23$ moléculas/ A_0^2). A densidade de estados (DOS) foi gerada para tamanhos de conjugação $q = 1-50$ e $\Delta E = (E_g^1 - E_g^\infty) = 1.47\text{eV}$ [19]. A estrutura vibracional utiliza energia de fônon de 19, 5 meV. Na simulação, somente a função envelope (assumida como uma Gaussiana) sofreu um deslocamento rígido (largura fixa em $dq=3$) através da variação de $q_{\text{méd}}=2-13$. A largura da Gaussiana que descreve a DOS de cada unidade conjugada foi fixada em 80 meV, seguindo os valores padrões da Tabela 3.1.

Figura 4.1: Comparativo entre (a) a absorção do PPV medida experimentalmente [19] em função da concentração do contraíon DBS e b) a absorção simulada através da mudança do valor médio de conjugação $q_{\text{méd}}$.

Pode-se ver pela Figura 4.1b que a forma de linha da absorção simulada é bem similar ao resultado experimental. As estruturas resolvidas nos espectros simulados para $q_{\text{méd}}=11-13$ não estão presentes nos espectros de absorção medidos. Isto indica o tamanho médio de conjugação nos filmes de PPV preparados com o DBS varia de 2-10. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos na literatura que prevêem tamanhos médios de conjugação variando nesta faixa para filmes de PPV [7, 33, 40, 41, 76, 79].

O deslocamento do espectro de absorção com variação da concentração de DBS pode ser simulado através do deslocamento rígido da função envelope pela alteração do tamanho médio de conjugação do PPV. Este resultado é muito

importante, pois essa mudança consegue ser muito bem simulada pela variação de um único parâmetro no modelo, ou seja, o comprimento médio de conjugação.

Os resultados acima indicam que as hipóteses para o modelo físico estão coerentes e razoáveis, em particular, para a escolha da distribuição de estados para o PPV, que foi baseada no modelo de polímero desordenado estatístico e na escolha do modelo de Franck-Condon para o acoplamento entre os estados na absorção de radiação.

4.1.2 Descrição da Dinâmica da Excitação

O entendimento de como se processa a dinâmica da excitação faz parte dos resultados deste trabalho. São os processos fotofísicos que levam a excitação do ponto onde foi gerada pela absorção de um fóton até o ponto onde será emitida ou aniquilada por algum centro não-radiativo (impureza ou defeito). A dinâmica é de natureza aleatória, mas existem alguns resultados que são típicos. Esses se relacionam às regiões de concorrência entre transferência e relaxamento energético.

A Figura 4.2 ilustra um exemplo típico do que ocorre entre a absorção (em 3,0 eV ou 413 nm) e a emissão de um fóton (por volta de 2.35 eV). A distribuição de estados é equivalente à que foi utilizada na Figura 4.1b para o PPV com tamanho de conjugação $q_{\text{méd}}=10$.

A Figura 4.2a mostra a energia da excitação (círculos vermelhos), que é a soma da energia eletrônica ε_i (círculos azuis) mais a energia vibracional ($\varepsilon_p^* \nu_i$) da unidade conjugada ocupada pela excitação, em função do número de transferências realizadas. Deste modo, os triângulos vermelhos representam as relaxações vibracionais em uma mesma unidade conjugada, ou seja, um processo de relaxamento é vertical nesta figura. Os processos de transferência são horizontais, indicando a conservação de energia.

A Figura 4.2b ilustra o mesmo processo, mas agora locando a energia total (vermelho) e as energias eletrônicas (azul) em função do tempo estatístico total, isto é, a soma do tempo de ocupação (equação (3.10)) para cada estado que a excitação visitou.

Figura 4.2: Evolução da energia da excitação (círculos vermelhos), que é a soma da energia eletrônica ε_i (círculos azuis) mais a energia vibracional ($\varepsilon_p \cdot \nu_i$) da unidade conjugada ocupada, em função a) do número de transferências realizadas e b) do tempo estatístico total.

Pode-se ver pela variação das energias eletrônicas (círculos azuis) que unidades conjugadas distintas são acessadas durante todo o processo de transferência. Para esse caso especial, o número total de sítios distintos visitados durante todo o processo foi de 22 para um número de transferência de 117. Estes números variam para cada excitação porque a dinâmica depende da distribuição de estados DE local e é um processo aleatório. É interessante notar que 70% das transferências ocorrem em altas energias (região entre 2,65-3 eV ou de número de excitação entre 0-80) por intermédio de estados vibracionais. O tempo gasto nesses estados de alta energia é da ordem de 30ps. Esta região corresponde ao intervalo de maior densidade de estados, ou seja, a maioria das moléculas é acessível energeticamente na transferência. A seta em 2.8 eV na Figura 4.2 corresponde ao máximo da absorção na Figura 4.1b. Isto faz com que, em média, a taxa de transferência nessa região seja muito grande, competindo fortemente com o relaxamento.

À medida que o sistema evolui, as eventuais relaxações vibracionais verticais fazem com que as moléculas percam a sintonia necessária para a transferência, o que corresponde ao fenômeno de afunilamento energético da excitação. Este afunilamento aumenta a taxa de relaxamentos vibracionais (transições verticais no

gráfico) no intervalo de número de transferência entre 80-116. Nessa região, a energia total da excitação chega à região onde se encontram os estados eletrônicos entre 2.5-2.7 eV. Aqui, o relaxamento é dominante e as transferências ocorrem predominantemente entre estados puramente eletrônicos da unidade doadora e estados vibracionais da aceitadora. As moléculas perdem o acoplamento energético rapidamente e as poucas transferências conseguem levar a excitação para os estados de baixa densidade que se encontram na cauda extrema da banda em baixa energia. Neste ponto, o segmento possui um grande tamanho de conjugação e está energeticamente isolado dos outros segmentos, impossibilitado para transferir energia. Neste ponto, ocorre o relaxamento vibracional final até o fundo da banda, culminando na emissão de um fóton (ponto verde no gráfico).

As Figura 4.3a e b mostram a mesma dinâmica apresentada na Figura 4.2, agora dando ênfase à evolução espacial e energética da excitação. Na Figura 4.3a, os eixos horizontais fornecem a posição dos estados no plano, e o eixo vertical a energia total (energia eletrônica acrescida da vibracional) do estado excitado (em vermelho) em cada unidade conjugada visitada. Já a Figura 4.3b permite visualizar a projeção do mesmo processo sobre o plano xy. Pode-se ver desta perspectiva que a excitação ficou presa em um arranjo molecular local (*“cluster”*), neste exemplo particular. Como na Figura 4.2, a energia eletrônica das moléculas visitadas é representada por pontos fechados azuis. As outras moléculas da região possuem energia eletrônica representadas por cruzes.

No começo, a excitação faz uma caminhada em alta energia acima da DOS e depois tende a se afunilar com o relaxamento da energia para dentro da DOS em uma região espacial específica. Na Figura 4.3a nota-se que o estado excitado tende a encontrar o mínimo local de energia em moléculas próximas, pois a migração é desfavorecida por falta de sintonia energética com outros estados. Essa dinâmica, muito complexa, leva a excitação à região de baixa densidade molecular onde os processos concorrentes de transferência e relaxação são pouco prováveis, favorecendo a emissão. Nesta região de emissão, o número moléculas dentro do raio de Förster e que estão em ressonância entre si é baixo. Nesse limiar, a densidade de unidades conjugadas é próxima à densidade de Förster $1/A_o$ (1 molécula por unidade de área de Förster $A_o = \pi R_o^2$). Neste ponto devem ocorrer, em média, as últimas transferências que levam a excitação para a molécula onde acontece a emissão.

Figura 4.3: Dinâmica da Excitação, evolução da energia e posição espacial da mesma excitação que a figura anterior, a) visão superior b) visão lateral.

Pode-se ver que a energia de emissão depende da distribuição de estados local e que proporcionam a migração e relaxação até a unidade conjugada emissora de baixa energia eletrônica. Então, se pode concluir que a forma de linha (posição e largura) do espectro de luminescência depende da configuração e do arranjo molecular local. No presente trabalho, esta configuração molecular local é simulada pela forma da função envelope na região de baixa energia. A seção a seguir demonstrará como esta região de estados abaixo da DOS influencia na posição e na largura de linha da luminescência. Basicamente, é a função envelope que vai ditar a densidade de estados nessa região e, por conseguinte, as propriedades de emissão. É importante salientar aqui que, apesar de evidente, ainda não existe um estudo detalhado do efeito da cauda da DOS nas propriedades de emissão dos polímeros conjugados.

4.2 Influência da DOS na Luminescência

A conexão entre estrutura eletrônica e molecular com propriedades ópticas de compostos de polímeros conjugados constitui um problema complexo e fundamental com importantes implicações tecnológicas. Encontrar o ponto de junção entre entendimento das propriedades e reprodutibilidade nas aplicações é um desafio para quem trabalha com a matéria orgânica.

Primeiramente serão apresentados os resultados da simulação da luminescência em oligômeros de PPV de vários comprimentos ($q=1-7$). Estes materiais apresentam uma massa molecular bem definida e, por isso, servem como material padrão para comparação dos mecanismos envolvidos na fotoexcitação de materiais poliméricos. Os oligômeros constituem um modelo mais simples para a simulação pois, por terem um único tamanho de conjugação, não é necessária a introdução de uma função envelope para ponderar a contribuição de cada unidade conjugada.

Figura 4.4 : Comparação entre os espectros de absorção e emissão a) medidos por Peeters [56] em oligômeros OPV3-OPV7 de PPV em solução de 2MeTHF e b) obtidos por simulação no presente trabalho. O detalhe mostra as posições energéticas da linha de fônon zero da absorção de cada oligômero dadas por Peeters [56].

Assim, a DE é composta por uma densidade de estados eletrônicos de uma única unidade conjugada que é descrita por uma gaussiana (DOS) superposta à estrutura vibracional.

A Figura 4.4 (a e b) comparam os espectros de absorção e emissão medidos por Peeters [56] em oligômeros OPV3-OPV7 de PPV em solução de 2MeTHF e obtidos por simulação no presente trabalho, respectivamente. A simulação considera uma Distribuição de Estados gerada por uma configuração isotrópica ($\Omega(\alpha)=1$) e homogênea (densidade de 4,5 segmentos conjugadas dentro da área de Förster A_0). A energia da luz de excitação na simulação e no experimento foi de 4,13 eV (300 nm). Os histogramas (espectros) foram gerados para a excitação de 10^4 configurações distintas. A largura da Gaussiana que descreve a DOS de cada oligômero ($q=3-7$) foi fixada em 25 meV e a sua posição foi determinada para $\Delta E=(E_g^1-E_g^\infty)=2,58$ eV. O detalhe da Figura 4.4 mostra as posições energéticas da linha de zero fônon da absorção de cada oligômero dadas por Peeters [56], de onde foram tirados os parâmetros E_g^∞ e ΔE para Equação (2.1) para as energias da transição $S_0 \Rightarrow S_1$. A estrutura vibracional é gerada com uma energia de fônon de 165 meV. Os valores da constante de acoplamento vibracional foram $S=1$ na absorção e variou de 1-1,1 para ajustar as amplitudes na emissão.

A semelhança entre o resultado simulado e o experimental é muito grande. Novamente, os espectros de absorção são reproduzidos através da metodologia utilizada neste trabalho. Como veremos mais adiante, a densidade é um dos parâmetros mais relevantes na determinação da luminescência. A densidade foi escolhida de modo que a distância entre a linha de fônon-zero da absorção e de emissão coincidissem com os valores medidos para os espectros do OPV7. Uma vez determinada a densidade, somente tamanho de conjugação foi alterado no restante da simulação. Isto significa que as densidades no sistema simulado (2D) são equivalentes às do sistema experimental medido em solução (3D). Isto é uma indicação de que as densidades em duas dimensões utilizadas neste trabalho emulam bem as do sistema real.

Com a suposta DE utilizada na simulação, a posição e largura da linha de zero fônon da emissão encontradas para o OPV7 foram de 2,25 eV e 37 meV, respectivamente. De acordo com Peeters e co-autores [56], os valores encontrados para a posição e largura foram de 2,3 eV e 35 meV para o OPV7 a 80 K em solução. É interessante notar o histograma (eventos por energia) gerado para a luminescência tenha as mesmas características que aquelas observadas no experimento, ou seja, a excitação, após ser gerada em 4 eV, percorre caminhos aleatórios até decair em uma região em torno de 2,3 eV com as mesmas

características do experimento. Este resultado é surpreendente e revela que as hipóteses assumidas por este trabalho, tanto para a geração da DE quanto para a dinâmica do estado excitado, são bastante razoáveis e satisfatórias.

Um outro resultado importante é o fato do pequeno deslocamento entre absorção e emissão (~ 0.03 eV) na simulação ser, praticamente constante, ou seja, ser independente do tamanho de conjugação, conforme demonstrado no experimento de Peeters e co-autores [56]. Este resultado não encontra similar nos polímeros conjugados. Como será apresentado a seguir, nestes materiais desordenados deve-se levar em conta o efeito do canto de baixa energia da Distribuição de Estados produzida pela função envelope (existência de uma distribuição de tamanhos de conjugação) em associação com a dinâmica do estado excitado nestes sistemas.

A seguir será tratado o caso da emissão do polímero estatístico PPV para o qual a DE depende de uma distribuição de tamanhos de conjugação. Antes de apresentar os resultados da simulação, serão considerados as principais propriedades de filmes de PPV preparados em nosso Instituto com o contraíon DBS pelas técnicas i) 'spincast' [18, 92] e ii) automontagem [17].

A Figura 4.5a compara os espectros de emissão e absorção para os mesmos filmes de PPV já apresentados na seção 4.1.1 (Figura 4.1). Conforme foi visto naquela seção, o deslocamento espectral da absorção com a concentração de DBS em filme 'spincast' de PPV é explicado pela variação do tamanho médio de conjugação. Na Figura 4.5, o deslocamento energético do máximo da banda conjugada na absorção (posição das setas) para as amostras S7 (filme com $q_{\text{méd}}$ maior) e S1 (filme com $q_{\text{méd}}$ menor) é de 0,43 eV. Já os espectros de emissão correspondentes apresentam-se muito mais resolvidos que a absorção e deslocam-se também para o azul com o decréscimo do tamanho de conjugação (S7→S1). Porém, este deslocamento é de apenas 0,11 eV, quatro vezes menor que o da absorção. Isto quer dizer que, ao contrário dos oligômeros (Figura 4.4), o deslocamento entre absorção e emissão para o polímero PPV aumenta com o decréscimo do tamanho de conjugação (menor concentração nominal de DBS no filme precursor, Figura 4.5b). Uma outra característica é o aumento da largura da linha de emissão com a diminuição da concentração de DBS.

A Figura 4.6 (a e b) compara os espectros de absorção e emissão para filmes automontados de PPV (Favarin [17]) em função da concentração nominal de DBS na solução do filme precursor. A banda conjugada de absorção apresenta o mesmo deslocamento para o azul com o decréscimo da concentração de DBS que as amostras 'spincast'. Novamente, isto indica uma redução do tamanho efetivo de

conjugação $q_{\text{méd}}$ dos segmentos de PPV. O deslocamento energético entre os máximos da banda conjugada na absorção (posição das setas) para as amostras com maior $q_{\text{méd}}$ (580 μM de DBS) e com menor $q_{\text{méd}}$ (15 μM de DBS) é de 0,34 eV.

Figura 4.5 : a) Espectros de emissão e absorção para os mesmos filmes 'spincast' de PPV [18, 92] já apresentados na seção 4.1.1 (Figura 4.1). b) Variação do Deslocamento entre absorção e emissão com a concentração nominal de DBS na solução do filme precursor.

A Figura 4.6b mostra os espectros de luminescência (300 K) normalizados destes filmes para luz de excitação no ultravioleta em 325 nm. Diferente da absorção, o deslocamento para o azul dos espectros de luminescência é de apenas 12 meV com a variação da concentração de DBS. Por outro lado, a forma de linha de emissão se alarga de forma expressiva com o decréscimo do volume de DBS, ou seja, com a diminuição do tamanho de conjugação.

Dos resultados apresentados acima para filmes de PPV, pode-se concluir que as propriedades da luminescência estão intimamente relacionadas com os métodos de preparação dos mesmos. O entendimento dos processos fotofísicos, associados à estrutura molecular específica do material, será de grande utilidade para a reprodutibilidade e a aplicação destes materiais no futuro. Os resultados da simulação, apresentada abaixo para este sistema polimérico desordenado, poderão sinalizar para o melhor entendimento destes materiais. Propriedades fundamentais

associadas à função envelope podem dar origem ao fenômeno da pequena variação da emissão com a variação da absorção.

Figura 4.6: Espectros de a) emissão e b) absorção para filmes automontados de PPV (Favarin [17]) em função da concentração nominal de DBS na solução do filme precursor.

Assim, a dependência da luminescência em um sistema polimérico estatístico, PPV, foi simulada com a mudança do tamanho de conjugação. Esses resultados estão expostos na Figura 4.7.

A Figura 4.7a mostra espectros de absorção simulados para vários tamanhos médios de conjugação ($q_{\text{méd}}=1-19$) e para três distribuições de estado geradas por funções envelope de Gauss, de Lorenz e de Poisson de larguras fixas $dq=3$. A simulação considera uma configuração isotrópica ($\Omega(\alpha)=1$) e homogênea ($\rho \sim 23$ moléculas/ A_0) de unidades conjugadas. A densidade de estados (DOS) foi gerada para tamanhos de conjugação $q = 1-50$ e $\Delta E = (E_g^{-1} - E_g^{\infty}) = 1.47$ eV. A largura da Gaussiana que descreve a DOS de cada unidade conjugada foi fixada em 80 meV. A estrutura vibracional utiliza energia de fônon de 195 meV. Note que não há mudanças significativas nos espectros de absorção no limite de comprimentos médios de conjugação grandes para as 3 funções envelope. As diferenças são mais marcantes para comprimentos médios de conjugação pequenos ao se considerar a extensão da 'cauda' da absorção na região de baixa energia. Pode-se ver que a

extensão da cauda para a distribuição de Lorentz é muito mais expressiva do que para aquelas de Gauss e de Poisson. Isto se deve ao fato da distribuição de Lorentz, por ser mais extensa (Figura 3.1), colocar um peso maior aos estados superpostos de baixa energia que estão associados a grandes comprimentos de conjugação.

Figura 4.7: a) Absorção simulada para PPV contendo vários tamanhos médios de conjugação ($q_{\text{méd}}=1-19$) e para três distribuições de estado geradas por funções envelopes de Gauss, de Lorentz e de Poisson. b) Variação da Emissão com o comprimento médio de conjugação $q_{\text{méd}}=1, 9$ e 19 para as absorções ao lado.

São essas diferenças na cauda da banda de absorção que vão alterar profundamente as propriedades dos espectros de emissão mostrados na Figura 4.7b. As progressões vibracionais dos espectros de emissão foram omitidas para melhor visualização. Assim, somente as linhas de zero fônon de emissão de PPV são mostradas para os casos das três funções envelope de tamanhos médios de conjugação $q_{\text{méd}}=1, 9, 19$. Uma propriedade importante dos espectros de emissão é que as suas formas de linha são descritas por Gaussianas, independente da função envelope utilizada. Isto é uma característica do sistema desordenado para o qual a emissão é gerada pela superposição espectral da luz emitida por sítios fisicamente não equivalentes. Observa-se que as posições e larguras de linha de emissão alteram significativamente com a variação de $q_{\text{méd}}$.

Figura 4.8 Variação da Posição do centro da linha de zero fônon da emissão com a média do comprimento de conjugação para as diferentes funções envelope. A seta horizontal corresponde à posição energética (2,35 eV) para a linha de zero fônon medida a 4 K em um filme automontado de PPV [19].

Para uma melhor visualização, a Figura 4.8a e a Figura 4.8b mostram a dependência da posição e da largura das linhas de emissão mostradas Figura 4.7b com o tamanho médio de conjugação do PPV. Estas figuras mostram claramente o papel da função envelope na variação da posição e largura da linha de emissão. Pode-se observar que estas propriedades fundamentais possuem dependências marcadamente distintas com $q_{\text{méd}}$ para as três funções envelope consideradas. Distribuições de estados do PPV descritas por funções envelope do tipo Lorentz apresentam uma menor variação da posição e largura de linha da luminescência no intervalo de tamanho médio de conjugação estudado. A variação destes parâmetros é mais pronunciada para funções envelope de Gauss e Poisson. Assim, a função envelope descrita por uma distribuição de Lorentz é que melhor reproduz a pequena variação da posição da emissão com o comprimento médio de conjugação em filmes de PPV automontado (Figura 4.6b). Já os filmes de 'spincast' apresentam um deslocamento intermediário e poderiam ser descritos por uma Gaussiana. É interessante notar na Figura 4.8a que a posição energética de 2,35 eV para a linha de zero fônon medida a 4 K (seta horizontal) em um filme automontado de PPV [19] corresponde a de uma amostra com $q_{\text{méd}}=12$, o que está em conformidade com a literatura [7, 33, 40, 41, 76, 79].

A Figura 4.9a e a Figura 4.9b mostram a simulação dos resultados experimentais de absorção e emissão apresentados na Figura 4.6 para filmes automontados de PPV. Os parâmetros dessa simulação são os mesmo que aqueles utilizados para gerar os espectros da Figura 4.7 para uma função envelope descrita por uma distribuição de Lorentz definida para $q_{\text{méd}}=3-19$. O pequeno deslocamento para o azul e o alargamento das linhas de emissão com o decréscimo de $q_{\text{méd}}$ demonstram uma semelhança muito grande entre a simulação e dados experimentais.

Figura 4.9: Simulação dos espectros de a) absorção e b) emissão para os filmes automontados de PPV mostrados nas Figura 4.6a e b. Os parâmetros dessa simulação são os mesmo que aqueles utilizados para gerar os espectros da Figura 4.7a e b para uma função envelope descrita por uma distribuição de Lorentz definida no intervalo $q_{\text{méd}}=3-19$.

Apesar da discussão acima ser bastante qualitativa, a simulação reproduz satisfatoriamente as propriedades ópticas de um sistema polimérico real. Isto é uma demonstração da importância dos resultados obtidos nessa seção que ainda não foram tratados com detalhe pela literatura especializada. É sabido que filmes automontados apresentam uma estrutura mais ordenada do que filmes preparados por 'spincast'. Filmes ordenados apresentam cadeias com maior tamanho de conjugação [92, 93].

Esta ordem molecular em filmes automontados é refletida na linha de absorção descrita por uma Lorentziana que evidencia a presença de segmentos conjugados que possuem tamanho de conjugação maior e que têm uma maior densidade de estados na cauda de menor energia da DOS. Esta maior densidade de

estados em filmes automontados favorece a migração (afunilamento) da excitação para estados de mais baixa energia até encontrar a condição de desacoplamento (densidade de Förster) que favoreça a emissão. Tendo em mente que a taxa de relaxamento vibracional ($1/\text{ps}$) é muito maior que a taxa de emissão ($1/\text{ns}$), é de se imaginar que a maior parte das emissões ocorra dos estados não vibracionais das moléculas (DOS). Assim, o processo que efetivamente compete com a emissão é a transferência de energia nessa região.

A taxa de transferência depende fortemente da distância intermolecular (como pode ser visto na Figura 2.11). Para distâncias pequenas compete até mesmo com o processo de relaxamento. Mas, com a diminuição do número de moléculas acopladas no final da dinâmica da excitação, esta taxa diminui a ponto de competir com a emissão e continua diminuindo a ponto de não competir mais com esta. Como já foi discutido na seção 4.1.2, existe uma densidade típica para a qual o processo de emissão é mais provável. Essa densidade crítica é uma característica da competição entre os processos e não deve depender de parâmetros como, por exemplo, o formato da função envelope, a densidade molecular e a energia de excitação. É provável que ela dependa apenas do raio de Förster que rege a transferência entre as unidades conjugadas.

A Figura 4.10 reforça bem esta visão. Ela mostra valores calculados da densidade cumulativa de moléculas (densidade de moléculas abaixo de uma dada energia) na região da cauda da DOS em baixa energia. Os cálculos foram feitos para distribuições de estados descritas pelas três funções envelope com $q_{\text{méd}}$ igual a 1 e 9. Os parâmetros utilizados são idênticos àqueles utilizados na simulação apresentada na Figura 4.7. Como era de se esperar para $q_{\text{méd}}=9$ (linhas tracejadas), as densidades de moléculas para distribuições de Poisson e Gauss são coincidentes nessa região de energia. Como as energias dos segmentos conjugados longos se acumulam por volta de 2.4 eV, a distribuição de Lorentz contribui um pouco para o aumento da densidade de moléculas para $q_{\text{méd}}$ grande ($=9$). O mesmo não ocorre para $q_{\text{méd}}$ pequeno ($=1$). Neste caso, as densidades (linhas contínuas) são expressivamente distintas.

Os pontos em destaque no gráfico (setas verticais) correspondem a posições da linha de zero fônon da emissão para cada uma destas distribuições consideradas. É interessante notar que os picos de emissão ocorrem em torno de uma densidade de moléculas específica de $0,57 \text{ mol}/A_0$ (seta horizontal), independente dos diferentes comprimentos médios de conjugação e das distribuições envelope utilizadas. Isto reforça a idéia desenvolvida acima, de que existe uma densidade molecular crítica em torno da qual ocorre a emissão.

Figura 4.10: Valores calculados da densidade de moléculas abaixo de uma dada energia para a região da cauda da DOS em baixa energia. Os cálculos foram feitos para distribuições de estados descritas pelas funções envelope de Lorentz, Gauss e Poisson com $q_{\text{méd}}$ igual a 1 e 9. Os pontos em destaque no gráfico (setas verticais) correspondem a posições da linha de zero fônon da emissão para cada uma destas distribuições consideradas.

É interessante notar que a dependência das posições das linhas de emissão com a forma da função envelope e com o valor de $q_{\text{méd}}$ pode ser explicada em termos da densidade crítica prevista na Figura 4.10. Esta densidade é próxima à densidade de Förster ($1 \text{ molécula}/A_0$) para a qual a taxa de transferência de energia se aproxima da taxa de decaimento radiativo. Desta forma, o deslocamento entre a linha de emissão de zero fônon e a DOS pode ser associado a uma densidade crítica que passa ser uma propriedade fundamental em polímeros conjugados. Como este sistema é desordenado, existe uma faixa típica em torno desta densidade crítica para a qual os processos de migração ficam improváveis, propiciando a emissão. Isto explica a largura das linhas de emissão neste sistema, como pode ser visto na Figura 4.10. Uma variação típica da densidade crítica produz uma variação na energia de emissão menor para amostras com $q_{\text{méd}}$ grande do que para amostras com $q_{\text{méd}}$ pequeno.

Nesta parte do trabalho ficou demonstrado que as propriedades espectrais de emissão em polímeros conjugados desordenados não dependem dos detalhes da dinâmica da excitação em altas energias - região alta de densidade de estados

vibracionais favorável aos processos migratórios. Na verdade, a luminescência depende dos pequenos detalhes da estrutura molecular e energética da DOS em baixa energia. Um cálculo simples, porém surpreendente, mostra que, em média, apenas 2,5 % das moléculas estão aptas a participar do processo final de emissão nestes sistemas conjugados desordenados. Porém, a dinâmica em alta energia reflete, por exemplo, nos resultados da emissão resolvida no tempo (seção 4.5) e na transferência para centros supressores (seção 4.4). Nestes casos, o caminho que a excitação percorre é de grande importância para a eficiência final de um processo emissivo. O conhecimento e a reengenharia desses caminhos, bem como da estrutura molecular e energética local dos polímeros, serão decisivos para a aplicação destes materiais em dispositivos emissores de luz.

4.3 Efeito da Densidade na Luminescência

Na seção anterior ficou demonstrado que a luminescência em polímeros conjugados é dependente do comprimento R_0 (raio de Förster) que determina o alcance da interação dipolo-dipolo. A existência de uma densidade crítica está associada ao desacoplamento desta interação, ou seja, densidade para qual ocorre a emissão está relacionada com este fator de escala R_0 . Deste modo, um aspecto chave no entendimento das propriedades dos sistemas moleculares é estabelecer como a estrutura local influencia as características dinâmicas que estão sendo estudadas. Vários métodos podem ser empregados para tratar este aspecto. Uma maneira interessante e de fácil realização é alterar a estrutura molecular local através da variação da densidade de moléculas ρ . Um aspecto importante neste estudo é garantir que a distribuição de estados DE não sofra alterações.

Maia [20] mostrou que a variação da densidade do polímero conjugado PPV através de uma mistura sólida com um polímero inerte altera drasticamente sua eficiência de emissão e suas características espectrais, tais como posição e largura das linhas. Nesta seção, será tratado o efeito da variação da densidade do polímero emissor, realizada através de uma diluição sólida, sobre a forma de linha espectral de emissão em polímeros conjugados estatísticos. O efeito da diluição molecular na eficiência de emissão será detalhado na seção 4.4.

A Figura 4.11a e a Figura 4.11b apresentam as medidas de absorção e luminescência, respectivamente, realizadas por Maia [20] para filmes de $(PPV)_{1-x}(PDAC)_x$, automontados, a partir de uma mistura formada por frações volumétricas do material precursor do polímero luminescente PPV, o (cloreto de

xilideno tetrahidrotiofeno) ou (PTHT) (fração volumétrica $1-x$) e o polímero poli(hidroclorato de alilamina), ou (PDAC) (fração volumétrica x). O PTHT na mistura foi convertido em PPV após tratamento térmico a 110°C .

Figura 4.11: a) Logaritmo da absorbância e (b) luminescência em função da fração x de PDAC na mistura $(\text{PPV})_{1-x}(\text{PDAC})_x$.

O efeito da diluição das cadeias de PPV em PDAC pode ser identificado através do decréscimo da intensidade da absorção da banda conjugada do PPV (posicionada entre 300 e 500 nm) com o aumento da fração x de PDAC no filme (Figura 4.11a). A escala logarítmica da absorção foi usada para evidenciar os pequenos valores da absorbância nas amostras muito diluídas. Desta forma pode-se verificar que a forma espectral da banda conjugada do PPV não foi modificada de forma significativa com a diluição do PPV_{1-x} em PDAC_x para $0 \leq x \leq 0.8$, indicando que a sua DE não sofreu grandes alterações. Já as linhas espectrais da luminescência (Figura 4.11b) sofrem um alargamento e deslocam-se para altas energias com o aumento da fração de PDAC x no filme, ou seja, da separação entre as cadeias de PPV. Estas alterações no espectro de luminescência não se devem a mudanças, por exemplo, na DE ou interações dos segmentos conjugados com a matriz de PDAC, conforme demonstram os resultados da simulação a seguir.

A Figura 4.12 exibe os valores simulados da posição da linha de zero fônon em função da densidade para o PPV. Os cálculos foram feitos para as distribuições de estados descritas pelas funções envelope de Lorentz, de Gauss e de Poisson e para $q_{\text{méd}}$ iguais a 2, 7 e 15. Os parâmetros utilizados são idênticos àqueles

utilizados na simulação apresentada na seção 4.2. As setas horizontais correspondem ao valor da posição da linha de zero fônon da luminescência do PPV automontado medida a 4 K. A linha tracejada vertical corresponde à densidade utilizada como padrão. Estes resultados mostram que a linha de zero fônon desloca para altas energias com o decréscimo da densidade do PPV. Este deslocamento é menor para a distribuição de Lorentz e depende apreciavelmente do tamanho médio de conjugação.

Figura 4.12: Posição da linha de zero fônon em função da densidade para o PPV para as distribuições de estados descritas pelas funções envelope de Lorentz, de Gauss e de Poisson e $q_{méd}$ iguais a 2, 7 e 15. As setas horizontais correspondem ao valor da posição da linha de zero fônon da luminescência do PPV automontado medida a 4 K

A Figura 4.13a mostra dependência do alargamento e deslocamento espectral com a fração de PPV na mistura sólida com o polímero separador inerte PDAC em um filme automontado. Estes dados foram obtidos dos espectros já apresentados na Figura 4.11b e que foram medidos a 300 K. Já a Figura 4.13b apresenta os valores simulados de largura e posição da linha de zero fônon em função da densidade do PPV, assumindo como função envelope a distribuição de Lorentz com $q_{méd} = 10$. Os valores nominais das posições e das larguras espectrais não podem ser comparados para os dois casos, pois as temperaturas consideradas na simulação e nos dados experimentais são distintas. No entanto, as variações

efetivas e a dependência com a diluição molecular são bastante parecidas. Porém, este comportamento depende da escolha de uma função envelope adequada.

Figura 4.13: Comparação entre Posição e Largura da linha de zero fônon: a) medidas experimentais [20] e b) simulação. Deve-se notar que no gráfico experimental a coordenada no eixo das abscissas é a fração de PPV na mistura com o polímero inerte PDAC, enquanto que na simulação é usada a densidade do PPV. As linhas são guias para os olhos.

Na Figura 4.14 são apresentados os espectros simulados de luminescência para o PPV para cinco valores de concentração p da Figura 4.13. Para ajustar uma progressão vibracional adequada, o fator Huang-Rhys utilizado foi $S=0,74$. Da comparação com os espectros experimentais para o PPV diluído em PDAC (Figura 4.11b), a simulação consegue prever as variações da largura e posição espectral. Neste caso, a variação da intensidade da luminescência na simulação se deve somente ao alargamento espectral. No caso dos espectros experimentais, a variação da intensidade ainda inclui os efeitos da variação da absorção apresentados na Figura 4.11a. A intensidade da absorbância cai cerca de 9 vezes no intervalo $0 \leq x \leq 18$. Já a luminescência (Figura 4.11b) não decresce na mesma proporção que a absorção, ou seja, a intensidade espectral decresce apenas duas vezes para as diluições consideradas. Este resultado sugere que a eficiência de emissão do PPV está sendo alterada com a separação das cadeias. Efeitos de eficiência serão tratados na seção 4.4.

Figura 4.14: a) Espectros simulados de luminescência para o PPV para cinco valores de concentração molecular. b) Densidade de moléculas abaixo de uma dada energia na região da cauda da DOS em função da energia. As setas verticais correspondem aos valores da energia do pico da linha de zero fônon da luminescência.

A Figura 4.14b relaciona os valores calculados da densidade de moléculas abaixo de uma dada energia na região da cauda da DOS com os valores da energia do pico da linha de zero fônon da luminescência (setas verticais). Os cálculos foram feitos para a distribuição de estado descrita pela função envelope de Lorentz com $q_{\text{méd}}$ igual 10. Os parâmetros utilizados são idênticos àqueles utilizados na simulação apresentada na Figura 4.14a. Os pontos em cruz estão associados a densidades críticas, para as quais as emissões são mais prováveis. As densidades críticas variam entre 0,52-0,65 moléculas/A₀ e dependem da densidade molecular total. Este resultado é surpreendente, pois a densidade crítica não variou com o tamanho médio do segmento conjugado (seção 4.2). Estudos mais detalhados desse comportamento deverão ser feitos em trabalhos futuros.

Até aqui, ficou demonstrado que, para um sistema polimérico desordenado, a emissão não acompanha o deslocamento energético da DE ao se variar o tamanho médio de conjugação $q_{\text{méd}}$. Os dados das seções anteriores mostram que a migração intercadeia é tão eficiente que, após inúmeras transferências de energia, a excitação é capaz de relaxar a energia e encontrar os segmentos conjugados longos, na região de baixa energia da DOS, onde decai radiativamente. Ficou

demonstrado também que este resultado depende da metodologia utilizada na confecção dos filmes (efeito da função envelope). Do ponto de vista tecnológico, todos estes aspectos levam a limitação quando se deseja variar o comprimento de onda de emissão com o uso de um único material.

Figura 4.15: a) Luminescência experimental normalizada em função das separações dos segmentos de PPV, através do separador PDAC, e pela seleção do comprimento da molécula conjugada mediante incorporação de DBS. B) Diagrama Cromatográfico mostrando a posição da emissão das várias amostras produzidas por Maia [20].

A presente simulação pode ser de grande importância para direcionar a variação de parâmetros de modo a se obter um resultado desejado e que seja adequado para um uso tecnológico. Um exemplo disso é ilustrado na Figura 4.15a (Maia [20]). Nesta figura, foram variados de forma sistemática dois parâmetros: o tamanho médio de conjugação do PPV (variando-se a concentração de DBS) e a sua densidade (fração de PPV em uma mistura sólida em PDAC). A variação desses parâmetros permitiu um grande deslocamento da emissão do PPV para o azul. A Figura 4.15b apresenta o deslocamento da cor das emissões da Figura 4.15a através do diagrama cromático. Pode-se ver, claramente, que o comprimento de onda médio sofre um vasto deslocamento ao longo do diagrama, indo do verde-amarelado até o azul-esverdeado à medida que a densidade e o $q_{\text{méd}}$ do PPV são variados. Este resultado, produzido por Maia [20], é a primeira demonstração de emissão do PPV no azul e da importância dos processos de transferência na forma

de linha espectral de polímeros conjugados. Os mesmos dados mostram que os processos migratórios ficam limitados com a separação dos segmentos conjugados.

4.4 Supressão da Luminescência em polímeros desordenados.

O maior desafio das pesquisas atuais em polímeros luminescentes consiste em melhorar a eficiência e o desempenho destes materiais em dispositivos luminescentes. São muitos os caminhos que concorrem com o processo radiativo que foi tratado nas seções precedentes e que contribuem para desativar o estado excitado em polímeros conjugados. Um dos mecanismos está associado à dissociação do par correlacionado elétron-buraco (por exemplo, éxciton singleto) em portadores de carga livres localizados em um dado sítio ou a formação de um par elétron-buraco localizados em sítios distintos (éxciton intercadeia ou éxciton indireto), o que reduz a probabilidade de recombinação radiativa [21, 23]. Inclui-se ainda a relaxação do estado excitado através de estados tripleto [6, 94], limitando a eficiência dos polímeros conjugados.

Muitos dos processos não-radiativos, porém, estão associados diretamente à dinâmica da excitação ao longo da larga DE. Acredita-se que a migração energética para centros supressores de energia está entre os principais fatores que limitam a eficiência de emissão em torno de 5% em dispositivos luminescentes de polímeros conjugados [6, 21, 23]. Durante a dinâmica de migração e relaxação energética entre as unidades conjugadas, a excitação pode encontrar um centro supressor e ser desativada. Esta desativação pode envolver a transferência de energia entre a unidade conjugada e o centro supressor desde as condições de ressonância entre estados e de interação dipolar ($r_{ij} \leq R_0$) sejam satisfeitas. Assim, a dinâmica da excitação pode aumentar a probabilidade de interação em termos de um acoplamento posicional e energético mais efetivo.

A desativação do estado excitado por um centro supressor não precisa ser necessariamente via transferência de energia do tipo Förster tendo em vista a grande variedade de interações através das quais uma molécula excitada pode ser perturbada pela proximidade de uma outra. Uma vez na vizinhança de um centro supressor, outros mecanismos que não envolvam interação dipolar podem acoplar um par doador-aceitador, como seria o tunelamento assistido por fônon [7] ou como aqueles estabelecidos pela formulação de Marcus [95] para a transferência de

cargas. Nestes casos, os raios de interação devem ser muito menores que o raio da interação dipolar ($r_{ij} < R_o$).

Por outro lado, existe uma grande variedade de experimentos em polímeros dopados com corantes que mostram a eficiência dos processos de transferência de energia no controle da luminescência [80, 96, 97]. O conceito de usar dopantes para sintonizar a cor da emissão em polímeros já é bem conhecido, e corantes orgânicos têm sido usados para este propósito [72, 98-101]. Isto se deve ao fato do modelo de Förster não fazer fortes restrições para a interação dipolo-dipolo em um sistema molecular. Deste modo, processos não radiativos de transferência de energia de uma molécula excitada para estados de moléculas aceitadoras podem, durante a difusão espectral, contribuir para uma forte supressão da luminescência. Apesar do modelo de Förster considerar a ressonância entre os estados do doador e do aceitador, ainda não é muito conhecido o efeito da distribuição dos estados destes centros supressores ao longo da DE sobre a dinâmica do estado excitado em polímeros conjugados. A grande maioria das publicações que tratam fenômenos relacionados à transferência de energia considera apenas a sintonia entre estado emissivos finais da molécula doadora com os estados da molécula aceitadora e ignoram que a excitação possui uma alta mobilidade intrínseca em alta energia [75, 79], como foi demonstrado na seção 4.1.2.

Nesta seção será tratada a influência de centros supressores na eficiência do processo radiativo de um polímero conjugado dando ênfase à dinâmica do estado excitado. Aqui, é extremamente importante considerar a distribuição de estados dos centros supressores em relação à DE do polímero conjugado. Ainda não existe um estudo detalhado sobre a migração e relaxação do estado excitado através de uma larga densidade de estados superposta a uma distribuição de estados supressores. É importante estabelecer como a eficiência quântica diminui com o aumento da energia de excitação [23] e como a dinâmica do estado excitado se relaciona com a distribuição dos estados supressores. No presente modelo, essas duas questões estão altamente correlacionadas.

Medidas de espectros de excitação seletiva, de eficiência da luminescência e de decaimento transiente através de espectroscopia dependente do tempo dão evidência de que a distribuição de centros supressores segue o perfil da absorção, o que faz a eficiência de emissão depender da energia da excitação [23]. Trabalhos recentes realizados por Favarin [17] em dispositivos de multicamadas que empregam azocorantes como agente controlador da emissão do PPV (seção 4.6), demonstram uma forte transferência da excitação do PPV para o azocorante em regiões de alta energia, contrariando o modelo de Förster que não considera esta

possibilidade. Estas medidas serão utilizadas para testar as hipóteses da presente simulação.

Neste trabalho, será considerada apenas a interação entre os estados do polímero conjugado e do centro supressor via acoplamento dipolo-dipolo do tipo Förster. O centro supressor modelo será a carbonila ($C=O$). Este radical é muito comum nessa classe de materiais e é introduzido na cadeia do polímero ativo como produto final de oxidação fotoquímica durante a síntese, preparação de filmes ou quando estes materiais são utilizados em dispositivos. Um segmento conjugado que contenha a carbonila possui um forte momento de dipolo permanente de forma que a excitação é dissociada quando transferido para uma destas moléculas. Existe uma vasta literatura sobre os efeitos da carbonila na degradação das propriedades emissivas de polímeros conjugados [96]. Em especial, deve-se citar os estudos sistemáticos e detalhados efetuados no PPV por Rothberg [6]. Nestes estudos ele mostra que apenas uma carbonila a cada 400 grupos vinila ($C=C$) já é suficiente para fazer a eficiência do PPV cair pela metade.

4.4.1 Distribuição de estados de centros supressores gerados por fotooxidação

No presente modelo, o centro supressor é tratado como sendo um segmento conjugado que contém uma carbonila e que extingue as excitações quando estas são transferidas para algum estado desta molécula. A Figura 4.16 [6] dá uma idéia de como devem ser os estados da unidade conjugada que contém a carbonila. Esta figura esquematiza os níveis de energia de um oligômero do PPV, o diestirilbenzeno (DSB) e o equivalente trans-estilbelno dicarboxaldeído (SDA), que contém o grupo carbonila nas suas extremidades. Cálculos utilizando um modelo de Hückel simplificado dão as posições energéticas relativas destas duas moléculas. Uma associação simples justifica considerar os estados energéticos do centro carbonila como sendo superposto à distribuição de estados DE. Assim, cada unidade conjugada pode estar associada a uma outra contendo carbonila, introduzida na cadeia por fotooxidação.

Modelo energético para oligômeros de PPV

L.J. Rothberg et al. / Synthetic Metals 78 (1996) 231

Figura 4.16: Esquema dos níveis de energia de um oligômero do PPV, o diestirilbenzeno (DSB) e o equivalente trans-estilbeno dicarboxaldeído (SDA), que contém o grupo carbonila nas suas extremidades [6].

Além do efeito da supressão da luminescência pelo centro contendo carbonila, o processo de fotooxidação produz a quebra de conjugação das unidades conjugadas de um polímero. A Figura 4.17a e a Figura 4.17b mostram este processo através dos resultados de luminescência e de absorção de um filme de PPV para várias exposições à luz de um laser de HeCd (440nm) a 22 mW/cm² [6]. A intensidade da luminescência sofre uma drástica redução, mesmo sob uma pequena exposição à luz. Pode-se notar que o espectro de emissão não se desloca em comprimento de onda, porém ele sofre um alargamento das linhas espectrais. Já a absorção sofre deslocamentos para o azul com o aumento da exposição nos mesmos moldes daqueles simulados na Figura 4.1 e na Figura 4.9, indicando, portando, uma mudança no tamanho médio de conjugação do PPV produzida pela quebra da conjugação dos segmentos ao longo da cadeia ('fotobleaching'). O fato da luminescência do PPV degradado não deslocar com a variação de $q_{\text{méd}}$ foi previsto pela presente simulação e amplamente discutido na seção 4.2. Pode-se concluir que um modelo de um polímero conjugado fotodegradado deve conter efeitos de variação da função envelope através do parâmetro $q_{\text{méd}}$.

L.J. Rothberg et al. / Synthetic Metals 80 (1996) 41

Figura 4.17: Espectros de a) luminescência e b) de absorção de um filme de PPV para várias exposições à luz de um laser de HeCd (440nm) a 22 mW/cm² obtidos por Rothberg e co-autores [6].

Ainda existe muita divergência no que diz respeito ao efeito dos estados de centros supressores e impurezas nas propriedades ópticas de polímeros. Isto se deve ao fato de não se ter uma medida direta destes estados. Rothberg [102] propôs um modelo para a difusão das excitações para tratar os resultados de medidas de luminescência resolvidas no tempo. Este modelo não tinha pretensões espectrais e assim não era necessário definir uma distribuição de estado para centros supressores ou impurezas. Posteriormente, Scheidler [7] efetuou simulações numéricas assumindo uma densidade de estados gaussiana para definir os estados das impurezas. Nessa aproximação, as impurezas (armadilhas neste caso) eram tratadas como estados localizados abaixo da DOS de cada unidade conjugada ativa.

4.4.2 Efeito de centros supressores

A presente simulação considerou o efeito de várias distribuições de estados de centros supressores na dinâmica do estado excitado e da eficiência em polímeros conjugados. A eficiência Φ é definida como a razão do número de emissões pelo número de eventos gerados na absorção de um fóton. A eficiência será tomada em função da energia da excitação para várias concentrações de centros supressores. Para testar a validade do modelo e de suas hipóteses, os resultados da simulação serão comparados com as medidas experimentais realizadas por Rothberg [6] e Harrison [23] em filmes de PPV degradados por foto-oxidação.

A simulação considera que os estados dos segmentos conjugados contendo carbonila (centros supressores) estão distribuídos ao longo da DE em acordo com

os achados de Harrison e colaboradores [23]. Serão testadas duas distribuições para estes estados supressores: uma que tem a mesma forma que a distribuição de estados do polímero conjugado e a outra que assume uma distribuição constante de estados superpostos à DE. O modelo assume que a excitação é suprimida quando ocorre a transferência de energia entre uma unidade conjugada e outra contendo carbonila. Neste caso, o evento final é não-radiativo, ou seja, a dinâmica termina neste processo. Por simplicidade, a taxa de transferência para o centro supressor é a mesma que a utilizada entre unidades conjugada, ou seja, a simulação não faz distinção entre segmentos oxidados e os não oxidados na transferência de energia. No entanto, experimentos mostram que a interação da excitação com centros de carbonila é muito efetiva (seção de choque maior) [6].

Figura 4.18: Eficiência da PL para diferentes concentrações de impurezas para as duas distribuições de impurezas: a) proporcional à DE e b) constante ao longo da DE. As curvas contínuas são ajustes que servem como guia para os olhos.

A Figura 4.18a e a Figura 4.18b mostram a dependência da eficiência simulada Φ com a energia da luz de excitação para as duas distribuições de centros supressores e para concentrações de centros supressores N_{imp} variando no intervalo 0,05-5%. As funções contínuas são ajustes que servem como guia para os olhos. A simulação considerou praticamente os mesmos parâmetros da seção 4.4: configuração isotrópica ($\Omega(\alpha)=1$) e homogênea ($\rho \sim 23$ moléculas/ A_0) de unidades

conjugadas ($q=1-50$) descrita por uma função envelope do tipo Lorentz com $q_{\text{méd}}=10$ e largura $dq=3$. A densidade de estados (DOS) foi gerada para $\Delta E=(E_g^1-E_g^\infty)=1.47\text{eV}$ e largura da Gaussiana que descreve a DOS de cada unidade conjugada foi fixada em 80 meV. A estrutura vibracional utiliza energia de fônon de 195 meV.

Das figuras acima, está claro que a eficiência da luminescência depende fortemente da energia da luz de excitação e que a forma dos espectros depende da concentração de centros supressores para os dois casos de distribuição considerados. Para o caso da distribuição de centros supressores ser proporcional a DE (Figura 4.18a), o decréscimo da eficiência com o aumento da energia é exponencial. Para o caso de uma distribuição constante ao longo da DE, o decréscimo é ajustado por um polinômio de grau 2 (Figura 4.18b).

A Figura 4.19a e a Figura 4.19b mostram os resultados experimentais de Rothberg [6] e Harrison [23] de medidas da eficiência quântica em filmes de PPV fotodegradados para diferentes exposições à radiação. Estes gráficos são obtidos diretamente dos espectros de excitação (PLE) dividido pelos espectros de absorção. Segundo estes autores, a eficiência quântica experimental possui um decaimento exponencial com a energia da luz de excitação na região de 2-3 eV sugerindo que a fotodegradação gera uma distribuição de estados supressores que proporcional à DE em concordância com os resultados da simulação acima. Além disso, este resultado é uma demonstração clara que a excitação é suprimida à medida que vai relaxando sua energia ao longo da DE. Em outras palavras, quanto maior for a energia que a excitação é gerada, maior a probabilidade dela ser abatida por centros supressores ao longo da difusão espectral. A amostra de PPV não degradada de Harrison (Figura 4.19b) não possui dependência com a energia, o que significa que esta amostra está extremamente pura. O mesmo não ocorre para a amostra prístina de Rothberg (Figura 4.19a) que já apresentou sinais de fotodegradação antes do experimento.

Figura 4.19: Resultados experimentais de a) Rothberg [6] e b) Harrison [23] de medidas da eficiência quântica em filmes de PPV fotodegradados para diferentes exposições à radiação.

Os resultados acima podem ser usados para prever propriedades de filmes poliméricos através de medidas de absorção e excitação (PLE). A Figura 4.20 compara medidas de absorção (pontos negros) e de PLE (pontos vermelhos) realizada por Favarin [17] em um filme automontado de PPV preparado com DBS conforme os procedimentos descritos na seção 4.2. Os espectros foram medidos a temperatura ambiente para um comprimento de detecção sobre a linha de zero fônon da luminescência (514 nm).

Medidas de PLE são complementares às medidas de absorção e contém informação dos detalhes ou diferentes caminhos percorridos pela excitação desde a sua geração até a emissão final. A interpretação destes espectros é, por isso, mais difícil. A PLE deveria ser proporcional à absorção se não houvesse canais ou

caminhos concorrentes durante a dinâmica da excitação. A Figura 4.20 mostra que os espectros e PLE e absorção são completamente distintos. Isto é uma clara indicação de que outros processos estão atuando, além daqueles que levam o estado excitado até ao segmento conjugado longo emissor de luz e tratado nas seções anteriores.

Figura 4.20: Comparação entre espectros de absorção (pontos negros) e de PLE (pontos vermelhos) de um filme automontado de PPV medidos por Favarin [17]. A linha contínua foi calculada a partir do produto da absorção (pontos negros) pela a eficiência de emissão Φ descrita por uma exponencial.

Apesar do filme automontado de PPV não ter sido fotodegradado propositalmente, a forma de linha do espectro de PLE possui características de uma amostra contendo estados supressores distribuídos ao longo da DE. Isto pode ser visto através do espectro calculado (linha contínua). Este espectro foi obtido a partir do produto da absorção (pontos negros) pela a eficiência de emissão Φ descrita por uma exponencial, conforme os resultados simulados da Figura 4.18a. A coincidência da PLE e a absorção demonstra que o filme de PPV preparado por automontagem apresenta estados de centros supressores ao longo da DE. Estes centros podem ter sua origem em impurezas introduzidas durante a síntese e a preparação dos filmes ou até mesmo por fotodegradação durante estes processos. De acordo com Rothberg [6] e Marletta [18], centros de carbonila podem ser introduzidos durante o processo de conversão térmica do PTHt em PPV. Estes resultados demonstram a

importância da simulação no entendimento dos resultados experimentais e na caracterização de filmes poliméricos. Do ajuste feito na Figura 4.20, pode-se estimar uma concentração de centros supressores da ordem de 1 a 2%.

Figura 4.21: a) Dependência da eficiência da emissão em da fração de PPV na mistura sólida com o polímero separador inerte PDAC em um filme automontado (Maia [20]). b) Dependência da eficiência de emissão do PPV em função da densidade do PPV em amostras contendo 1 e 2% de centros supressores. As linhas contínuas são guias para os olhos.

A seção 4.3 mostrou que a diluição molecular pode alterar a dinâmica da excitação. Como a supressão da luminescência está intimamente relacionada com esta dinâmica, é interessante estudar o efeito da separação das unidades conjugadas na eficiência de emissão em polímeros conjugados.

Na Figura 4.21a pode-se ver a dependência da eficiência da emissão (medido pela razão entre a intensidade integrada da luminescência e o valor de absorbância no comprimento de onda de da luz de excitação) em função da fração de PPV na mistura sólida com o polímero separador inerte PDAC em um filme automontado (Maia [20]). Este resultado foi obtido diretamente da Figura 4.11a e Figura 4.11b. É interessante notar que, apesar da queda da absorção no comprimento de onda de excitação (441 nm), a eficiência de emissão do PPV aumenta com a diluição do PPV em PDAC. Neste caso, a eficiência de emissão do PPV aumenta 9 vezes quando a fração de diluição do PPV em PDAC varia no intervalo $0.1 < x < 1$.

Segundo Maia [20], este aumento da eficiência de emissão do PPV é atribuído à mudança da taxa de transferência de energia com a diluição. Como foi discutido anteriormente, a excitação eletrônica sofre inúmeras transferências entre segmentos conjugados de PPV durante a difusão espectral até encontrar um segmento longo, onde decai radiativamente. Este processo de múltiplas transferências pode aumentar a probabilidade de encontrar centros supressores de luminescência, o que reduz a probabilidade do processo radiativo final. No caso das amostras diluídas, a migração diminui. Conseqüentemente, a probabilidade da excitação encontrar um centro não-radiativo é reduzida, aumentando, portanto, a eficiência da emissão nestes filmes.

Este resultado experimental foi simulado neste trabalho. A Figura 4.21b mostra a dependência da eficiência de emissão do PPV em função da densidade do PPV em duas amostras contendo concentração de centros supressores de 1% e 2%. Neste caso, uma variação da concentração de um fator 9 produz um aumento na eficiência de emissão de 8 vezes na primeira amostra e de 37 vezes na segunda. Novamente, a simulação contribuiu para explicar os resultados experimentais. Da variação da eficiência, pode-se prever uma concentração em torno de 1% de centros supressores nas amostras de PPV preparadas por automontagem.

4.5 Dependência temporal da luminescência

Nas seções anteriores, ficou claro que o fenômeno de luminescência (DC ou estática) em um sistema desordenado, como em polímeros conjugados, tem sua origem na emissão do estado excitado de menor energia e que ocorre na escala de tempo de nanosegundos. Mesmo assim, esta luminescência tem influência dos processos de migração e relaxação energética do estado excitado que se passam em uma escala de tempo entre a sua geração em fentosegundos e desativação radiativa (emissão) em centenas de picosegundos. Medidas de PLE dão uma evidência indireta destes processos, como ficou demonstrado na seção 4.4. Experimentalmente, existem técnicas ópticas que usam o fenômeno de luminescência para obter diretamente informações da evolução temporal do estado excitado [103]. Assim, as técnicas de luminescência dependentes do tempo podem provar diferentes aspectos da dinâmica do estado excitado, sejam eles de caráter local (tempos curtos) ou global (tempos longos). A dependência temporal dos fenômenos luminescentes pode, então, servir para se obter informações valiosas e

complementares sobre as propriedades do sistema molecular, tais como, morfologia local e estrutura energética.

Uma outra possibilidade de estudo da dinâmica do estado excitado é através da simulação ao se incluir a sua evolução temporal. Aqui, cada passo do processo pode ser monitorado em termos de médias temporais de modo que propriedades, como energia média e raio médio da excitação, são obtidas e avaliadas dentro do seu tempo de vida. Por exemplo, estudos teóricos prevêm que a energia média da fotoexcitação em sistemas desordenados é proporcional ao $\log(t)$ [22, 104, 105]. Esta afirmação vale somente para excitações geradas em altas energias. Para excitações geradas com energias mais baixas, um tempo de espera é previsto antes da dinâmica começar.

Apesar dos inúmeros estudos das propriedades de polímeros conjugados, uma descrição mais detalhada, quantitativa e, ao mesmo tempo, compreensiva em termos de bases teóricas, do comportamento do estado excitado é ainda necessária e de fundamental importância. A alteração e o ajuste fino destas propriedades, ao nível de uma engenharia molecular específica, poderão direcionar estes materiais para aplicações no futuro ainda não conjeturadas.

Os resultados desta seção, como a luminescência resolvida no tempo, poderiam ser apresentados em qualquer parte das seções anteriores por serem resultados complementares. Porém, esta seção pretende dar uma demonstração, mesmo que qualitativa, da aplicabilidade da simulação e da metodologia no estudo da evolução temporal do estado excitado em um sistema polimérico desordenado. Assim serão tratados alguns aspectos que caracterizem propriedades do sistema em estudo. Aspectos quantitativos e discussões mais detalhadas, que envolvam um embasamento teórico mais específico, serão deixadas para um estudo posterior.

4.5.1 Difusão do estado excitado

Como vimos na seção 4.2, a evolução temporal da excitação é caracterizada por uma intensa migração entre estados de alta energia que ocorre em tempos muito curtos (escala de picosegundos). À medida que o tempo evolui, a energia da fotoexcitação cai através dos sucessivos passos de relaxação interna. Em baixas energias, no entanto, a probabilidade de ocorrer a próxima transferência cai, pois a concentração de sítios energeticamente sintonizáveis gradualmente diminui. Este tipo de dinâmica é chamada de transporte dispersivo.

Esta dinâmica pode ser vista, não pelo aspecto energético, mas sim pela sua evolução espacial. Neste caso, a excitação migra de sítio-em-sítio e, em média, se difunde do sítio que foi gerada. Tais processos diferem, no entanto, do movimento Browniano simples. O seu comportamento pode ser manifestado através da dependência do deslocamento médio quadrático $\langle r^2(t) \rangle$ com o tempo. Enquanto que para a difusão simples do movimento Browniano $\langle r^2(t) \rangle \sim t$, a difusão anômala é caracterizada por $\langle r^2(t) \rangle \sim t^\gamma$, com $\gamma \neq 1$ [103, 106-110].

A dependência temporal do valor médio do deslocamento da excitação é apresentada na Figura 4.22 para várias densidades do PPV. Para melhor visualização, as unidades de tempo e deslocamento são dadas em unidades do tempo de vida radiativo τ_0 e do raio de Förster R_0 e as escalas são logarítmicas. Na simulação foram utilizados os mesmos parâmetros que a Seção 4.4. Pode-se observar que o deslocamento médio aumenta rapidamente para tempos pequenos na escala de dezenas a centenas de picosegundos. Este comportamento reflete a forte migração da excitação produzida pelos processos de transferência de energia devido à grande densidade de estados vibracionais acessíveis. Nesses tempos pequenos, a migração é estritamente anômala e proporcional a t^n ($n < 1$). Valores de $n=0,27$ foram obtidos a partir de ajustes (linhas contínuas). Neste caso, o coeficiente de difusão é dependente do tempo. Este comportamento é típico em cristais moleculares mistos e materiais amorfos [111]. Para tempos maiores, o deslocamento satura e a migração se aproxima da difusa ($n \approx 1$). Pode-se notar que, para amostras altamente concentradas, o transporte passa ser difusivo para tempos menores que o tempo de vida da excitação. A flutuação para tempos grandes se deve ao baixo número de eventos nessa região.

Para densidades pequenas (5 moléculas/ A_0), a excitação fica confinada à região da área de Förster A_0 . Esta região é ultrapassada para densidades maiores. Para altas densidades (120 moléculas/ A_0), a excitação poderá visitar sítios deslocados de $5R_0$ do sítio de origem. A distância percorrida, portanto, cresce com o aumento da densidade, e consequentemente com o número de transferência ocorridas.

Figura 4.22: Dependência temporal do valor médio do deslocamento da excitação para várias densidades do PPV. As unidades de tempo e deslocamento são dadas em termos do tempo de vida radiativo τ_o e do raio de Förster R_o . Na simulação foram utilizados os mesmos parâmetros que na Seção 4.4.

4.5.2 Luminescência resolvida no tempo

É interessante medir a evolução temporal da luminescência. Muitos processos não radiativos competem com o estado emissivo final. Se as interações podem ser descritas pelo presente modelo, um estado excitado em uma unidade conjugada i qualquer possui uma probabilidade de sobrevivência dada por $\Phi(t) = \exp(-K_i t)$ [106], onde K_i é a taxa de desocupação total dada pela Equação (3.9). No exemplo do modelo de Förster para um sistema do tipo doador-aceitador, em que a molécula doadora está prestes a emitir um fóton em um tempo característico τ_o e a molécula aceitadora possui um estado ressonante com a primeira, a probabilidade para que a molécula doadora emita um fóton é dada por

$$\Phi(t) = \exp\left[-K_T(r_{ij})t - t/\tau_o\right] \quad (4.1)$$

Neste caso simples $K_i = K_T + \tau_o^{-1}$ e existe apenas um canal de relaxação não-radiativa para o doador com a taxa de transferência K_T dada pela Equação 2.15. Esta expressão é geral e vale para qualquer processo, seja ele feito por homotransferência (doador-doador) ou heterotransfêrencia (doador-aceitador). Portanto,

medindo a intensidade da luminescência com o tempo, estamos medindo diretamente $\Phi(t)$ na expressão 4.1

A eficiência radiativa é então obtida através da expressão:

$$\eta = \frac{1}{\tau_o} \int_0^{\infty} \Phi(t) dt = \frac{\tau_o^{-1}}{K_T(r_{ij}) + \tau_o^{-1}} \quad (4.2)$$

Primeiramente, seria interessante estudar os decaimentos na região de baixa energia, ao longo da cauda da DOS, onde ocorre a luminescência. Como a densidade de moléculas muda consideravelmente nesta região, é de se esperar que $K_T(r_{ij})$ também varie muito, ou seja, possua valores próximos ou maiores que τ_o^{-1} . Em outras palavras, pode-se dizer que $\Phi(t)$ deve ter uma grande dependência com a energia da janela para a qual se está medindo a luminescência ao longo da cauda da DOS.

Figura 4.23: Espectros de absorção e emissão do PPV a 30 K. As setas verticais em 2,3, 2,4, 2,5, 2,6 e 2,7 eV correspondem aos pontos na cauda de baixa energia da DOS (linha tracejada) onde serão feitas as avaliações da luminescência através de uma janela de 100 meV.

A Figura 4.23 ilustra melhor este experimento. Ela mostra espectros de absorção e emissão do PPV a 30 K e as setas correspondem aos pontos nessa região da cauda de baixa energia da DOS onde serão feitas as avaliações das intensidades da luminescência na simulação. A janela energética utilizada para se determinar a intensidade da luminescência é de 100 meV. Os parâmetros utilizados na simulação deste experimento são os mesmos que aqueles utilizados na seção

4.3. A sistema possui uma configuração isotrópica ($\Omega(\alpha)=1$) e homogênea ($p \sim 23$ moléculas/ A_0) de unidades conjugadas ($q=1-50$) descrita por uma função envelope do tipo Lorentz com $q_{\text{méd}}=10$ e largura $dq=3$. O sistema é livre de centros supressores. A energia da luz de excitação é de 3,0 eV.

O comportamento temporal da intensidade normalizada da luminescência pode ser visto na Figura 4.24 para a janela de energia para detecção posicionadas em 2,3, 2,4, 2,5, 2,6 e 2,7 eV. A unidade de tempo é dada em unidades do tempo de vida radiativo $\tau_0=1$ ns.

Figura 4.24: Comportamento temporal da intensidade normalizada da luminescência para janelas de energias posicionadas em 2,3, 2,4, 2,5, 2,6 e 2,7 eV. A unidade de tempo é dada em unidades do tempo de vida radiativo $\tau_0=1$ ns. O tempo de decaimento para cada uma dessas energias pode ser visto no detalhe.

A luminescência medida em posições energéticas ao longo da cauda de baixa energia da DOS mostra diferentes taxas de decaimento (ver detalhe na Figura 4.25). A figura não mostra, mas quanto maior é a taxa de decaimento menor é a intensidade da luminescência. Assim, a janela de energia posicionada em 2,7 eV detecta um decaimento ultra rápido ($<0,01$ ns) associado a uma eficiência de luminescência muito baixa nesta região de energia. Para energias maiores que 2,5 eV o decaimento não é descrito por uma exponencial simples (curvas contínuas). Isto indica que o relaxamento é distribuído entre vários processos (configurações

locais distintas) e descrito por uma exponencial deformada do tipo $\exp(-K_i t)^\beta$ [106]. Já para energias mais baixas em 2,4 e 2,3 eV o perfil da luminescência aumenta em intensidade e o decaimento é tipicamente exponencial com tempo de vida próximo ao natural (1 ns). Um comportamento temporal similar foi medido para o PPV e MEH-PPV por Kersting [75] e Hayes [112]. Essa dependência temporal para o PPV é mostrada na Figura 4.26 em uma escala em torno de ps. A grande dependência do decaimento da luminescência com a posição energética da janela de detecção foi também obtida com a simulação. Deve-se notar que os tempos envolvidos nos decaimentos são distintos para a simulação e para o experimento devido ao fato de que o presente estudo não considerou outros canais não radiativos concorrentes, como aqueles introduzidos por centros supressores.

Figura 4.26: Resultado experimental [75] da luminescência detectada para várias energias.

4.6 Controle luminescência em filmes de multicamadas

A habilidade de moldar e controlar polímeros semicondutores com propriedades moleculares exclusivas tem produzido uma grande variedade de aplicações que não encontram similares em outros materiais. Pode-se citar, como exemplo, as estruturas orgânicas luminescentes com controle da emissão de luz pelo fotoalinhamento de corantes receptores [97] e os dispositivos emissores de luz altamente polarizada produzidos pelo ordenamento axial molecular da camada opticamente ativa [114,117,118].

Figura 4.27: Esquema de uma estrutura em multicamadas idealizada para se controlar a emissão de um filme polimérico luminescente através de um azocromóforo [97].

Na seção 4.3, os centros supressores de luminescência foram usados como dopantes, ou seja, formavam uma mistura homogênea com o polímero emissor de luz. O objetivo desta seção é mostrar como a presente simulação e o modelo utilizado podem ser aplicados em sistemas mais complexos envolvendo heteroestruturas orgânicas, como ilustrado na Figura 4.27. O conceito é estudar a dinâmica da excitação e as propriedades de emissão em sistemas onde as moléculas doadoras e aceitadoras estão separadas espacialmente. Aqui, o controle da luminescência será feito a partir de processos de transferência de energia tipo Förster entre um filme de um polímero emissor doador e um filme de um azocromóforo aceitador. As mudanças dos processos fotofísicos se fazem pela variação da distância entre a camada doadora e a camada aceitadora através da

mudança da espessura d de uma camada separadora à base de um polímero opticamente inerte. Recentemente, foi demonstrado o controle da polarização da luz emitida por um filme de PPV por meio do foto-alinhamento das moléculas de um azocorante, o “*Brilliant Yellow*” (BY) em relação aos segmentos conjugados do PPV, previamente orientados [97]. Com esta nova abordagem, será possível acompanhar o processo de relaxação das excitações eletrônicas, durante a difusão espectral ou na etapa final de emissão, em um plano de unidades conjugadas que interage com moléculas aceitadoras posicionadas sobre um outro plano paralelo, a uma distância d do primeiro.

4.6.1 Controle da eficiência de emissão através da seletividade de estados ressonantes de azocromóforos

Nesta seção, serão simulados os resultados de Favarin [17]. A dinâmica da excitação e da eficiência de emissão de um polímero luminescente, o PPV, será estudada através da seletividade de estados ressonantes do azocromóforo BY obtida por protonação em uma estrutura de multicamadas mostrada na Figura 4.27.

O BY, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 4.28, é uma molécula conjugada pequena não emissora de luz e com uma banda de absorção na região do visível.

Figura 4.28: Estrutura molecular do azocorante BY.

Uma das características importantes desse azocorante, e que foi explorada com sucesso no trabalho de Favarin [17], é existência de dois estados de protonação distintos para esta molécula e que são caracterizados por duas bandas de absorção energeticamente separadas. Estes dois estados moleculares podem ser obtidos pela simples mudança no pH da solução contendo o material.

A Figura 4.29 compara as bandas de absorção do BY (círculos) com as bandas de absorção e emissão do PPV (linhas contínuas) medidas a 300 K [17]. A banda do BY, preparado em solução com pH=10, está centrada em 2,5eV (~500nm) e encontra-se em ressonância com os estados emissivos do PPV, em torno de 515 nm (2.4 eV). Segundo a teoria de Förster, esta superposição é a condição de máxima transferência de energia entre o BY e PPV. A outra banda do BY, preparado

em pH=4, está centrada em 410nm ($\sim 3\text{eV}$) e está fora de ressonância com a banda de emissão do PPV, mas é altamente sobreposta à sua banda de absorção. Esta condição é muito importante, pois os estados do BY estão em máxima ressonância com estados de alta energia do PPV, onde se processa em maior probabilidade a migração da excitação entre os estados vibracionais do polímero conjugado. Estudar os processos de migração e supressão da luminescência nesta condição, usando o BY como sonda, é de fundamental importância.

Figura 4.29: Comparação entre espectros absorção do BY (círculos) em solução nos dois estados de protonação (pH 4 e 10) e espectros de absorção e emissão do PPV (linhas contínuas).

O controle da luminescência por transferência de energia, em estruturas de multicamadas preparadas por automontagem, se mostrou bastante eficiente. A estrutura é composta por uma camada doadora extremamente fina de PPV (5 bicamadas do precursor PTHT/DBS) e uma única bicamada aceitadora de PDAC/*Brilliant Yellow* (ou BY, aceitador) separados por bicamadas espaçadoras de PDAC/PSS de diferentes espessuras. A espessura é medida em número de bicamadas de aproximadamente 2 nm cada.

A Figura 4.30a e a Figura 4.30b mostram a variação da luminescência da camada de PPV em função do número de bicamadas do material espaçador, em heteroestruturas contendo uma bicamada de BY depositada em pH=4 e pH=10, respectivamente. A figura também mostra o espectro de um filme contendo somente a camada de PPV (referência) para comparação. Destes resultados pode-se verificar uma forte supressão da luminescência para pequenas distâncias (espessuras do espaçador de 0 a 6 bicamadas) para os dois casos. A luminescência se recupera a

medida que a espessura da camada espaçadora aumenta e se aproxima da emissão da amostra de referência de PPV quando é atingido uma espessura de aproximadamente 30 bicamadas do espaçador.

Na Figura 4.30c está locada a intensidade integrada dos espectros da Figura 4.30a e da Figura 4.30b como função do número de bicamadas do polímero separador. Nota-se que nas amostras montadas com o azocorante a pH=4 (banda em 3eV) apresentam um patamar para espessuras do espaçador de até 10 bicamadas. A intensidade da luminescência cresce rapidamente para espessuras maiores. Nas amostras montadas com pH=10, o crescimento da luminescência é constante com o aumento da separação.

Figura 4.30: Espectro de luminescência obtidos por Favarin [17] da camada de PPV em função do número de bicamadas do material espaçador, em heteroestruturas contendo uma bicamada de BY depositado em a) pH=4 e b) pH=10. c) Dependência da intensidade integrada dos espectros das figuras a e b com a espessura do espaçador em número de bicamadas.

A Teoria Clássica de Transferência de Förster (seção 2.6) prevê que o raio de Förster efetivo para a transferência é dado pela superposição entre a emissão do doador e a absorção do aceitador (equação (2.16)). Como pode ser visto na Figura 4.29, a superposição entre a emissão do PPV e a banda de absorção da amostra de pH=10 é muito maior que a superposição na amostra de pH=4. Desta forma a Teoria de Förster prevê que a transferência de energia na amostra de pH=4 deveria ser muito pequena. Mas não é o que se observa, na verdade a transferência de energia

é da mesma ordem nas duas amostras. Favarin [17] argumentou que os processos de transferência de energia para a camada aceitadora de BY competem igualmente com a migração e relaxação na região de altas energias e que eles devem ser considerados em polímeros conjugados. Estes aspectos serão considerados na simulação apresentada a seguir.

4.6.2 Simulação dos processos de transferência de energia em multicamadas

Para modelar os experimentos de Favarin [17] apresentados acima, foram simuladas duas superfícies bidimensionais separadas por uma distância d . Em uma delas foram distribuídos estados do PPV com tamanho de conjugação médio igual a dez e densidade padrão ($22,7 \text{ mol}/A_0$) homogênea conforme procedimentos já efetuados nas seções anteriores. No outro plano, foram distribuídas moléculas com uma distribuição de estados eletrônicos (DOS) dada por uma gaussiana com largura de $0,1 \text{ elétron-volt}$ centrada em $2,5\text{eV}$ ou 3eV , equivalentes à solução de BY com pH 10 e pH 4, respectivamente. Os estados do BY foram gerados da mesma forma que os estados eletrônicos do PPV.

Existem dois parâmetros não conhecidos para BY. Um é a sua densidade e o outro é o Raio de Förster típico para o par doador-aceitador; ambos determinam as características do acoplamento entre PPV e BY. O raio de Förster é apenas um fator de escala e seu valor não altera aspectos da dinâmica. Portanto, foi considerado, por simplicidade, que o valor de R_0 é o mesmo para todas as interações consideradas, sejam elas entre PPV-PPV ou entre PPV-BY. Por outro lado, foram feitas apenas variações na densidade do BY, sabendo que apenas esse parâmetro já é suficiente para controlar os processos de transferência. Foram consideradas duas densidades para o BY: uma densidade ($\rho \sim 68 \text{ mol}/A_0$) é três vezes maior e a outra igual à densidade do PPV ($\rho \sim 23 \text{ mol}/A_0$). Para se manter áreas iguais de PPV e BY, foram simuladas 5000 moléculas de PPV e 5000 de BY para duas densidades iguais ($23 \text{ mol}/A_0$) e 5000 moléculas de PPV e $3 \times 5000 = 15000$ moléculas de BY para as amostras com densidade de BY três vezes maior que a de PPV.

Na simulação desses resultados, assumiu-se que na transferência de energia para BY a condição de ressonância entre os estados energéticos é satisfeita. Aqui, é considerada a ressonância dentro de um intervalo em energia de 80 meV . O processo de transferência da excitação foi efetuado somente para estados eletrônicos do BY, ou seja, sem a mediação de estados vibracionais. Isto se deve à

dificuldade de se determinar a distribuição de estados (DE) do BY, já que a sua absorção não apresenta estruturas vibracionais resolvidas. Desta forma, toda a extensão na absorção do BY é atribuída à desordem energética intrínseca do material. Aqui, o BY está sendo tratado como um centro supressor com uma distribuição de estados de energia estreita e uma posição energética bem definida ao longo da DE do PPV.

Na Figura 4.31 está locada a eficiência quântica Φ_d/Φ_∞ (normalizada pelo valor da eficiência no limite de $d \rightarrow \infty$) da luminescência do PPV como função da separação d/R_0 entre planos do PPV e do BY. As curvas e pontos em vermelho correspondem à distribuição de estados do BY centrada em 3eV (pH 4), enquanto que aquelas em preto estão associadas à distribuição centrada em 2.5eV (pH 10). Os pontos quadrados correspondem à densidade maior do BY (68 mol/A₀) e os círculos à densidade menor (22.7 mol/A₀). Para cada ponto do gráfico foram feitas 5000 excitações, tomando-se o cuidado de se recalculer a configuração (energia, posição e orientação) das moléculas de PPV e BY para cada excitação.

Figura 4.31: Eficiência quântica da luminescência do PPV Φ_d/Φ_∞ como função da distância entre os planos de PPV e de BY, para as densidades de BY de 22.7 mol/A₀ (círculos) e 68mol/A₀ (quadrados) e para duas distribuições de estados do BY posicionadas em 2.5eV (em preto, simulando BY em pH 10) e em 3eV (em vermelho, simulando BY em pH 4). As curvas contínuas são guias para os olhos e as curvas pontilhada e tracejada são obtidas pela teoria.

Como foi observado por Favarin [17], a eficiência simulada Φ_d/Φ_∞ (Figura 4.30) decai com o decréscimo da distância entre as camadas, porém não se anula com a superposição dos planos ($d=0$) para as amostras contendo BY com menor densidade (círculos). Já o caso de amostras com densidade três vezes maior, a eficiência cai de 1 para grandes distâncias e se aproxima de zero para pequenas distâncias entre as camadas. Esta eficiência mínima, $\Phi_{\min}$, é bem definida para amostras contendo alta densidade de BY.

É interessante notar que a distância efetiva de interação D_o , definido como a distância entre os planos para que a eficiência seja igual a $(1-\Phi_{\min})/2$, é diferente para cada caso. D_o aumenta com a densidade do BY. Além disso, D_o aproxima de R_o para a amostra de alta densidade e para o BY contendo estados em ressonância com os estados emissivos do PPV. Nessa região de energias, os processos de difusão espectral concorrentes praticamente se interromperam, ou seja, restaram-se apenas duas possibilidades para a extinção da excitação em uma molécula de PPV: a emissão final ou a sua supressão pelo BY através da transferência de energia. Esta é a condição de transferência de Förster em voga. Este resultado pode ser comparado com aqueles obtidos de uma formulação teórica simples (curva tracejada) que utiliza a taxa de Förster de uma molécula doadora para um plano infinito de moléculas aceitadoras posicionado a uma distância d [113]. Assim, a equação fenomenológica que rege esta interação pode ser dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\Phi_d}{\Phi_\infty} = \Phi_{\min} + \frac{d^4}{d^4 + D_o^4} (1 - \Phi_{\min}) \quad (4.3)$$

A variável $\Phi_{\min}$ simplesmente ajusta os patamares de mínimo e máximo ($=1$) para a eficiência Φ_d/Φ_∞ . No entanto, esta dependência em d^4 cai por terra quando os estados do BY são posicionados em 3 eV (pH 4), região de forte migração da excitação entre as unidades conjugadas do PPV. Nesta condição, o comportamento da eficiência simulada Φ_d/Φ_∞ cresce mais rápido e se aproxima de uma dependência em d^6 (curva pontilhada). Isto se deve ao fato da transferência de energia para o BY depender não só tipo de interação (interação dipolo-dipolo entre moléculas em planos paralelos), mas também da concorrência com os outros processos de migração e relaxação energética da excitação no PPV. É interessante notar que, apesar de terem comportamentos distintos, a extinção da luminescência é quase tão eficiente para a amostra contendo estados do BY em torno de 2,5 eV (condição vigente de Förster) quanto para amostra cujos estados estão em torno de 3 eV (condição em que a supressão pelo BY compete com a migração e relaxação). As

taxas dos processos no primeiro caso são da ordem de 10^9 s^{-1} , enquanto que no segundo os processos ocorrem com taxas da ordem de 10^{12} s^{-1} . Este resultado é de importância fundamental quando se deseja aumentar a eficiência dos processos radiativos ou desenvolver até mesmo novos dispositivos com propriedades ainda não imaginadas.

As diferenças existentes entre o resultado simulado e o experimental podem ter origem em muitos fatores. Um deles é a grande dificuldade de se obter de resultados experimentais precisos nesse sistema. Como discutido por Favarin [17], por exemplo, não se pode garantir que as moléculas de BY não se difundam para a região do polímero separador. Esta difusão poderia ser considerada na simulação, mas precisaria ser modelada. Uma outra dificuldade é manter as mesmas condições de deposição (taxa de deposição, por exemplo) por automontagem para soluções com diferentes pHs. Deve-se levar em conta que o filme de PPV, apesar de ser extremamente fino (5 bicamadas), possui dimensões volumétricas. Este aspecto não foi considerado na simulação. Apesar disso, a simulação apresentou aspectos que poderiam explicar as diferenças experimentais (Figura 4.30c) no comportamento da eficiência da luminescência em multicamadas contendo diferentes sintonias dos estados do BY com o PPV. Uma análise mais detalhada desse sistema está programada para um estudo futuro, onde está previstos a realização de um maior número de experimentos e a caracterização mais adequada das amostras. Neste aspecto, a simulação se torna uma ferramenta complementar extremamente importante para o direcionamento de experimentos e a obtenção de resultados reprodutíveis e confiáveis.

Outro resultado que fornece muita informação é a dependência da eficiência quântica com a energia da luz que excita o sistema. Como já foi mostrado na seção 4.4.2, esta dependência se relaciona diretamente com as medidas de excitação seletiva da luminescência ou PLE.

A Figura 4.32a e a Figura 4.32b mostram os resultados da simulação da eficiência quântica, $\Phi_{R0/2}/\Phi_{\infty}$, em função da energia da luz de excitação (círculos abertos). Esta eficiência foi avaliada para uma distância fixa de $d=R_0/2$ entre os planos do PPV e BY e para as duas posições dos estados do BY em torno de a) 2.5 (pH 10) e b) 3,0 eV (pH 4). A densidade considerada para o BY é de 45 mol/ A_0 . O restante dos parâmetros são os mesmos que foram utilizados acima. Também estão expostas, para cada caso, as distribuições de estados do BY, bem como a distribuição de estados eletrônicos (DOS), a absorção e a linha de zero fônon da emissão do PPV (todos simulados).

Figura 4.32: Simulação da eficiência quântica para uma distância entre os planos do PPV e BY $d=R_0/2$, $\Phi_{R_0/2}/\Phi_{\infty}$, em função da energia da luz de excitação (círculos abertos) para as posições dos estados do BY em torno de a) 2,5 (pH 10) e b) 3,0 eV (pH 4). Também mostradas as distribuições de estados do PPV e BY, bem como a linha de zero fônon da emissão e a absorção simulada do PPV.

Na Figura 4.32a a DOS do BY está posicionada em alta energia, deslocada da DOS do PPV, mas está superposta a seus estados vibracionais. Existe uma forte variação da eficiência quando a energia da luz de excitação passa sobre a distribuição de estados do BY em torno de 3 eV. Acima desta energia a eficiência da emissão cai para 75% devido à extinção parcial do estado excitado quando este relaxa e entra em ressonância com os estados do BY. Para esta amostra ($d=R_0/2$ e densidade do BY=45 mol/A₀), os processos de migração e relaxação no PPV são mais prováveis que o processo de transferência de energia para o BY. Para energias da luz de excitação abaixo de 3 eV, a eficiência aumenta para 100%. Para estas energias da luz de excitação, a relaxação e migração no PPV leva o estado excitado diretamente para os estados emissivos, abaixo da DOS, sem concorrência com centros supressores do BY.

Na Figura 4.32b, a distribuição de estados do BY está superposta com a DOS do PPV (situação de quase ressonância com os estados emissivos). Observa-se primeiramente que a eficiência da luminescência é menor do que o caso anterior. Ela sofre uma ligeira queda (40 para 30 %) quando a energia da excitação percorre toda a distribuição de estados DE do PPV. Ainda não se tem uma explicação para esta redução na eficiência da emissão. Mas ela pode ser um indicativo de que a grande migração em alta energia, devido à alta densidade de estados, favoreça caminhos de relaxação extras que não envolvam uma interação direta e efetiva com

os estados de baixa energia do BY. Os processos de migração e a densidade de estados são reduzidos à medida que a energia da excitação diminui, o que reduz o número de rotas ou caminhos que tenham pequena interação com o BY. Estas suposições deverão ser comprovadas com estudos mais detalhados.

Essa diferença na eficiência da emissão para os dois casos considerados acima pode ser vista diretamente nos espectros de excitação seletiva da luminescência. A Figura 4.33 compara a forma de linha dos espectros de PLE (detectada em 515 nm) de duas estruturas PPV/Espaçador/BY apresentadas acima contendo 12 bicamadas do material espaçador e camada de BY depositada em solução com pH=4 e pH=10. Conforme foi previsto na simulação, queda da intensidade da luminescência é mais expressiva para amostra com a camada de BY depositada em pH 10 (estados ressonantes em torno da emissão de 2,4 eV). O expressivo aumento da luminescência em 3 eV (Figura 4.31a) não foi observado nos espectros de PLE pelo fato da banda do BY ser muito mais larga para os dois casos quando comparada com aquelas da simulação.

Figura 4.33: Comparação entre as formas de linha dos espectros de PLE (detectadas em 515 nm) de duas estruturas PPV/Espaçador/BY preparadas por Favarin [17] contendo 12 bicamadas do material espaçador e camada de BY depositada em solução com pH=4 e pH=10.

Medidas de luminescência resolvida no tempo podem dar informações valiosas a respeito das propriedades das amostras. Os resultados de intensidade com resolução temporal obtidos pela simulação estão expostos na Figura 4.34a e na Figura 4.34b. A energia da luz de excitação neste caso foi de 3 eV, o mesmo valor

que daquela utilizada na Figura 4.31. A densidade da camada de BY foi aquela de menor valor, ou seja, de 23 mol/A₀. A Figura 4.34a corresponde à distribuição de estados do BY centrada em 2.5eV (pH=4) para espessuras da camada espaçadora variando de 0 a 1,05R₀. Já a Figura 4.34b apresenta os resultados extremos para d=0 e d=1,05R₀ para o caso da distribuição de estados do BY centrada em 3eV (pH=10).

Figura 4.34: Resultados da simulação da emissão resolvida no tempo em função da espessura da camada espaçadora para as duas concentrações da solução do BY, pH=10 (a) e pH=4 (b).

Os resultados da Figura 4.34a retratam muito bem a concorrência entre a transferência para os centros supressores (BY) e os processos no PPV nas condições de ressonância em baixa energia já descritas acima. Neste caso, estados do BY estão superpostos com região de emissão do PPV, onde os processos ocorrem com taxas próximas à taxa de emissão (1/ns). Assim, os tempos envolvidos na transferência de energia para o BY (subnanossegundos) competem com o tempo de vida radioativo (1 ns) e podem ser perfeitamente resolvidos na escala de tempo de nanossegundo no experimento simulado da Figura 4.34a. As curvas contínuas correspondem a ajustes por meio de dois decaimentos (equação 4.1, seção 4.5.2): um com tempos de 1 ns (processo radiativo) e outro com tempos menores que dependem da espessura do espaçador (processo de transferência para o BY). Como era de se esperar, estes tempos envolvendo a transferência de energia diminuem à

medida que a camada de BY se aproxima da camada de PPV. A queda expressiva da intensidade total da luminescência reflete a variação da eficiência com a espessura da camada espaçadora.

Este expressivo queda na eficiência é também observada na Figura 4.34b para o caso dos estados do BY não estarem em ressonância com os estados emissivos do PPV ($\phi=4$). Porém, não é possível resolver os processos de transferência na escala temporal, pois estes processos são extremamente rápidos e ocorrem na escala de dezenas de picosegundos e, portanto, não são detectados com a variação da espessura do espaçador de $d=0$ a $d=1,05R_0$. Os ajustes mostrados Figura 4.34b evidenciam isto claramente. A supremacia dos tempos radiativos sobre os tempos não radiativos fica evidente pelo ajuste linear dos dados simulados.

4.7 Dinâmica da excitação em sistemas anisotrópicos

Nessa seção será considerada a dinâmica do estado excitado em sistemas poliméricos com certo grau de anisotropia. Fazer a correlação entre a luz emitida e o arranjo das cadeias em filmes poliméricos luminescentes é de grande interesse, já que a operação dos dispositivos eletrônicos poliméricos é fortemente influenciada pela morfologia local e pelas interações moleculares [106]. O estabelecimento destas relações é importante na definição de novas estratégias para o aumento da eficiência destes materiais.

Os métodos ópticos que envolvem luminescência e absorção polarizada são ferramentas efetivas para sondar a microestrutura de sistemas moleculares não só em termos de suas distribuições angulares, mas também no que diz respeito aos aspectos da dinâmica da excitação dado pelo fator orientacional κ^2 na teoria de Förster (Equação (2.14)).

Nesta seção, será usada a habilidade exclusiva dos polímeros de se tornarem materiais altamente anisotrópicos através de um simples estiramento ao longo de uma dada direção. O estiramento axial desse material produz arranjos moleculares mais organizados e mudanças nas estruturas eletrônicas, posicionais e orientacionais que, como ficou demonstrado nas seções precedentes, controlam os processos ópticos. O objetivo é utilizar a presente simulação para fazer a correlação entre polarização da luminescência e a orientação (ordem) molecular em filmes poliméricos com baixo grau de estiramento. Os resultados dessa simulação serão

comparados com os dados de luminescência e absorção polarizadas obtidos recentemente por Francisco Maia [20] e Thiago Cazati [114] para o PPV estirado.

Eles demonstraram que, ao contrário da tendência da literatura especializada de trabalhar com grandes estiramentos, a maioria dos processos ópticos ocorre para estiramentos pequenos. Estes resultados têm importantes implicações tecnológicas, pois grandes anisotropias nas polarizações da luz emitida podem ser obtidas mesmo através de pequenas deformações do filme polimérico. Além disso, processos fotofísicos relevantes responsáveis por tais propriedades precisam ser entendidos de modo mais abrangente visando à aplicação tecnológica desses materiais na área de opto-eletrônica de filmes finos.

4.7.1 Sistema polimérico anisotrópico com simetria axial

Teoricamente, cada fita polimérica do PPV, que é uma enorme sucessão de segmentos conjugados interligados por dobras ou defeitos (Figura 2.1), se encontra isotropicamente e aleatoriamente distribuída em um filme fino, numa configuração quase bidimensional.

Uma tensão aplicada a um filme polimérico produz uma deformação que tem como parâmetro a fração de estiramento $\lambda=L/L_0$ (tamanho após estiramento sobre tamanho natural), que é a grandeza macroscópica controlável. Este estiramento pode ser entendido como sendo produzido pelo realinhamento microscópico de cada segmentos polimérico até uma nova configuração de equilíbrio que é mais alinhada com a direção do eixo de estiramento e, portanto, produzindo uma morfologia local mais organizada do material.

Este modelo de estiramento foi aplicado originalmente em borrachas poliméricas como o látex [115, 116]. Dessa forma, na simulação de um material com estiramento λ , a orientação de um segmento conjugado dada pelos ângulos α , ϕ (Figura 2.9) deixa de ser igualmente distribuída e passa ter um ângulo definido α em torno do eixo de estiramento com probabilidade descrita pela função distribuição abaixo [20, 60]:

$$\Omega(\alpha) = \frac{\lambda^3}{\left(\cos(\alpha)^2 + \lambda^3 \sin(\alpha)^2\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (4.4)$$

A Figura 4.35 mostra esta distribuição angular que dá a probabilidade de se encontrar um dado segmento com certa orientação com relação ao eixo de estiramento, para os valores de estiramento $\lambda=1-2$. Assim, o número de segmentos

conjugados com orientação próxima ao eixo de estiramento (θ próximo de 0 ou 180°) aumenta com o aumento de λ e cai nas direções perpendiculares.

Figura 4.35 : Distribuição angular dos segmentos para vários valores do estiramento ($\lambda=L/L_0$).

Um novo método foi desenvolvido recentemente para o estiramento do polímero luminescente poli(p-fenileno vinilideno) (PPV) [20, 117]. Filmes de PPV ‘spincast’ e automontados foram depositados sobre uma fita de Teflon e estirados axialmente e de forma simétrica. As propriedades ópticas dos filmes estirados foram estudadas por espectroscopia de absorção e fotoluminescência polarizadas através de um aparato experimental montado exclusivamente para o estudo do ordenamento molecular em filmes orientados luminescentes [20]. As propriedades ópticas destes filmes serão apresentadas a seguir e comparadas com aquelas obtidas da simulação.

4.7.2 Dinâmica do estado excitado e polarização da luminescência

A Figura 4.36a, Figura 4.36b e a Figura 4.36c resumem os resultados de medidas de absorção e luminescência polarizados em filmes de PPV preparados sobre Teflon por automontagem e ‘spincast’ sem estiramento ($L/L_0=1$) [20, 114]. As medidas de absorção (Figura 4.36a, Figura 4.36b) foram feitas para duas configurações ortogonais de polarização da luz de excitação $A_{//}$ e $A_{\perp}$. Nas medidas de luminescência (Figura 4.36c) são mostradas as intensidades integradas em função do ângulo do polarizador (analisador) que analisa a polarização da emissão para os dois filmes de PPV. A polarização da luz incidente, nesse caso, foi assumida

como $A_{//}$. O ângulo inicial do analisador (ângulo zero para a direção do eixo de polarização) é paralela à direção de polarização da luz de excitação, ou seja, $A_{//}$.

Figura 4.36: Medidas de absorção polarizada em filmes de PPV não estirados ($L/L_0=1$) sobre teflon preparados por (a) ‘spincast e b) automontagem obtidas por Cazati [114] e Maia [20]. c) Dependência da intensidade integrada da luminescência normalizada para estes dois filmes para as polarizações paralela e perpendicular à polarização da luz de excitação $A_{//}$.

As medidas de absorção mostram que o filme ‘spincast’ é isotrópico (razão das intensidades $A_{//} / A_{\perp}=1$). Diferentemente dos espectros ‘spincast’, os espectros de absorbância para as duas polarizações paralela e perpendicular são ligeiramente distintos, o que é uma consequência da pequena anisotropia molecular produzida pela técnica de automontagem [20], ou seja, escoamento da solução precursora. A razão de polarização neste caso é $A_{//} / A_{\perp} = 1,1$.

Esta pequena diferença no arranjo molecular entre os filmes ‘spincast’ e automontado de PPV pode gerar grandes alterações na polarização da emissão, como é mostrado na Figura 4.36c. Pode-se ver que a luminescência do filme automontado é expressivamente polarizada (razão das intensidades $P = I_{//}/I_{\perp} = 2,1$ medidas com eixo de polarização do analisador paralelo e perpendicular à direção $A_{//}$ da luz de excitação). Já a amostra ‘spincast’ apresenta uma razão de polarização $I_{//}/I_{\perp} = 1,2$. De acordo com o que foi exposto na seção 2.5, a razão de polarização esperada para a luminescência de filmes isotrópicos ($\Omega(\alpha, \varphi) = 1$) é $P = I_{//}/I_{\perp} = 3$, não importando a direção do vetor campo elétrico da luz polarizada incidente. Este resultado não corresponde aos dados extraídos para os filmes de PPV ‘spincast’ e automontado que, conforme as medidas de absorção demonstraram, são quase isotrópicos. Isto significa que processos de despolarização da luminescência estão atuando de modo eficiente em amostras desordenadas, como por exemplo, do tipo ‘spincast’. Processos de migração da excitação podem estar atuando na despolarização da luminescência nestes materiais.

É importante ressaltar que o estado de polarização da luminescência das amostras depende das condições de preparação dos filmes. Isto demonstra a polarização da luz emitida dependente em muito da dinâmica da excitação e das pequenas alterações da estrutura molecular local. Estes aspectos serão tratados a seguir pela simulação.

A Figura 4.37a e a Figura 4.37b comparam os valores das razões de polarização $P = I_{//}/I_{\perp}$ da luminescência obtidos de a) um filme de PPV ‘spincast’ sobre teflon e b) da simulação para graus de estiramento L/L_0 variando de 1-2. Na Figura 4.37a está exposto o resultado da emissão polarizada obtido experimentalmente por Maia [20] para o caso da configuração da polarização da luz de excitação paralela ao eixo de estiramento, $A_{//}$. A simulação considerou praticamente os mesmo parâmetros padronizados na Tabela 3.1. A DE foi montada para unidades conjugadas ($q=1-50$) descritas por uma função envelope do tipo Lorentz com $q_{\text{méd}}=10$ e largura $dq=3$. A distribuição orientacional das unidades conjugadas (23 moléculas/ A_0) segue a dependência com o grau de estiramento estabelecido pela Equação (4.4). As intensidades da emissão foram tomadas para as configurações do eixo do analisador paralelo ao estiramento ($I_{//}$) e perpendicular a esta direção ($I_{\perp}$). Isto equivale considerar, na simulação, a projeção dos momentos de dipolo induzidos no segmento conjugado emissor de luz nas direções paralela e perpendicular ao eixo de estiramento. Aqui, considerou-se $\varphi=0$ por se tratar de uma simulação em duas dimensões.

Figura 4.37: Comparação entre os valores da razões de polarização $P=I_{//}/I_{\perp}$ da luminescência obtidos de a) um filme de PPV ‘spincast’ sobre teflon [20] e b) da simulação. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

Da Figura 4.37a, fica evidente um crescimento expressivo e linear (curva tracejada) do grau de polarização com o aumento do grau de estiramento L/L_0 do filme de PPV. Graus de polarização $I_{//}/I_{\perp}$ da ordem de 8, para $L/L_0=1,72$, sugerem um grande alinhamento molecular que minimiza efeitos de despolarização por transferência de energia. Isto seria incompatível com os valores de $\langle \cos^2 \alpha \rangle$, que é a média do quadrado do co-seno do ângulo de orientação do eixo molecular α . O valor de $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ é proporcional ao grau de ordenamento molecular [60] e vale 0,56 para $L/L_0=1,72$. Este valor para $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ não corresponde a um sistema molecular considerado altamente ordenado ($\langle \cos^2 \alpha \rangle$ maior que 0,8).

A Figura 4.37a compara também os valores experimentais do grau de polarização $I_{//}/I_{\perp}$ aos valores obtidos analiticamente (curva contínua) a partir das Equações 2.7 e 2.8 e considerando a distribuição angular de segmentos conjugados em 3D em função do estiramento descrito pela Equação (4.4). É importante salientar que, neste cálculo, foi considerado apenas o efeito da distribuição angular de segmentos conjugados, quando excitada por uma luz linearmente polarizada na direção do eixo de estiramento. Outros efeitos, tais como a migração da excitação, não foram contabilizados nesse cálculo. Dessa comparação, pode-se concluir que a emissão em filmes de PPV ‘spincast’ é totalmente despolarizada ($I_{//}/I_{\perp} \approx 1$) para pequenos graus de estiramento ($L/L_0 \approx 1$). Nesse caso, o valor teórico esperado é de

$I_{\parallel}/I_{\perp} = 3$. Além disso, os altos valores de polarização medidos para estiramentos $L/L_0 > 1,4$ não correspondem àqueles produzidos por uma distribuição molecular com um certo grau de ordenamento (curva contínua). Estes resultados, aparentemente contraditórios, podem ser explicados à luz da simulação e do modelo de polímero conjugado proposto neste trabalho.

A Figura 4.37b compara os resultados da simulação para três casos distintos:

Caso 1 (círculos pretos) - *Sistema polimérico estirado sem transferência de energia inter- ou intracadeia:*

Aqui, o fóton de excitação é absorvido e, após o relaxamento vibracional interna, o mesmo segmento conjugado emite um outro fóton de energia menor. Além disso, o estiramento modificou apenas a dependência da distribuição orientacional DO conforme a Equação 4.2. Este é exatamente similar ao caso calculado em 3D (curva contínua na Figura 4.37a), porém simulado agora para um arranjo molecular em duas dimensões (2D). É interessante notar neste caso que a presente simulação obteve um grau de polarização $I_{\parallel}/I_{\perp}=3$ para $L/L_0=1$, o mesmo valor que aquele calculado analiticamente para o caso 3D. De modo similar, a simulação reproduziu o aumento linear de $I_{\parallel}/I_{\perp}$ em 2D (círculos abertos) para valores crescentes do estiramento.

Caso 2 (triângulos vermelhos) - *Sistema polimérico estirado considerando transferência de energia e relaxação vibracional interna:*

Para $L/L_0=1$ (sem estiramento), este caso é exatamente igual ao que foi simulado para filmes isotrópicos ($\Omega(\alpha, \varphi)=1$) nas seções anteriores. Com o estiramento, a variação da distribuição orientacional DO é dada, como no caso 1 acima, pela Equação (4.4). Como foi obtido experimentalmente (Figura 4.37a), a simulação prevê para este caso (triângulos vermelhos) a despolarização da luminescência ($I_{\parallel}/I_{\perp} \approx 1$) para uma distribuição isotrópica de segmentos conjugados ($L/L_0=1$). Aqui, a migração promovida pela transferência de energia induz a uma redistribuição orientacional da excitação entre segmentos conjugados no plano do filme, ou seja, a excitação perde a correlação com a orientação inicial do sítio onde foi gerada. Pode-se ver que os processos de transferência de energia propostos no presente modelo são extremamente efetivos na despolarização da luminescência em sistemas desordenados. Nota-se também que a transferência de energia continua sendo um obstáculo para o aumento da polarização da emissão mesmo com o aumento do grau de estiramento ($1 < L/L_0 < 2$). A variação do grau de polarização obtida pela simulação é reproduzida basicamente pela emissão igualmente provável das moléculas orientadas. A migração redistribui a polarização

inicial gerada na absorção (primeiro caso em círculos pretos) com igual eficiência para todas as moléculas com distribuição dada pela Equação (4.4). O valor esperado para esse efeito foi calculado analiticamente e é mostrado pela linha contínua (Figura 4.37b). Nesse cálculo, assumiu-se que todas as moléculas dentro da distribuição angular têm a mesma probabilidade de emitir. Claramente, o aumento da polarização obtido experimentalmente na Figura 4.37a não é devido apenas ao alinhamento das cadeias dado pela variação da distribuição angular das unidades conjugadas. Outros mecanismos estão induzindo a migração da excitação dos segmentos conjugados não alinhados para os segmentos alinhados na direção do eixo de estiramento. Isto será tratado no caso 3 abaixo.

Caso 3 (quadrados azuis) - *Sistema polimérico estirado incluindo a variação do tamanho médio de conjugação com a orientação do eixo molecular:*

É de se esperar que, com o estiramento, as cadeias que mais se alinharem (ordenadas) com a direção de estiramento possuam segmentos com um grau de conjugação maior (estados com energia menor) ao longo de seus esqueletos. Filmes Langmuir-Blodgett de PPV [93, 118] apresentam estas características. Já aquelas que estão mais desordenadas devem conter segmentos conjugados menores (estados com energia maior) ao longo de seu esqueleto. Este efeito gera uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados no plano do filme dependente do ângulo de orientação do eixo molecular α em relação à direção de estiramento. Medidas de absorção polarizadas [20] corroboram para esta hipótese. Espectros de absorção medidos com luz polarizada paralela ao eixo de estiramento ($A_{//}$) possuem intensidade maior na região de menor energia (função envelope com $q_{\text{méd}}$ maior), enquanto que o peso espectral se desloca para menores energias (menor $q_{\text{méd}}$) para uma configuração ortogonal da luz absorvida ($A_{\perp}$).

Este comportamento pode ser descrito em termos fenomenológicos através da dependência da função envelope com orientação do eixo molecular α para cada grau de estiramento λ . Ainda não existe um estudo detalhado que leve em consideração esta dependência. Na simulação, será considerado que somente o valor do tamanho médio de conjugação $q_{\text{méd}}$ muda com o estiramento e possui uma distribuição com simetria axial no plano. A forma da função envelope foi mantida constante, ou sua largura foi fixada em $dq=3$. Assim, é razoável supor que, para λ pequeno, o $q_{\text{méd}}$ varie linearmente com o grau de estiramento λ com uma taxa δq a partir de um tamanho médio mínimo q_{min} . Por outro lado, a sua variação com o ângulo α é dada por uma função gaussiana de largura σ_{α} e que tem um máximo na

direção de estiramento e um mínimo na direção perpendicular. Esta dependência pode ser escrita pela equação:

$$q_{\text{méd}}(\alpha, \lambda) = q_{\text{min}} + \delta q(\lambda - 1) \exp\left(\frac{\alpha^2}{2\sigma_\alpha^2}\right) \quad (4.5)$$

O comportamento funcional de $q_{\text{méd}}$ é mostrado no diagrama polar da Figura 4.37 para vários valores do grau de estiramento λ , para $q_{\text{min}}=3$, $\sigma_\alpha=0,1$ e $\delta q=12$. Esta função deve satisfazer as seguintes características básicas: o comprimento médio de conjugação é maior na direção de estiramento e o menor na direção perpendicular. Além disso, a diferença entre os comprimentos médios na direção paralela e perpendicular ao estiramento aumenta com o valor estiramento. Em termos energéticos, esta dependência gera um gradiente energético que vai de uma região de menor energia (segmentos orientados com maior tamanho de conjugação) em torno do eixo de estiramento até uma região de alta energia (segmentos desordenados com menor tamanho de conjugação) na direção perpendicular.

Figura 4.38 : Variação do tamanho médio de conjugação com a direção do segmento conjugado para vários valores λ .

A dependência de $q_{\text{méd}}$ com a orientação do eixo molecular α e do grau de estiramento λ é um tanto artificial, mas produz uma variação do tamanho de conjugação ao longo do plano conforme a Figura 4.38. Um estudo mais detalhado envolveria a simulação da desordem conformacional de um sistema polimérico contendo quebra parcial de conjugação, o que estaria fora dos objetivos deste trabalho.

Quando o efeito $q_{\text{méd}}$ é considerado na simulação através da inclusão da distribuição de segmentos conjugados no plano produzido pela Equação (4.5), o grau de polarização cresce consideravelmente (quadrados na Figura 4.37b) com o aumento do estiramento. Nessa simulação, foram usados os valores de $q_{\text{min}}=3$, $\sigma_\alpha=0,01$ e $\delta q=12$. Este resultado é uma consequência da dinâmica do estado excitado, que promove a migração direcional da excitação gerada em estados de alta energia (segmentos desalinhados) para estados de mais baixa energia

(segmentos alinhados com o eixo de estiramento). A força motriz que promove a migração direcional da excitação é produzida pelo gradiente energético formado sobre o plano molecular. A diferença entre os dados experimentais (Figura 4.36a) e aqueles obtidos na simulação (quadrados na Figura 4.36b), se deve ao fato de o modelo para $q_{\text{méd}}$ não introduzir o comportamento real de um sistema polimérico sob a ação de uma deformação uniaxial. Simulações envolvendo modelos mais realistas deverão ser realizadas em um futuro próximo.

Estes resultados obtidos com a presente simulação demonstram que processos de migração e relaxação do estado excitado em polímeros conjugados são responsáveis pela alta polarização da luminescência em filmes que apresentam uma pequena ordem molecular, confirmando os resultados obtidos para amostras de PPV sobre teflon com pequeno grau de estiramento [20]. Pode-se concluir portanto, que uma grande anisotropia na emissão pode ser obtida em filmes com baixíssima anisotropia molecular, desde que processos de transferência de energia intercadeia sejam eficientemente estimulados por uma distribuição molecular adequada e que seja responsável pela migração da excitação dos segmentos conjugados desordenados (curtos) para os segmentos conjugados ordenados (longos).

5 Conclusão

O objetivo do nosso trabalho se relaciona à compreensão de alguns resultados experimentais a partir da simulação de um modelo simples para os filmes de polímero conjugado, em particular os de PPV que apresenta uma distribuição estatística de segmentos conjugados. E através desta simulação entender as relações entre as características do modelo e os resultados experimentais.

Conseguimos desenvolver, a partir de considerações simples bem aceitas na literatura, (como a excitação ser localizada e sujeita a transferência homogênea), um modelo robusto o suficiente para simular uma série de resultados experimentais.

Nosso modelo difere dos da literatura por algumas características. Essas novas características tornam o modelo muito mais realista e nos permite aplicá-lo a um número maior de sistemas.

Devido a melhor escolha da densidade de estados eletrônicos, foi possível efetuar simulações de espectro de emissão e absorção e entender melhor a relação entre a densidade e o formato do espectro de absorção, com o alargamento e deslocamento do espectro de emissão.

A inclusão da competição entre o relaxamento energético e emissão, levou a resultados mais realistas sobre o número de transferências no sistema. Assim pudemos simular a supressão de luminescência e entender como a distribuição energética de estados supressores afeta os resultados de eficiência quântica com a variação da energia de excitação.

Com essa dissertação mostramos o quão valiosa é a inclusão de modelos mais realistas nas simulações computacionais, estes modelos ajudam a entender como os processos individuais, propostos por vários grupos, interagem, criando um melhor entendimento do processo de fluorescência como um todo.

Um aprimoramento deste trabalho seria simular a conformação da cadeia polimérica e estudar influência de várias conformações da fita polimérica na distribuição espacial e energética dos estados, bem como na luminescência, partindo então de uma distribuição de estados mais realista do que a utilizada atualmente. A influência da fita na distribuição de estados pode levar a entender resultados experimentais de luminescência do material estirado, assim como colocar a prova o modelo de que os resultados sobre intensidade de emissão no tempo estão ligados à existência de duas migrações distintas (inter e intra-fita). Outro aprimoramento é o estabelecimento de um critério que melhor estabeleça o

processo de transferência de energia em termos da ressonância entre estados e interação entre os dipolos entre as unidades conjugadas. Um outro aspecto é acrescentar o aspecto de volume quando se fizer necessário.

É um grande desafio fazer um modelo multidisciplinar mais complexo para a fluorescência sem que exista contradição, mas o conhecimento que se obtém, principalmente da interação dos processos fundamentais, é de grande valor.

6 Referências

1. GREENHAM, N.C.F., R. H., *Semiconductor Device Physics of Conjugated Polymers*. **SOLID STATE PHYSICS**, 1995. vol. 49: p. 2-150.
2. FRIEND, R., BURROUGHES, J., and SHIMODA, T., *Polymer diodes*. **Physics World**, 1999. vol. 12(6): p. 35-40.
3. SERVICE, R.F., *Organic light emitters gain longevity*. **Science**, 1996. vol. 273(5277): p. 878-880.
4. BERNIUS, M.T., INBASEKARAN, M., O'BRIEN, J., and WU, W.S., *Progress with light-emitting polymers*. **Advanced Materials**, 2000. vol. 12(23): p. 1737-1750.
5. GREINER, A., *Polymer-based LEDs*. **Polymers for Advanced Technologies**, 1998. vol. 9(7): p. 369-369.
6. ROTHBERG, L.J., YAN, M., PAPADIMITRAKOPOULOS, F., GALVIN, M.E., KWOCK, E.W., and MILLER, T.M., *Photophysics of phenylenevinylene polymers*. **Synthetic Metals**, 1996. vol. 80(1): p. 41-58.
7. SCHEIDLER, M., LEMMER, U., KERSTING, R., KARG, S., RIESS, W., CLEVE, B., MAHRT, R.F., KURZ, H., BASSLER, H., GOBEL, E.O., and THOMAS, P., *Monte Carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene)*. **Physical Review B**, 1996. vol. 54(8): p. 5536-5544.
8. FORSTER, T., *10th Spiers Memorial Lecture - Transfer Mechanisms of Electronic Excitation*. **Discussions of the Faraday Society**, 1959. vol. (27): p. 7-17.
9. FORSTER, T., **Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz*. **Annalen Der Physik**, 1948. vol. 2(1-2): p. 55-75.
10. HUBER, D.L., HAMILTON, D.S., and BARNETT, B., *Time-Dependent Effects in Fluorescent Line Narrowing*. **Physical Review B**, 1977. vol. 16(10): p. 4642-4650.
11. CHING, W.Y., HUBER, D.L., and BARNETT, B., *Models for Time Development of Spectral Transfer in Disordered Systems*. **Physical Review B**, 1978. vol. 17(12): p. 5025-5028.
12. HAAN, S.W. and ZWANZIG, R., *Forster Migration of Electronic Excitation between Randomly Distributed Molecules*. **Journal of Chemical Physics**, 1978. vol. 68(4): p. 1879-1883.
13. GOCHANOUR, C.R., ANDERSEN, H.C., and FAYER, M.D., *Electronic Excited-State Transport in Solution*. **Journal of Chemical Physics**, 1979. vol. 70(9): p. 4254-4271.

14. BACCHIOCCHI, C. and ZANNONI, C., *Energy transfer in condensed systems - The effect of phase organization*. **Chemical Physics Letters**, 1997. vol. 268(5-6): p. 541-548.
15. BACCHIOCCHI, C., BRUNELLI, M., and ZANNONI, C., *Energy transfer and orientational dynamics in isotropic and nematic phases. A computer simulation approach*. **Chemical Physics Letters**, 2001. vol. 336(3-4): p. 253-261.
16. FEDCHENIA, I. and WESTLUND, P.O., *Influence of Molecular-Reorientation on Electronic-Energy Transfer between a Pair of Mobile Chromophores - the Stochastic Liouville Equation Combined with Brownian Dynamic Simulation Techniques*. **Physical Review E**, 1994. vol. 50(1): p. 555-565.
17. FAVARIN, H.R., *Estudo dos Processos Fotofísicos em Heteroestruturas Orgânicas que Utilizam Chaveamento de Luz por Fotoalinhamento Molecular*, in *Instituto de Física de São Carlos (IFSC)*. 2006, USP: São Carlos.
18. MARLETTA, A., *Propriedades Ópticas de Semicondutores orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz*, in *Instituto de Física de São Carlos (IFSC)*. 2001, USP: São Carlos.
19. BORGES, C.A.M., *Efeitos de interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados*, in *Instituto de Física de São Carlos (IFSC)*. 2005, USP: São Carlos.
20. MAIA, F.C.B., *Correlação entre Polarização da Luminescência e Orientação Molecular em Polímeros Conjugados*, in *Instituto de Física de São Carlos (IFSC)*. 2006, USP: São Carlos.
21. VISSENBERG, M.C.J.M., *Opto-Electronic Properties of Disordered Organic Semiconducors*. 1999, Universidade de Leiden: Leiden, Holanda.
22. VISSENBERG, M.C.J.M. and DEJONG, M.J.M., *Theory of exciton migration and field-induced dissociation in conjugated polymers*. **Physical Review Letters**, 1996. vol. 77(23): p. 4820-4823.
23. HARRISON, N.T., HAYES, G.R., PHILLIPS, R.T., and FRIEND, R.H., *Singlet intrachain exciton generation and decay in poly(p-phenylenevinylene)*. **Physical Review Letters**, 1996. vol. 77(9): p. 1881-1884.
24. PEIERLS, R.E., *Quantum theory of solids*. 1955, Oxford,: Clarendon Press. viii, 229 p.
25. SU, W.P., SCHRIEFFER, J.R., and HEEGER, A.J., *Solitons in Polyacetylene*. **Physical Review Letters**, 1979. vol. 42(25): p. 1698-1701.
26. HEEGER, A.J., KIVELSON, S., SCHRIEFFER, J.R., and SU, W.P., *Solitons in Conducting Polymers*. **Reviews of Modern Physics**, 1988. vol. 60(3): p. 781-850.
27. LAUHLAN, L., ETEMAD, S., CHUNG, T.C., HEEGER, A.J., and MACDIARMID, A.G., *Photoexcitations in Polyacetylene*. **Physical Review B**, 1981. vol. 24(7): p. 3701-3711.

28. LEE, C.H., YU, G., and HEEGER, A.J., *Persistent Photoconductivity in Poly(P-Phenylenevinylene) - Spectral Response and Slow Relaxation*. **Physical Review B**, 1993. vol. 47(23): p. 15543-15553.
29. FESSER, K., BISHOP, A.R., and CAMPBELL, D.K., *Optical-Absorption from Polarons in a Model of Polyacetylene*. **Physical Review B**, 1983. vol. 27(8): p. 4804-4825.
30. HAGLER, T.W., PAKBAZ, K., VOSS, K.F., and HEEGER, A.J., *Enhanced Order and Electronic Delocalization in Conjugated Polymers Oriented by Gel Processing in Polyethylene*. **Physical Review B**, 1991. vol. 44(16): p. 8652-8666.
31. VARDENY, Z., EHRENFREUND, E., BRAFMAN, O., NOWAK, M., SCHAFFER, H., HEEGER, A.J., and WUDL, F., *Photogeneration of Confined Soliton Pairs (Bipolarons) in Polythiophene*. **Physical Review Letters**, 1986. vol. 56(6): p. 671-674.
32. PAKBAZ, K., LEE, C.H., HEEGER, A.J., HAGLER, T.W., and MCBRANCH, D., *Nature of the Primary Photoexcitations in Poly(Arylene-Vinylens)*. **Synthetic Metals**, 1994. vol. 64(2-3): p. 295-306.
33. RAUSCHER, U., BASSLER, H., BRADLEY, D.D.C., and HENNECKE, M., *Exciton Versus Band Description of the Absorption and Luminescence Spectra in Poly(Para-Phenylenevinylene)*. **Physical Review B**, 1990. vol. 42(16): p. 9830-9836.
34. GRAGE, M.M.L., WOOD, P.W., RUSECKAS, A., PULLERITS, T., MITCHELL, W., BURN, P.L., SAMUEL, I.D.W., and SUNDSTROM, V., *Conformational disorder and energy migration in MEH-PPV with partially broken conjugation*. **Journal of Chemical Physics**, 2003. vol. 118(16): p. 7644-7650.
35. SOOS, Z.G. and SCHWEIZER, K.S., *Absorption-Spectrum of Flexible Conjugated Polymers - the Weak-Disorder Limit*. **Chemical Physics Letters**, 1987. vol. 139(2): p. 196-200.
36. SCHWEIZER, K.S., *Configurational Dependence of the Optical-Properties of Pi-Conjugated Polymers .1. Strong Disorder Limit*. **Journal of Chemical Physics**, 1986. vol. 85(7): p. 4181-4193.
37. CHANG, R., HSU, J.H., FANN, W.S., LIANG, K.K., CHIANG, C.H., HAYASHI, M., YU, J., LIN, S.H., CHANG, E.C., CHUANG, K.R., and CHEN, S.A., *Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution*. **Chemical Physics Letters**, 2000. vol. 317(1-2): p. 142-152.
38. SCHOLLES, G.D., LARSEN, D.S., FLEMING, G.R., RUMBLES, G., and BURN, P.L., *Origin of line broadening in the electronic absorption spectra of conjugated polymers: Three-pulse-echo studies of MEH-PPV in toluene*. **Physical Review B**, 2000. vol. 61(20): p. 13670-13678.
39. HU, D.H., YU, J., WONG, K., BAGCHI, B., ROSSKY, P.J., and BARBARA, P.F., *Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations*. **Nature**, 2000. vol. 405(6790): p. 1030-1033.

40. SON, S., DODABALAPUR, A., LOVINGER, A.J., and GALVIN, M.E., *Luminescence Enhancement by the Introduction of Disorder into Poly(P-Phenylene Vinylene)*. **Science**, 1995. vol. 269(5222): p. 376-378.
41. WOO, H.S., LHOST, O., GRAHAM, S.C., BRADLEY, D.D.C., FRIEND, R.H., QUATTROCCHI, C., BREDAS, J.L., SCHENK, R., and MULLEN, K., *Optical-Spectra and Excitations in Phenylene Vinylene Oligomers*. **Synthetic Metals**, 1993. vol. 59(1): p. 13-28.
42. GAILBERGER, M. and BASSLER, H., *Dc and Transient Photoconductivity of Poly(2-Phenyl-1,4-Phenylenevinylene)*. **Physical Review B**, 1991. vol. 44(16): p. 8643-8651.
43. FRANKEVICH, E.L., LYMAREV, A.A., SOKOLIK, I., KARASZ, F.E., BLUMSTENGEL, S., BAUGHMAN, R.H., and HORHOLD, H.H., *Polaron-Pair Generation in Poly(Phenylene Vinylenes)*. **Physical Review B**, 1992. vol. 46(15): p. 9320-9324.
44. BASSLER, H. and SCHWEITZER, B., *Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers*. **Accounts of Chemical Research**, 1999. vol. 32(2): p. 173-182.
45. BASSLER, H., GAILBERGER, M., MAHRT, R.F., OBERSKI, J.M., and WEISER, G., *Exciton Versus Band Description of the Absorption, Luminescence and Electroabsorption of Poly(Phenylphenylenevinylene) and Poly(Dodecylthiophene)*. **Synthetic Metals**, 1992. vol. 49(1-3): p. 341-352.
46. YAN, M., ROTHBERG, L., HSIEH, B.R., and ALFANO, R.R., *Exciton Formation and Decay Dynamics in Electroluminescent Polymers Observed by Subpicosecond Stimulated-Emission*. **Physical Review B**, 1994. vol. 49(14): p. 9419-9422.
47. MOLLAY, B., LEMMER, U., KERSTING, R., MAHRT, R.F., KURZ, H., KAUFFMAN, H.F., and BASSLER, H., *Dynamics of Singlet Excitations in Conjugated Polymers - Poly(Phenylenevinylene) and Poly(Phenylphenylenevinylene)*. **Physical Review B**, 1994. vol. 50(15): p. 10769-10779.
48. CHANDROSS, M., GUO, F., and MAZUMDAR, S., *Excitons and Biexcitons in Poly(Para-Phenylenevinylene)*. **Synthetic Metals**, 1995. vol. 69(1-3): p. 625-628.
49. BRAZOVSKII, S., KIROVA, N., and BISHOP, A.R., *Theory of electronic states and excitations in PPV*. **Optical Materials**, 1998. vol. 9(1-4): p. 465-471.
50. WANG, W.Z., SAXENA, A., and BISHOP, A.R., *Systematic Study of the Vibrational Properties of Poly(Phenylene Vinylene) and Related Oligomers*. **Physical Review B**, 1994. vol. 50(9): p. 6068-6076.
51. LIN, S.H., *Rate of Interconversion of Electronic and Vibrational Energy*. **Journal of Chemical Physics**, 1966. vol. 44(10): p. 3759-&.

52. TRETIAK, S., SAXENA, A., MARTIN, R.L., and BISHOP, A.R., *Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules*. **Physical Review Letters**, 2002. vol. 89(9): p. -.
53. HENDERSON, B. and IMBUSCH, G.F., *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Monographs on the physics and chemistry of materials. 1989, Oxford [Oxfordshire] New York: Clarendon Press ; Oxford University Press. xvi, 645 p.
54. SARICIFTCI, N.S., *Primary photoexcitations in conjugated polymers : molecular excitation versus semiconductor band model*. 1997, Singapore ; River Edge, NJ: World Scientific. 621 p.
55. MÈULLEN, K. and WEGNER, G., *Electronic materials : the oligomer approach*. 1998, Weinheim ; New-York: Wiley-VCH. xxvii, 599 p.
56. PEETERS, E., RAMOS, A.M., MESKERS, S.C.J., and JANSSEN, R.A.J., *Singlet and triplet excitations of chiral dialkoxy-p-phenylene vinylene oligomers*. **Journal of Chemical Physics**, 2000. vol. 112(21): p. 9445-9454.
57. KERSTING, R., LEMMER, U., MAHRT, R.F., LEO, K., KURZ, H., BASSLER, H., and GOBEL, E.O., *Femtosecond Energy Relaxation in Pi-Conjugated Polymers*. **Physical Review Letters**, 1993. vol. 70(24): p. 3820-3823.
58. DI BARTOLO, B., *Optical interactions in solids*. 1968, New York,: Wiley. xv, 541 p.
59. NORDEN, B., *Applications of Linear Dichroism Spectroscopy*. **Applied Spectroscopy Reviews**, 1978. vol. 14(2): p. 157-248.
60. DIRIX, Y., TERVOORT, T.A., and BASTIAANSEN, C., *Optical-Properties of Oriented Polymer Dye Polarizers*. **Macromolecules**, 1995. vol. 28(2): p. 486-491.
61. NISHIJIM.Y, ONOGI, Y., and ASIA, T., *Fluorescence Method for Studying Molecular Orientation in Polymer Solids*. **Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium**, 1966. vol. (15PC): p. 237-&.
62. MEER, B.W.V.D., COKER, G., and CHEN, S.Y.S., *Resonance energy transfer : theory and data*. 1994, New York: VCH. x, 177 p.
63. GUILLET, J., *Polymer photophysics and photochemistry : an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules*. 1985, Cambridge [Cambridgeshire] ; New York: Cambridge University Press. xiii, 391 p.
64. BATES, M.A. and ZANNONI, C., *A molecular dynamics simulation study of the nematic-isotropic interface of a Gay-Berne liquid crystal*. **Chemical Physics Letters**, 1997. vol. 280(1-2): p. 40-45.
65. CHICCOLI, C., LAVRENTOVICH, O.D., PASINI, P., and ZANNONI, C., *Monte Carlo simulations of stable point defects in hybrid nematic films*. **Physical Review Letters**, 1997. vol. 79(22): p. 4401-4404.

66. TOMIOKA, A. and MIYANO, K., *Numerical study of excitons in a two-dimensional organic dye aggregate*. **Physical Review B**, 1996. vol. 54(5): p. 2963-2967.
67. CHICCOLI, C., PASINI, P., GUZZETTI, S., and ZANNONI, C., *A Monte Carlo simulation of an in-plane switching liquid crystal display*. **International Journal of Modern Physics C**, 1998. vol. 9(3): p. 409-419.
68. KIESS, H.G. and BAERISWYL, D., *Conjugated conducting polymers*. Springer series in solid state sciences ; 102. 1992, Berlin ; New York: Springer-Verlag. x, 310 p.
69. MOLLAY, B. and KAUFFMANN, H.F., *Direct Electronic-Energy Transfer in the Presence of Static Site-Energy Disorder-Dipolar Coupling*. **Journal of Chemical Physics**, 1992. vol. 97(6): p. 4380-4397.
70. MOVAGHAR, B., RIES, B., and GRUNEWALD, M., *Diffusion and Relaxation of Energy in Disordered-Systems - Departure from Mean-Field Theories*. **Physical Review B**, 1986. vol. 34(8): p. 5574-5582.
71. BLUMEN, A., ZUMOFEN, G., and KLAFTER, J., *Target Annihilation by Random Walkers*. **Physical Review B**, 1984. vol. 30(9): p. 5379-5382.
72. BLUMEN, A., *Direct Energy-Transfer Via Exchange to Randomly Distributed Acceptors*. **Journal of Chemical Physics**, 1980. vol. 72(4): p. 2632-2640.
73. BROWN, R. and VONBORCZYSKOWSKI, C., *The Behavior of Trapping after Diffusion by Tunneling in Disordered-Systems*. **Chemical Physics**, 1993. vol. 170(1): p. 57-66.
74. BRUNNER, K., TORTSCHANOFF, A., WARMUTH, C., BASSLER, H., and KAUFFMANN, H.F., *Site torsional motion and dispersive excitation hopping transfer in pi-conjugated polymers*. **Journal of Physical Chemistry B**, 2000. vol. 104(16): p. 3781-3790.
75. KERSTING, R., MOLLAY, B., RUSCH, M., WENISCH, J., LEISING, G., and KAUFFMANN, H.F., *Femtosecond site-selective probing of energy relaxing excitons in poly(phenylenevinylene): Luminescence dynamics and lifetime spectra*. **Journal of Chemical Physics**, 1997. vol. 106(7): p. 2850-2864.
76. MAHRT, R., YANG, J.P., GREINER, A., BASSLER, H., and BRADLEY, D.D.C., *Site-Selective Fluorescence Spectroscopy of Poly(P-Phenylenevinylene)S and Oligomeric Model Compounds*. **Makromolekulare Chemie-Rapid Communications**, 1990. vol. 11(9): p. 415-421.
77. GRAGE, M.M.L., PULLERITS, T., RUSECKAS, A., THEANDER, M., INGANAS, O., and SUNDSTROM, V., *Conformational disorder of a substituted polythiophene in solution revealed by excitation transfer*. **Chemical Physics Letters**, 2001. vol. 339(1-2): p. 96-102.
78. MULLER, J.G., LEMMER, U., RASCHKE, G., ANNI, M., SCHERF, U., LUPTON, J.M., and FELDMANN, J., *Linewidth-limited energy transfer in single conjugated polymer molecules*. **Physical Review Letters**, 2003. vol. 91(26): p. -.

79. RAUSCHER, U., SCHUTZ, L., GREINER, A., and BASSLER, H., *Site-Selective Spectroscopy of Matrix-Isolated Conjugated Polymers*. **Journal of Physics-Condensed Matter**, 1989. vol. 1(48): p. 9751-9763.
80. BRUNNER, K., VAN HAARE, J.A.E.H., LANGEVELD-VOSS, B.M.W., SCHOO, H.F.M., HOFSTRAAT, J.W., and VAN DIJKEN, A., *Mechanistic study of excitation energy transfer in dye-doped PPV polymers*. **Journal of Physical Chemistry B**, 2002. vol. 106(27): p. 6834-6841.
81. MCBRANCH, D., CAMPBELL, I.H., SMITH, D.L., and FERRARIS, J.P., *Optical Determination of Chain Orientation in Electroluminescent Polymer-Films*. **Applied Physics Letters**, 1995. vol. 66(10): p. 1175-1177.
82. BASSLER, H., BRANDL, V., DEUSSEN, M., GOBEL, E.O., KERSTING, R., KURZ, H., LEMMER, U., MAHRT, R.F., and OCHSE, A., *Excitation Dynamics in Conjugated Polymers*. **Pure and Applied Chemistry**, 1995. vol. 67(3): p. 377-385.
83. MILLER, A. and ABRAHAM, E., *Impurity Conduction at Low Concentrations*. **Physical Review**, 1960. vol. 120(3): p. 745-755.
84. KIRKPATRICK, S., *Percolation and Conduction*. **Reviews of Modern Physics**, 1973. vol. 45(4): p. 574-588.
85. AMBEGAOKAR, V., HALPERIN, B.I., and LANGER, J.S., *Hopping Conductivity in Disordered Systems*. **Physical Review B**, 1971. vol. 4(8): p. 2612-8.
86. SCHER, H. and LAX, M., *Stochastic Transport in a Disordered Solid .1. Theory*. **Physical Review B**, 1973. vol. 7(10): p. 4491-4502.
87. SCHER, H. and LAX, M., *Stochastic Transport in a Disordered Solid .2. Impurity Conduction*. **Physical Review B**, 1973. vol. 7(10): p. 4502-4519.
88. SCHER, H. and MONTROLL, E.W., *Anomalous Transit-Time Dispersion in Amorphous Solids*. **Physical Review B**, 1975. vol. 12(6): p. 2455-2477.
89. MOVAGHAR, B. and SCHIRMACHER, W., *On the Theory of Hopping Conductivity in Disordered-Systems*. **Journal of Physics C-Solid State Physics**, 1981. vol. 14(6): p. 859-880.
90. ROSSI, F., POLI, P., and JACOBONI, C., *Weighted Monte-Carlo Approach to Electron-Transport in Semiconductors*. **Semiconductor Science and Technology**, 1992. vol. 7(8): p. 1017-1035.
91. ECKHARDT, R., *Stan Ulam, John von Neumann and the Monte Carlo Method*. **Los Alamos Science (Special Issue)**, 1987. vol. 15: p. 131-137.
92. MARLETTA, A., CASTRO, F.A., BORGES, C.A.M., OLIVEIRA, O.N., FARIA, R.M., and GUIMARAES, F.E.G., *Enhanced optical properties of layer-by-layer films of poly(p-phenylenevinylene) alternated with a long chain counterion and converted at low temperatures*. **Macromolecules**, 2002. vol. 35(24): p. 9105-9109.

93. MARLETTA, A., GONCALVES, D., OLIVEIRA, O.N., FARIA, R.M., and GUIMARAES, F.E.G., *Rapid conversion of poly(p-phenylenevinylene) films at low temperatures*. **Advanced Materials**, 2000. vol. 12(1): p. 69-+.
94. GREENHAM, N.C., SAMUEL, I.D.W., HAYES, G.R., PHILLIPS, R.T., KESSENER, Y.A.R.R., MORATTI, S.C., HOLMES, A.B., and FRIEND, R.H., *Measurement of Absolute Photoluminescence Quantum Efficiencies in Conjugated Polymers*. **Chemical Physics Letters**, 1995. vol. 241(1-2): p. 89-96.
95. MARCUS, R.A. and SUTIN, N., *Electron Transfers in Chemistry and Biology*. **Biochimica Et Biophysica Acta**, 1985. vol. 811(3): p. 265-322.
96. GOBATO, Y.G., MARLETTA, A., FARIA, R.M., GUIMARAES, F.E.G., DE SOUZA, J.M., and PEREIRA, E.C., *Photoinduced photoluminescence intensity enhancement in poly(p-phenylene vinylene) films*. **Applied Physics Letters**, 2002. vol. 81(5): p. 942-944.
97. ZUCOLOTTI, V., FACETO, A.D., SANTOS, F.R., MENDONCA, C.R., GUIMARAES, F.E.G., and OLIVEIRA, O.N., *Molecular-level control of the photoluminescence from PPV nanostructured films*. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005. vol. 109(15): p. 7063-7066.
98. HU, B., ZHANG, N., and KARASZ, F.E., *Bright red electroluminescence from a dye/copolymer blend*. **Journal of Applied Physics**, 1998. vol. 83(11): p. 6002-6006.
99. SHOUSTIKOV, A.A., YOU, Y.J., and THOMPSON, M.E., *Electroluminescence color tuning by dye doping in organic light-emitting diodes*. **Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, 1998. vol. 4(1): p. 3-13.
100. DICKER, G., HOHENAU, A., GRAUPNER, W., TASCH, S., GRAUPNER, M., HERMETTER, A., SCHLICKE, B., SCHULTE, N., SCHLUTER, A.D., SCHERF, U., MULLEN, K., and LEISING, G., *Emission properties of a molecularly doped highly fluorescent polymer*. **Synthetic Metals**, 1999. vol. 102(1-3): p. 873-874.
101. LIST, E.J.W., CREELY, C., LEISING, G., SCHULTE, N., SCHLUTER, A.D., SCHERF, U., MULLEN, K., and GRAUPNER, W., *Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers*. **Chemical Physics Letters**, 2000. vol. 325(1-3): p. 132-138.
102. ROTHBERG, L.J., YAN, M., SON, S., GALVIN, M.E., KWOCK, E.W., MILLER, T.M., KATZ, H.E., HADDON, R.C., and PAPADIMITRAKOPOULOS, F., *Intrinsic and extrinsic constraints on phenylenevinylene polymer electroluminescence*. **Synthetic Metals**, 1996. vol. 78(3): p. 231-236.
103. ZUMOFEN, G., BLUMEN, A., and KLAFTER, J., *Scaling Properties in Anomalous Diffusion*. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, 1991. vol. 202: p. 130-Phys.

104. PARSON, R.P. and KOPELMAN, R., *A Self-Consistent Theory of Nonequilibrium Excitation Transport in Energetically Disordered-Systems*. **Journal of Chemical Physics**, 1985. vol. 82(8): p. 3692-3704.
105. MOVAGHAR, B., GRUNEWALD, M., RIES, B., BASSLER, H., and WURTZ, D., *Diffusion and Relaxation of Energy in Disordered Organic and Inorganic Materials*. **Physical Review B**, 1986. vol. 33(8): p. 5545-5554.
106. DRAKE, J.M., KLAFTER, J., and LEVITZ, P., *Chemical and Biological Microstructures as Probed by Dynamic Processes*. **Science**, 1991. vol. 251(5001): p. 1574-1579.
107. ZUMOFEN, G., KLAFTER, J., and BLUMEN, A., *Anomalous Transport - a One-Dimensional Stochastic-Model*. **Chemical Physics**, 1990. vol. 146(3): p. 433-444.
108. DRAKE, J.M. and KLAFTER, J., *Dynamics of Confined Molecular-Systems*. **Physics Today**, 1990. vol. 43(5): p. 46-55.
109. KLAFTER, J., BLUMEN, A., SHLESINGER, M.F., and ZUMOFEN, G., *Stochastic Pathway to Anomalous Diffusion - Reply*. **Physical Review A**, 1990. vol. 41(2): p. 1158-1159.
110. DRAKE, J.M. and KLAFTER, J., *Special Issue - Dynamics of Molecular-Systems*. **Physics Today**, 1990. vol. 43(5): p. 23-23.
111. BLUMEN, A., ZUMOFEN, G., and KLAFTER, J., *Tracking Anomalous Diffusion by Luminescent Probes*. **Journal of Luminescence**, 1988. vol. 40-1: p. 641-642.
112. HAYES, G.R., SAMUEL, I.D.W., and PHILLIPS, R.T., *Exciton Dynamics in Electroluminescent Polymers Studied by Femtosecond Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy*. **Physical Review B**, 1995. vol. 52(16): p. 11569-11572.
113. BUCHER, H., DREXHAGE, K.H., FLECK, M., KUHN, H., MOBIUS, D., SCHAFER, F.P., SONDERMAJ, SPERLING, W., TILLMANN, P., and WIEGAND, J., *Controlled Transfer of Excitation Energy through Thin Layers*. **Molecular Crystals**, 1967. vol. 2(3): p. 199-&.
114. CAZATI, T., *Correlação entre a polarização da luz emitida e a morfologia de filmes luminescentes de poli (fenileno vinileno) e derivados*, in *Instituto de Física de São Carlos (IFSC)*. 2003, USP: São Carlos.
115. KUHN, W. and GRÜN, F., *Beziehungen zwischen elastischen Konstanten und Dehnungsdoppelbrechung hochelastischer Stoffe*. **Colloid & Polymer Science**, 1942. vol. 101(3): p. 248-271.
116. KRATKY, O., *Zum Deformationsmechanismus der Faserstoffe*. **Colloid & Polymer Science**, 1933. vol. 64(2): p. 213-222.
117. MARLETTA, A., MIWA, R.H., CAZATI, T., GUIMARAES, F.E.G., FARIA, R.M., and VERISSIMO-ALVES, M., *Anomalous gap dependence of stretched Teflon/poly(p-phenylene vinylene) films*. **Applied Physics Letters**, 2005. vol. 86(14): p. -.

118. OLIVATI, C.A., FERREIRA, M., CAZATI, T., BALOGH, D.T., GUIMARAES, F.E.G., OLIVEIRA, O.N., and FARIA, R.M., *Anisotropy in the optical properties of oriented Langmuir-Blodgett films of OC1OC6-PPV*. **Chemical Physics Letters**, 2003. vol. 381(3-4): p. 404-409.