UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ANGELO DANILO FACETO

**Simulação da Dinâmica do Estado Excitado em
Semicondutores Orgânicos**

São Carlos

2012

ANGELO DANILO FACETO

**Simulação da Dinâmica do Estado Excitado em
Semicondutores Orgânicos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Francisco
Eduardo Gontijo Guimarães

Versão Corrigida

São Carlos

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Faceto, Angelo Danilo

Simulação da Dinâmica do Estado Excitado em
Semicondutores Orgânicos / Angelo Danilo Faceto;
orientador Francisco Eduardo Gontijo Guimarães – Versão
Corrigida – São Carlos, 2012.

114 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Polímeros conjugados. 2. Fotofísica. 3. Equação
Mestra. 4. Simulação de Monte Carlo. 5. Propriedades
ópticas. I. Guimarães, Francisco Eduardo Gontijo,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito ao Prof. Francisco Guimarães, por todo o tempo e atenção que ele dedicou a esse projeto. Aos meus colegas de sala Fernando, Gustavo, Dr. Nirton Cristi, Prof. Mike Melo, e ao ex-colega de sala Prof. Kleber, pelo companheirismo nesses vários anos aqui em São Carlos. Aos amigos do grupo de Polímeros e alunos do Chico, principalmente aos companheiros de café, Alexandre, Douglas, Adriana. A todos meus amigos aqui em São Carlos, os 10 anos de amizade e aos que conheci há poucos meses, sei que todos são importantes pra pessoa que sou hoje: Caio, Paulo Henrique, Arthur e é claro àquela pessoa super importante que com certeza eu esqueci de colocar aqui, sempre acontece... Aos que tem me aguentado nesses últimos meses, principalmente ao Danilo, escrevendo tese, revisando tese, dando aula, de dia, de noite no fim de semana, não deve ter sido muito fácil me aguentar. Aos meus grades amigos que já não estão mais em São Carlos, Victória, Paulo Eduardo, Bachur, João Vitor, etc etc etc, (esses são muitos pra lembrar) . A todos os que no decorrer desses anos me levaram para o caminho que estou traçando hoje; à Dr. Mara e à Dr. Adélia que me influenciaram muito em vir para São Carlos, fazer universidade pública, uma ideia que muita vezes não passa na cabeça de muitos jovens por ai por falta de alguém que incentive, que diga que é possível, que faculdade pública não é coisa exclusiva pra quem tem dinheiro. E claro às agencias de fomento, afinal não se faz pesquisa sem dinheiro, principalmente à Capes por minha bolsa de pesquisa, que permitiu me dedicar exclusivamente ao projeto e, talvez ainda mais importante, a todo o financiamento ao IFSC por meio dos programas institucionais. E o mais importante eu deixei por último, agradeço imensamente ao meu Pai e minha Mãe, por seu amor e apoio incondicional, mesmo sem ter muito dinheiro me apoiaram sempre, desde que eu resolvi fazer faculdade sem nunca ter morado fora, sem nunca ter conhecido ninguém que fez faculdade pública, nunca me deixaram duvidar que eu fosse conseguir.

RESUMO

FACETO, A. D. *Simulação da dinâmica do estado excitado em semicondutores orgânicos*. 2012. 112p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Neste trabalho, o método de Monte Carlo e a resolução da Equação Mestra foram utilizados 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 radiativo (luminescência). 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 difusão espectral em sistemas homogêneos em que o acoplamento dipolar na transferência de energia é realizado entre uma matriz de segmentos conjugados distribuídas aleatoriamente. A temperatura foi incorporada ao modelo. A comparação dos resultados da simulação com os resultados experimentais permitiu comprovar a validade do modelo proposto, do programa utilizado e entender melhor características de parâmetros não conhecidos em polímeros conjugados, como a influência da forma da distribuição energética dos estados eletrônicos e a distribuição e da temperatura no processo de migração do éxciton. Foi possível reproduzir com sucesso os espectros de luminescência e de absorção em polímeros conjugados descritos na literatura.

Além disso, a simulação permitiu explicar resultados relacionados a sistemas poliméricos homogêneos anisotrópicos como polímeros estirados por uma tensão mecânica e materiais não homogêneos híbridos contendo polímero conjugado emissor de luz e nanopartículas. A maior contribuição foi o entendimento do efeito da temperatura nas propriedades de emissão como deslocamento espectral e alargamento homogêneo. Efeitos anômalos, como o deslocamento da emissão com a temperatura e o alcance da difusão com o tempo, foram explicados em termos da termalização do estado excitado e frustração da migração.

Por fim, foi possível estudar os processos fotofísicos envolvidos em heteroestruturas orgânicas contendo gradiente energético que permitem o controle da migração direcional do éxciton e suas propriedades de emissão a partir dos processos de transferência de energia tipo Förster (dipolo-dipolo). O controle sobre os processos fotofísicos do polímero luminescente foi realizado através da alteração tanto da orientação como do tamanho de conjugação do material de polimérico.

Palavras chave: Polímeros conjugados. Fotofísica. Equação Mestra. Simulação de Monte Carlo. Propriedades ópticas.

ABSTRACT

FACETO, A. D. *Simulation of the excited state dynamics in organic semiconductors*. 2012. 112p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

In the present work, the Monte Carlo method and the direct numerical integration of the Master Equation were employed to simulate the excitation spectral diffusion process in light emitting polymeric systems. The methodology employed a competition among the internal intra-molecular relaxation, the inter-molecular incoherent energy transfer via Förster mechanism and the final process that may be a radiative emission or a non radiative relaxation through a suppression center. This work's main objective is to compare the simulation results with the experiments of absorption, optical excitation and luminescence carried out in our group, throughout the last years or from the 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 is essential for the application of this class of materials to devices in the future.

Special attention is given to the analysis of the time dependence and the effect of temperature in homogenous systems, where the energy transfer and spectral diffusion were carried out through a matrix of randomly distributed conjugated segments coupled by dipole interaction. The comparison of the simulation results with the experimental ones allowed to prove the validity of the model, the computational program and to better understand characteristic of parameters for conjugated polymers which are still studied. Different energy distributions of electronic states, molecular position and orientation are used in order to simulate molecular configurations obtained by various sample preparation methodologies. With the simulation, it was possible to reproduce with success the experimental luminescence and absorption spectra in polymers conjugated described in literature.

Besides, the simulation allowed to explain the exciton migration and properties related to temperature, such as the red shift and broadening of the spectral lines of conjugated polymer emission. The non exponential characteristics of the emission's time resolved intensity curves have been reproduced. The simulation was used to understand effects of temperature on the spectral diffusion as well. Anomalies related to spectral shift emission spectra with temperature and the mean diffusion length with time were explained with the thermalization and frustration of the migration at sufficiently low temperatures and at long relaxation times.

Finally, it was possible to study the photophysical processes present in organic heterostructures having energy gradient, as well as the control of the properties of emission via changing the Förster type energy transfer processes between emitting polymers. The control over the photophysical process of the luminescent polymer was accomplished by changing both orientation and mean conjugation length of the polymer material.

Keywords: Conjugated Polymers. Photophysics. Master Equation. Monte Carlo Simulation. Optical Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Modelo de polímeros conjugados contendo: a) desordem energética definida a partir de sítios moleculares distintos e aleatórios, b) acoplamento dipolar entre sítios do tipo Förster, c) forte acoplamento vibracional responsável pela relaxação energética dentro de uma densidade de estados (DOS) e d) migração entre estados distintos (de menor conjugação) que termina no afunilamento energético para os estados ‘rarefeitos’ de baixa energia (maior conjugação).	40
Figura 3.2 - O polímero estatístico em um filme multicamadas (a) pode ser representado por uma matriz contendo a posição e orientação.	42
Figura 3.3 - Sequência Esquemática com Parâmetros de Entrada que ilustram o calculo da DOS e Espectro de Absorção.	44
Figura 3.4 - Representação esquemática do algoritmo.	49
Figura 4.1 - Comparativo entre absorção do PPV (a) medida experimentalmente (7) com diferentes concentrações de DBS e b) absorção simulada obtida a partir de uma distribuição de tamanhos de conjugação de largura $\sigma_q=3$, centrada em valores de conjugação médio $q_{méd}$ que foram variados de 1 a 13.	52
Figura 4.2 – (a) Configuração de energia de transição dos sítios na amostragem para $T=0$, (b)-(h) Evolução da população de éxcitons após excitação localizada para diferentes tempos pós excitação, mostrando o processo de difusão dos éxcitons, e (i) emissão total integrada. (O quadrado branco marca o sítio excitado inicialmente)	55
Figura 4.3 – Evolução temporal da Probabilidade de Ocupação, $f_i(t)$, de cada sítio i em um tempo t em uma configuração (figura anterior), mostrando as diversas escalas de tempo de população e depopulação.	58
Figura 4.4 – Evolução temporal da ocupação média em função da região de energia dos sítios, mostrando a diferença nas taxas de preenchimento e depopulação para energias diferentes.	60
Figura 4.5 – a) Evolução temporal da distribuição de energia da população de éxcitons após excitação em alta energia, ϵ_{ex} , mostrando a transferência direta da população em alta energia pra DOS, e b) o deslocamento médio e c) largura dessa distribuição em função do tempo. Posições e larguras típicas utilizadas neste trabalhos são dadas pelas barras horizontais.	62
Figura 4.6 – Distribuição Energética da população e Espectro PL resolvidas no tempo para $T=0$, e $T=T_{amb}=26meV$	64

Figura 4.7 – Espectro de zero fônons da emissão com a variação da temperatura mostrando no detalhe a região anômala de deslocamento para o azul com a diminuição da temperatura, resultado do congelamento da dinâmica das excitações.	65
Figura 4.8 – Comportamento temporal da intensidade normalizada da luminescência para janelas de energia posicionadas em diferentes energias.	69
Figura 4.9 – Probabilidade de emissão pela energia do sítio com excitação uniforme para diferentes temperaturas.	71
Figura 4.10 - Dependência temporal do valor médio do deslocamento e do quadrado do deslocamento da excitação para várias energias de excitação. As unidades de tempo e deslocamento são dadas em termos do tempo de vida radiativo τ_0 e do raio de Förster R_0	73
Figura 4.11 - Dependência temporal em escala log-log do valor médio do deslocamento da excitação para duas temperaturas obtido pela integração da Equação Mestra e pelo método Monte Carlo a $T=0$. As unidades de tempo e deslocamento são dadas em termos do tempo de vida radiativo τ_0 e do raio de Förster R_0 . O detalhe mostra coeficiente de difusão $D=\langle r^2 \rangle/t$ como função do tempo.	74
Figura 5.1 - Foto do aparelho construído para estirar os filmes de PPV sobre teflon.	77
Figura 5.2 - Diagrama mostrando os passos do processo de restauração da conjugação.	79
Figura 5.3 - Espectros de luminescência polarizada a 300 K de um filme PPV <i>spin coated</i> em Teflon (a) sem esticar ($L/L_0=1$) e (b) sob o alongamento de 67% ($L/L_0=1,67$), com a polarização do laser de excitação (A) e do polarizador analisador da fotoluminescência paralela (//) e perpendicular ($\perp$) à direção de estiramento.	80
Figura 5.4 - Espectro de Absorção com polarização paralela e perpendicular à direção de estiramento comparando o filme com estiramento de 67% ao filme sem estiramento. As setas indicam a posição utilizada para comparar a anisotropia em alta (441nm) e baixa (487nm) energia.	81
Figura 5.5 - Histograma colorido que mostra no plano a dependência da distribuição dos tamanhos de conjugação com a orientação Φ do segmento conjugado em relação ao eixo de estiramentos para valores de estiramento L/L_0 variando entre 1 (sem estiramento) e 2. As cores mais energéticas representam um número maior de segmentos com uma dada orientação e tamanho de conjugação.	83
Figura 5.6 - a) Espectros de absorção polarizados medidos e simulados para um filme de PPV não estirado ($L/L_0=1$) e estirado ($L/L_0=1,67$). b) Razão $A_{//}/A_{\perp}$ entre os espectros medidos com polarização paralela e perpendicular às direção de estiramento	84

Figura 5.7 - Intensidade normalizada em função do ângulo do analisador na região de estiramento de 0 a 14% para o caso de excitação perpendicular ao estiramento. a) Experimental e b) Simulado.	85
Figura 5.8 - Intensidade normalizada em função do ângulo do analisador na região de estiramento de 0 a 14% para o caso de excitação perpendicular ao estiramento. a) Medido e b) Simulado.	86
Figura 6.1 - O espectro de absorção Experimental (a) e simulados (b) de filmes de PPV com o aumento de conjugação médio, mostrando o desvio característico do espectro para o vermelho devido à redução da lacuna de energia em polímeros com maior conjugação.	90
Figura 6.2 - O Experimental (a) e simulado (b) Espectros de fotoluminescência (PL) da estrutura passo quase coincide com a da amostra com o menor gap HOMO-LUMO, mostrando a migração efetiva em direção a camada de gap de baixa.	92
Figura 6.3 - Simulação da intensidade relativa da PL com gradiente de energia entre as camadas, (a) através do aumento do comprimento médio de conjugação na primeira camada e (b) da espessura da amostra.	93
Figura 7.1 - a) Ilustração dos processos em um filme polimérico depositado sobre NPs de TiO ₂ . b) Esquema energético do polímero e de TiO ₂	96
Figura 7.2 - Ilustração da migração do éxciton entre o ponto da sua fotoexcitação (início) e a sua recombinação radiativa ou emissão (fim).	96
Figura 7.3 - a) Ilustração da migração do éxciton entre o ponto da sua fotoexcitação (início) e a sua recombinação radiativa ou emissão (fim). b) Mapa de migração ou o valor de $\langle r^2 \rangle$ após a excitação cada ponto de uma rede (100x100). c) Número de eventos de emissão por sítio (intensidade) quando apenas dois sítios situados nas posições P1 e P2 são excitados. d) Eventos de emissão por sítio (fim da migração) após a migração quando todos os sítios da matriz são excitados.	98
Figura 7.4 - a) Simulação utilizando-se a mesma configuração de estado (Figura 7.3a), porém um plano de nanopartículas foi introduzido na posição central da rede (x,50). b) Eventos de emissão por sítio (fim da migração) após a migração quando todos os sítios da matriz são excitados.	99
Figura 7.5 - a) Mapa de migração do éxciton em um sistema polimérico contendo domínios ordenados e um plano de nanopartículas introduzido na posição central da rede (x,50). b) Eventos de emissão para a mesma configuração da Figura 7.3a.	100
Figura 7.6 - Mapa de migração e seu correspondente perfil de migração para dois casos: dipolos orientados perpendicular- a) e paralelamente b) à interface de TiO ₂	101

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	FORMULAÇÃO DO MODELO E METODOLOGIA	23
2.1	Fundamentação Teórica	24
2.2	Dinâmica incoerente do Éxciton	30
2.3	Integração Direta da Equação Mestra	33
2.4	Método de Monte Carlo	35
3	MODELO FÍSICO E METODOLOGIA UTILIZADA	39
3.1	O Modelo Polimérico.....	39
3.2	A Configuração de Estados	41
3.3	Algoritmo Computacional	44
4	DINÂMICA EM SISTEMAS DESORDENADOS HOMOGÊNEOS.....	51
4.1	Distribuição de Energia do Sistema PPV	51
4.2	Dinâmica do Estado Excitado.....	53
4.3	Difusão Espacial do Estado Excitado.....	72
5	FILMES ESTIRADOS	75
5.1	Seção Experimental	77
5.2	Simulação de Filmes Estirados	77
5.3	Resultados.....	79
6	HETEROESTRUTURAS	89
7	DINÂMICA EM SISTEMAS NÃO HOMOGÊNEOS	95
7.1	Migração em filmes ultrafinos poliméricos sobre TiO ₂	95
8	CONCLUSÃO	103
	REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

Semicondutores orgânicos podem ser classificados em duas categorias: moléculas pequenas ou oligômeros (geralmente processados a vácuo) e polímeros (processados basicamente em solução ou ‘química molhada’). Polímeros semicondutores π -conjugados (PC), em especial, têm sido estudados intensamente nas últimas décadas pelas suas propriedades opto-eletrônicas semicondutoras que encontram aplicação potencial em dispositivos orgânicos como diodos emissores de luz (OLEDs), transistores de efeito de campo, células fotovoltaicas solares (OPVs) e sensores (1-3). Estes dispositivos não foram pensados como concorrentes da tecnologia já estabelecida baseada em semicondutores inorgânicos com base no silício, mas são promessas de aplicação em dispositivos de plástico, totalmente flexíveis, a serem empregados em sua maioria em painéis de grande área e iluminação.

Do ponto de vista da pesquisa básica, materiais π -conjugados formam um sistema fascinante que incorpora uma variedade de fenômenos devido à forte correlação entre sua estrutura eletrônica, sua morfologia e sua organização (4-6) que ainda merecem estudos detalhados. Assim, a ordem molecular é um parâmetro chave para o desempenho dos dispositivos opto-eletrônicos baseados em materiais orgânicos π -conjugados (5).

Em particular, as propriedades ópticas, o transporte de cargas e de energia são fortemente afetados pela ordem molecular específica (estrutura molecular interna) e pelo arranjo posicional e orientacional no espaço e pela interação entre moléculas adjacentes. A cadeia longa em polímeros impõe a estes materiais uma estrutura intrínseca desordenada, ou seja, sem ordem molecular ao longo da cadeia e sem ordem orientacional e posicional no volume. Esta desordem molecular tem um papel central no entendimento dos semicondutores orgânicos e é consequência do fraco acoplamento entre moléculas distintas – por forças do tipo van der Waals/London. Uma consequência da desordem estrutural ao longo da cadeia em polímeros é a quebra da conjugação por dobras e/ou torções, o que produz uma distribuição

de tamanhos de segmentos conjugados e, conseqüentemente, uma desordem energética típica desses materiais (7-8).

Além disso, a interação intermolecular através de forças do tipo van der Waals e London produz a variação na energia dos estados eletrônicos de moléculas com vizinhança distintas. Isto se apresenta, por exemplo, no alargamento inomogêneo das linhas dos espectros de absorção em sólidos orgânicos desordenados, mesmo quando formados pelo mesmo tipo de molécula, uma vez que as interações são fortemente dependentes da separação intermolecular. Assim, evidências espectroscópicas de polímeros conjugados sugerem que seus espectros de absorção largos são resultados da superposição de bandas energéticas provindas de transições ópticas de segmentos conjugados em ambientes distintos ao longo da cadeia. (9)

É sabido que tanto a eletroluminescência (EL) e a fotoluminescência (PL) em sistemas orgânicos poliméricos são de natureza excitônica (10). Embora a difusão deste estado excitado ao longo da cadeia em polímeros conjugados seja eficiente, esta excitação é localizada e tem um comprimento de coerência de poucas unidades monoméricas (11). Apesar disso, o tamanho do éxciton e sua energia em um sistema π -conjugado são alterados eficientemente através da mudança no confinamento imposto ao éxciton pela quebra da conjugação ao longo da cadeia.

Em comparação com espectros de absorção, os espectros de emissão (PL) de polímeros conjugados são mais estreitos e deslocados para o vermelho (12-13). Esta característica única é uma consequência do transporte de energia do estado singleto por distâncias ($l_{exc} > 20$ nm) muito maiores que o tamanho do éxciton e do comprimento típico das interações entre os estados moleculares. Fotoabsorção cria éxcitons Frenkel localizados em sítios moleculares. Estes éxcitons podem migrar ao longo da cadeia ou entre cadeias. A migração do éxciton singleto é eficiente e rápida (picosegundos) entre cadeias e se processa por meio de transferências de energia não radiativas do tipo Förster. Já a transferência ao longo da cadeia é mais lenta (~nanosegundos). (4) Durante a migração intercadeia do éxciton através de uma sequência de múltiplas transferências incoerentes entre estados energéticos localizados e ressonantes, ocorre a relaxação energética interna do mesmo a cada molécula através de estados vibracionais (5). Estes dois efeitos (transferência de energia ressonante e relaxação) levam ao afunilamento do estado excitônico para um número pequeno de sítios de baixa energia (estado final de alta conjugação), o que resulta no estreitamento e no deslocamento para o vermelho do espectro de emissão ou PL. Este processo é conhecido na literatura como difusão espectral e têm consequências importantes na fotoquímica e fotofísica

de sítios moleculares localizados, com influência decisiva na eficiência de emissão do material e na sua utilização em dispositivos. (14)

Apesar de ser bastante estudado desde a sua descrição por Förster nos anos 50 (15), o processo de transferência de energia ressonante entre moléculas ainda é tema de estudo atual (16) e a natureza e a dinâmica exata do estado excitado em sistemas polímeros conjugados é ainda controversa e tema de muito debate (17). Ele é peça chave que atua desde a captação e a migração da energia para as interfaces em fotovoltaicos orgânicos até na obtenção de luz branca em OLEDs usados em iluminação por estado sólido (17-18) e tem sido ferramenta valiosa na determinação de distâncias moleculares em sistemas biológicos. Além disso, transferência de energia tem papel importante na fotofísica da fase sólida como filmes e agregados de polímeros condutores porque ela afeta a dinâmica do estado excitado e leva a captura da excitação por centros supressores da emissão, a despolarização da emissão (19) e a aniquilação singleto-singleto (16). Portanto, a habilidade de controlar a dinâmica do éxciton em semicondutores orgânicos, seja facilitando ou dificultando a difusão excitônica, tem sido crucial para o projeto e funcionamento de dispositivos optoeletrônicos. É desejado ainda fazer previsões computacionais sobre a dinâmica do éxciton e sua relação com parâmetros como estrutura e ordem molecular para que materiais e estruturas promissoras sejam identificadas e selecionadas antes de suas sínteses ou de suas aplicações. Em polímeros conjugados em particular, as excitações são ‘vestidas com fônons’ através do forte acoplamento éxciton-fônon e se processa principalmente por meio de modos vibracionais intramoleculares de alta frequência (20). Muito de nossos trabalhos prévios (7-8, 21) relacionados com a emissão do poli-(vinil vinileno) ou PPV consideraram com acoplamento éxciton-fônon envolvendo o modo vibracional dominante em 1400 cm^{-1} associado à respiração do anel /estiramento de ligação.

Sendo assim, entendimento da migração entre segmentos conjugados e sua correlação com a organização e empacotamento molecular ainda despertam grande interesse, com grande impacto nas propriedades ópticas e fotofísicas nos seus aspectos básicos fundamentais e práticos. Sistemas poliméricos com alto grau de ordenamento e/ou com arquiteturas complexas, estruturadas em multicamadas extremamente finas automontadas e heterojunções que direcionam transferência de energia e promovem a coleta dos portadores de carga, (22) têm atraído muita atenção de nosso grupo e de outros pesquisadores. Estes sistemas-modelo são importantes para o estudo de questões fundamentais relacionadas com transporte da excitação como comprimento de difusão do éxciton, difusão espectral versus eficiência e canalização da migração para regiões ou materiais com propriedades especiais ou específicas.

O entendimento destas propriedades está profundamente correlacionado com a determinação da estrutura eletrônica e vibracional do sistema que, por sua vez, é afetada pelo ambiente e efeitos de substituição química.

Para se obter previsões teóricas confiáveis e a simulação das propriedades de transporte de energia e ópticas ou a obtenção de parâmetros de espectros ópticos importantes, como comprimento efetivo de conjugação, é necessário o conhecimento de todos os arranjos moleculares e dos termos de acoplamento do éxciton com todas as moléculas no arranjo tridimensional que as contêm (5, 23). O cálculo desse acoplamento excitônico é impraticável no momento, pois demandaria um grande esforço computacional. Inúmeras aproximações têm sido comumente introduzidas buscando soluções de casos específicos.

Os trabalhos teóricos realizados nas últimas décadas utilizaram o modelo de transferência de energia do tipo Förster obtendo as taxas de transferência de éxciton baseados no formalismo empírico Miller-Abrahams dentro de uma aproximação de desordem gaussiana (24-25) e simularam a migração principalmente usando o método de Monte Carlo (18, 26-28). Estas aproximações não são específicas a um determinado material e contêm parâmetros empíricos que podem ser ajustados.

O emprego de formalismos de química quântica no cálculo das interações excitônicas é necessário quando se necessita previsões mais acuradas. Métodos de química quântica têm sido utilizados mais recentemente em polímeros em conjunção como o modelo de dipolos distribuídos em uma matriz para se determinar taxas de transferência utilizando a Regra de Ouro de Fermi (29-32). No entanto, estes métodos assumem uma distribuição gaussiana de densidade de estados (DOS) para o éxciton e aproximações harmônicas cuja validade não é amplamente estabelecida.

Recentemente foi levantada a possibilidade adicional de ser mantida a coerência durante o processo de transferência entre cromóforos em polímeros conjugados, mesmo à temperatura ambiente (33-36), porém o papel desse efeito nas propriedades ópticas ainda é controverso. O mais provável é que de uma forma geral os três efeitos (transferência incoerente e coerente e relaxação) contribuam para a descrição da dinâmica do éxciton, contudo os fenômenos de natureza coerentes estão, restritos a tempos muito curtos ou em estruturas organizadas especialmente para intensificá-los, como é o caso dos complexos fotossintéticos(37-39), bem como os efeitos da natureza unidimensional dos polímeros conjugados se manifestam de maneira importante apenas em experimentos com materiais altamente ordenados, estirados, ou em cadeias isoladas.

Mas, muito embora não exista ainda uma correlação simples entre a conformação a nível molecular e a localização dos cromóforos, a base de resultados experimentais é suficiente para sustentar a modelagem da Difusão Espectral em polímeros conjugados através de saltos entre estados localizados. Assim baseado num corpo considerável de evidências experimentais, temos que concluir que a foto-física dos filmes de polímeros conjugados não pode ser muito diferente daquela dos sólidos moleculares, justificando assim a abordagem usada aqui, que consiste em descrever o filme polimérico desordenado como um conjunto de estados localizados espacialmente (cromóforos), que suportam a migração por saltos incoerentes de um éxciton do tipo singlete.

Nosso trabalho de doutoramento trata especificamente sobre os processos envolvidos na migração do éxciton em sistemas desordenados. A complexidade do sistema na área de migração está diretamente ligada à abundância morfológica nesses sistemas. Um filme de polímero orgânico contém regiões amorfas e cristalinas. Isso sem contar os vários efeitos de interface, que são extremamente importantes, pois é onde ocorre o processo de injeção de carga. Mas mesmo no volume existe o problema dos métodos de química quântica tradicionais ainda não serem capazes de tratar sistemas grandes o suficiente para englobar um dispositivo. Nós obtivemos bons resultados tratando sistemas poliméricos altamente desordenados. Nesses sistemas o material pode ser visto como uma distribuição de dipolos localizados com diferentes energias entre os quais o éxciton executa uma série de saltos incoerentes. Estes saltos têm sido modelados na literatura através de um modelo de Förster estendido (30), e as mudanças na caminhada aleatória dos éxcitons nesse sistema – causada por variações de densidade e tamanho de conjugação da matriz polimérica – é capaz de explicar as mudanças nas propriedades óticas dos mesmos. Mas este modelo começa a ter problemas quando material ordenado é formado, isso ocorre quando a desordem característica dos polímeros conjugados é quebrada; como em materiais estirados ou quando a alta concentração permite a formação de nano-cristais dentro do volume do polímero. Nesses casos a interação entre os sítios conjugados se torna tão forte que o tratamento de Förster – transferência em saltos incoerentes entre estados localizados – não mais representa o sistema físico.

Assim, enquanto não for possível obter métodos precisos de química quântica capazes de tratar estes problemas complexos uma série de métodos aproximados vem sendo usados para entender algumas características desses sistemas (5, 30) em que certos regimes de aproximação são introduzidos de forma a reduzir o esforço computacional. É o caso das aproximações de dipolo pontual (ADP) e de vizinhos mais próximos (AVP), em que apenas a

interação com as moléculas vizinhas adjacentes é considerada. Enquanto a ADP falha para distâncias moleculares pequenas, e por isso é substituída por cálculos atomísticos de química quântica (40), a AVP é ainda amplamente usada devido à enorme redução de tempo computacional. Neste contexto, um forte aumento, seguido de um máximo e de um decréscimo na energia de acoplamento com o tamanho da cadeia dos oligômeros tem sido previsto teoricamente em sistemas moleculares cristalinos. Em outras palavras, na aproximação de onda plana, a interação do éxciton em pares de cadeias conjugadas decresce com $1/L$, onde L é o comprimento da cadeia. Isso sugere uma pequena energia de interação entre cadeias adjacentes de polímeros (L grande) e, portanto, pequenos elementos de matriz para a os termos de transferência ou *hopping* de energia.

O éxciton agora deve ser tratado como uma entidade coletiva distribuída entre vários sítios do cristal. A questão fundamental em agregados é que os estados ligados de mais de uma molécula – usualmente chamados de excímeros (ou exciplex) no caso de dímeros (ou várias moléculas) – trazem propriedades novas aos materiais. Um importante caso é a formação de um estado escuro – por razões de simetria – a partir da abertura do estado singleto que é opticamente ativo nas moléculas isoladas. Este estado escuro, no caso de agregados do tipo H (cofaciais), tem energia menor que o seu par opticamente ativo (41), e é uma das causas recorrente de perda de eficiência em dispositivos orgânicos emissores de luz. E mais recentemente o papel da coerência quântica no transporte de energia em sistemas biológicos(38, 42) e semicondutores (43) tem chamado muita atenção.

2 FORMULAÇÃO DO MODELO E METODOLOGIA

Nesta seção discutiremos as teorias aplicáveis para o cálculo da dinâmica da excitação em sistemas de muitos cromóforos. As várias abordagens teóricas para a obtenção de expressões para taxas de transferência e seus limites de aplicação são comparadas. Em especial podemos distinguir o acoplamento entre as excitações eletrônicas dos cromóforos nos limites extremos entre acoplamento fraco e forte. Se o acoplamento é forte, em comparação às desordens dinâmica e estática introduzidas pelo ambiente, os estados formados são deslocalizados e após a foto-excitação a energia relaxa coerentemente entre estes estados deslocalizados. No limite de acoplamento forte a dinâmica é tratada no âmbito da teoria de Redfield, (45) usando uma base de autoestados deslocalizados e uma teoria de perturbação de segunda ordem em relação ao acoplamento éxciton vibracional. No limite de acoplamento fraco são formados estados localizados e a excitação migra entre eles por um mecanismo de saltos incoerentes. No limite de acoplamento fraco a base são autoestados localizados e o acoplamento eletrônico é tratado como perturbação, esse limite é tratado pelas teorias padrão, incluindo Förster (15, 46). Existem casos híbridos de agregados de pigmentos fortemente acoplados, mas que interagem fracamente com outros cromóforos ou agregados. Nestes casos os estados são parcialmente deslocalizados nos agregados, mas a dinâmica entre estados é incoerente. Esses casos tratados no âmbito da Teoria de Förster generalizada (GFT) (47-48). Nos casos intermediários em que o acoplamento entre cromóforos, que tende a deslocalizar os autoestados, e o acoplamento éxciton-vibracional, que em geral tende a auto localizar o éxciton, são da mesma ordem, teorias mais sofisticadas têm de ser aplicadas, usando uma descrição não-perturbativa tanto do acoplamento cromóforo-cromóforo quanto dos acoplamentos éxciton-vibracional. (49)

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O hamiltoniano que é usado para derivar expressões de espectros ópticos lineares e a taxa de transferência de excitação pode ser dividido em quatro partes, uma parte puramente excitônica H_{ex} , uma parte puramente nuclear H_{vib} , e o termo de acoplamento eletrônico-vibracional $H_{\text{e-vib}}$, e o termo de acoplamento entre cromóforos, H_{cc}

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{vib}} + H_{\text{e-vib}} + H_{\text{cc}} \quad (2.1)$$

A parte excitônica H_{ex} contém as energias de transição dos cromóforos ε_m .

$$H_{\text{ex}} = \sum_m \varepsilon_m |m\rangle \langle m| \quad (2.2)$$

O estado $|m\rangle$ denota um estado eletrônico de muitas partículas em que o cromóforo m está no estado excitado e todos os outros estão no estado fundamental. A energia de transição ε_m do estado m depende tanto da conformação do cromóforo como da polarizabilidade do ambiente local do cromóforo.

O acoplamento cromóforo-cromóforo envolve principalmente a interação eletrodinâmica entre as funções de onda do estado excitado. Este termo será tratado com detalhes depois.

$$V_{mn} = \langle m | H_{\text{cc}} | n \rangle = \langle \phi_m^{(e)} \phi_n^{(g)} | V^{\text{ed}} + V^{\text{short}} | \phi_m^{(g)} \phi_n^{(e)} \rangle \quad (2.3)$$

onde foram introduzidas explicitamente as funções de onda $\phi^{(g)}$ e $\phi^{(e)}$ que indicam respectivamente o estado fundamental e excitado do doador e aceitador (m e n).

Além do deslocamento estático das energias do cromóforo há uma modulação dinâmica das energias de transição induzida pelas vibrações do ambiente que é descrita pelo termo de acoplamento eletrônico-vibracional.

$$H_{\text{e-vib}} = \sum_m \sum_{\xi} \hbar \omega_{\xi} g_{\xi}^{(m)} Q_{\xi} |m\rangle \langle m| \quad (2.4)$$

que assume uma modulação linear da energia de transição com a coordenada vibracional Q_{ξ} e contém a constante de acoplamento g_{ξ} que descreve o acoplamento entre um modo de vibração com uma frequência ω_{ξ} e a transição óptica. A coordenada Q_{ξ} pode ser expressa em termos de operadores de criação e aniquilação de quanta vibracional (b e $b^{\dagger}$).

A terceira parte do Hamiltoniano descreve a dinâmica de vibração por osciladores harmônicos

$$H_{\text{vib}} = \sum_{\xi} \frac{\hbar \omega_{\xi}}{4} Q_{\xi}^2 + T_{\text{nuc}} \quad (2.5)$$

onde T_{nuc} denota a energia cinética dos núcleos.

O carácter localizado ou deslocalizado dos estados excitados é definido pela razão entre as diferenças de energias moleculares e a magnitude do acoplamento eletrônico intermolecular, enquanto o processo de transferência (assistida por fônons ou via interação eletrônica) é determinado pela relação entre a magnitude do acoplamento eletrônico intermolecular e o acoplamento de cada molécula com o banho de fônons (quantificado pela densidade espectral de fônons e a energia de reorganização). Esta competição determina se a dinâmica do estado excitado e a transferência de energia associada são coerentes ou incoerentes.

O limite de acoplamento forte leva ao transporte difusivo de éxcitons em sistemas ordenados, como cristais. A excitação é deslocalizada e se move de forma coerente. A migração coerente implica numa dinâmica oscilatória entre autoestados eletrônicos. O processo de transferência de energia é geralmente descrito pela equação mestre da matriz densidade. Uma implicação imediata da dinâmica quântica coerente é que a memória de fase quântica do éxciton é preservada. Na evolução coerente uma superposição inicial de éxcitons evolui preservando as relações de fase originais e exibindo oscilações bem definidas dos elementos fora da diagonal da matriz densidade. Portanto, na presença de coerência de longa duração, o processo de transferência de energia pode ser fortemente influenciado por interferência quântica. No limite de acoplamento fraco, a teoria de Förster, e suas modificações, se aplicam (16). A EET é incoerente e energia de excitação migra em saltos entre os sítios na forma de um passeio aleatório descrito por uma equação mestre de Pauli com taxas dadas pela regra de ouro de Fermi. É importante notar que a dinâmica de transferência de energia ser ou não coerente, independe da base escolhida para representar o sistema (base molecular ou de autoestados deslocalizados), apenas se torna mais simples em uma delas. Por exemplo, a distribuição de equilíbrio para tempos longos após foto-excitação, negligenciando recombinação e aprisionamento de éxcitons, satisfaz balanço detalhado entre as populações na base molecular no limite de Förster. Em contraste, quando o acoplamento eletrônico é forte e a excitação eletrônica é fracamente acopladas ao banho de fônons, a distribuição de equilíbrio é conseguida entre populações de autoestados eletrônicos como previsto pelas teorias de Lindblad ou Redfield. (45) No regime intermediário, o sistema evolui para um estado que não é diagonal nem na base dos autoestados nem na base molecular, o que indica que o equilíbrio é alcançado entre estados deslocalizados acoplados com fônons.

O acoplamento intermediário abrange uma variedade de regimes onde a transferência de energia pode ser coerente ou incoerente entre estados eletrônicos parcialmente deslocalizados. Um caso híbrido que é tratável nesse regime foi identificado em complexos fotossintéticos pigmento-proteína onde excitação é fortemente deslocalizada dentro de um grupo de moléculas doadoras ou aceitadoras, mas salta incoerentemente do estado dador para o aceitador. Este caso é descrito pela chamada Teoria de Förster Generalizada (47-48) que estende o conceito do estado excitado para estados supramoleculares. Uma teoria unificada que descreva num quadro único, a variedade de situações encontradas neste regime, e que seja aplicável no cálculo da dinâmica em sistemas de grande porte, é um desafio teórico e computacional atual.

Enquanto uma base teórica madura para tratar efeitos de coerência na transferência de energia ainda continua sendo procurada, os limites de validade da teoria clássica de Förster de transferência de energia no limite de acoplamento fraco estão bem estabelecidos. Como já ficou estabelecido, no limite de acoplamento fraco a excitação migra entre estados localizados através de saltos incoerentes, mediado pelo termo de interação V_{mn} . O mecanismo é amplamente conhecido como a transferência de energia ressonante (RET) ou muitas vezes FRET (16, 50), refletindo uma associação com o nome de Förster (que desenvolveu a primeira teoria abrangente) (46), ou outras vezes com o caráter Fluorescente da emissão decorrente dos éxcitons singletos. Embora a forma com que a interação é tratada evoluiu com o passar do tempo os modelos continuam sendo denominados de Förster; e FRET, RET, e EET (transferência de energia eletrônica) são usando como sinônimos se referindo à transferência incoerente de éxcitons singletos.

O acoplamento entre cromóforos pode ser particionado em uma contribuição eletrodinâmica V^{ed} , e uma contribuição de curto alcance V^{short} que depende explicitamente do grau de superposição entre os orbitais moleculares do doador e aceitador. Isso pode ser visto escrevendo as funções de onda antisimetrizadas do estado singlete antes ($^1\Psi_R$) e depois da transferência de energia ($^1\Psi_P$):

$$\begin{aligned} ^1\Psi_R &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|aa'bb| - |a'abb|) \\ ^1\Psi_P &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|aabb'| - |aab'b|) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Onde a é o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) do doador e a' o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO) do doador, o mesmo vale pra b e b' no caso do

aceitador. A barra significa que o orbital contém um elétron do com spin β , caso contrário o elétron tem spin α . Assim o termo de acoplamento que media a transferência é:

$$V_{RP} = \langle {}^1\Psi_R | H_{cc} | {}^1\Psi_P \rangle = \underbrace{2(aa' | b'b)}_1 - \underbrace{2(a'b' | ba)}_2 + \underbrace{O(S_{ab}^2) + O(S_{ab}^3)}_3 + \dots \quad (2.7)$$

onde S_{ij} são as integrais de superposição de um elétron e $(ik | jl) \equiv \langle i(1)j(2) | 1/r_{12} | k(1)l(2) \rangle$ são as integrais de dois elétrons.

Os termos 2 e 3 dependem sobreposição dos orbitais moleculares do dador e aceitador, que geralmente decaem de forma exponencial se tornando desprezíveis para separações intermoleculares da ordem de 0,5nm. O primeiro termo por sua vez depende da superposição entre os orbitais na mesma molécula. Projetado no espaço real o primeiro termo pode ser escrito como:

$$V^{ed} = 2(aa' | b'b) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_{aa'}^{\text{doador}}(\mathbf{r}_1) \rho_{b'b}^{\text{aceitador}}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.8)$$

Onde ρ_{ij} é uma densidade de transição definida como o elemento da matriz densidade fora da diagonal que liga dois estados eletrônicos $|i\rangle$ e $|j\rangle$. Em geral esse termo é chamado de ‘Coulomb’ em contraste aos termos de Dexter que tem caráter de ‘troca’ (termos 2 e 3), aqui o termo foi denominado interação eletrodinâmica, V^{ed} , em vez de simplesmente ‘Coulomb’, porque esta nomenclatura captura melhor a natureza das densidades de transição em contraste com uma distribuição de carga dos estados (termo diagonal da matriz densidade).(50)

No tratamento perturbativo da transferência de energia, esse acoplamento entra nas taxas de transferência conforme a regra de ouro de Fermi:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V^{ed}|^2 \int_0^\infty d\varepsilon J(\varepsilon) \quad (2.9)$$

em que $J(\varepsilon)$ é a sobreposição entre os espectros normalizados de emissão do dador e absorção do aceitador, sua integral tendo dimensões de inverso de energia. A integral de sobreposição reflete a conservação global de energia – não uma suposição da teoria, mas uma consequência natural da Regra de Ouro na qual os termos não conservativos dão origem a transições que desaparecem em escalas de tempo mensuráveis.

Quando a separação entre as moléculas é muito maior que a extensão das funções de onda dos estados excitados, a equação (2.9) pode ser expandida em multipolos. Para transições permitidas por dipolo o primeiro termo não nulo é a interação dipolo-dipolo, que em conjunto com a regra de ouro de Fermi da origem à aproximação de dipolo pontual (PDA):

$$k_F = k_0 \kappa^2 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2.10)$$

onde k_0 é a taxa de emissão radiativa do doador, R_0 é o raio de Förster (tratado abaixo) e κ representa a parte angular do acoplamento dipolar:

$$\kappa = \hat{\mu}_A \cdot \hat{\mu}_D - 3(\hat{\mu}_A \cdot \hat{r})(\hat{\mu}_D \cdot \hat{r}) \quad (2.11)$$

Onde $\mathbf{r}$ é um vetor unitário que aponta do doador para o aceitador e $\boldsymbol{\mu}$ é o momento de dipolo de transição:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_D &= e \int \mathbf{r} \rho_{aa'}^{\text{doador}} d\mathbf{r} \\ \vec{\mu}_A &= e \int \mathbf{r} \rho_{bb'}^{\text{aceitador}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.12)$$

O raio de Förster R_0 representa uma distância crítica onde a transferência e o decaimento radiativo são igualmente prováveis. A genialidade da teoria de Förster é que ela conecta a taxa de transferência entre doador e aceitador com quantidades que podem ser medidas experimentalmente, como o índice de refração n do meio, a eficiência quântica do doador Φ_0 e os espectros normalizados de emissão do doador f e absorção do aceitador ε .

$$R_0^6 = a \frac{\Phi_0}{n^4} \int_0^\infty \frac{f(\bar{\nu}) \varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu} \quad (2.13)$$

Os pressupostos primários na teoria clássica de Förster são: (i) o acoplamento eletrônico é aproximadamente o acoplamento dipolo-dipolo, (ii) a blindagem do solvente é dada pelo inverso do índice de refração; (iii) um único estado eletrônico do doador e do aceitador são de interesse; (iv) o acoplamento eletrônico é muito pequeno em comparação ao alargamento homogêneo da linha espectral (ou à energia reorganização) e (v) é assumido que as flutuações do ambiente em torno de cada molécula são independentes. Cada uma dessas aproximações está sendo analisada recente, aqui iremos nos ater a discussão da primeira aproximação, que tem bases já está bem estabelecidas.

A aproximação dipolar da equação (2.10) falha em dois casos principais: quando a separação entre as moléculas é da ordem do tamanho das moléculas, e quando a transição é não permitida por dipolo. Nesses casos inicialmente se pensou em levar a expansão multipolar até termos de maior ordem como dipolo-quadrupolo, mas o objetivo dessa expansão é descrever a forma da densidade de transição, com o passar do tempo se percebeu que usar termos de expansão para campos distantes não era o mais adequado para descrever a interação de campo próximo. Assim uma série de aproximações consecutivas foi usada para obter a interação V^{ed} e consequentemente as taxas de transição. A primeira é resolver diretamente o sistema doador-aceitador através de técnicas de química quântica utilizando um método

eficiente como ZINDO (51), ou mais recentemente técnicas que tem maior precisão, mas com gasto computacional muito mais alto. (17, 52) Nesse esquema as energias de interação são obtidas pela metade da abertura Davydov entre os dois éxcitons de menor energia. Os valores obtidos são uma medida indireta da interação eletrodinâmica entre as moléculas, uma vez que outros efeitos podem contribuir para a abertura dos níveis de energia dos éxcitons. Uma medida direta da interação eletrodinâmica pode ser feita utilizando o método dos cubos de densidade de transição (TDC) (23), onde é utilizado o perfil tridimensional da densidade de transição para o doador e aceitador dividindo o espaço em pequenos cubos. Em seguida, o acoplamento pode ser expresso como a soma da interação par a par entre os cubos. Esse método pode, em princípio, tratar exatamente a densidade de transição, mas não apresenta grandes vantagens, uma vez que o formato das densidades precisa ser calculado e a divisão precisa ser fina o suficiente para obter resultados adequados. Para contornar esse problema muitos autores optam pela redução da densidade de transição para "monopolos" de carga de transição distribuídos em centros atômicos. Estes monopolos proporcionam uma imagem molecular da densidade de transição que aproximadamente corresponde a sua forma e tamanho. (53) No entanto, da mesma forma que na análise de população de Mulliken o esquema de redução não é único. Recentemente, as vantagens de ambos os métodos foram combinadas no método cargas de transição através de potenciais eletrostáticos (TrEsp) (54). Foi demonstrado que a informação 3-D completa contida na densidade de transição pode ser condensada em cargas atômicas parciais, se estas são escolhidas de modo a ajustar o potencial elétrico da densidade de transição. Em vez dos 500.000×500.000 acoplamentos entre TDC necessários para alcançar a convergência da integral na equação (2.8), apenas 50×50 acoplamentos entre cargas de transição precisam ser somados no TrEsp, obtendo-se o mesmo resultado para o acoplamento. Uma técnica útil para cadeias conjugadas longas que é quase tão simples quanto a PDA é a aproximação de dipolo linear (LDA), (55), na qual o dipolo de transição total é dividido em subunidades. Ela é motivada pelo fato de que os dipolos de transição em geral seguem a cadeia de polímero. Novamente aqui o esquema de redução não é único. Um método para se obter os dipolos é dividir a molécula em subunidades escolhidas de forma a ter monopolos de transição zero, e calcular o valor dos dipolos dentro dessas unidades. (51) Esse método não é muito prático uma vez que exige novamente o cálculo da forma da densidade de transição. Um modo mais conveniente para moléculas com unidades repetitivas, como é o caso dos polímeros conjugados, é utilizar a simetria de transição e escrever o estado excitado como um éxciton de Mott-Wannier. Este resultado foi explorado por Barford (56), mostrando que a LDA reproduz a correta dependência da interação com o

tamanho das cadeias tanto para a configuração paralela quanto para a colinear. Para separações entre moléculas de 4 vezes o tamanho dos monômeros o resultado aproximação de dipolo linear está em boa concordância com o resultado exato para cadeias curtas, tornando-se essencialmente exato para todos os comprimentos de cadeia quando separação é da ordem de 6 vezes o tamanho dos monômeros.

Neste trabalho iremos utilizar a aproximação PDA, uma vez que esta ainda é a aproximação mais amplamente utilizada na literatura.

2.2 DINÂMICA INCOERENTE DO ÉXCITON

Neste trabalho as propriedades optoeletrônicas dos polímeros semicondutores, foram obtidas através de uma descrição microscópica dos processos de interação a nível molecular. Em contraste a modelos de campo médio, a descrição aqui é feita acompanhando a migração da excitação, que ocorre através de saltos incoerentes entre diferentes cromóforos, em uma determinada configuração. As propriedades macroscópicas são obtidas através de médias dessa migração em diversas configurações (média configuracional). Os cromóforos podem ser moléculas ou conjuntos de moléculas fortemente interagentes, como nos sólidos moleculares; ou regiões conjugadas nos polímeros semicondutores, que podem ocorrer em ramos laterais ou diretamente na cadeia principal do polímero, essas últimas separadas por defeitos de conjugação (regiões não conjugadas, dobras ou torções na cadeia).

No caso do transporte de carga, o processo de salto envolve a transferência de carga entre uma molécula carregada (íon) e uma molécula neutra, mediada pelos termos de troca do Hamiltoniano de Interação (tipo Dexter). Porém, este trabalho foca em processos ópticos em sólidos desordenados principalmente fotoluminescência, e a forma primária de excitação gerada por absorção óptica são éxcitons singletos localizado no cromóforo o qual absorveu o fóton. Basicamente durante o tempo de vida do estado excitado em polímeros conjugados, o éxciton pode decair radiativamente emitindo um fóton através de transição entre estados singletos altamente provável, decair através de fônons de baixa energia para o estado fundamental (relaxação interna não radiativa, produzindo calor), sofrer uma transição intersistema para um estado tripleto, ou migrar para outro cromóforo. Em contraste à transferência de carga que é mediada por termos de troca que se tornam desprezíveis para

separações maiores que a extensão das funções de onda dos cromóforos, a transferência de éxcitons é mediada pelo termo de campo próximo da interação de Coulomb que permite saltos a distâncias maiores.

A dinâmica incoerente da excitação, tanto de cargas como de éxcitons, é descrita através de uma equação estatística conhecida como equação mestra. Equações mestra são utilizadas para descrever a evolução temporal de um sistema que pode ser encontrado em um estado em dado momento, e em que a comutação entre os estados é tratada probabilisticamente. A dinâmica é descrita por um conjunto de equações diferenciais acopladas da probabilidade de se encontrar o sistema em cada estado:

$$\frac{d}{dt} f_i(t) = -f_i(t) \sum_{j \neq i} W_{ji} [1 - f_j(t)] + \sum_{j \neq i} W_{ij} f_j(t) [1 - f_i(t)] - \lambda_i f_i(t) \quad (2.14)$$

onde $f_i(t)$ é a probabilidade de encontrar a excitação no sítio i (posição $\mathbf{R}_i$ e energia ϵ_i) no tempo t e W_{ij} é a taxa de transição/transferência do sítio j para o sítio i , seguindo a convenção de Einstein. O decaimento da excitação é inserido através da taxa de decaimento que em principio pode depender do sítio λ_i e vale zero no caso de portadores de carga. O primeiro termo à direita $[1 - f]$ garante que não ocorra dupla ocupação do mesmo estado eletrônico. Éxcitons ocupando mesmo estado energético e posicional são fortemente desativados por processos Auger devido a interação Coulombiana entre portadores de mesma carga. (57) Escrita desta forma, a equação mestra é não linear e muito difícil de ser tratada, assim a equação mestra é normalmente linearizada assumindo pequenos desvios do equilíbrio (campo médio) ou assumindo excitações independentes, dependendo da situação a ser descrita.

O objetivo dessa tese é descrever a dinâmica do éxciton gerado por excitação óptica em materiais semicondutores orgânicos desordenados. Aqui especificamente estaremos trabalhando em regiões onde as fluências de interesse não são suficientemente altas para causar dupla ocupação dos estados, como pode ser acompanhado por experimentos de aniquilação de éxcitons. Nessas condições a equação mestra pode ser escrita na sua forma linearizada:

$$\frac{d}{dt} f_i(t) = - \underbrace{f_i(t) \sum_{j \neq i} W_{ji}}_1 + \underbrace{\sum_{j \neq i} W_{ij} f_j(t)}_2 - \underbrace{\lambda_i f_i(t)}_3 \quad (2.15)$$

Os três termos do lado direito representam respectivamente: a queda da população (ou probabilidade) no sítio i causado pelas transferências de éxcitons do sítio i para os outros sítios, a aumento da população do sítio i pelas transferências de éxcitons de outros sítios ($j \neq i$) para o sítio i , e o decaimento radiativo (e eventualmente não radiativo) dos éxcitons no sítio i .

Somando sobre todos os sítios e considerando uma taxa de emissão constante, temos:

$$\frac{d}{dt} \sum_i f_i(t) = - \sum_i f_i(t) \sum_{j \neq i} W_{ji} + \sum_i \sum_{j \neq i} W_{ij} f_j(t) - \lambda \sum_i f_i(t) = -\lambda \sum_i f_i(t) \quad (2.16)$$

mostrando que a população total $\sum_i f_i(t)$ tem um decaimento exponencial no tempo.

A equação mestra pode ser reescrita na forma da equação diferencial matricial:

$$\frac{d}{dt} \mathbf{f} = -\mathbf{f} \cdot \mathbf{W} - \lambda \mathbf{f} \Rightarrow \frac{d}{dt} \mathbf{f} = -\mathbf{f} \cdot \mathbf{K} \quad (2.17)$$

onde $\mathbf{f}$ é um vetor composto dos elementos f_i e λ é a taxa de emissão radiativa, que foi considerada constante entre todos os cromóforos. A matriz de transição $\mathbf{K} = \mathbf{W} + \lambda$ é uma matriz $N \times N$ onde os elementos diagonais representam a taxa de total desocupação do sítio i :

$$\mathbf{K}_{ii} = \lambda + \mathbf{W}_{ij} = \lambda + \sum_{j \neq i} W_{ji} \quad (2.18)$$

e elementos fora da diagonal remetem às taxas de transição entre cromóforos:

$$\mathbf{K}_{ij} = \mathbf{W}_{ij} = -W_{ij} \quad (2.19)$$

Para o processo de transferência de Förster a taxa de transição entre sítios é obtida a partir da eq. (2.10) e adquire a seguinte forma:

$$W_{ij} = k_{ij}^{(F)} = k_0 \left(\frac{R_0}{R_{ij}} \right)^6 \kappa_{ij}^2 \min \left(1, \exp \left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{k_B T} \right) \right) \quad (2.20)$$

onde k_0 é a taxa de emissão radiativa do doador, R_0 o raio de Förster, R_{ij} a separação entre os sítios, e κ_{ij} o termo de acoplamento angular, eq. (2.11), que depende da orientação dos dois cromóforos. Nesse modelo, assim como no modelo de Miller-Abrahams, o portador consegue vencer uma diferença de energia entre estados pela absorção de fônons; este efeito dá origem ao termo exponencial que provém da distribuição de Boltzmann da população de estados vibracionais.

Os métodos disponíveis para resolver este problema analiticamente (24, 25, 58-61), têm aplicabilidade restrita a sistemas homogêneos a temperatura zero, por causa principalmente da dificuldade em obter as médias configuracionais de forma analítica.

O principal interesse desse trabalho é entender detalhadamente a dinâmica do estado excitado e comparar os resultados obtidos nesse trabalho com resultados experimentais de estudos espectroscópicos desses materiais sempre que possível. Nesses estudos a intensidade da emissão estacionária, assim como a intensidade de emissão resolvida no tempo é monitorada como função da energia de excitação e outros parâmetros do sistema como distribuição de energia dos cromóforos, tanto em sistemas homogêneos como em

heteroestruturas. Assim optamos por executar as médias de configuração não de forma analítica, o que restringiria a aplicabilidade do modelo, mas diretamente através de várias configurações de estado geradas em computador (Cap 3.2).

Já a dinâmica do sistema, que é a solução da equação mestra em uma dada configuração, foi obtida por diferentes métodos que se dividem em duas classes: a integração numérica direta da equação mestra, uma solução estocástica via Monte Carlo.

2.3 INTEGRAÇÃO DIRETA DA EQUAÇÃO MESTRA

A equação mestra em sua forma linearizada (2.17) com taxas de transição constantes no tempo pode ser integrada analiticamente, e tem como solução:

$$\mathbf{f}(t) = \mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{G}(t) \quad (2.21)$$

onde $\mathbf{G}$ é uma matriz $N \times N$ cujos elementos G_{ij} representam a probabilidade de encontrar uma excitação no sítio i que foi inicialmente excitada no sítio j após um intervalo de tempo t .

A matriz $\mathbf{G}$ pode ser escrita de forma explícita como a exponencial matricial:

$$\mathbf{G}(t) = \exp(-\mathbf{K}t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-t)^k}{k!} (\mathbf{K})^k \quad (2.22)$$

Assim a exponencial matricial acima descreve a evolução do sistema em qualquer tempo t , para qualquer condição inicial $\mathbf{f}(0)$.

É interessante notar que a exponencial fatora, separando uma dinâmica conservativa, que mantém a população total, de uma dinâmica não conservativa, como na eq. (2.16).

$$\mathbf{G}(t) = \exp(-\mathbf{K}t) = \exp(-\mathbf{W}t) \exp(-\lambda t) \quad (2.23)$$

Assim a evolução do sistema pode ser descrita tanto através das probabilidades de ocupação $\mathbf{f}(t)$, como no mesmo sistema desconsiderando a emissão, de forma que as duas ocupações estão ligadas pela exponencial da taxa de emissão.

A taxa de emissão de um sítio i no tempo t , isto é, o número de fótons emitidos por unidade de tempo, é obtida através do terceiro termo da equação mestra (2.15):

$$\lambda f_i(t) = \sum_j \lambda f_j(0) G_{ij}(t) = \lambda (\mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{G}(t))_i = \lambda (\mathbf{f}(t))_i \quad (2.24)$$

Esta equação mostra que a taxa de emissão (o número de fótons emitidos por unidade de tempo) é proporcional à ocupação do sítio naquele tempo.

Assim, pode-se mostrar que a intensidade de luminescência total de um determinado sítio, que é a integral da taxa de emissão, é proporcional à ocupação total do sítio:

$$\mathbf{PL}_{cw} = \lambda \int_{t=0}^{\infty} \mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{G}(t) dt = \lambda \int_{t=0}^{\infty} \mathbf{f}(t) dt \quad (2.25)$$

onde a $\mathbf{PL}$ é um vetor com elementos PL_i contendo a emissão integrada do sítio i .

Como a taxa de decaimento e a ocupação inicial são constantes para a integral, vemos que:

$$\begin{aligned} \mathbf{PL}_{cw} &= \lambda \mathbf{f}(0) \cdot \int_{t=0}^{\infty} \mathbf{G}(t) dt = \lambda \mathbf{f}(0) \cdot \left(-\mathbf{G}(t) \cdot \mathbf{K}^{-1} \right) \Big|_{t=0}^{\infty} = \\ &= -\lambda \left(\mathbf{f}(0) \cdot \mathbf{G}(t) \right) \Big|_{t=0}^{\infty} \cdot \mathbf{K}^{-1} = -\lambda \mathbf{f}(t) \Big|_{t=0}^{\infty} \cdot \mathbf{K}^{-1} \end{aligned} \quad (2.26)$$

onde a integral foi efetuada diretamente na equação (2.22).

Assumindo que para tempos muito grandes todos os éxcitons já tenham decaído, a ocupação $\mathbf{f}(t)$ tende a zero no limite superior (esse resultado também é consequência da matriz $\mathbf{K}$ ser inversível) e podemos dizer que a PL integrada é proporcional à ocupação inicial multiplicada pelo inverso da matriz da matriz de transição (2.18) e (2.19).

Assim, podemos descrever a emissão de um sistema, para qualquer condição de excitação inicial, através de uma matriz Φ dada pela multiplicação da matriz de taxa de emissão pela matriz de taxa de desocupação total:

$$\Phi = \lambda \mathbf{K}^{-1} \quad (2.27)$$

onde Φ , que podemos descrever como uma eficiência quântica em um sistema de muitos cromóforos, é uma matriz $N \times N$ onde o elemento Φ_{ij} da a probabilidade de um éxciton que foi inicialmente gerado no sítio j emitir no sítio i , e o termo Φ_{ii} a eficiência de emissão no sítio i .

É possível generalizar essa equação para sistemas nos quais a taxa de emissão dependa do cromóforo e que cada cromóforo tenha também uma taxa não radiativa transformando Λ em uma matriz diagonal que contém as taxas radiativas e $\mathbf{K}$ em uma matriz que contém as taxas de desocupação total (radiativa + não radiativa), mas isso não será usado neste trabalho.

Assim, podemos escrever a intensidade de luminescência integrada simplesmente como:

$$\mathbf{PL}_{cw} = \mathbf{f}(0) \cdot \Phi \quad (2.28)$$

Os espectros de PL experimentais devem-se ser comparados com médias da emissão em várias configurações. Contudo obter médias configuracionais a partir da equação (2.28) é um problema não trivial e ainda não resolvido para temperaturas finitas. Aqui optamos por obter a PL numericamente a partir da equação (2.28) para várias configurações a fim de se obter um resultado para ser comparado aos resultados experimentais. Essa metodologia

depende da inversão numérica da matriz de transição na eq. (2.27), que acaba gerando um alto custo computacional para o grande número de matrizes usadas na média de configurações.

2.4 MÉTODO DE MONTE CARLO

Para contornar problemas computacionais acima, utilizamos o Método de Monte Carlo (MMC), que já foi utilizado anteriormente para tratar a dinâmica em sistemas mais complexos (58, 60-65). São denominados MMCs (66) uma grande classe de algoritmos computacionais que utilizam médias de resultados gerados a partir cálculos que empregam números pseudoaleatórios gerados por computador. O MMC é muito eficiente em cálculos 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 (66) e números pseudoaleatórios distribuídos uniformemente entre 0 e 1, que requerem baixo custo computacional.

O MMC será utilizado para acompanhar a evolução passo-a-passo da excitação durante a difusão espectral da excitação para sítios de baixa energia. O algoritmo utilizado é simples e intuitivo, uma vez que segue as excitações passo-a-passo, e fornece informação que permitem extrair qualquer informação física do sistema em estudo, o que leva a um melhor conhecimento e uma detalhada descrição microscópica da migração. Além disso, ele permite a solução em estrutura complexas e diversos meios ativos.

Cabe ressaltar, que a sintonia energética entre os estados doadores e aceitadores, necessária para a transferência, é realizada pela existência de uma vasta estrutura vibracional nos polímeros conjugados. No presente trabalho assumimos que fisicamente sempre existirá um estado vibracional, ou uma combinação deles, com a energia necessária para efetuar o acoplamento entre dois cromóforos com energias de transição diferentes, e que as taxas de transição são aquelas da eq. (2.20).

Após a geração, pela absorção de um fóton, o éxciton está localizado no cromóforo i e as taxas de transferência podem ser obtidas a partir da equação (2.20) e a equação (2.18) fornece a taxa de desocupação total do estado. A probabilidade de um processo acontecer é proporcional à taxa do processo normalizada pela taxa total de desocupação do estado atual, i :

$$p_{\text{transferência}}(i \rightarrow j) = \frac{k_{ij}^{(F)}}{\mathbf{K}_{ii}} = \frac{k_{ij}^{(F)}}{\lambda_i + \sum_{i \neq j} k_{ij}^{(F)}} \quad (2.29)$$

$$p_{\text{emissão}} = \frac{\lambda_i}{\mathbf{K}_{ii}} = \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \sum_{i \neq j} k_{ij}^{(F)}} \quad (2.30)$$

O tempo de permanência da excitação no cromóforo i é (64):

$$\tau_i = \mathbf{K}_{ii}^{-1} \ln(1/\xi) \quad (2.31)$$

onde ξ é um número aleatório pertencente ao intervalo $[0,1]$, de forma que o tempo de permanência é um número aleatório de distribuição exponencial com meia vida dada pelo inverso da taxa de desocupação total. Nesse trabalho, consideramos que a taxa de emissão de todos os cromóforos como $\lambda = (1 \text{ ns})^{-1} = 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Para evitar a influência das bordas, a simulação é feita usando bordas periódicas. Contudo a interação dipolar é de longo alcance fazendo necessária a utilização de amostras de tamanho razoavelmente grande para evitar efeitos de tamanho finito na simulação.

A escolha do processo a cada passo é feito de forma que a probabilidade do número aleatório cair dentro de um intervalo igual à probabilidade do processo correspondente, dividindo o intervalo $[0,1]$ em intervalos com tamanhos proporcionais às probabilidades dos processos e sorteando um número aleatório com distribuição de probabilidade constante no mesmo intervalo (64). Desta forma se gera o caminho que a excitação percorre desde a sua geração até o processo sorteado ser o de emissão. O tempo total de emissão é dado pela soma do tempo de permanência τ_i em todos os cromóforos percorridos. O resultado de uma excitação (um caminho específico) não é estatisticamente significativo, pois é um resultado aleatório. Para a solução de uma determinada configuração é necessário um grande número de caminhos, para garantir que as flutuações geradas pelos resultados dos diversos caminhos converjam para o valor esperado. Os resultados físicos são as distribuições desses resultados aleatórios nas diversas amostragens, por isso, em geral, os resultados obtidos são acumulados na forma de um histograma. Assim, os espectros de emissão provêm de histogramas da energia quando o processo escolhido é o de emissão, os gráficos de intensidade de emissão resolvida no tempo provêm de histogramas do tempo total de emissão. Resultados, como a eficiência podem ser obtidos por média. É importante salientar que em termos matemáticos o método de Monte Carlo resolve numericamente a Equação Mestra do sistema (65), resolvendo assim o problema da dinâmica em uma determinada configuração definida por um conjunto

de N posições, energias e orientações e que os resultados experimentais são obtidos através de médias em diversas dessas configurações $\{\mathbf{R}, \epsilon_q, (\theta, \phi)\}$ (média “configuracional”).

A escolha do método específico para cada problema depende de características específicas do que se deseja determinar. O método de Monte Carlo é extremamente eficiente em problemas com condições iniciais (excitação) bem definidas e nos quais se deseje a média de muitas configurações, uma vez que diferentes configurações podem ser geradas e um número pequeno de passos efetuados em cada uma, pois o resultado importante aqui é a média em diferentes configurações, e não o resultado exato em determinada configuração. Isso ocorre, por exemplo, em espectros de emissão, em geral uma fração grande dos éxcitons gerados em qualquer parte da amostra acaba em poucos cromóforos de baixa energia, nesses casos, a média de configurações é muito mais importante do que a solução exata de qualquer configuração, uma vez que ela é necessária para suavizar os espectros.

O caso oposto ocorre quando se está interessado na solução exata de determinada configuração, em resultados que dependem da excitação inicial, ou em situações na qual obtenção das taxas de transição é muito difícil, nesses casos os métodos matriciais são muito mais eficientes, uma vez que determinando as matrizes Φ , eq. (2.27), ou $\mathbf{G}(t)$, eq. (2.23), se obtém a solução para qualquer excitação inicial. Isso ocorre, por exemplo, em gráficos de comprimento de difusão nos quais deseja o estado final excitando cada cromóforo, e são necessárias poucas médias para convergir, em mapas 2D, que são a solução exata de determinada configuração ou em qualquer gráfico que se deseje variar a excitação, o caso mais típico são os resultados com diferentes energias de excitação como PLE.

3 MODELO FÍSICO E METODOLOGIA UTILIZADA

Nas próximas seções, serão apresentadas as hipóteses básicas utilizadas nesse trabalho, o polímero conjugado a ser simulado, bem como modelo físico assumido para este material e a metodologia aplicada na simulação incluindo a descrição do algoritmo computacional utilizado para se obter os processos ópticos nessa classe de materiais.

3.1 O MODELO POLIMÉRICO

Dados de decaimento da luminescência (67-68) demonstram que a dinâmica do estado excitado está associada a um modelo de polímeros conjugados contendo: i) desordem energética definida a partir de sítios moleculares distintos e aleatórios (Figura 3.1a), ii) acoplamento dipolar entre sítios do tipo Förster (Figura 3.1b) e iii) forte acoplamento vibracional responsável pela relaxação energética dentro de uma densidade de estados (DOS) (Figura 3.1c). Neste cenário, um polímero conjugado é considerado como sendo formado de um arranjo policromático de subunidades distribuídas espacialmente de forma aleatória em posição e orientação.

Nesse ensamble molecular, os estados eletrônicos localizados e distintos, que se estendem desde estados de alta energia (menor conjugação) altamente densos e fortemente acoplados a estados de baixa energia (maior conjugação) isolados virtualmente em energia e pela baixa densidade. Desta configuração resulta migração (Figura 3.1d) entre estados distintos acompanhada de uma relaxação interna que termina em um afunilamento energético para os estados ‘rarefeitos’ de baixa energia. O efeito desta dinâmica pode ser visto tanto no deslocamento batocrômico no espectro transiente da luminescência como nos perfis de

decaimento da luminescência que dependem da posição energética da janela de prova da luminescência (67).

Figura 3.1 - Modelo de polímeros conjugados contendo: a) desordem energética definida a partir de sítios moleculares distintos e aleatórios, b) acoplamento dipolar entre sítios do tipo Förster, c) forte acoplamento vibracional responsável pela relaxação energética dentro de uma densidade de estados (DOS) e d) migração entre estados distintos (de menor conjugação) que termina no afunilamento energético para os estados ‘rarefeitos’ de baixa energia (maior conjugação).

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 (24-25, 58-61). Outros fizeram a simulação numérica da dinâmica de éxcitons em sistema quântico bidimensional de agregados de corantes orgânicos reproduzindo com sucesso espectros de luminescência e absorção (69). A grande maioria dos trabalhos, porém, tratada 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 com energia

e polarização específicas, que são importantes experimentalmente, e que em geral são tratadas nas simulações apenas como uma excitação homogênea de todos os cromóforos.

O sistema polimérico estudado aqui é aquele associado à família do poli-fenileno vinileno, ou 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 de polímero conjugado impõe restrições estereoquímicas de forma que a desordem conformacional e térmica quebra a conjugação de forma estatística ao longo da cadeia (68, 70-73). Outros argumentos a favor do modelo molecular advêm dos estudos da forma de linha de absorção realizados em nosso grupo (7-8).

3.2 A CONFIGURAÇÃO DE ESTADOS

O problema da dinâmica da excitação óptica em um semicondutor polimérico conjugado incorpora algumas características já publicadas em trabalhos anteriores (67-68) descritas no capítulo 2. Porém, no modelo físico em questão foram incorporadas características ou aspectos que não foram tratadas com detalhe, mas que serão apresentadas e justificadas a seguir. O objetivo será tornar o modelo físico mais próximo do sistema polimérico (modelo molecular) contendo informação da estrutura microscópica que se aproxima do sistema real e que, como se sabe, sofre a influência de muitos parâmetros na síntese, na preparação dos filmes e nas medidas ópticas (7-8, 44, 74). Aqui, é de fundamental importância relacionar os resultados das simulações da emissão com as propriedades ópticas medidas nos últimos anos no IFSC. As medidas ópticas são médias sobre as possíveis configurações do sistema molecular, chamada aqui configuração de estados (CE) que, portanto, deve conter todas estas as informações do arranjo molecular microscópica e todas suas interações. Dificilmente teremos informação completa da configuração de estados do sistema a ser estudado. Porém, medidas ópticas de absorção poderão dar informações preciosas sobre a configuração média. Assim, a média das transições ópticas de um conjunto de configurações assumidas no problema deverá reproduzir fielmente o espectro de absorção. A CE será o dado de entrada para a simulação proposta no presente trabalho.

Vamos assumir desta maneira que todas as transições ópticas permitidas e acessadas em um experimento de absorção são uma medida indireta da DOS. Os resultados de saída serão comparados com os resultados experimentais da absorção e emissão de modo a testar a validade do modelo.

A CE será obtida assumindo que cada unidade molecular de dado tamanho de conjugação terá uma energia e uma orientação no espaço 3D e estará localizado nos vértices de uma rede quadrada 2D (Figura 3.2b), representando o polímero estatístico em um filme (Figura 3.2a). Então, a CE é composta por uma distribuição de energia (DOS), por uma distribuição posicional (DP) e orientacional (DO) no espaço.

Figura 3.2 - O polímero estatístico em um filme multicamadas (a) pode ser representado por uma matriz contendo a posição e orientação. (b)

Além dos arranjos moleculares (CE), é necessário incluir os termos de acoplamento do éxciton com todas as moléculas no arranjo tridimensional que as contêm para se fazer previsões teóricas confiáveis e a simulação das propriedades de transporte de energia e ópticas ou a obtenção de parâmetros de espectros ópticos importantes. (5, 23) O cálculo desse acoplamento excitônico demanda um grande esforço computacional e impraticável no estágio atual das pesquisas. No entanto, inúmeras aproximações têm sido comumente introduzidas buscando soluções que permitam calcular a dinâmica do estado excitado. Pode-se citar a aproximação de dipolo pontual (PDA), a aproximação de dipolo linear (LDA) e a aproximação de primeiros vizinhos (nearest-neighbor approximation ou NNA) e o uso de redes moleculares cristalinas. Essas aproximações falham para distâncias intermoleculares R menores que o raio de van der Waals ($R < 1$ nm). Nesse caso, o acoplamento resulta da superposição das funções de onda e é caracterizado por uma dependência exponencial

negativa com a separação. (77-78) No caso de sistema altamente agregados a PDA é substituída por cálculos atômísticos de química quântica na avaliação da interação excitônica e a NNA é amplamente utilizada devido a enorme redução do esforço computacional (79).

Para distâncias maiores, a superposição das funções de onda é desprezível e o termo Coulombiano do acoplamento passa a ser dominante e pode ser aproximado por uma interação dipolo-dipolo entre momentos de dipolos (limite de acoplamento fraco). (80) Nesse caso, a transferência de energia ressonante pelo acoplamento dipolar passa ser importante. Moléculas doadoras excitadas por fotoabsorção pode transferir a energia excedente para moléculas aceitadoras. A transferência pode ser radiativa dentro do tempo de vida do estado excitado da molécula (da ordem de ns) com a emissão de um fóton que pode ser reabsorvido por outra molécula. O outro processo concorrente é a transferência de energia não radiativa através de interação Colombiana entre uma molécula doadora e outra aceitadora (transferência de Förster). Este processo depende da distância intermolecular, pode ser extremamente rápido (~ps) ao ponto de concorrer com o processo radiativo. No presente trabalho, assumiremos a aproximação PDA para descrever a dinâmica do éxciton.

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 para um fio quântico (75). 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 (76).

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 , e com largura dE . Valores típicos de $dE=80\text{meV}$ foram usados para descrever espectros de emissão de oligômeros de PPV (76).

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 (68) 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 (11, 81). 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 3.3 - Sequência Esquemática com Parâmetros de Entrada que ilustram o cálculo da DOS e Espectro de Absorção.

3.3 ALGORITMO COMPUTACIONAL

O algoritmo utilizado neste trabalho pode ser dividido em duas partes principais: obtenção da configuração do sistema e simulação da dinâmica do éxciton na configuração obtida no item *a*. Cada sítio i na simulação é ocupado por um cromóforo caracterizado pela posição $\mathbf{r}_i$, energia de transição eletrônica ϵ_i e orientação do cromóforo no espaço (θ_i, ϕ_i) . A morfologia do filme é representada por uma rede quadrada bidimensional de tamanho $(k \times k)$ em que cada sítio é ocupado por um cromóforo orientado aleatoriamente no espaço. Efeitos de borda foram evitados com a utilização de condições de contorno periódicas. As energias de transição foram obtidas a partir da distribuição de tamanhos de conjugação q , usando como base as energias de transição dos oligômeros do PPV. O conjunto de todas as posições, energias e orientações forma a configuração do sistema representada por $\{\mathbf{r}, \epsilon, (\theta, \phi)\}$. A partir dessa configuração é obtida a matriz de transição/transferência entre cromóforos $\mathbf{W}$ dentro da

aproximação de dipolo pontual (PDA), equação (2.10). A dinâmica do estado excitado é então obtida resolvendo a equação mestra de Pauli do sistema, equação (2.15), integrando diretamente ou acompanhando a dinâmica dos éxcitons individualmente utilizando o Método de Monte Carlo. O tamanho da rede foi escolhido para minimizar efeitos de tamanho finito e o gasto computacional, uma vez que as matrizes de transferência crescem com a segunda potência do número de sítios (k^4) e os cálculos envolvem potenciação dessa matriz, fazendo com que o gasto computacional cresça com a quarta potência do número de sítios (k^8). As medidas de raio de difusão se mostraram particularmente sensíveis ao tamanho da rede e foram usadas como critério de tamanho mínimo, convergindo para valores de k da ordem de 50 sítios. Este valor é condizente com os maiores valores de difusão obtidos em alta temperatura e densidade, que são da ordem de 20 unidades de rede, logo abaixo da separação máxima entre sítio que é da ordem de $k/2 = 25$ unidades de rede.

Configuração do Sistema

A simulação começa pela obtenção da configuração $\{\mathbf{r}, \epsilon, (\theta, \phi)\}$ do sistema, para isso é necessária a obtenção de 4 parâmetros para cada cromóforo: (I) posição, (II) ângulo azimutal e inclinação, (III) comprimento de conjugação e (IV) energia de transição. (I) Os cromóforos são localizados nos vértices de uma rede quadrada (50x50) uniforme com parâmetro de rede é dado por $a = 0,32R_0$. Assim, a posição do cromóforo é dada por $\mathbf{r} = (i a, j a)$, com i e j sendo números inteiros no intervalo [1 50]. (II) Os cromóforos são orientados isotropicamente no espaço e caracterizada pelo ângulo azimutal dado por $\phi = 2\pi\xi$ e pela inclinação (ângulo polar) $\theta = \pi - \arccos(2\xi - 1)$, onde ξ é um número randômico pseudo-aleatório com distribuição de probabilidade uniforme no intervalo (0,1] obtido através do algoritmo Mersenne twister. (82) O valor de ângulo de torção não é necessário, uma vez que o tratamento do cromóforo dentro da aproximação dipolar é simétrico com relação a este valor. O próximo passo é obter os valores de energia de transição dos sítios, que são obtidos indiretamente através dos tamanhos de conjugação. (III) Foram utilizados duas distribuições de probabilidade de tamanhos de conjugação para simular as diferentes características experimentais: Gaussiana e Cauchy–Lorentz. No caso da distribuição de Cauchy–Lorentz os tamanhos de conjugação são obtidos por $q = q_{med} + \sigma \tan(\pi(1/2 - \xi))$, onde q_{med} é o valor mais provável de conjugação e 2σ é a largura a meia altura da distribuição. No caso da distribuição Gaussiana os valores são obtidos por $q = q_{med} + \sigma \zeta$, onde ζ é um número pseudo-aleatório com distribuição normal de probabilidade (gaussiana centrada em zero e com variância 1), obtido de maneira eficiente através do

algoritmo de Ziggurat. (83) Nos dois casos a distribuição é centrada em $q_{\text{méd}}=10$ e com variância $\sigma=3$, que são valores obtidos para reproduzir dados experimentais (ver seção 4.1). Após serem gerados por uma das distribuições acima os valores foram arredondados para o inteiro mais próximo a fim de obter valores inteiros do tamanho de conjugação, porém essas distribuições apresentam valores não físicos de conjugação, por exemplo, valores negativos. Assim, os valores de q foram limitados ao intervalo $[1, 50]$. Os valores fora dessa região foram substituídos por novos valores usando o mesmo método, e checados novamente até todos os valores de q ficarem dentro do intervalo. É importante notar aqui que os resultados não são sensíveis à escolha dos limites do comprimento de conjugação. (IV) A energia de transição é centrada nas energias de transição dos oligômeros, que são relacionadas ao tamanho do oligômero por E_g+E/q , e alargadas através de uma função gaussiana para incluir a contribuição da desordem gerada na energia de transição pelo ambiente local. Assim a energia de transição de cada sítio tem um valor aleatório obtido por $\epsilon = E_g+E/q+dE \zeta$, onde $dE=80\text{meV}$ é a o alargamento homogêneo, ζ é novamente um número pseudo-aleatório com distribuição normal, $E_g=2,4\text{eV}$ é a energia de transição do polímero infinito e $E=1,47\text{eV}$ a energia de localização do éxciton no monômero.

Dinâmica da Excitação: Monte Carlo

O Método de Monte Carlo corresponde a uma solução estatística da Equação Mestra de Pauli (eq. (2.15) do sistema acompanhando passo a passo um grande número de excitações durante a migração até a emissão quando a excitação deixa de existir. Uma vez obtida a configuração pela seção anterior o primeiro passo para resolver a dinâmica por Monte Carlo consiste em (a) sortear sítio excitado inicialmente, após isso o algoritmo pode ser descrito simplifadamente como (b) calcular taxas de transferência para outros sítios, (c) sortear o processo de decaimento, repetir até que aconteça a emissão.

(a) Para calcular as probabilidades de excitação selecionam-se os cromóforos com energia de transição que satisfazem a relação $|(\epsilon_1+n \Omega)-\hbar\lambda_{\text{ex}}|<\Delta\epsilon_{\text{ex}}$, onde $\Omega=192\text{meV}$ é a energia de fônon efetivo na absorção, n é um número inteiro positivo que corresponde ao número de fônons necessários para acoplar a energia de transição ϵ_1 com a energia $\hbar\lambda_{\text{ex}}=3\text{eV}$ da luz de excitação. A largura de banda considerada na absorção foi de $\Delta\epsilon_{\text{ex}}=5\text{meV}$, mas essa variável não influencia fortemente os resultados. Para os cromóforos que satisfazem a relação acima, a probabilidade de excitação é calculada, dentro da aproximação de Franck-Condon através da equação $p=S^n/n!$, onde $S=1$ é a constante de acoplamento elétron-fônon dos

cromóforos (também chamado parâmetro de Huang-Rhys), e n é o número de fônons necessários para acoplar a energia de excitação com a energia do sítio, obtido no passo anterior. A soma das probabilidades de transição $\omega=(p_1+p_2+p_3+\dots+p_N)$ é proporcional à absorvância do filme $\alpha(\lambda_{ex})$. O próximo passo é o sorteio do sítio excitado, que se faz procurando o sítio i que satisfaça a relação $(p_1+p_2+p_3+\dots+p_{i-1})<\omega\xi<(p_1+p_2+p_3+\dots+p_i)$. Após a excitação inicia-se a contagem de tempo $t=0$;

(b) As taxas de transferência $k_T(i \rightarrow j)$ são calculadas através da eq (2.20) para as moléculas dentro de um raio de corte de 8 unidades de rede, isto é para os 255 vizinhos mais próximos. A taxa de relaxação vibracional é obtida por $k_R(1-\delta_{n,0})$ onde $k_R=(100\text{fs})^{-1}$ e δ é a função delta de Kronecker que zera a taxa de relaxamento quando a excitação já está no estado vibracional fundamental com $n=0$. E a taxa de emissão foi mantida fixa para todos os estados em $k_{emissão}=1\text{ns}^{-1}$. O tempo total após excitação é acrescido de $t=t-\tau_{méd} \ln(\xi)$, onde ξ é novamente um número aleatório uniformemente distribuído no intervalo $(0,1]$ e $\tau_{méd}$ é o tempo médio de permanência da excitação no estado i , dado por: $1/\tau_{méd}=k_R(1-\delta_{n,0})+k_{emissão}+k_T(i \rightarrow 1)+k_T(i \rightarrow 2)+k_T(i \rightarrow 3)+\dots+k_T(i \rightarrow i-1)+k_T(i \rightarrow i+1)+\dots$

(c) O próximo passo é o sorteio do processo de decaimento (i) relaxamento vibracional: o número de fônons é diminuído de 1, reiniciando o processo a partir do calculo das taxas de transferência. (ii) transferência de energia: o sítio escolhido é rotulado como “Ex”, a partir daí o processo é reiniciado pra nova molécula excitada. (iii) emissão: grava-se o tempo, e a energia do sítio que emitiu, e o processo é reiniciado com uma nova excitação. O processo é repetido para 250 novas excitações em uma dada configuração, e o processo todo é repetido para 250 configurações diferentes, totalizando $250 \times 250 = 62500$ emissões, que são agrupadas em forma de histograma gerando um espectro de emissão.

Dinâmica da Excitação: Integração Direta

A Equação Mestra de Pauli linearizada pode ser integrada diretamente como foi discutido no capítulo anterior, mas devido ao tamanho do sistema isso não é um problema trivial. Os resultados de interesse aqui são a emissão total (eq.(2.28)), a probabilidade de ocupação dos sítios no tempo (eq. (2.21)), e a emissão resolvida no tempo (eq. (2.24)), os dois estando intimamente ligados. Esses resultados envolvem o calculo de uma inversa e de uma exponencial matricial. A inversão das matrizes foi realizada através do método de decomposição LU (84) empregando rotinas LAPACK que já estavam implementadas de forma muito eficiente no “Matlab”. A exponencial matricial foi calculada utilizando um

método de “redimensionamento e quadratura” baseado na aproximação de Padè com 13 termos, (85) que corresponde grosseiramente a uma expansão de Taylor/Maclaurin da exponencial com 26 termos. (84). O cálculo das exponenciais exigiu cuidados, uma vez que o tamanho da matriz de transferência ($10^4 \times 10^4$ double) não permite armazenar as 13 potências da matriz de transferência diretamente na memória disponível no computador. Outro método utilizado para obter $p(t)$ foi a integração direta da Equação Diferencial a partir das condições iniciais utilizando os Métodos de Rosenbrock (ou Kaps-Rentrop) para equações diferenciais rígidas com ajuste automático de tamanho de passo, (84) uma vez que as transferências têm uma vasta gama de escalas de tempo característicos que estendem-se por 3 ordem de magnitude (ps-ns), tornando os integradores Runge-Kutta com passo fixo extremamente ineficientes.

As várias implementações permitiram comparar os decaimentos e espectros de emissão obtidos por métodos diferentes na mesma configuração, apontando possíveis erros numéricos ou de código, melhorando a confiabilidade dos resultados.

Novamente cabe salientar que cada método tem suas vantagens e desvantagens dependendo do resultado que se deseja obter, como já descrito no final do Cap. 2.

Figura 3.4 - Representação esquemática do algoritmo.

4 DINÂMICA EM SISTEMAS DESORDENADOS HOMOGÊNEOS

Este capítulo inicial compara os resultados simulados e experimentais de absorção e fotoluminescência como função dos parâmetros mais básicos como densidade de moléculas e tamanho médio de conjugação. Os resultados foram obtidos a partir da simulação da dinâmica do estado excitado no modelo de sólido desordenado descrito no capítulo anterior utilizando tanto o método Monte Carlo quanto a integração direta da equação mestra do sistema. Os resultados foram comparados com as propriedades ópticas da família do PPV, que é considerado um modelo de polímero conjugado desordenado emissor de luz. As propriedades ópticas do PPV têm sido estudadas de forma abrangente por nosso grupo. A consistência das medidas ópticas nesse material obtidas ao longo dos anos permitiu testar a validade do modelo proposto neste trabalho. Quando não for possível comparar com nossos resultados comparamos os resultados da simulação com resultados experimentais obtidos da literatura. 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.

4.1 DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA DO SISTEMA PPV

O primeiro passo da simulação é obter a configuração de energias $\{\epsilon_q\}$ da amostra. Neste trabalho a distribuição de energia é obtida indiretamente a partir dos comprimentos de conjugação de acordo com os procedimentos descritos no capítulo anterior. Uma distribuição realista de energia deve reproduzir principalmente o comportamento da absorção experimental, que é uma medida indireta da Densidade de Estados eletrônico-vibracional (DOS) do sistema. Este é o primeiro controle dos parâmetros e hipóteses assumidas.

A Figura 4.1a e a Figura 4.1b comparam respectivamente os espectros de absorção experimental para filmes *spin coated* de PPV e simulada a partir de uma função envelope gaussiana para diferentes tamanhos médios de conjugação. O resultado experimental apresentado na Figura 4.1a foi obtido por Marletta e colaboradores (8) através de um método que permite controlar o tamanho de conjugação do material resultante 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) – PTHT, antes da conversão térmica do PTHT em PPV, que neste caso ocorre a temperaturas relativamente baixas (110°C). Através da incorporação de diferentes alíquotas 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 C 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 de conjugação médio $q_{\text{méd}}$ e uma consequente diminuição da lacuna HOMO-LUMO.

Figura 4.1 - Comparativo entre absorção do PPV (a) medida experimentalmente (7) com diferentes concentrações de DBS e b) absorção simulada obtida a partir de uma distribuição de tamanhos de conjugação de largura $\sigma_q=3$, centrada em valores de conjugação médio $q_{\text{méd}}$ que foram variados de 1 a 13.

A Figura 4.1b mostra que as formas de linha da absorção simulada estão em boa concordância com os resultados experimentais. A configuração de energia $\{\epsilon_q\}$ foi gerada a partir de uma função distribuição ou envelope gaussiana de comprimentos de conjugação com valores limitados entre 1 e 50 unidades, largura mantida fixa em $\sigma_q=3$ unidades conjugadas e os valores de $q_{\text{méd}}$ entre 1 a 13. Cada tamanho de conjugação corresponde a uma energia de

obtida a partir de uma distribuição gaussiana média obtida por $\epsilon_q = E_g + \Delta E_g / q$ com os parâmetros E_g e ΔE_g fixados em 2,4eV e 1,47eV respectivamente (7) e um alargamento homogêneo de 80meV. A estrutura vibracional da simulação foi obtida a partir do acoplamento da linha de zero fônon com um fônon de $\hbar\Omega = 195\text{meV}$ com a intensidade das réplicas obtidas pelo princípio de Franck-Condon com $S=1$. As estruturas resolvidas nos espectros simulados com comprimento médio de conjugação acima de 11 não estão presentes nos espectros de absorção medidos. Isto indica que o comprimento médio de conjugação nos filmes de PPV preparados com o DBS varia de 2 para amostras muito pouco convertidas a 10 para o processo otimizado. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos na literatura que preveem tamanhos médios de conjugação variando nesta faixa para filmes de PPV (11, 64, 71, 81, 86-87).

A incorporação de DBS previamente à conversão térmica causa um deslocamento no espectro de absorção que corresponde a um deslocamento rígido da distribuição de tamanhos de conjugação, não causando mudanças nos parâmetros fundamentais (Ω , S e principalmente E_g e ΔE_g) que devem depender, em princípio, apenas do material usado e não dos parâmetros de preparação. Salvo pequenas alterações, a distribuição de energia para o PPV utilizada neste trabalho será basicamente aquela envolvendo $\sigma_q=3$ e $q_{\text{méd}}=10$.

4.2 DINÂMICA DO ESTADO EXCITADO

Desordem tem um importante papel no transporte de excitações eletrônicas como portadores carregados ou éxcitons neutros. Nesta seção vamos considerar o problema da relaxação energética e da difusão de éxcitons em não-equilíbrio em sistemas desordenados resolvendo diretamente a equação mestra e utilizando simulação Monte Carlo. Existe uma grande variedade de problemas atuais para o qual o conhecimento do processo de relaxação e da migração do estado excitado e de seu estado final é essencial. Isso inclui o transporte de carga ou de éxcitons, a luminescência, a fotocondutividade e efeitos fotovoltaicos em semicondutores orgânicos e inorgânicos. Somando-se ainda fenômenos interessantes do transporte de energia em superestruturas fotossintéticas e a forma do decaimento temporal da emissão nas mesmas, já que estamos lidando com processos dependentes do tempo.

Uma excitação, seja um portador de carga ou um éxciton de qualquer carácter (singleto ou tripleto), executa um passeio aleatório tendendo a relaxar para os estados da cauda do DOS. Portadores de carga e éxcitons tripletos migram normalmente através de interações curto alcance do tipo Dexter, mediada pelos termos de troca na região em que os orbitais se sobrepõem. A taxa de salto para éxcitons tripleto é muito mais baixa do que a de portadores de carga porque um salto envolve duas cargas serem trocadas simultaneamente. Éxcitons singleto, em contraste, migram através de acoplamentos-dipolar de longo alcance tipo Förster. A escala de tempo absoluto do relaxamento energético depende da intensidade do acoplamento entre os sítios e da energia inicial da excitação dentro do DOS, mas, interessantemente, a dependência funcional da energia de excitação no tempo e temperatura, é independente do tipo de acoplamento.

Nesta seção, o interesse reside no acompanhamento dos processos ópticos em sistemas desordenados como semicondutores orgânicos. Após a absorção de luz o éxciton gerado se encontra em um estado de alta energia, e em geral interage com outros estados sofrendo uma sequência de processos de transferência de energia que o leva aos estados de mais baixa energia na borda da DOS, de onde a emissão ocorre. Esse processo, conhecido como difusão espectral, é responsável por boa parte do deslocamento energético para o vermelho dos espectros de emissão em comparação à banda de absorção encontrada tipicamente em sistemas multicromofóricos, em especial em polímeros conjugados desordenados. Efeitos da temperatura podem levar ao congelamento da população de éxcitons em estados de mais alta energia e à frustração da migração. (72)

No limite de acoplamento fraco e com densidade de éxcitons suficientemente baixa (desconsiderando interações éxciton-éxciton) a migração acontece através de uma sequência de saltos incoerentes entre cromóforos localizados, descrita pela equação mestra de Pauli linearizada, eq. (2.15), para a probabilidade, $f_i(t)$, de se encontrar o éxciton em um dado sítio i no tempo t . Existem basicamente três formas de se resolver este problema: (i) a integração direta do sistema de equações diferenciais acopladas usando algum método numérico, como Runge–Kutta, que envolvem neste caso as $50 \times 50 = 2500$ equações acopladas das probabilidades de ocupação $f_i(t)$, com uma matriz de acoplamento $\mathbf{K}_T$ com $2500 \times 2500 = 6,25 \cdot 10^6$ termos; (ii) Solução analítica do problema é descrita por uma exponencial matricial, ou uma inversa, que também precisam ser calculadas numericamente; (iii) solução estocástica utilizando o Método de Monte Carlo acompanhando o caminho que cada éxciton percorre e obtendo as ocupações $f_i(t)$ de forma estatística. O método de Monte Carlo é muito eficiente para se obter os caminhos aleatórios mais prováveis em uma dada

configuração, mas para simular a dinâmica dentro de um intervalo de confiança aceitável para uma dada configuração deve-se repetir o cálculo em muitos caminhos diferentes. A rapidez do Método de Monte Carlo o torna ideal para se obter uma amostragem rápida de uma determinada configuração, o que é importante quando o resultado simulado é muito sensível às características locais, como é o caso da fotoluminescência. Os éxcitons em uma determinada configuração decaem em poucos estados de baixa energia, assim é necessário realizar médias em muitas configurações ($\sim 10^3$) para conseguir um espectro suave. Já os decaimentos temporais são muito menos sensíveis às flutuações locais e são difíceis de obter por caminhos aleatórios, nesses casos a integração direta da Equação Mestra é mais adequada. As diferentes metodologias têm suas vantagens e suas limitações e devem ser usadas em conjunto para obter o máximo possível de informações complementares sobre o sistema.

Figura 4.2 – (a) Configuração de energia de transição dos sítios na amostragem para $T=0$, (b)-(h) Evolução da população de éxcitons após excitação localizada para diferentes tempos pós excitação, mostrando o processo de difusão dos éxcitons, e (i) emissão total integrada. (O quadrado branco marca o sítio excitado inicialmente)

A Figura 4.2 mostra a evolução da ocupação $f_i(t)$ em uma dinâmica característica obtida a $T=0$ através da integração direta da equação mestra com os cromóforos distribuídos em uma rede quadrada (50×50) uniforme com parâmetro de rede $a=0,37R_0$ com condições de contorno periódicas. A configuração do sistema, definida pelas posições energias e

orientações foram escolhidas como descrito na seção anterior. As energias de cada sítio foram escolhidas com base em uma distribuição de tamanhos de conjugação com uma função densidade de probabilidade (PDF) de Cauchy-Lorentz centrada em $q_{\text{méd}}=10$ e largura $\sigma_q=3$, e cada energia de transição foi alargada randomicamente através de uma gaussiana centrada em $\epsilon_q=E_g+\Delta E_g/q$ e largura 80 meV como descrito na metodologia. A dinâmica foi obtida a $T=0$. A escala de tempo está normalizada pelo tempo de decaimento radiativo. O quadro **a** da mostra a configuração de energia do sistema; os quadros **b-h** mostram a ocupação de cada sítio, $f_i(t)$, para valores de t variando de $(10^{-5}-10) \tau_0$, onde τ_0 é o tempo de vida radiativo; e o quadro **i** mostra a fração dos éxcitons que emitiu em cada sítio após a dinâmica completa L_{cw} , eq. (2.28). Inicialmente apenas o sítio de maior energia da configuração ($\epsilon_i \sim 3,3\text{eV}$), localizado no centro da amostra, foi excitado. Com o passar do tempo o sítio excitado inicialmente passa a ser desocupado dando origem a um conjunto de sítios com diferentes graus de ocupação. Cabe ressaltar que as transferências nesse sistema são incoerentes, assim esse processo deve ser entendido como a evolução de uma população de éxcitons não interagentes ou equivalentemente da probabilidade de se encontrar o éxciton em determinado sítio e não como um processo de deslocalização (coerente) do éxciton.

Rapidamente os éxcitons deixam o sítio inicial e ocupam os sítios mais próximos e posteriormente vários sítios na região, levando a uma população distribuída em um grande número de sítios para tempos longos. As transferências ocorrem preferencialmente para sítios de menor energia, uma vez que o termo de Boltzmann da taxa de transferência (eq. (2.20)) limita os saltos de sítios de menor energia para sítios de maior energia apenas para diferenças de energia na faixa da ordem de $k_B T$. Dessa forma, em média, o número de sítios aceitadores que estão acessíveis para transferência não termicamente assistida a partir de um determinado sítio doador é proporcional ao número de cromóforos com energia menor que a energia do estado doador, e o número de sítios acessíveis por saltos termicamente assistidos é proporcional ao número de sítios em uma faixa de energia da ordem de $k_B T$ acima da energia do sítio doador. Assim a dinâmica depende fortemente da localização energética da população em relação à DOS. O efeito desses estados acessíveis por saltos termicamente ativados serão tratados com mais detalhes no final dessa seção. Portanto em alta energia todos os vizinhos estão acessíveis e como consequência as transferências ocorrem entre vizinhos próximos (quadros b-e), resultado da forte dependência da interação com a separação entre sítios. Desconsiderando efeitos de orientação e energia, em uma rede quadrada uniforme, os quatro primeiros vizinhos respondem por mais de 97,5% da taxa de desocupação total de um sítio, ou seja, apenas um em cada 40 saltos em alta energia ocorre entre não primeiros vizinhos. A

desordem orientacional pode desacoplar sítios que não estejam orientados adequadamente (com orientação quase perpendicular), mas de um modo geral saltos em alta energia ocorrem entre vizinhos próximos. Já a migração entre sítios de baixa energia ocorrem através de saltos maiores (quadros f-h) uma vez que os sítios acessíveis para transferência de energia são distribuídos mais esparsamente. Contudo, mesmo com o aumento da distância média por salto, o tempo médio necessário para esses saltos cresce com a sexta potência da distância, fazendo com que esses estados de baixa energia tenham uma taxa efetiva de difusão pequena (os detalhes serão discutidos no final da seção). Esse processo de migração concentra eficientemente os éxcitons nos sítios de menor energia, que são esparsos e fracamente acoplados com outros estados, resultado em um tempo de permanência alto, da ordem do tempo de vida do éxciton. O último quadro mostra a luminescência integrada, L_{cw} , obtida a partir da equação (2.28). Devido às diferentes taxas de acoplamento em diferentes energias, pode-se notar que a luminescência é característica dos sítios de baixa energia e ocorre em tempos grandes $t \gtrsim 0,1\tau_0$.

Mais detalhes da dinâmica podem ser entendidos acompanhando a evolução da população em cada sítio com o tempo. A Figura 4.3 mostra a mesma dinâmica da figura anterior em que cada curva contínua representa a probabilidade $f_i(t)$ de encontrar um éxciton em um dado sítio i (posição $\mathbf{r}_i$ e energia ϵ_i) com uma dada energia ϵ em função do tempo t . Para deixar a figura mais clara apenas os sítios com probabilidade integrada de ocupação maior que 1% estão apresentados. A cor de cada linha remete à energia do sítio, indo de violeta para os sítios de mais alta energia até vermelho escuro para os sítios de menor energia.

Figura 4.3 – Evolução temporal da Probabilidade de Ocupação, $f_i(t)$, de cada sítio i em um tempo t em uma configuração (figura anterior), mostrando as diversas escalas de tempo de população e depopulação.

Inicialmente a população se encontra localizada no sítio de alta energia excitado inicialmente (escalonada por um fator $\frac{1}{4}$ para ficar na mesma escala que as demais curvas). A população é então transferida eficientemente $t/\tau_0 \sim 10^{-4}$ - 10^{-1} para os sítios de menor energia no centro da DOS correspondendo às curvas verde-amareladas e para tempos maiores $t \sim \tau_0$ se localiza nos estados de baixa energia no fundo da banda, representados em cores vermelhas. Detalhes da distribuição local de energia, orientação e temperatura influenciam fortemente a dinâmica dos éxcitons, fazendo com que a mesma seja característica de cada configuração. Assim, mesmo que as ocupações $f_i(t)$ locadas na Figura 4.3 sejam a solução exata para uma configuração, um retrato mais fiel da migração do material deve ser obtido a partir de médias em um grande número de configurações, mitigando a influencia das flutuações locais no resultado médio.

A Figura 4.4 representa a evolução da população em diferentes energias, em que cada curva contínua representa a média entre os diversos sítios com energias num intervalo de $\pm 25\text{meV}$ realizadas para 100 configurações distintas. Isto torna possível entender o comportamento médio da população, sem influência de detalhes locais das configurações. A

linha pontilhada preta representa a população de éxcitons, isto é a fração dos éxcitons que ainda não emitiram até determinado tempo, e as linhas pontilhadas coloridas mostram como seria a evolução da população na ausência de emissão. A dinâmica do éxciton é resultado da competição entre o preenchimento e a depopulação dos sítios, que são obtidos a partir do primeiro e segundo termo do lado direito da equação mestra (2.15), respectivamente. A figura mostra as diferentes escalas de tempo envolvidas no processo de migração do éxciton, principalmente no que se refere aos tempos de preenchimento. Os preenchimentos e depopulações são rápidos para a região de alta energia e lentos para a região de baixa energia. A taxa de depopulação de um sítio i , obtida através da equação (2.20), $\tau_i = 1/W_{ii}$, é fortemente dependente da posição em energia do sítio em relação ao centro da DOS, isso é uma consequência do termo de Boltzmann $\min(1, \exp(-\Delta\epsilon/k_B T))$ que penaliza fortemente transições para aceitadores com energia maior que a do doador. Assim os estados em alta energia estão basicamente acoplados com todos os sítios ao seu redor e como consequência possuem taxas de depopulação altas e portanto tempos de permanência baixos e decaimentos rápidos; enquanto os estados de baixa energia estão desacoplado com os estados de mais alta energia e se encontram isolados por consequência possuem taxas de transição lentas. O estado excitado inicialmente é depopulado rapidamente, gerando uma população de éxcitons em várias energias. Os estados de alta energia têm taxas de depopulação altas e logo transferem as excitações para estados de mais baixa energia. A menor taxa de preenchimentos dos estados de menor energia é devido a baixa densidade desses estados, o que reduz de forma significativa as taxas de transição média para esses estados.

Figura 4.4 – Evolução temporal da ocupação média em função da região de energia dos sítios, mostrando a diferença nas taxas de preenchimento e depopulação para energias diferentes.

A emissão é proporcional a $f_i(t)$ e ocorre de maneira significativa na escala de ns. Aprox. 90% das emissões ocorrem entre $0,1\tau_0$ e $5\tau_0$, e menos de 1% em tempos abaixo de $0,01\tau_0$ ou acima de $5\tau_0$. Assim, a PL apresenta essencialmente as características dos estados de baixa energia que estão ocupados em tempos $\sim\tau_0$. Depois de 5-6ns ainda continua havendo dinâmica mediada por processos lentos, mas praticamente todos os éxcitons já decaíram. A diferença nas taxas de preenchimento e depopulação dependentes de energia faz com que a população ocupe estados cada vez de mais baixa energia. Esse deslocamento da população para os estados de baixas energias, conhecido como deslocamento espectral, é característico de sistemas desordenados. É interessante notar que o comportamento temporal da ocupação para baixas energias (curvas vermelhas) corresponde de forma fiel aos experimentos de decaimento da PL com o tempo na escala de nanosegundos (veja Figura 4.8). As dinâmicas em maiores energias, que não são afetadas pelo tempo de vida de emissão, podem ser acessadas por experimentos de pump-probe, e têm informações importantes sobre a dinâmica de depopulação e de como ela é afetada por efeitos como morfologia e temperatura. Esta discussão será apresentada com mais detalhe mais abaixo.

Outro aspecto importante está relacionado com as propriedades envolvendo os estados finais alcançados após a difusão espectral e que estão relacionados com a forma de linha de emissão. A Figura 4.5a mostra a evolução da distribuição energética da população de éxcitons para vários tempos pós-excitação comparadas à posição da DOS (curva cinza pontilhada) e da linha de zero fônon da emissão (curva preta pontilhada). Neste caso a excitação foi realizada em alta energia, acima do pico principal da DOS, nos estados referentes a $q=1$, para separar os dois comportamentos distintos do deslocamento espectral, uma diminuição da população excitada inicialmente para tempos menores que $0,01\text{ns}$ e um deslocamento espectral suave da população para tempos maiores que $0,01\text{ns}$. Para tempos pequenos, a população ocupa sítios de alta energia que interagem fortemente com todos os vizinhos próximos. Como, em média, a probabilidade de encontrar um vizinho com determinada energia é proporcional ao número de sítios com aquela energia, a transferência inicial gera uma população de éxcitons com a forma da DOS ($t \sim 10^{-4}\tau_0$). Esse processo de transferência de energia inicial dura cerca de $10^{-3}\tau_0$ corresponde a uma diminuição gradual da população gerada inicialmente, pico em torno de $3,2\text{eV}$, e um aumento da população na região da DOS. É interessante notar que a população de éxcitons ocupa a DOS, portanto tem sua forma, após tempos $t \sim 10^{-4}\tau_0$. Ao mesmo tempo que ocorre a transferência direta dos estados de alta energia pros vizinhos mais próximos (que em média popula a DOS), ocorre um deslocamento do pico de ocupação para baixas energias, resultado das maiores taxas de depopulação dos sítios de alta energia (Figura 4.4). Este fenômeno se deve à eficiente relaxação energética para sítios de baixa energia devido ao termo de Boltzmann da taxa de transferência. O deslocamento ocorre até tempos $\sim \tau_0$ onde a população rapidamente declina devido à emissão. Os estados de baixa energia tem uma dinâmica mais lenta, consequentemente uma menor taxa de variação da energia média da população em energias baixas. Após essa relaxação rápida, podemos falar que a população de éxciton alcança um quase equilíbrio termodinâmico antes de ser abatida por processos radiativos em torno de τ_0 e a temperatura passa a ter um papel fundamental na última etapa da difusão espectral. Assim os dois processos concorrentes são: (i) um processo inicial de transferência da população excitada em alta energia e ocupação da DOS (ii) e um processo transferência para os sítios de menor energia, deslocando a distribuição continuamente para menores energias. O deslocamento médio e a largura da distribuição da ocupação dos estados energéticos podem ser vistos em função do tempo nas Figuras 4.5b e 4.5c, respectivamente. Estes deslocamentos e larguras foram calculados até tempos $t=10\tau_0$. Estas figuras mostram, no entanto, a intensidade da emissão em função da energia (linha contínua preta na Figura 4.5b) e do tempo (linha contínua preta na Figura 4.5c) para comparação. Pode-se ver que a posição e

largura da distribuição energética da população de éxcitons coincidem com as da DOS em tempos muito curtos ($t \sim 10^{-4} \tau_0$). Após este tempo, ocorre um forte deslocamento (estreitamento) da posição média (largura) da distribuição para baixas energias. A largura da distribuição da população coincide com a da emissão para tempos finais em torno de τ_0 e a forma de linha final da PL é Gaussiana, refletindo a desordem dos estados energéticos no sistema polimérico. A taxa de deslocamento da ocupação é menor para tempos longos e segue um comportamento universal (linha vermelha Figura 4.5b) da forma $\varepsilon_{pico}(t) = \varepsilon' + \varepsilon'' \log_{10}(t)$ para $T=0K$, onde $\varepsilon' = 2.35$ eV é a posição do pico da PL e $\varepsilon'' = -0.031$ eV é o expoente de t na escala não logarítmica. Isto indica que a emissão ocorre em tempos anteriores ao do encerramento de todo o processo de difusão espectral. O estreitamento da distribuição da população de éxcitons se deve à irreversibilidade do processo de relaxação energética. Já a largura e posição da emissão devem refletir a forma da cauda da densidade de estados a baixas energias, e portanto, aspectos impostos pela desordem, como morfologia, arranjo e interação das cadeias que influenciam a DOS. (21)

Figura 4.5 – a) Evolução temporal da distribuição de energia da população de éxcitons após excitação em alta energia, ε_{ex} , mostrando a transferência direta da população em alta energia pra DOS, e b) o deslocamento médio e c) largura dessa distribuição em função do tempo. Posições e larguras típicas utilizadas neste trabalhos são dadas pelas barras horizontais.

Aqui vale ressaltar que enquanto o processo (ii) pode ser descrito por uma equação de difusão anômala, o processo (i) depende intrinsecamente de variáveis não locais (ocupação em alta energia) e não pode ser descrito por equações locais, portanto foge à descrição padrão de um processo de difusão. Após um tempo de transferência inicial $t/\tau_0 \sim 5 \cdot 10^{-3}$ a energia média tem um comportamento universal (Figura 6.5b) que independente da excitação inicial, e apresenta um decaimento logarítmico com o tempo que é obtido em resultados experimentais de PL resolvida no tempo em polímeros conjugados. (25) Antes disso o processo foge do comportamento esperado, pois a DOS continua sendo populada por éxcitons vindos dos sítios de alta energia (processo i). Esse comportamento foi obtido a $T=0$, mas é característico do sistema. A presença de temperaturas finitas influencia a dinâmica de duas formas principais, aumentando as taxas de desocupação de todos os sítios e abrindo possibilidade de termalização da população, fugindo do comportamento logarítmico da energia média com o tempo.

A Figura 4.6 mostra a distribuição de energia dos éxcitons (esquerda) e o espectro de luminescência (direita) em forma de diagrama de cor, em função do tempo, em escala logarítmica, para duas temperaturas diferentes $T=0$ (acima) e $T \sim T_{\text{ambiente}} = 26 \text{ meV}$ (abaixo). O tempo está normalizado pelo tempo de vida do éxciton τ_0 . As curvas em branco representam a DOS utilizada e a emissão após a migração. Para dar ênfase ao deslocamento apenas faixa energética de 2,2eV-2,7eV da Figura 4.5, relacionada à difusão espectral propriamente dita, está sendo apresentado. Além disso, a distribuição foi normalizada pela população de éxcitons em cada tempo, ou seja, pelo número de éxcitons que ainda não emitiram (que é proporcional a $\exp(-k_0 t)$, eq. (2.16)) evitando o colapso da população devido a emissão para tempos próximos a τ_0 que é observado na Figura 4.5, permitindo acompanhar o deslocamento da população até tempos maiores, $\sim 10\tau_0$.

A população apresenta o mesmo comportamento geral identificado na Figura 4.5 para as duas temperaturas. Para tempos pequenos a população se distribui com o mesmo peso da DOS. Posteriormente, a população estreita e desloca continuamente para o vermelho. O deslocamento é linear na escala log para tempos grandes próximos ao tempo de vida do estado excitado. Pode-se notar que o deslocamento e a largura da população para baixas energias são dependentes da temperatura, ou seja, o deslocamento é maior na direção do vermelho e a distribuição é mais larga para altas temperaturas, o que reflete na posição e na largura espectral da emissão.

Na Figura 4.6 fica evidente que a emissão ocorre mais eficientemente em escalas de tempo da ordem do tempo de vida radiativo τ_0 , sem que a difusão espectral tenha terminado.

Figura 4.6 – Distribuição Energética da população e Espectro PL resolvidas no tempo para $T=0$, e $T=T_{\text{amb}}=26\text{meV}$.

É interessante notar que a emissão a baixas temperaturas é deslocada para alta energia quando comparada a emissão à temperatura ambiente, que é o oposto do comportamento esperado, mesmo quando não se leva em conta efeitos de mudança de conformação e empacotamento com a temperatura, uma vez que a temperatura eleva a probabilidade de ocupação dos estados de maior energia. Para entender melhor os processos observados na Figura 4.6 é necessário acompanhar a emissão a diferentes temperaturas.

A Figura 4.7a mostra o comportamento da emissão através da forma de linha de zero fônon do espectro de fotoluminescência para diferentes temperaturas no intervalo $0-2T_{\text{amb}}$ ($0-50\text{ meV}$). Basicamente, ocorre um alargamento homogêneo intrínseco e um deslocamento anômalo do espectro, conforme mostrado nas Figura 4.7b e 4.7c, respectivamente. A largura do pico da PL, σ_{PL} , é constante a baixas temperaturas e aumenta gradativamente com o aumento da temperatura, variando de 90meV para $k_{\text{B}}T=0$ até 170 meV para $k_{\text{B}}T=50\text{meV}$, que corresponde a aprox. o dobro da temperatura ambiente. Este alargamento da PL com a temperatura é esperado e conhecido na literatura (7) e está associado à ocupação dos estados

localizados de maior energia no quase-equilíbrio. Já a posição do pico da PL se desloca primeiramente para o vermelho com o aumento da temperatura na faixa de 0-20 meV, atinge um mínimo a uma temperatura T_c da ordem de 20 meV e se desloca para o azul com o gradativo aumento da temperatura acima de T_c .

Três processos competem durante a difusão espectral, que se tornam relevantes a temperaturas mais baixas e longos tempos, e que determinam a região em que ocorre a emissão para tempos da ordem de τ_0 : a termalização da população, a terminação da difusão e a frustração com o congelamento da difusão. Estes fenômenos já foram mencionados no passado, porém pouca atenção tem sido dada na literatura (26-27).

Figura 4.7 – Espectro de zero fônons da emissão com a variação da temperatura mostrando no detalhe a região anômala de deslocamento para o azul com a diminuição da temperatura, resultado do congelamento da dinâmica das excitações.

O efeito de termalização acontece quando a população alcança o quase-equilíbrio térmico, onde a soma das taxas de transferência de um sítio para todos os outros é exatamente compensada pela soma das taxas de transferência de todos os outros sítios para este, de modo que a população estabiliza em uma distribuição fixa, que não mais evolui no tempo. Esse

problema admite solução não nula apenas quando a matriz das taxas de transferência ($\mathbf{K}_T$ na eq. (2.17)) não é inversível, e isso só acontece quando a taxa de emissão é nula. No caso de taxas não nulas podemos falar em uma população termalizada metaestável. Podemos assumir que ocorre quase-equilíbrio quando o tempo de relaxação é menor ou da ordem da taxa de emissão. A região de emissão então é determinada pelas escalas de tempo dos dois processos, quando a termalização ocorre mais rápido do que o tempo de emissão radiativa, a teoria de saltos em sistemas desordenados prevê que o sistema se aproxima do quase-equilíbrio em uma energia $\epsilon_\infty = \epsilon_{\text{pico}} - \sigma_{\text{DOS}}^2 / k_B T$ abaixo do centro (ϵ_{pico}) da DOS de largura σ_{DOS} .⁽²⁵⁾ Nesse caso, o estabelecimento do quase-equilíbrio requer que as taxas de transição para estado de maior energia pela absorção de fônons seja a mesma que a taxa de relaxação assistida por fônons quando as taxas de transferência ficam pequenas no final da difusão espectral.

A terminação da difusão espectral se processa quando o tempo de transferência excede o tempo de vida da excitação, uma vez que o tempo de vida dos éxcitons é finito. O tempo de transferência mínimo ($\tau_{\text{mín}}$) é dado pelo inverso da taxa de salto entre vizinhos mais próximos acessíveis e é máxima no centro da DOS (maior densidade energética). À medida que o tempo passa as excitações relaxam energeticamente seguindo o comportamento logarítmico, como descrito acima nas Figuras 4.5 e 4.6. Esta dependência é uma característica de sistemas desordenados e acontece pelo fato do número de sítios acessíveis diminuírem (menor densidade) à medida que se prossegue o processo de relaxação. Concomitantemente, a difusividade das excitações também diminui. Aqui, a temperatura tem um papel fundamental.

No final da relaxação espectral a excitação ocupa basicamente estados isolados a temperaturas suficientemente baixas, já que as taxas de transferências para sítios vizinhos e/ou estados de maior energia são baixas. Nesse caso, dizemos que a difusão espectral está congelada e a única possibilidade é a desativação do estado excitado pelo processo radiativo. A interrupção prematura da difusão é chamada de frustração, que resulta na população de estados com maior energia. Consequentemente, a emissão deve ocorrer necessariamente em uma região energética deslocada para o azul a temperaturas muito baixas. Neste caso, dizemos que a migração é frustrada ou congelada cineticamente antes do limite imposto pelo decaimento radiativo.

As taxas de salto para estado de maior energia aumentam em temperaturas intermediárias menores que T_c . Nesse caso, a excitação pode ser ativada termicamente, passando a ocupar estados de maior energia que, por sua vez, possuem maior interação com vizinhos próximos e, com isso, têm uma probabilidade maior de continuar seu caminho de relaxação, já que a taxa de executar transferência de longa distância aumenta. Notamos que

saltos ativados termicamente para cima são necessários para o éxciton prosseguir sua difusão. Nesse caso, excitações tendem a seguir a rota mais rápida de decaimento, a fim de alcançar estados de baixa energia da cauda da DOS, como já mencionado, e acontece através de saltos intermediários termicamente ativados para sítios de maior energia. Isto é refletido, por exemplo, na dependência da temperatura da mobilidade de carga e se manifesta diretamente na difusão termicamente ativada de éxcitons, que promove a continuidade da migração. Como consequência, a emissão se desloca para o vermelho no regime de temperaturas menores que T_c devido à ocupação de estados finais da DOS de energias mais baixas, como é demonstrado na Figura 4.7c. Nesse caso, deveríamos observar uma redução da largura da emissão (Figura 4.5c), que reflete fielmente a redução de largura da distribuição de população no final para tempos próximos de τ_o . Porém, o alargamento térmico homogêneo produzido pelo aumento da energia média no quase-equilíbrio $\epsilon_\infty = \epsilon_{\text{pico}} - (\sigma_{\text{DOS}})^2 / k_B T$ deve superar esse estreitamento de linha já a temperaturas muito baixas.

Com a desativação da frustração (ou congelamento) pelo aumento da temperatura, o processo de difusão prossegue até tempos da ordem de τ_o , para os quais os éxcitons são desativados pelo processo radiativo. Nesse caso, a energia média da distribuição de éxcitons passa ter o comportamento esperado de ϵ_∞ , que se desloca para maiores energias com o aumento da temperatura. Esse efeito pode ser visto pelo deslocamento e alargamento homogêneo da emissão para temperaturas maiores que T_c (Figura 4.7b e 4.7c).

Esse efeito de frustração da migração depende fortemente da flutuação das taxas de transferência entre vizinhos que ocorre a baixas temperaturas, e é um exemplo de fenômeno que não pode ser explicado por teorias de campo médio, mas que podem ser obtidos por Monte Carlo, ou pela solução analítica exata da Equação Mestra do sistema, que só existe para $T=0$.

Esses diferentes comportamentos são resultado do preenchimento e a depopulação radiativa ou por transferência para outros estados em sítios contendo estados em uma dada região energética e uma maneira direta de se observar esse efeito na luminescência é acompanhar o decaimento da emissão resolvida no tempo.

Neste ponto, seria interessante estudar a evolução dos decaimentos radiativos na região de baixa energia, ao longo da cauda da DOS, onde se processa a luminescência. Como a densidade de moléculas muda consideravelmente nesta região, é de se esperar que a taxas de transferência K_T também varie muito, ou seja, possua valores próximos ou menores que τ_o^{-1} para uma temperatura fixa. Esta taxa também pode ser alterada consideravelmente com a ativação térmica dos saltos para estados de alta energia. Em outras palavras, estudar a

dependência temporal na cauda de baixa energia pode dar informações valiosas dos processos de termalização, da terminação da difusão e da frustração com o congelamento da migração. Pode-se dizer que o decaimento da emissão deve ter uma grande dependência com a energia da janela para a qual se está medindo a luminescência ao longo da cauda da DOS. Este experimento é factível a princípio, pelo menos na região de alta energia da DOS onde existe uma superposição entre a emissão e a DOS, como demonstra as Figuras 4.5 e 4.6, na qual não ocorre superposição significativa da emissão com réplicas de fônon. Aqui vamos sondar a emissão em diferentes janelas energéticas estreitas dentro dessa região de superposição. Na simulação, serão computadas as intensidades da luminescência na simulação em uma janela energética de $\pm 5\text{meV}$ para energias variando de 2,2 a 2,60eV ao longo da cauda da DOS. Os parâmetros utilizados na simulação deste experimento são os mesmos que aqueles utilizados na seção anterior. O sistema possui uma configuração isotrópica e homogênea ($22,7$ sítios/ πR_0^2) e unidades conjugadas $q=1-50$ descrita por uma função envelope do tipo Lorentz com $q_{\text{méd}}=10$ e largura $\sigma_q=3$. A energia da luz de excitação é de 3,1 eV. No presente estudo do decaimento foram escolhidas temperaturas típicas $T=0$ ($T < T_c$), em que ocorre a frustração ou interrupção prematura da difusão espectral em tempos menores que τ_0 e $T=26\text{meV}$ ($T > T_c$), para a qual a frustração foi eliminada pelos saltos ativados termicamente e a migração encerra em tempos da ordem τ_0 .

O comportamento temporal da intensidade normalizada da luminescência pode ser visto nas Figura 4.8a e 4.8b para diferentes energias de emissão, para $T=0$ e $T=26\text{meV}$, respectivamente. A escala linear de tempo é dada em unidades do tempo de vida radiativo τ_0 . Também estão apresentados os decaimentos obtidos através do Método de Monte Carlo para $T=0$, para efeito de comparação. Como já dissemos anteriormente, estes decaimentos temporais são exatamente a solução da Equação Mestra que dá a ocupação média dos estados energéticos em cada tempo para um conjunto de configurações do sistema e que foram apresentadas na Figura 4.4 para as mesmas janelas de energias utilizadas na Figura 4.8 acima. É interessante frisar que as intensidades avaliadas na simulação para energias maiores que 2,35eV correspondem a valores menores que 9% da intensidade total emitida (ver Fig. 4.4). Além disso, o decaimento simulado ou experimental contém informações valiosas do preenchimento (através da subida da intensidade) e das taxas envolvidas na desocupação da população do estado excitado (através decaimento) com o tempo. Experimentos de decaimento temporal da luminescência levam em conta a intensidade integral da luminescência e não contêm estas informações de forma explícita.

Figura 4.8 – Comportamento temporal da intensidade normalizada da luminescência para janelas de energia posicionadas em diferentes energias.

O decaimento temporal da intensidade da emissão nas Figura 4.8a e 4.8b apresenta diferenças significativas entre os decaimentos a $T=0$ e $T=26$ meV, apesar de serem sondados nas mesmas posições energéticas ao longo da cauda de baixa energia da DOS. A $T=0$, a luminescência mostra que taxas de decaimento diminuem à medida que a energia de sondagem aumenta. Assim, o perfil do decaimento é tipicamente monoexponencial com taxa igual τ_0 quando a janela de detecção da emissão é posicionada na região de baixa energia entre 2,05 e 2,25 eV. Para energias de detecção maiores, o decaimento não é mais descrito por uma exponencial única, indicando que vários processos não radiativos estão competindo com a emissão. Esse comportamento multiexponencial pode ser descrito por uma exponencial deformada do tipo $\exp(-K_{\text{méd}}t)^\beta$ (88), onde $K_{\text{méd}}$ é uma taxa de decaimento médio e β é um coeficiente que varia de 0 a 1. Para $\beta=1$, $K_{\text{méd}}=1/\tau_0$ e quanto menor o valor de β , maior é o número de processos concorrentes ao processo emissivo. O decaimento é ultrarrápido ($K_{\text{méd}} > 100/\tau_0$) quando a janela de detecção é posicionada para energias maiores que 2,5 eV. Um comportamento temporal similar foi medido para o PPV e MEH-PPV por Kersting (73) e Hayes (89).

Ambos os decaimentos sofrem um atraso com o decréscimo da energia de detecção que é explicado pelo longo tempo de ocupação dos estados de mais baixa energia da cauda da DOS. Assim, os estados de mais baixa energia são afetados pela ocupação atrasada e pelo decaimento radiativo dessa população. Pelo deslocamento temporal do perfil de decaimento, pode-se ver que a relaxação espectral é mais rápida a altas temperaturas. Além disso, os decaimentos a altas temperaturas são mais afetados por processos concorrentes mais rápidos do que o decaimento radiativo (com taxa $k=1/\tau_0=k_0$) com o aumento da energia de detecção ao longo da DOS. Isto demonstra que os estados de maior energia estão acoplados com outras moléculas pela interação dipolar de longo alcance do tipo Förster e as taxas de transferência K_T ficam da ordem de k_0 , uma vez que a densidade de estados da DOS aumenta consideravelmente à medida que a energia de detecção aumenta. Isto gera competição entre desocupação desses estados e a emissão nos mesmos. A $T=0$, a desocupação térmica para estados de maior energia é desprezível, e as variações nas taxas de decaimento total $k=k_0+K_T$ do estado excitado só depende apenas das variações de K_T . A desocupação por transferência de energia é o que gera a forte variação do perfil de decaimento para a detecção em altas energias da cauda da DOS a $T=0$. Este resultado é surpreendente e indica que os estados emissivos na região de baixa energia do espectro de luminescência para $T=0$ estão praticamente isolados (congelados) e que os estados posicionados na região de alta energia maior que 2.35 eV (pico da luminescência) ainda não alcançaram o quase-equilíbrio e participam do final da difusão espectral. Com o aumento da temperatura, os estados de menor energia congelados ficam agora acoplados através de K_T pela excitação térmica dos mesmos para estados de maior energia. A taxa total possui um termo a mais que é taxa $K_{\text{Térmico}}$ que passa ser ordem de k_0 e K_T para temperaturas $T>0$. Nesses casos, a taxa total de desocupação do estado excitado é $k=k_0+K_T+K_{\text{Térmico}}$. Este efeito pode ser visto diretamente do perfil de decaimento para altas energias de detecção. Estes perfis apresentam um decaimento rápido para tempos pequenos devido à desocupação desses estados por transferência de energia (K_T) e um decaimento lento pelo aumento da ocupação desses estados pela temperatura ($K_{\text{Térmico}}$).

O efeito da temperatura na dinâmica e na emissão pode ser mais bem entendido através da Figura 4.9. Esta figura mostra o número de emissões no sítio normalizado pelo número total de excitações (uma por sítio) em uma rede (100x100) para várias temperaturas e com energia distribuída ao longo da DOS. As energias e temperaturas foram normalizadas em termos da largura σ_{DOS} da DOS e centralizadas na origem. Nesse caso, usamos uma excitação branca que promove a excitação de todos os sítios independentemente da energia. Assim, por exemplo, o número médio 1 significa, de 10^4 excitações, uma emissão em média aconteceu

para sítios com energia em torno de $-\sigma_{\text{DOS}}$ abaixo do pico da DOS. Apenas poucos sítios com energia menor que $(\epsilon - \epsilon_{\text{méd}} < -\sigma)$ têm uma probabilidade mínima de emissão. A grande dispersão dos pontos em $T=0$ ($k_B T / \sigma_{\text{DOS}} = 0$) se deve a flutuações promovidas pelo baixo acoplamento entre vizinhos à baixa temperatura. As flutuações diminuem com o aumento da temperatura e o comportamento da emissão em função da energia pode ser descrito por uma exponencial para temperaturas altas. À temperatura diferentes de zero existe uma probabilidade maior de emissão no limite de baixas energias ($\epsilon - \epsilon_{\text{méd}} \sim -3\sigma$), o que é explicado pelo descongelamento da excitação que alcança os estado finais mais baixa energia e, conseqüentemente, pela continuação da difusão espectral. Pode-se ver que a probabilidade e emissão em sítios de maior energia ($\epsilon - \epsilon_{\text{méd}} \sim -1,5\sigma$) aumenta com a temperatura, o que é esperado pelo efeito de termalização dos éxcitons que ocorre a temperaturas maiores que T_c .

Figura 4.9 – Probabilidade de emissão pela energia do sítio com excitação uniforme para diferentes temperaturas.

4.3 DIFUSÃO ESPACIAL DO ESTADO EXCITADO

À medida que o tempo evolui, a energia média dos éxcitons diminui, no entanto, em baixas energias a probabilidade de ocorrer transições entre estados também cai, pois a concentração de sítios energeticamente sintonizáveis gradualmente diminui. Isso dá origem à queda logarítmica da energia média da população com o tempo como mostrado no painel da Figura 4.5 e dá origem a regimes de transporte anômalo. Difusão anômala é um termo usado para descrever um processo de difusão com uma relação não-linear para o tempo, em contraste com um processo de difusão típico (Movimento Browniano), em que o deslocamento médio quadrático, $\sigma_r^2 = \langle r^2 \rangle$, de uma partícula é uma função linear do tempo. Fisicamente, o deslocamento médio quadrático pode ser considerado a quantidade de espaço a partícula "explorou" no sistema. A difusão é frequentemente descrita por uma lei de potência, $\sigma_r^2 = Dt^\gamma$, onde D é o coeficiente de difusão e t é o tempo decorrido. Em um processo de difusão típico, $\gamma = 1$, se $\gamma > 1$, o processo é super-difusivo. Processos super-difusivos ocorrem, por exemplo, como resultado de processos de transporte ativos. Para $\gamma < 1$, o processo é sub-difusivo. O papel de difusão anômala tem recebido atenção na literatura para descrever vários cenários físicos, no âmbito dos sistemas aglomeradas, por exemplo, proteína dentro das células, ou por difusão através de meios porosos e percolação. (88, 90-94)

O valor médio dos deslocamentos, $\langle r^2(t) \rangle$ e $\langle |r(t)| \rangle$, da excitação como função da energias de excitação é apresentada na Figura 4.10 em duas temperaturas $T=0$ e $T=26\text{meV}$, para tempos após a excitação de $10^{-3}\tau_0$ a $\sim 16\tau_0$. As unidades de tempo e deslocamento são dadas em unidades do tempo de vida radiativo τ_0 e do raio de Förster R_0 respectivamente, onde foi assumido $R_0=2,69$ parâmetros de rede, obtido através da densidade padrão $22,7 \text{ sítios}/\pi R_0^2$. Pode-se observar a existência de uma energia de ativação na borda da DOS ($\sim 2,53\text{eV}$) e uma saturação da difusão para valores altos da energia de excitação. A migração ocorre para energias maiores em temperaturas mais baixas uma vez que a temperatura efetivamente aumenta a densidades de sítios acoplados em uma determinada energia levando a uma maior migração. A saturação pode ser entendida através dos dois processos de dinâmica descritos na Figura 4.5, uma vez que para energias de excitação acima da DOS a transferência leva ao povoamento direto da DOS no primeiro passo, a dinâmica é independente da energia acima da DOS. A eficiência da migração também depende fortemente da temperatura, ~ 6 vezes maior à temperatura ambiente, quando comparadas à temperatura zero.

Pode-se ver que estados com energia menor que 2,3eV possuem difusividade muito baixa para $T=0$ já que estão praticamente desacoplados. A difusão do estado excitado nessa região energética aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura ($T=26\text{meV}$).

Figura 4.10 - Dependência temporal do valor médio do deslocamento e do quadrado do deslocamento da excitação para várias energias de excitação. As unidades de tempo e deslocamento são dadas em termos do tempo de vida radiativo τ_0 e do raio de Förster R_0 .

A Figura 4.11 compara os deslocamentos quadráticos como função do tempo para as temperaturas $T=0$ e $T=26\text{meV}$ (linhas contínuas) obtidos pela integração da Equação Mestra com aquele obtido via método Monte Carlo a $T=0$, em escala log-log. O deslocamento promovido pelo efeito Browniano foi colocado para efeito de comparação. O coeficiente da lei de potência que descreve a difusão, $\sigma_r^2 = d t^\gamma$ representa a inclinação da reta obtida. Pode-se observar que o deslocamento médio aumenta rapidamente para tempos pequenos $\sim 10^{-3} \tau_0$. Este comportamento reflete a forte migração da excitação produzida pelos processos de transferência de energia devido à grande densidade de estados acessíveis no centro da DOS. Nesses tempos pequenos, a migração é estritamente anômala e proporcional a t^γ com $\gamma \lesssim 0,5$. Para tempos maiores, valores de $\gamma = 0,27$ foram obtidos a partir de ajuste do Monte Carlo, $\gamma = 0,29$ para $T=0$ e $\gamma = 0,5$ para $T=26\text{meV}$. Alternativamente se define o coeficiente de

difusão com base na difusão normal $\sigma_r^2 = D(t)t$, em que o coeficiente de difusão muda com o tempo (veja detalhe na Figura 4.11). Neste caso, o coeficiente de difusão $D = \langle r^2 \rangle / t$ cai com o tempo. Em unidades reduzidas a difusão é normalizada pela separação mínima entre sítios ao quadrado pelo tempo de salto entre esses sítios. Assumindo $R_{\min} \sim 1\text{nm}$ e $\tau_{\min} = 1\text{ps}$ obtemos $D = 6 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ para tempos da ordem do tempo de vida dos éxcitons $\tau_0 \sim 1\text{ns}$. É importante salientar que esse valor é equivalente ao coeficiente de difusão típico em cristais moleculares mistos e materiais amorfos (95). É interessante notar que o mesmo comportamento da difusão foi obtido pelos dois métodos utilizados nesse trabalho, o que demonstra a consistência do modelo proposto.

Figura 4.11 - Dependência temporal em escala log-log do valor médio do deslocamento da excitação para duas temperaturas obtido pela integração da Equação Mestra e pelo método Monte Carlo a $T=0$. As unidades de tempo e deslocamento são dadas em termos do tempo de vida radiativo τ_0 e do raio de Förster R_0 . O detalhe mostra coeficiente de difusão $D = \langle r^2 \rangle / t$ como função do tempo.

5 FILMES ESTIRADOS

Na terminologia usada em display, FOLEDs são dispositivos orgânicos emissores de luz construídos sobre substratos flexíveis, como filmes plásticos transparentes. Displays têm sido tradicionalmente fabricados em substratos de vidro por causa de limitações estruturais e/ou processamento. A combinação de flexibilidade e transparência levanta novas possibilidades para displays uma vez que os OLEDs podem ser enrolados, dobrados e podem ser feito para se ajustar a muitas superfícies (96). Além disso, a aplicação de alongamento uniaxial em materiais poliméricos depositados sobre substratos de plástico abre a possibilidade de emitir luz com alto grau de polarização linear. Polarizadores fotoluminescentes à base de polímeros esticados combinados com filtros de cores podem ser usados, por exemplo, para produzir aumento no brilho e eficiência de luminescência em LCDs. Polímeros luminescentes uniaxialmente orientados costumam mostrar uma absorção anisotrópica ou emissão anisotrópica, ou ambos, com alto grau de polarização, (63, 97) bem como melhor qualidade óptica (98-99). Até recentemente, filmes poliméricos altamente orientados eram preparados pela técnica de alongamento quente, ou seja, filmes especialmente espessos são estirados a temperaturas de 90°C a 120°C com valores grandes de razão de estiramento (L/L_0 , razão do comprimento final pelo inicial), variando 20-80 (100). Recentemente, filmes do precursor do PPV foram estirados a frio antes da reação de eliminação térmica em PPV (100-102). No entanto, o uso de tais camadas luminescentes (poliméricas) polarizadas tem sido predominantemente limitado a dispositivos emissores de luz eletroluminescentes de pequenas áreas (102) e as propriedades da PL de polímeros conjugados orientado têm sido pouco exploradas em dispositivos de grande área. As técnicas de estiramento propostas sofrem de uma série de inconvenientes relacionados com a dificuldade de estirar grandes áreas para a produção de índices elevados de estiramento com a necessidade de alinhamento molecular, contração lateral isotrópica e controle da homogeneidade da espessura.

Para superar essas dificuldades, é particularmente interessante estudar as propriedades ópticas de filmes poliméricos finos depositados em substratos flexíveis com pequenos níveis de deformação ($L/L_0 < 2$). Dados ópticos de polímeros conjugados de baixo estiramento em substratos transparentes não estavam disponíveis anteriormente na literatura. Nós usamos uma fita Teflon (Politetrafluoretileno, PTFE) como substrato para um filme PPV muito fino que permite a aplicação de um estiramento a frio com contração lateral isotrópica e evita rasgar o filme durante o alongamento e gera filmes de espessura homogênea. Além disso, o Teflon tem uma janela de comprimento de onda que é quase transparente para a luz emitida visível. Tais características podem abrir novas tendências em tecnologias FOLED e LCD.

O objetivo central desse capítulo é demonstrar que anisotropias altas na luminescência ($R=P_{//}/P_{\perp}=8,7$) podem ser obtidas através de materiais poliméricos depositados sobre substratos de plásticos no regime de deformação uniaxial baixo, mesmo quando a anisotropia da absorção é pequena. A interação entre a organização espacial e a incorporação de um gradiente de energia no plano, produzido pelo alongamento, promove um fluxo eficiente dos éxcitons de segmentos conjugados orientados de forma aleatória (isotrópico) para aqueles alinhados ao longo da direção de estiramento. Nós demonstramos que tais filmes de baixo estiramento apresentam uma eficiente conversão de éxcitons orientados de forma isotrópica para éxcitons polarizados, levando em conta que estamos lidando com a transferência de energia entre cromóforos luminescentes da mesma espécie. A excitação pode ser eficientemente capturada por centros supressores durante o processo de relaxamento energético conhecido como difusão espectral que compreende uma série de sucessivos processos de transferência ultra-rápida de energia entre segmentos (103). Há, portanto, uma grande quantidade de atividade focada na determinação da relação entre a ordem e a dinâmica do estado excitado destes sistemas (97). O entendimento dos processos que governam a geração e o relaxamento das excitações ópticas elementares em polímeros conjugados, principalmente para polímeros emissores de luz com orientação ordenada, tais como o PPV, ainda tem sido um tópico de estudo e debate nos últimos anos (63).

5.1 SEÇÃO EXPERIMENTAL

Um precursor do PPV (poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno), PTHT), (13) diluído em álcool isopropílico foi depositados por *spin coating* em uma fita de Teflon (Dielectrix, 250 μm de espessura) e termicamente convertido a 230°C, sob vácuo durante 2 horas, formando filmes de PPV com espessura entre 300-400nm. O filme foi posteriormente estirado usando um aparelho projetado e construído em nosso laboratório, que permite a aplicação de um estiramento axial contínuo e simétrico à temperatura ambiente dentro de um criostato, o que permite realizar medidas ópticas sob alto vácuo (10^{-5} torr). Devido a restrições de tamanho, apenas razões de estiramento de até 2,1 poderiam ser facilmente aplicadas.

Figura 5.1 - Foto do aparelho construído para estirar os filmes de PPV sobre teflon.

Os filmes foram analisados por espectroscopia de luminescência e absorbância para razões de estiramento (L/L_0) pequenas, entre 1 e 2. Os componentes ópticos da configuração experimental são descritos em outro lugar (13). A anisotropia dos filmes foi analisada através da medição da intensidade de emissão em função do ângulo de um polarizador analisador com excitação de um laser de He-Cd (441nm) polarizada tanto de forma paralela quanto perpendicular ao eixo de estiramento.

5.2 SIMULAÇÃO DE FILMES ESTIRADOS

Cada configuração do sistema, definida por um conjunto $\{\mathbf{R}, \epsilon_q(\theta, \phi)\}$ de N posições, energias e orientações, consiste em um arranjo de $N=5000$ cromóforos com posições $\{\mathbf{R}\}$

aleatoriamente distribuídas em um plano quadrado de área suficiente para manter a densidade em $22,7 \text{ cromóforos}/(\pi R_0^2)$ com condição de contorno periódica e interação de esfera dura de raio $R_0/10$, que garante que dois cromóforos não ocupem a mesma posição, onde R_0 é o raio de Förster. A configuração de energia $\{\epsilon_q\}$ foi gerada a partir de uma distribuição gaussiana de comprimentos de conjugação centrada em 10 e com largura de 3 unidades conjugadas, as energias geradas a partir dos comprimentos de conjugação com alargamento homogêneo de 80meV, independente do comprimento de conjugação. Assumimos uma lacuna de energia HOMO-LUMO no limite de polímero infinito de $\epsilon_\infty=2,4\text{eV}$ e uma energia de localização de $\Delta E=1,14\text{eV}$, os valores intermediários foram interpolados com uma dependência da energia com o inverso do comprimento de conjugação $\epsilon_q = \epsilon_\infty + \Delta E/q$. (75) A estrutura vibracional foi obtida através de réplicas da linha de zero fônon com um fônon efetivo de 190 meV tanto na absorção, quanto na emissão. A configuração angular $\{(\theta, \phi)\}$ foi obtida através de uma distribuição de probabilidade angular com simetria axial na direção de estiramento bem aceita na literatura para polímeros estirados (104-105) dada por:

$$P(\theta, \phi) = \frac{(L/L_0)^3}{\left(\cos(\theta)^2 + (L/L_0)^3 \sin(\theta)^2\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (5.1)$$

onde L é o comprimento da amostra estirada, L_0 o comprimento inicial e θ o ângulo medido a partir da direção de estiramento.

Essa distribuição foi construída a partir de um modelo de polímero estatístico que não considera as regiões conjugadas que existem em polímeros semicondutores. Para sanar esse problema incluímos no modelo a restauração de conjugação que ocorre em polímeros conjugados estirados e que é relevante em suas propriedades ópticas. Após obter a configuração angular, todos os vizinhos de um cromóforo até uma distancia crítica são analisados, caso algum deles tenha uma diferença angular menor que dado ângulo crítico $\theta_c=22^\circ$ os dois cromóforos são substituídos por um único cromóforo com posição e orientação dada pela média dos anteriores, e comprimento de conjugação dado pela soma dos anteriores, o processo é repetido até convergir, isto é, quando nenhuma nova restauração ocorre e a energia das novas unidades é calculada a partir do novo comprimento de conjugação. O processo de restauração é mostrado de forma diagramática na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Diagrama mostrando os passos do processo de restauração da conjugação.

Após obter a configuração do sistema $\{\mathbf{R}, \epsilon_q(\theta, \phi)\}$, as taxas de transferência entre cada cromóforo e todos os outros foram calculadas dentro da aproximação de Förster e dinâmica do éxciton acompanhada através do método estocástico de Monte Carlo até a recombinação radiativa, como descrito no capítulo 3.3. Para cada configuração $\{\mathbf{R}, \epsilon_q(\theta, \phi)\}$ formada por 5000 cromóforos foram gerados 10^4 caminhos com excitação monocromática em 3,0eV. E o processo todo repetido para 10^3 configurações $\{\mathbf{R}, \epsilon_q(\theta, \phi)\}$ diferentes. As energias de emissão foram acumuladas em forma de histograma para obter os espectros de PL estacionária.

5.3 RESULTADOS

Os espectros de luminescência polarizada a 300 K de um filme PPV *spin coated* em Teflon antes ($L/L_0=1$) e depois do estiramento de 67% ($L/L_0=1,67$) são mostrados na Figura 5.3a e 5.3b, respectivamente. Os resultados foram obtidos variando tanto a polarização da luz de excitação ($A_{//}$ e $A_{\perp}$), quanto a orientação do polarizador analisador ($P_{\perp}$ e $P_{//}$), em relação ao eixo de estiramento. Em todas as figuras que seguem $A_{//}$ e $A_{\perp}$ denotam as polarizações paralela e perpendicular da luz de excitação incidente com relação à direção estiramento e ($P_{\perp}$ e $P_{//}$) as polarizações paralela e perpendicular do polarizador analisador com relação à direção estiramento. Na ausência de estiramento, a luminescência apresenta uma polarização pequena e isotrópica. Nos dois casos ($A_{//}$ e $A_{\perp}$) a intensidade de emissão no filme não estirado é

máxima ao longo da direção de polarização da excitação, com uma razão de polarização da luminescência da ordem de 1,2 tanto para excitação paralela quanto perpendicular. Em polímeros semicondutores desordenados uma despolarização da luminescência é esperada mesmo quando o material é excitado por luz linearmente polarizada, uma vez que a polarização da luz emitida depende tanto da distribuição angular dos cromóforos no filme e da forma com que essa distribuição é excitada quanto dos mecanismos de despolarização por processos eficientes de transferência que ocorrem após excitação. Portanto, não é surpreendente, que a eficiência do processo de despolarização dependa da organização posicional e de orientação dos cromóforos no filme polimérico. Na verdade isso já é esperado para um sistema isotrópico após múltiplos processos de transferência de energia que redistribuem eficientemente a excitação para cromóforos orientados em todas as direções. A polarização residual da luminescência na Figura 5.3a mostram que o processo de despolarização não é completo para filmes de PPV *spin coated*, muito embora valores tão pequenos de polarização dependam muito de fatores experimentais, que foram otimizados no experimento.

Figura 5.3 - Espectros de luminescência polarizada a 300 K de um filme PPV *spin coated* em Teflon (a) sem esticar ($L/L_0=1$) e (b) sob o alongamento de 67% ($L/L_0=1,67$), com a polarização do laser de excitação (A) e do polarizador analisador da fotoluminescência paralela ($//$) e perpendicular ($\perp$) à direção de estiramento.

Os espectros de absorbância dos filmes não estirados e com estiramento de 67% são mostrados na Figura 5.4 para luz de excitação polarizada paralelo e perpendicular à direção de estiramento $A_{//}$ $A_{\perp}$. Para o filme não estirado a absorbância é essencialmente isotrópica (razão de polarização da absorção $A_{//}/A_{\perp}$ está perto de 1) para qualquer configuração da luz de

excitação o que reflete a orientação quase aleatória dos cromóforos dentro da matriz polimérica. Esta desordem estrutural é devida a curvas e dobras ao longo da cadeia polimérica, que quebra a conjugação, produzindo uma ampla variedade de comprimentos de conjugação. Como consequência, o espectro de absorção consiste de uma distribuição ampla e heterogênea de energias dominada por transições ópticas de alta energia. Este cenário muda drasticamente após a aplicação de 67% de estiramento. Em primeiro lugar, notamos que a intensidade de absorbância geral diminui como consequência da diminuição da espessura do filme PPV com o alongamento aplicado. Segundo, há uma redistribuição do peso espectral com a diminuição da absorbância em torno de 2,85eV (430nm) e aumento das transições ópticas perto do limiar da banda de absorção 2,54eV (485nm). Tal efeito pode ser explicado pelo aumento da concentração de cromóforos com maior comprimento de conjugação (menor lacuna de energia HOMO-LUMO) em torno da direção de estiramento. Já no caso da excitação polarizada perpendicularmente ($A_{\perp}$), o peso espectral é ainda maior em altas energias, da mesma forma que no material não estirado.

Figura 5.4 - Espectro de Absorção com polarização paralela e perpendicular à direção de estiramento comparando o filme com estiramento de 67% ao filme sem estiramento. As setas indicam a posição utilizada para comparar a anisotropia em alta (441nm) e baixa (487nm) energia.

Na simulação consideramos não apenas a orientação dos segmentos conjugados com o estiramento, mas também uma redistribuição de tamanho das unidades conjugadas. Conforme mostra a Figura 5.2, o polímero conjugado estatístico é formado por cadeias que sofrem dobradas e/ou torções que quebram a conjugação, formando unidades conjugadas ao longo da cadeia polimérica. Assim, assumimos que a conjugação é quebrada quando o ângulo de dobra θ for maior que um ângulo crítico θ_c no polímero contendo desordem estrutural. Para $\theta > \theta_c$,

dois segmentos conjugados adjacentes são formados com tamanhos de conjugação q_1 e q_2 . Com o estiramento, as cadeias se alongam e parte da conjugação quebrada por dobras é recuperada quando $\theta < \theta_c$ com a aplicação do estiramento. Nesse caso, um segmento conjugado é formado com tamanho de conjugação $q=q_1+q_2$. É importante notar que a formação desses segmentos conjugados maiores ocorre preferencialmente na direção de estiramento, uma vez que os cromóforos tentem a se orientar nessa direção, e que a energia do novo segmento será menor que a energia dos segmentos que deram origem a ele.

Um aspecto importante deste trabalho foi mostrar que as propriedades estruturais e, consequentemente, ópticas são fortemente influenciadas pelo estiramento, mesmo para pequenos estiramentos ($L/L_0 < 2$). A Figura 5.5 demonstra claramente essa ideia. Essa figura é um histograma colorido em 2D que mostra a dependência da distribuição de tamanhos de conjugação (ordenadas) com a orientação dos segmentos conjugados (abscissas) para valores de estiramento L/L_0 variando entre 1 (sem estiramento) e 2. As cores mais energéticas (azul, por exemplo) representam número maior de segmentos, enquanto as menos energéticas se associam a um número menor de moléculas com uma dada orientação e tamanho de conjugação. Pode-se ver que, para o filme sem estirar é isotrópico e possui tamanho de conjugação médio pré-definido $q_{\text{méd}}=10$. Com o estiramento, ocorrem dois efeitos importantes: i) o acúmulo dos cromóforos em torno da direção de estiramento, $\Phi=90^\circ$, e ii) o aparecimento de um segundo pico para tamanhos de conjugação médios em torno de $q_{\text{méd}}=20$. Esse segundo pico é praticamente o dobro do tamanho médio inicial e é esperado pela estatística do processo, ou seja, sempre que duas unidades conjugadas com tamanhos de conjugação q_1 e q_2 se juntam para formar uma única unidade com tamanho $q=q_1+q_2$, teremos a formação de uma segunda distribuição com comprimento de conjugação médio duas vezes maior que o da distribuição original.

Figura 5.5 - Histograma colorido que mostra no plano a dependência da distribuição dos tamanhos de conjugação com a orientação Φ do segmento conjugado em relação ao eixo de estiramentos para valores de estiramento L/L_0 variando entre 1 (sem estiramento) e 2. As cores mais energéticas representam um número maior de segmentos com uma dada orientação e tamanho de conjugação.

Medidas de absorção polarizada nos filmes de PPV dão evidências fortes da redistribuição de tamanho das unidades conjugadas através do estiramento. A Figura 5.6a compara espectros de absorção experimentais com resultados simulados para um filme de PPV não estirado ($L/L_0=1$) e estirado ($L/L_0=1,67$). Pode-se observar que a absorção aumenta na região de menor energia (região indicada por setas correspondente a segmentos conjugados maiores) e diminui na região de alta energia (segmentos conjugados pequenos) com o estiramento. Nos espectros simulados, essa redistribuição não fica tão evidente, mas a razão $A_{//}/A_{\perp}$ (Figura 5.6b) entre os espectros medidos com polarização paralela e perpendicular às direção de estiramento mostram claramente um forte aumento da polarização na região de baixa energia, o que corresponde a região de segmentos conjugados grandes e com orientação em torno do eixo de estiramento. Como veremos mais a frente, a forte polarização da emissão do PPV estirado se deve ao alto nível de ordenamento das unidades conjugadas de baixa energia e pelo afunilamento energético produzido pela variação da distribuição de tamanho das unidades conjugadas com o ângulo de alinhamento (ver Figura 5.5).

Figura 5.6 - a) Espectros de absorção polarizados medidos e simulados para um filme de PPV não estirado ($L/L_0=1$) e estirado ($L/L_0=1,67$). b) Razão $A_{//}/A_{\perp}$ entre os espectros medidos com polarização paralela e perpendicular às direção de estiramento

A dependência da intensidade integrada da luminescência medida e simulada de um filme PPV/Teflon em função do ângulo do analisador (medido a partir da direção de estiramento) é mostrada na Figura 5.7a e Figura 5.7b para estiramentos pequenos, até 14%, ou seja, L/L_0 variando de 1 a 1,14, para orientação da polarização luz de excitação perpendicular ($A_{\perp}$) à direção de estiramento. No caso do filme não estirado, ou para valores pequenos de estiramento, a emissão mantém um resquício da polarização da luz incidente ($A_{\perp}$), com picos em -90° e 90° . Esta depolarização não completa é resultado de dois processos, o procedimento de deposição passa por um processo de lavagem do filme que leva a uma orientação preferencial das cadeias na direção de arrasto da água, vertical no caso, outro processo é que a difusão não é intensa o bastante para depolarizar completamente os éxcitons. É importante notar que a polarização sofre uma inversão para graus de estiramento muito pequenos. Pode-se ver que um pequeno valor de estiramento 8% é suficiente para fazer com que os éxcitons, quando excitados perpendicularmente à direção do estiramento molecular, sejam transferidos,

de modo eficiente, para uma fração muito pequena de segmentos conjugados alinhados na direção paralela ao estiramento.

Figura 5.7 - Intensidade normalizada em função do ângulo do analisador na região de estiramento de 0 a 14% para o caso de excitação perpendicular ao estiramento. a) Experimental e b) Simulado.

Estes resultados 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. Este estiramento pode ser entendido como sendo produzido pelo realinhamento microscópico de cada segmento 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.

A Figura 5.8a compara os valores da polarização da absorção $A_{\parallel}/A_{\perp}$ medidos em 2,55eV (setas na Figura 5.6a) e simulados. Pode-se ver que esta razão duplica na região de baixo estiramento e segue o mesmo comportamento esperado pelo cálculo analítico (obtido a partir da eq. (5.1)) e pela simulação. Este resultado mostra que a distribuição orientacional dos segmentos conjugados bem como suas dependência com o estiramento estão descritas corretamente. A Figura 5.8b compara os valores da polarização da luminescência integrada $P_{\parallel}/P_{\perp}$ medidos e simulados para um filme de PPV sobre teflon para graus de estiramento L/L_0

variando de 1-2. Os valores $P_{//}/P_{\perp}$ experimentais foram medidos para a polarização da luz de excitação paralela ($A_{//}$), e perpendicular ($A_{\perp}$), quadrados pretos cheios e círculos vermelhos respectivamente. Os resultados simulados de polarização da PL logo após a absorção, $t=0$, estão apresentados em curvas douradas, para as duas direções de polarização da luz excitação. O resultado considerando a dinâmica, mas sem incluir o efeito da restauração da conjugação está apresentado nos símbolos azuis, e incluindo o efeito da restauração em quadrados pretos vazios, a curva vermelha tracejada representa a emissão igualmente provável de todos os cromóforos. Os resultados simulados não apresentaram mudança significativa entre a excitação paralela e perpendicular, que foi omitida para simplificar o gráfico.

Figura 5.8 - Intensidade normalizada em função do ângulo do analisador na região de estiramento de 0 a 14% para o caso de excitação perpendicular ao estiramento. a) Medido e b) Simulado.

Da Figura 5.8a, fica evidente um crescimento expressivo e quase linear (pontos preenchidos) do grau de polarização com o aumento do estiramento L/L_0 do filme de PPV. Esse efeito não pode ser atribuído simplesmente ao aumento do número de cromóforos alinhados na direção de estiramento, descrito pela eq. (5.1), representado pela curva vermelho tracejada. Valores de polarização $P_{//}/P_{\perp}$ da ordem de 8, para $L/L_0=1,72$, sugerem um forte alinhamento molecular dos sítios emissores que corresponde a um sistema molecular considerado altamente ordenado, $\langle \cos^2\Phi \rangle$ maior que 0,8, onde Φ é o ângulo de orientação do

eixo molecular em relação à direção de estiramento. Para entender melhor esse comportamento, a Figura 5.8b mostra os valores de $P_{//}/P_{\perp}$ obtidos analiticamente a $t=0$ (curvas douradas) considerando a distribuição angular de segmentos conjugados em 3D em função do estiramento. É importante salientar que, neste cálculo, foi considerado apenas o efeito da distribuição angular de segmentos conjugados, quando excitada por uma luz linearmente polarizada nas direções $A_{//}$ e $A_{\perp}$ à direção do eixo de estiramento. Outros efeitos, tais como a migração da excitação por transferência de energia, não foram contabilizados nesse cálculo. Dessa comparação, pode-se concluir que a emissão observada em filmes de PPV é totalmente despolarizada ($P_{//}/P_{\perp} \approx 1$ ou isotrópica) para pequenos graus de estiramento ($L/L_0 \approx 1$). Nesse caso, o valor teórico esperado é de $I_{//}/I_{\perp} = 3$. Além disso, os altos valores de polarização medidos para estiramentos $L/L_0 > 1,4$ não correspondem àqueles produzidos por uma distribuição molecular com certo grau de ordenamento (curva dourada). Estes resultados, aparentemente contraditórios, podem ser explicados à luz da simulação e do modelo de polímero conjugado proposto neste trabalho. No caso de um sistema polimérico estirado considerando transferência de energia e relaxação vibracional interna, a simulação prevê para este caso (círculos azuis) a despolarização da luminescência ($P_{//}/P_{\perp} \approx 1$) 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 o processo de transferência de energia proposto no presente modelo é extremamente efetivo na despolarização da luminescência em sistemas desordenados. A variação do grau de polarização obtida pela simulação é reproduzida basicamente pela emissão igualmente provável das moléculas orientadas, curva vermelha tracejada, confirmando que a migração redistribui a polarização inicial gerada na absorção com igual eficiência para todas as moléculas. Claramente, o aumento da polarização obtido experimentalmente na Figura 5.8b 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 abaixo.

Para o caso do 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.

Este caso foi descrito acima e medidas de absorção polarizadas corroboraram para esta hipótese (Figura 5.6). Já aquelas que estão mais desordenadas devem conter segmentos conjugados menores (estados com energia maior) ao longo da cadeia. Este efeito gera uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados no plano do filme dependente do ângulo de orientação do eixo molecular Φ em relação à direção de estiramento. Quando a redistribuição de tamanhos dos segmentos conjugados é considerada na simulação juntamente com os processos de transferência de energia, o grau de polarização cresce consideravelmente (quadrados pretos vazios na Figura 5.8b), se aproximando dos valores esperados. 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 que estão alinhados com o eixo de estiramento. A polarização simulada permaneceu abaixo do experimental para valores coerentes de $\theta_c \sim 20^\circ$, mostrando que o gradiente energético experimental é ainda mais forte que o usado na simulação. O fato da razão de polarização $P_{//}/P_{\perp}$ experimental ser maior que os valores obtidos pela simulação e também que ela dependa da direção de polarização da luz de excitação ($A_{//}/A_{\perp}$) parece indicar que os mecanismos responsáveis pela despolarização (transferência de energia) estão superestimados e que os mecanismos responsáveis pela polarização (restauração da conjugação) estão subestimados. Todavia, a força motriz que promove a polarização da excitação é produzida pelo gradiente energético formado sobre o plano molecular.

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. 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).

6 HETEROESTRUTURAS

A construção de materiais que possam controlar a migração do estado excitado a grandes distâncias é um tópico importante de física aplicada e um assunto interessante do ponto de vista de física básica. Por exemplo, em células solares o éxciton gerado por foto excitação precisa migrar para a região de dissociação antes de se dissociar espontaneamente emitindo luz. Heteroestruturas de polímeros conjugados podem ser desenvolvidas para explorar o eficiente processo de transferência de energia intermolecular e serem usadas para controlar a migração do éxciton dentro dos dispositivos. Recentemente, nosso grupo relatou uma estrutura de várias camadas com lacunas da banda modulada feita com polímero conjugado que mostra uma eficiente migração direcional (22). No entanto, para analisar os resultados é necessário simular a dinâmica do éxciton em um modelo de filme semicondutor polimérico.

Nesta parte do trabalho, analisamos a dinâmica do éxciton em heteroestruturas com Energia Modulada feitos de polímeros conjugados usando Método de Monte Carlo para simular o processo de migração dos éxcitons por saltos incoerentes. Especificamente espectros de luminescência estática (PL) e de absorção (ABS) experimentais foram comparados àqueles obtidos por meio de simulação. As heteroestruturas experimentais foram filmes multicamada preparados com a técnica de deposição camada por camada (LbL) utilizando o copolímero poli (p-fenileno vinileno) / poli (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (co-PPV/PTHT). A fabricação de heteroestruturas com energia modulada foi possível graças ao uso deste copolímero o qual permite o controle sobre o tamanho da região conjugada do polímero através da incorporação seletiva do íon de cadeia longa dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBS) ao longo da cadeia principal do copolímero, conforme já descrito na literatura (13, 106) e da dispersão do polímero conjugado em uma matriz sólida de polímero opticamente inerte.

As heteroestruturas de múltiplas camadas foram produzidas através técnica LBL, alternando adsorção de polieletrólitos de cargas opostas. Uma solução de PSS ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) foi

usada como solução polianiônica; a solução policatiônica foi formada pela adição de diferentes alíquotas de DBS diretamente na solução de PTHT ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). A incorporação de DBS permite uma rota alternativa para a conversão de PTHT em PPV, a temperaturas relativamente mais baixas (em torno de 110°C por 15 min), e controle sobre o comprimento de conjugação médio do filme resultante do copolímero co-PPV/PTHT, de acordo com os procedimentos estabelecidos por Marletta e colaboradores (13, 22). Como nota metodológica cabe lembrar que o PTHT foi sintetizado de acordo com a rota descrita na referência (13); todos os outros materiais e reagentes foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação adicional.

Figura 6.1 - O espectro de absorção Experimental (a) e simulados (b) de filmes de PPV com o aumento de conjugação médio, mostrando o desvio característico do espectro para o vermelho devido à redução da lacuna de energia em polímeros com maior conjugação.

A Figura 6.1 mostra os espectros de absorção medidos (a) e simulados (b), ilustrando o controle sobre a conjugação obtido pela incorporação seletiva de DBS. Os dados experimentais (a) são mostrados para adições de DBS na solução precursora variando de zero (C_0) até $200\mu\text{L}$ (C_7). Notavelmente, a posição dos picos e a forma global do espectro de absorção experimental com a variação na concentração de DBS podem ser reproduzidas alterando apenas o valor da conjugação da média na simulação, um único parâmetro. A configuração de energia $\{\epsilon_q\}$ foi gerada a partir de uma função distribuição ou envelope gaussiana de comprimentos de conjugação de largura fixa em $\sigma_q=3$ unidades conjugadas e valores médios $q_{\text{méd}}$ entre 1 a 13. Cada tamanho de conjugação corresponde a uma energia de obtida a partir de uma distribuição gaussiana média obtida por $\epsilon_q = \epsilon_\infty + \Delta E/q$ com os parâmetros ϵ_∞ e ΔE fixados em $2,4\text{eV}$ e $1,47\text{eV}$ respectivamente (7) e um alargamento

homogêneo de 80meV. A estrutura vibracional da simulação foi obtida a partir do acoplamento da linha de zero fônon com um fônon de $\hbar\Omega=195\text{meV}$ com a intensidade das réplicas obtidas pelo princípio de Franck-Condon $S=1$. A largura e a posição de pico da distribuição de segmentos conjugados foram ajustados para melhor reproduzir o espectro de absorção experimental da amostra C_0 e concorda com valores relatados anteriormente de comprimentos de conjugação em polímeros conjugados. É importante salientar que neste capítulo foi necessária a inclusão de uma terceira dimensão espacial nos filmes, uma vez que as heteroestruturas não podem ser reduzidas a uma estrutura bidimensional sem perder generalidade, especialmente na migração entre as camadas, que é diferentes em 2 e 3 dimensões. Essa inclusão foi feita a partir da configuração em 2 dimensões acrescentando uma terceira coordenada espacial escolhida aleatoriamente dentro da espessura do filme.

A Figura 6.2 mostra a dependência do espectro de luminescência experimental (a) e simulados (b) com o tipo específico de heteroestrutura, mostrada nos encartes da Figura. Os encartes no painel (a) mostram o número de bicamadas usado em cada estrutura; o número de camadas foi alterado para manter uma absorção constante em 300 nm em todas as amostras. As inserções no painel (b) mostram a conjugação média e espessura da amostra em unidades de R_0 . As curvas superiores nos painéis (a) e (b) mostram a PL para o material com menor conjugação média (portanto maior lacuna HOMO-LUMO), e as curvas inferiores correspondem às amostras com maior conjugação média. Como esperado, os espectros de emissão apresentam um desvio para o vermelho com comprimentos de conjugação crescente (menor lacuna de energia). Além disso, a réplica de fônon é visível no espectro mais definido no material com menor lacuna de energia. As curvas inferiores são os espectros de PL da heteroestrutura. A característica mais marcante destes espectros é a grande semelhança com o espectro da camada com maior conjugação. Esta semelhança indica uma migração eficiente dos éxcitons para esta camada onde ocorre a PL. Para testar a eficiência deste gradiente em guiar a excitação para a camada de mais baixa energia, realizamos dois conjuntos de simulações na heteroestrutura.

Figura 6.2 - O Experimental (a) e simulado (b) Espectros de fotoluminescência (PL) da estrutura passo quase coincide com a da amostra com o menor gap HOMO-LUMO, mostrando a migração efetiva em direção a camada de gap de baixa.

A Figura 6.3 mostra a intensidade relativa da PL simulada em cada camada da heteroestrutura. No Painele (a) a conjugação média da primeira camada foi progressivamente aumentada, diminuindo a diferença na lacuna HOMO-LUMO das duas camadas. No painele (b) a espessura das camadas foi aumentada, tornando mais difícil para o éxciton alcançar a camada de mais baixa energia. Como esperado, o processo de migração é mais eficiente quando as duas camadas estão próximas e com uma grande diferença na energia, de fato, quase todas as emissões foram registradas na camada de energia menor neste caso. Em ambos os casos, o processo altamente eficiente de migração para a camada de menor energia foi reduzido progressivamente com a redução do gradiente, tanto com o aumento da espessura, como com a diminuição da diferença de energia, alcançando 50% quando o éxciton foi aleatoriamente localizado em uma das camadas. Notavelmente, o processo ainda é eficaz com uma espessura de até 5 vezes a distância interação característica entre cromóforos (R_0). Esta migração a longas distâncias indica que transferências homogêneas dentro de uma camada desempenham um papel importante na dinâmica desses éxcitons.

Figura 6.3 - Simulação da intensidade relativa da PL com gradiente de energia entre as camadas, (a) através do aumento do comprimento médio de conjugação na primeira camada e (b) da espessura da amostra.

Concluindo, nós usamos estruturas multicamadas para explorar o processo de transferência intermolecular de energia para guiar os éxcitons dentro de um filme de polímero semiconductor. As estruturas já haviam sido estudadas anteriormente, mas uma análise da migração éxciton se fazia necessário. O processo de migração do éxciton em heteroestruturas em camadas com energia modulada feitas a partir de polímeros conjugados foi modelado através de um arranjo aleatório de unidades conjugadas interagindo através de um modelo modificado Förster. Descobrimos que o modelo reproduz a absorção experimental e espectros de fotoluminescência. Em particular, os espectros teóricos obtidos com o aumento da conjugação média concordam muito bem com os resultados experimentais. Além disso, os espectros simulados das heteroestruturas mostram o mesmo comportamento dos espectros experimentais. Finalmente, pudemos mostrar que a transferência ainda é eficaz mesmo a uma distância de 5 vezes a distância característica de interação (R_0), provavelmente mediada por transferências entre cromóforos na camada doadora. Embora este estudo aborde questões básicas dos mecanismos de transferência de energia, as conclusões obtidas aqui podem ajudar na concepção de dispositivos optoeletrônicos com estruturas moduladas de energia para melhorar os processos transferência de energia.

7 DINÂMICA EM SISTEMAS NÃO HOMOGÊNEOS

7.1 MIGRAÇÃO EM FILMES ULTRAFINOS POLIMÉRICOS SOBRE TiO_2

Nas ultimas décadas tem-se observado uma crescente demanda por dispositivos fotovoltaicos híbridos construídos a partir de nanopartículas (NPs) de dióxido de titânio (TiO_2). (107) Estudos de estabilidade e modificações na interface de tais dispositivos são essenciais para se obter uma melhor eficiência. Também já é bem conhecida na literatura o uso de NPs de TiO_2 como uma alternativa na degradação de corantes e tratamento de efluentes. Outra classe de estudos igualmente importante consiste na aplicação de porfirinas e seus derivados na geração de oxigênio singleto e no tratamento de câncer. (107) Recentemente, Trajano et. al. (em publicação) estudaram os processos ópticos e a transferência de carga no sistema polímero e nanopartículas de TiO_2 . Portanto, é de grande interesse o estudo das propriedades ópticas de polímeros e NPs de TiO_2 .

Nesta seção, será feito o estudo de processos ópticos próximos a interface entre filmes finos de polímero conjugado e NPs de TiO_2 . A Figura 7.1a ilustra os processos em um filme polimérico depositado sobre NPs de TiO_2 . Consideraremos o caso em que a energia do nível LUMO (HOMO) do polímero é maior que a energia do fundo (topo) da banda de condução (valência) do TiO_2 , ou seja, que éxcitons podem ser dissociados pela transferência de elétrons para as NPs de TiO_2 (Figura 7.1b). Esse processo de dissociação envolve a transferência de carga do éxciton em um cromóforo no polímero para uma NP de TiO_2 , é altamente eficiente, mas apenas a pequenas distâncias. Contudo, os éxcitons gerados podem sofrer um processo de difusão mediado por mecanismo Förster no volume do polímero até a interface com o filme de NPs de TiO_2 onde a dissociação por transferência de carga ocorre de maneira eficiente.

Figura 7.1 - a) Ilustração dos processos em um filme polimérico depositado sobre NPs de TiO_2 . b) Esquema energético do polímero e de TiO_2 .

A migração no polímero foi simulada através da integração direta da equação mestra em sua forma matricial (eq. (2.17)). A Figura 7.2 ilustra de forma diagramática cada passo da migração do éxciton desde o ponto em que foi gerado por fotoexcitação (início) até sua recombinação radiativa (emissão) ou dissociação na interface com TiO_2 (final). Cada passo corresponde a uma transferência de energia que se processa ao longo de uma trajetória que possui alta difusividade. Para simplificar a análise, neste capítulo especificadamente foi utilizada uma Densidade de estados (DOS) gaussiana normalizada, centrada em $\varepsilon_{\text{méd}}=0$ de largura $\sigma=1$ e temperatura $K_B T=0,4\sigma$, que corresponde aprox. à temperatura ambiente para $\sigma \sim 60 \text{ meV}$.

Figura 7.2 - Ilustração da migração do éxciton entre o ponto da sua fotoexcitação (início) e a sua recombinação radiativa ou emissão (fim).

A Figura 7.3a representa o valor da energia ε_i cada ponto de uma rede (100×100) sítios com orientação isotrópica e energia escolhida de forma randômica a partir de uma densidade de estados gaussiana. Sítios de maior energia possuem cores próximas ao vermelho e sítios de baixas energias próximas ao azul. O mapa de migração, Figura 7.3b, é referente à configuração mostrado no quadro (a) e corresponde ao valor médio para cada sítio do

quadrado do deslocamento $\langle r^2 \rangle$ entre o ponto de fotoexcitação (início) e a sua recombinação radiativa ou emissão (fim), ver Figura 7.2. No quadro (a) a energia de transição de cada sítio é escolhida aleatoriamente, logo não apresenta correlação entre a energia de determinado sítio com a energia de seus vizinhos próximos. Porém, o mesmo não acontece com o deslocamento quadrático médio $\langle r^2 \rangle$ da excitação, que apresenta regiões de alta difusão e regiões de baixa difusão altamente correlacionadas com ~ 10 primeiros vizinhos. As regiões que, quando excitadas, possuem alto valor de $\langle r^2 \rangle$ (sítio P2 em vermelho, por exemplo) estão localizados em uma região em que o éxciton possui de alta difusividade $\langle r^2 \rangle / \tau_0$ uma vez que não existe uma molécula de baixa energia nas proximidades, fazendo com que a excitação precise caminhar muito antes de encontrar um sítio de baixa energia de onde ocorre a recombinação radiativa. Já uma região próxima a uma molécula de baixa energia (sítio P1 em azul escuro, por exemplo), o éxciton possui baixo valor de $\langle r^2 \rangle$, portanto baixo coeficiente de difusão $\langle r^2 \rangle / \tau_0$. Apenas um sítio de baixa energia já é suficiente para capturar os éxcitons de toda a região, fazendo com que o entorno deste sítio de baixa energia seja uma região de baixa migração. Isto pode ser visto na Figura 7.3c que dá o número de eventos de emissão (intensidade) por sítio quando apenas os dois sítios situados nas posições P1 e P2 são excitados. Pode-se ver o raio de difusão (círculos em branco) é bem maior para excitação no sítio P2 (alto valor de $\langle r^2 \rangle$) do que para excitação no sítio P1 (baixo valor de $\langle r^2 \rangle$). Figura 7.3d mostra a intensidade de emissão por sítio após excitação branca, isto é, todos os sítios da configuração são excitados inicialmente. Inicialmente é interessante notar que menos de 1% dos sítios tem intensidade de emissão apreciável, esses sítios correspondem aos sítios de mais baixa energia no quadro a, abaixo do pico da ordem de -3σ e que os sítios de maior energia correspondem às regiões de mínimo na migração, mostrando novamente que os estados de baixa energia, abaixo de certo valor de corte, funcionam como centros capturadores de éxcitons.

Figura 7.3 - a) Ilustração da migração do éxciton entre o ponto da sua fotoexcitação (início) e a sua recombinação radiativa ou emissão (fim). b) Mapa de migração ou o valor de $\langle r^2 \rangle$ após a excitação cada ponto de uma rede (100x100). c) Número de eventos de emissão por sítio (intensidade) quando apenas dois sítios situados nas posições P1 e P2 são excitados. d) Eventos de emissão por sítio (fim da migração) após a migração quando todos os sítios da matriz são excitados.

O sistema polímero conjugado e as NPs foi simulado utilizando-se a mesma configuração de estado que gerou o mapa de migração da Figura 7.3b, porém um plano de nanopartículas foi introduzido na posição central da rede (x,50) conforme mostra o mapa de difusão na Figura 7.4a. A interação do éxciton com a nanopartícula é do tipo $\exp(-r/R_{CT})$ que descreve a transferência do elétron para a banda de condução do TiO_2 , com raio de interação $R_{CT}=0,5a$, onde a é o parâmetro de rede da matriz polimérica. Pode-se notar que a introdução do plano de TiO_2 alterou por completo o mapa de migração em sua vizinhança. O valor de $\langle r^2 \rangle$ é muito pequeno (<30) para a região em azul escuro que se estende de $\pm 5a$ em torno da linha de NP aceitadora de elétrons. Além disso, os éxcitons que são gerados em uma faixa $\pm 10a$ tem uma grande probabilidade de migrar até a interface (região em azul claro). A Figura 7.4b mostra que a emissão é praticamente suprimida na região próxima a interface

polímero/ TiO_2 . A cor clara no plano da NP indica o número de eventos de transferência de elétrons para cada aceitador.

Figura 7.4 - a) Simulação utilizando-se a mesma configuração de estado (Figura 7.3a), porém um plano de nanopartículas foi introduzido na posição central da rede (x,50). b) Eventos de emissão por sítio (fim da migração) após a migração quando todos os sítios da matriz são excitados.

Polímeros conjugados da família dos polifluorenos apresentam domínios cristalinos embebidos em uma matriz amorfa (108-110). É interessante simular a influência destes domínios ordenados na migração do éxciton no sistema polímero conjugado contendo interface de TiO_2 .

A alteração do mapa de migração do éxciton em um sistema polimérico contendo domínios ordenados e um plano de nanopartículas introduzido na posição central da rede (x,50) pode ser visto na Figura 7.5a. Os dois domínios ordenados estão indicados pela seta e consistem de uma região de área 5x5 no diagrama e a energia assumida para cada molécula nesse domínio foi de -4eV. Esse valor da energia foi escolhido para que o éxciton não tenha

energia para sair desse domínio por excitação térmica à temperatura ambiente. Este aspecto pode ser visto pela cor azul deste domínio o que corresponde a um baixo valor $\langle r^2 \rangle$. A Figura 7.5b mostra os eventos de emissão para a mesma configuração do quadro (a). Pode-se ver que os domínios apresentam alto valor de intensidade, o que significa que a emissão em grande parte corresponde a éxcitons provindos de sua vizinhança. Este processo ocorre por transferência de energia. Além disso, domínios orientados atuam como centros que capturam os éxcitons e competem com a transferência de carga para a interface de TiO₂.

Figura 7.5 - a) Mapa de migração do éxciton em um sistema polimérico contendo domínios ordenados e um plano de nanopartículas introduzido na posição central da rede (x,50). b) Eventos de emissão para a mesma configuração da Figura 7.3a

Devido ao caráter orientacional da transferência de energia, a migração do éxciton pode ser alterada em sistemas não homogêneos como aqueles poliméricos contendo interface de TiO₂. As mudanças na migração do éxciton para cadeias com orientação perpendicular (a) e paralela (b) à interface podem ser vistas na Figura 7.6 para o mapa de migração e para o seu correspondente perfil de difusão. Nessa simulação utilizamos os mesmos parâmetros e a mesma configuração energética da Figura 7.3. Na Figura 7.6a os dipolos das moléculas se encontram alinhados perpendicularmente à interface de TiO₂. Já na Figura 7.5b, os mesmos dipolos estão alinhados paralelamente à interface. De acordo com a teoria de Förster, a difusão é maior na direção ortogonal a orientação dos dipolos. Isso pode ser visto pela anisotropia na migração do éxciton nessas figuras. A transferência de energia ou migração é muito mais eficiente para os dipolos orientados paralelamente à interface. A maior largura do

perfil de difusão para esse caso indica que $\langle r^2 \rangle$ é muito mais afetado pela maior difusão dos éxcitons próxima à interface, ou seja, que $\langle r^2 \rangle$ é muito maior na direção da interface.

Figura 7.6 - Mapa de migração e seu correspondente perfil de migração para dois casos: dipolos orientados perpendicular- a) e paralelamente b) à interface de TiO_2 .

Este resultado indica que sistemas com diferentes fases ou com domínios ordenadas (menor energia) não são adequados para uso em células fotovoltaicas, que exigem um alto comprimento de difusão do éxciton (migração) e uma alta taxa de dissociação (transferência de carga) na heterointerface. Sistemas homogêneos em energia e ordenados devem apresentar os maiores comprimentos de difusão, no caso de materiais desordenados os sistemas com desordem homogênea apresentam maior difusão, uma vez que regiões cristalinas criam domínios de baixa energia que funcionam como armadilhas para a excitação.

8 CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho pode ser separado em dois pontos principais: de um lado apoiar a análise de resultados experimentais obtidos em sólidos orgânicos conjugados, oferecendo uma interpretação microscópica dos dados e de outro lado caracterizar o modelo físico usado nas simulações, para entender os limites de aplicabilidade deste tipo de modelagem. Os resultados simulados foram obtidos a partir de filmes de polímero conjugado, em particular os de PPV que apresenta uma distribuição estatística de segmentos conjugados. Conseguimos desenvolver, a partir de considerações simples e 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 importantes, principalmente relacionadas a uma melhor caracterização da configuração do sistema, entre elas: a geração das energias de transição a partir da distribuição de tamanhos de conjugação; a utilização parâmetros como polarização, energia de excitação e a inclusão da interação elétron-fônon, na forma das réplicas de fônon, que levam a uma inclusão direta das características da luz de excitação na produção dos estados excitados; e a introdução da orientação dos cromóforos que muitas vezes entra de forma parametrizada nas taxas de transferência em outros modelos. Essas novas características tornam o modelo mais realista e nos permite aplicá-lo a um número maior de sistemas e analisar um maior número de parâmetros. Devido a escolha da densidade de estados eletrônicos a partir da distribuição de tamanhos de conjugação, foi possível efetuar simulações de espectro de emissão e absorção e entender melhor a relação entre o formato do espectro de absorção, com o alargamento e deslocamento do espectro de emissão, principalmente em heteroestruturas, que apresentam dificuldades em serem tratadas de forma analítica, por causa da heterogeneidade espacial. Também foi possível entender o limite de aplicabilidade do modelo para sistemas estirados, demonstrando que a orientação dos cromóforos causada pelo estiramento não é suficiente para explicar todos os resultados experimentais, sendo necessário recorrer a uma modelagem simples do processo de

restauração da conjugação entre sítios que se tornam colineares devido ao estiramento. A temperatura foi incorporada ao modelo tornando possível o estudo do deslocamento da PL estacionária, e do decaimento da PL resolvido no tempo em diferentes regiões de energia, evidenciando os processos de concorrência e o processo de congelamento da excitação, que leva ao resultado talvez contra intuitivo do deslocamento da PL para altas energias com a diminuição da temperatura que acontece na região de temperaturas muito baixas. A temperatura também influencia o processo de difusão espacial da excitação, mudando não apenas as taxas de difusão como no próprio expoente que caracteriza a difusão espacial no tempo, muito embora a dinâmica apresente comportamento subdifusivo em todos os regimes de temperatura estudados. Isso leva a considerações importantes, principalmente em sistemas em que a dissociação do éxciton é necessária. Mostramos como a inclusão de regiões organizadas pode muitas vezes atrapalhar a difusão da excitação para a região de dissociação ao invés de melhorar. É interessante ressaltar também que a flexibilidade do modelo permite modifica-lo para descrever outros sistemas, que incluam corantes, QDs, nanopartículas, etc...

Esperamos ter mostrado aqui quão valiosa é a inclusão de modelos simples com parâmetros realistas nas simulações computacionais, e o quanto esses resultados auxiliam na análise dos resultados experimentais. A modelagem ajuda a entender como os vários processos presentes em uma dinâmica complexa interagem, criando um melhor entendimento do processo de fluorescência como um todo e possivelmente abrindo possibilidades otimização de dispositivos partindo de uma base teórica.

Um aprimoramento deste trabalho seria simular a conformação da cadeia polimérica e estudar a 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. 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, uma vez que existe uma discussão atual sobre a aplicabilidade tanto do fator de Boltzmann para transferência para estados de maior energia quanto de fatores de ressonância com estados de menor energia. Assim, podemos concluir enfatizando que obtenção de um modelo multidisciplinar mais exato para a dinâmica do estado excitado em materiais desordenados é um desafio que merece ser empreendido.

REFERÊNCIAS

- 1 WANG, H. L.; MACDIARMID, A. G.; WANG, Y. Z.; GEBLER, D. D.; EPSTEIN, A. J. Application of polyaniline (emeraldine base, EB) in polymer light-emitting devices. *Synthetic Metals*, v. 78, n.1, p. 33-37, 1996.
- 2 HIDE, F.; DIAZGARCIA, M. A.; SCHWARTZ, B. J.; HEEGER, A. J. New developments in the photonic applications of conjugated polymers. *Accounts of Chemical Research*, v. 30, n.10, p. 430-436, 1997.
- 3 FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; DOS SANTOS, D. A.; BREDAS, J. L.; LOGDLUND, M.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, v. 397, n.6715, p. 121-128, 1999.
- 4 COROPCEANU, V.; CORNIL, J.; DA SILVA, D. A.; OLIVIER, Y.; SILBEY, R.; BREDAS, J. L. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, v. 107, n.4, p. 926-952, 2007.
- 5 GIERSCHNER, J.; HUANG, Y.-S.; VAN AVERBEKE, B.; CORNIL, J.; FRIEND, R. H.; BELJONNE, D. Excitonic versus electronic couplings in molecular assemblies: The importance of non-nearest neighbor interactions. *The Journal of chemical physics*, v. 130, p. 044105, 2009.
- 6 MANAS, E. S.; SPANO, F. C. Absorption and spontaneous emission in aggregates of conjugated polymers. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 8087, 1998.
- 7 BORGES, C. A. M. *Efeitos de interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados*. 2005. 142p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 8 MARLETTA, A. *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*. 2001. 185p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- 9 HARRISON, N. T.; BAIGENT, D. R.; SAMUEL, I. D. W.; FRIEND, R. H.; GRIMSDALE, A. C.; MORATTI, S. C.; HOLMES, A. B. Site-selective fluorescence studies of poly(p-phenylene vinylene) and its derivatives. *Physical Review B*, v. 53, n.23, p. 15815-15822, 1996.

- 10 BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.
- 11 WOO, H. S.; LHOST, O.; GRAHAM, S. C.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; QUATTROCCHI, C.; BREDAS, J. L.; SCHENK, R.; MULLEN, K. Optical-spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers. *Synthetic Metals*, v. 59, n.1, p. 13-28, 1993.
- 12 MARLETTA, A.; CASTRO, F. A.; BORGES, C. A. M.; OLIVEIRA, O. N.; FARIA, R. M.; 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*, v. 35, n.24, p. 9105-9109, 2002.
- 13 MARLETTA, A.; GONÇALVES, D.; OLIVEIRA JR., O. N.; FARIA, R. M.; GUIMARÃES, F. E. G. Rapid conversion of poly(p-phenylenevinylene) films at low temperatures. *Advanced Materials*, v. 12, p. 69-74, 2000.
- 14 HU, D. H.; YU, J.; PADMANABAN, G.; RAMAKRISHNAN, S.; BARBARA, P. F. Spatial confinement of exciton transfer and the role of conformational order in organic nanoparticles. *Nano Letters*, v. 2, n.10, p. 1121-1124, 2002.
- 15 FORSTER, T. 10th spiers memorial lecture - transfer mechanisms of electronic excitation. *Discussions of the Faraday Society*, n.27, p. 7-17, 1959.
- 16 SCHOLLES, G. D. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 54, p. 57-87, 2003.
- 17 ZHANG, X.; LI, Z.; LU, G. First-principles simulations of exciton diffusion in organic semiconductors. *Physical Review B*, v. 84, n. 23, p. 235208, 2011.
- 18 MADIGAN, C. F.; BULOVIĆ, V. Modeling of Exciton Diffusion in Amorphous Organic Thin Films. *Physical Review Letters*, v. 96, p. 046404, 2006.
- 19 BARBARA, P. F.; CHANG, W. S.; LINK, S.; SCHOLLES, G. D.; YETHIRAJ, A. Structure and dynamics of conjugated polymers in liquid crystalline solvents. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 58, p. 565-584, 2007.
- 20 ZHAO, Z.; SPANO, F. C. Multiple mode exciton-phonon coupling: applications to photoluminescence in oligothiophene thin films. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n.16, p. 6113-6123, 2007.

- 21 FACETO, A. D. *Simulação do processos de migração e relaxação energética em sistemas orgânicos pi-conjugados emissores de luz*. 2007. 115p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 22 FAVARIM, H. R.; SPADACIO, D.; FACETO, A. D.; ZUCOLOTTI, V.; OLIVEIRA JR., O. N.; GUIMARÃES, F. E. G. Energy-modulated heterostructures made with conjugated polymers for directional energy transfer and carrier confinement. *Advanced Functional Materials*, v. 17, p. 2862-2868, 2007.
- 23 KRUEGER, B. P.; SCHOLLES, G. D.; FLEMING, G. R. Calculation of Couplings and energy-transfer pathways between the pigments of LH2 by the ab initio transition density cube method. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, p. 5378-5386, 1998.
- 24 VISSENBERG, M. C. J. M.; DEJONG, M. J. M. Theory of exciton migration and field-induced dissociation in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, v. 77, n.23, p. 4820-4823, 1996.
- 25 VISSENBERG, M. C. J. M. *Opto-electronic properties of disordered organic semiconductors*. 1999.161p. Thesis (Doctoral) - Universidade de Leiden, Leiden, 1999.
- 26 MESKERS, S. C. J.; HÜBNER, J.; OESTREICH, M.; BÄSSLER, H. Dispersive relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film involving energy transfer: experiment and monte carlo simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 9139-9149, 2001.
- 27 MADIGAN, C. F. *Theory and simulation of amorphous organic electronic devices*. 2006. 478p. Thesis (Doctoral) - Department of Electrical Engineering and Computer Science, Institute of Technology, Massachusetts, 2006.
- 28 MADIGAN, C. F.; BULOVIĆ, V. Exciton energy disorder in polar amorphous organic thin films: monte Carlo calculations. *Physical Review B*, v. 75, p. 081403-4, 2007.
- 29 ATHANASOPOULOS, S.; HENNEBICQ, E.; BELJONNE, D.; WALKER, A. B. Trap limited exciton transport in conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n.30, p. 11532-11538, 2008.
- 30 HENNEBICQ, E.; POURTOIS, G.; SCHOLLES, G. D.; HERZ, L. M.; RUSSELL, D. M.; SILVA, C.; SETAYESH, S.; GRIMSDALE, A. C.; MÜLLEN, K.; BRÉDAS, J.-L.; BELJONNE, D.; MULLEN, K. Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: an improved Förster model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 4744-4762, 2005.
- 31 KÖSE, M. E.; GRAF, P.; KOPIDAKIS, N.; SHAHEEN, S. E.; KIM, K.; RUMBLES, G. Exciton migration in conjugated dendrimers: a joint experimental and theoretical study. *ChemPhysChem*, v. 10, n.18, p. 3285-3294, 2009.

- 32 VAN AVERBEKE, B.; BELJONNE, D. Energy transport along conjugated polymer chains with extended radiative lifetimes: a theoretical study. *ChemPhysChem*, v. 10, p. 3061-3068, 2009.
- 33 BELJONNE, D.; CURUTCHET, C.; SCHOLE, G. D.; SILBEY, R. J. Beyond forster resonance energy transfer in biological and nanoscale systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, p. 6583-6599, 2009.
- 34 COLLINI, E.; SCHOLE, G. D. Coherent intrachain energy migration in a conjugated polymer at room temperature. *Science*, v. 323, n. 5912, p. 369-73, 2009.
- 35 HWANG, I.; SCHOLE, G. D. Electronic energy transfer and quantum-coherence in π -conjugated polymers. *Chemistry of Materials*, v. 23, p. 610-620, 2010.
- 36 OLAYA-CASTRO, A.; SCHOLE, G. D. Energy transfer from Forster-Dexter theory to quantum coherent light-harvesting. *International Reviews in Physical Chemistry*, v. 30, n. 1, p. 49-77, 2011.
- 37 COLLINI, E.; WONG, C. Y.; WILK, K. E.; CURMI, P. M. G.; BRUMER, P.; SCHOLE, G. D. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature. *Nature*, v. 463, p. 644-7, 2010.
- 38 SCHOLE, G. D. Quantum-coherent electronic energy transfer: did nature think of it first? *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, n. 1, p. 2-8, 2010.
- 39 SCHOLE, G. D.; FLEMING, G. R.; OLAYA-CASTRO, A.; VAN GRONDELLE, R. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nature Chemistry*, v. 3, p. 763-774, 2011.
- 40 BELJONNE, D.; SHUAI, Z.; CORNIL, J.; CALBERT, J. P.; BRÉDAS, J.-L. On the luminescence efficiency of polymer light-emitting diodes: a quantum-chemical investigation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, v. 144, n.1, p. 57-62, 2001.
- 41 KASHA, M. Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates. *Radiation Research*, v. 20, p. 55-70, 1963.
- 42 REBENTROST, P.; MOHSENI, M.; ASPURU-GUZI, A. Role of quantum coherence and environmental fluctuations in chromophoric energy transport. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n.29, p. 9942-9947, 2009.
- 43 REBENTROST, P.; STOPA, M.; ASPURU-GUZI, A. Forster coupling in nanoparticle excitonic circuits. *Nano letters*, v. 10, n.8, p. 2849-2856, 2010.

44 MAIA, F. C. B. *Correlação entre polarização da luminescência e orientação molecular em polímeros conjugados*. 2006. 142p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

45 BREUER, H.-P.; PETRUCCIONE, F. *The theory of open quantum systems*, Oxford, New York: Oxford University Press, 2002. 625 p.

46 FORSTER, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen Der Physik*, v. 2, n.1-2, p. 55-75, 1948.

47 SCHOLLES, G. D.; JORDANIDES, X. J.; FLEMING, G. R. Adapting the Forster theory of energy transfer for modeling dynamics in aggregated molecular assemblies. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n.8, p. 1640-1651, 2001.

48 SCHOLLES, G. D.; FLEMING, G. R. On the mechanism of light harvesting in photosynthetic purple bacteria: B800 to B850 energy transfer. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n.8, p. 1854-1868, 2000.

49 CAO, J. S.; SILBEY, R. J. Optimization of exciton trapping in energy transfer processes. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n.50, p. 13825-13838, 2009.

50 ANDREWS, D. L.; CURTCHET, C.; SCHOLLES, G. D. Resonance energy transfer: beyond the limits. *Laser & Photonics Reviews*, v. 5, p. 114-123, 2011.

51 BEENKEN, W. J. D.; PULLERITS, T. Excitonic coupling in polythiophenes: comparison of different calculation methods. *The Journal of Chemical Physics*, v. 120, p. 2490-5, 2004.

52 VUKMIROVIĆ, N.; WANG, L.-W. Density of states and wave function localization in disordered conjugated polymers: a large scale computational study. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, p. 1792-7, 2011.

53 CHANG, J. C. Monopole effects on electronic excitation interactions between large molecules. I. application to energy transfer in chlorophylls. *The Journal of Chemical Physics*, v. 67, p. 3901, 1977.

54 MADJET, M. E.; ABDURAHMAN, A.; RINGER, T. Intermolecular coulomb couplings from ab initio electrostatic potentials: application to optical transitions of strongly coupled pigments in photosynthetic antennae and reaction centers. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 17268-81, 2006.

- 55 GRAGE, M. M.-L.; ZAUSHITSYN, Y.; YARTSEV, A.; CHACHISVILIS, M.; SUNDSTRÖM, V.; PULLERITS, T. Ultrafast excitation transfer and trapping in a thin polymer film. *Physical Review B*, v. 67, p. 205207, 2003.
- 56 BARFORD, W. Beyond Förster resonance energy transfer in linear nanoscale systems. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, p. 11842-3, 2010.
- 57 KLIMOV, V. I.; MIKHAILOVSKY, A. A.; MCBRANCH, D. W.; LEATHERDALE, C. A.; BAWENDI, M. G. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. *Science*, v. 287, n.5455, p. 1011-1013, 2000.
- 58 BACCHIOCCHI, C.; ZANNONI, C. Energy transfer in condensed systems - the effect of phase organization. *Chemical Physics Letters*, v. 268, n.5-6, p. 541-548, 1997.
- 59 BATES, M. A.; ZANNONI, C. A molecular dynamics simulation study of the nematic-isotropic interface of a Gay-Berne liquid crystal. *Chemical Physics Letters*, v. 280, n.1-2, p. 40-45, 1997.
- 60 CHICCOLI, C.; LAVRETOVICH, O. D.; PASINI, P.; ZANNONI, C. Monte Carlo simulations of stable point defects in hybrid nematic films. *Physical Review Letters*, v. 79, n.22, p. 4401-4404, 1997.
- 61 CHICCOLI, C.; PASINI, P.; GUZZETTI, S.; ZANNONI, C. A Monte Carlo simulation of an in-plane switching liquid crystal display. *International Journal of Modern Physics C*, v. 9, n.3, p. 409-419, 1998.
- 62 GRAGE, M. M. L.; PULLERITS, T.; RUSECKAS, A.; THEANDER, M.; INGANAS, O.; SUNDSTROM, V. Conformational disorder of a substituted polythiophene in solution revealed by excitation transfer. *Chemical Physics Letters*, v. 339, n.1-2, p. 96-102, 2001.
- 63 GRAGE, M. M. L.; WOOD, P. W.; RUSECKAS, A.; PULLERITS, T.; MITCHELL, W.; BURN, P. L.; SAMUEL, I. D. W.; SUNDSTROM, V. Conformational disorder and energy migration in MEH-PPV with partially broken conjugation. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n.16, p. 7644-7650, 2003.
- 64 SCHEIDLER, M.; LEMMER, U.; KERSTING, R.; KARG, S.; RIESS, W.; CLEVE, B.; MAHRT, R. F.; KURZ, H.; BASSLER, H.; GOBEL, E. O.; THOMAS, P. Monte Carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene). *Physical Review B*, v. 54, n.8, p. 5536-5544, 1996.
- 65 ROSSI, F.; POLI, P.; JACOBONI, C. Weighted Monte-Carlo Approach to Electron-Transport in semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, v. 7, n.8, p. 1017-1035, 1992.
- 66 ECKHARDT, R. Stan Ulam, John von Neumann and the Monte Carlo method. *Los Alamos Science*, v. 15, p. 131-137, 1987. (*Special Issue*)

67 MOLLAY, B.; LEMMER, U.; KERSTING, R.; MAHRT, R. F.; KURZ, H.; KAUFFMAN, H. F.; BASSLER, H. Dynamics of singlet excitations in conjugated polymers - poly(phenylenevinylene) and poly(phenylphenylenevinylene). *Physical Review B*, v. 50, n.15, p. 10769-10779, 1994.

68 KERSTING, R.; LEMMER, U.; MAHRT, R. F.; LEO, K.; KURZ, H.; BASSLER, H.; GOBEL, E. O. Femtosecond energy relaxation in pi-conjugated polymers. *Physical Review Letters*, v. 70, n.24, p. 3820-3823, 1993.

69 TOMIOKA, A.; MIYANO, K. Numerical study of excitons in a two-dimensional organic dye aggregate. *Physical Review B*, v. 54, n.5, p. 2963-2967, 1996.

70 BRUNNER, K.; TORTSCHANOFF, A.; WARMUTH, C.; BASSLER, H.; KAUFFMANN, H. F. Site torsional motion and dispersive excitation hopping transfer in pi-conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n.16, p. 3781-3790, 2000.

71 RAUSCHER, U.; BASSLER, H.; BRADLEY, D. D. C.; HENNECKE, M. Exciton versus band description of the absorption and luminescence spectra in poly(para-phenylenevinylene). *Physical Review B*, v. 42, n. 16, p. 9830-9836, 1990.

72 BASSLER, H.; SCHWEITZER, B. Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. *Accounts of Chemical Research*, v. 32, n.2, p. 173-182, 1999.

73 KERSTING, R.; MOLLAY, B.; RUSCH, M.; WENISCH, J.; LEISING, G.; KAUFFMANN, H. F. Femtosecond site-selective probing of energy relaxing excitons in poly(phenylenevinylene): luminescence dynamics and lifetime spectra. *Journal of Chemical Physics*, v. 106, n.7, p. 2850-2864, 1997.

74 FAVARIN, H. R. *Estudo dos processos fotofísicos em heteroestruturas orgânicas que utilizam chaveamento de luz por fotoalinhamento molecular*. 2006. 126p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

75 PEETERS, E.; RAMOS, A. M.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J. Singlet and triplet excitations of chiral dialkoxy-p-phenylene vinylene oligomers. *Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 21, p. 9445-9454, 2000.

76 TRETIK, S.; SAXENA, A.; MARTIN, R. L.; BISHOP, A. R. Conformational dynamics of photoexcited conjugated molecules. *Physical Review Letters*, v. 89, n.9, p. 097402, 2002.

77 CORNIL, J.; DOS SANTOS, D. A.; CRISPIN, X.; SILBEY, R. J.; BRÉDAS, J.-L. Influence of interchain interactions on the absorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers: a quantum-chemical characterization. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, p. 1289-1299, 1998.

- 78 BELJONNE, D.; CORNIL, J.; SILBEY, R. J.; MILLIÉ, P.; BRÉDAS, J.-L. Interchain interactions in conjugated materials: the exciton model versus the supermolecular approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, p. 4749-4758, 2000.
- 79 BARFORD, W. Exciton transfer integrals between polymer chains. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, p. 134905, 2007.
- 80 ANDREWS, D. A unified theory of radiative and radiationless molecular energy transfer. *Chemical Physics*, v. 135, p. 195-201, 1989.
- 81 SON, S.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J.; GALVIN, M. E. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene). *Science*, v. 269, n. 5222, p. 376-378, 1995.
- 82 MATSUMOTO, M.; NISHIMURA, T. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, v. 8, n. 1, p. 3-30, 1998.
- 83 THOMAS, D. B.; LUK, W.; LEONG, P. H. W.; VILLASENOR, J. D. Gaussian random number generators. *Acm Computing Surveys*, v. 39, n.4, 2007. DOI = 10.1145/1287620.1287622
- 84 PRESS, W. H. *Numerical recipes in C : the art of scientific computing*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 994 p.
- 85 GOLUB, G. H.; VAN LOAN, C. F. *Matrix computations*. 3rd ed. Baltimore: Johns Hopkins University Press, 1996. 694 p. (Johns Hopkins studies in the mathematical sciences)
- 86 MAHRT, R.; YANG, J. P.; GREINER, A.; BASSLER, H.; BRADLEY, D. D. C. Site-selective fluorescence spectroscopy of poly(p-phenylenevinylene)s and oligomeric model compounds. *Makromolekulare Chemie-rapid communications*, v. 11, n.9, p. 415-421, 1990.
- 87 RAUSCHER, U.; SCHUTZ, L.; GREINER, A.; BASSLER, H. Site-selective spectroscopy of matrix-isolated conjugated polymers. *Journal of Physics-condensed matter*, v. 1, n. 48, p. 9751-9763, 1989.
- 88 DRAKE, J. M.; KLAFTER, J.; LEVITZ, P. Chemical and biological microstructures as probed by dynamic processes. *Science*, v. 251, n. 5001, p. 1574-1579, 1991.
- 89 HAYES, G. R.; SAMUEL, I. D. W.; PHILLIPS, R. T. Exciton dynamics in electroluminescent polymers studied by femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Physical Review B*, v. 52, n. 16, p. 11569-11572, 1995.

- 90 ZUMOFEN, G.; KLAFTER, J.; BLUMEN, A. Anomalous transport - a one-dimensional stochastic-model. *Chemical Physics*, v. 146, n. 3, p. 433-444, 1990.
- 91 ZUMOFEN, G.; BLUMEN, A.; KLAFTER, J. Scaling properties in anomalous diffusion. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v. 202, p. 130-Phys, 1991.
- 92 DRAKE, J. M.; KLAFTER, J. Dynamics of confined molecular-systems. *Physics Today*, v. 43, n. 5, p. 46-55, 1990.
- 93 KLAFTER, J.; BLUMEN, A.; SHLESINGER, M. F.; ZUMOFEN, G. Stochastic pathway to anomalous diffusion - reply. *Physical Review A*, v. 41, n.2, p. 1158-1159, 1990.
- 94 DRAKE, J. M.; KLAFTER, J. Special Issue - dynamics of molecular-systems. *Physics Today*, v. 43, n.5, p. 23-23, 1990. DOI: 10.1063/1.881259
- 95 BLUMEN, A.; ZUMOFEN, G.; KLAFTER, J. Tracking anomalous diffusion by luminescent probes. *Journal of Luminescence*, v. 40-1, p. 641-642, 1988.
- 96 SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers as molecular materials: how chain conformation and film morphology influence energy transfer and interchain interactions. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 54, p. 141-72, 2003.
- 97 MULLER, J. G.; LEMMER, U.; RASCHKE, G.; ANNI, M.; SCHERF, U.; LUPTON, J. M.; FELDMANN, J. Linewidth-limited energy transfer in single conjugated polymer molecules. *Physical Review Letters*, v. 91, n.26, p. 267403, 2003.
- 98 BRAUN, D.; HEEGER, A. J. Electroluminescence from light-emitting-diodes fabricated from conducting polymers. *Thin Solid Films*, v. 216, n.1, p. 96-98, 1992.
- 99 GAGNON, D. R.; KARASZ, F. E.; THOMAS, E. L.; LENZ, R. W. Molecular-orientation and conductivity in highly drawn poly(p-phenylene vinylene). *Synthetic Metals*, v. 20, n.1, p. 85-95, 1987.
- 100 KROPEWNICKI, M. L.; SCHAEFER, D. J.; HEHN, M.; DERMAUT, W.; GEISE, H. J.; CHMELKA, B. F. Determination of molecular orientational order in cold-stretched poly (p-phenylene vinylene) thin films by DECODER C-13 NMR. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, v. 22, n.2-3, p. 275-297, 2002.
- 101 DERMAUT, W.; VAN DEN KERKHOF, T.; VAN DER VEKEN, B. J.; MERTENS, R.; GEISE, H. J. Cold stretching of PPV with water as a plasticizer. *Macromolecules*, v. 33, n.15, p. 5634-5637, 2000.

- 102 MASSARDIER, V.; CAJIPE, V. B.; NGUYEN, T. P.; TRAN, V. H. Molecular orientation in cold-stretched poly(phenylene vinylene) films. *Synthetic Metals*, v. 75, n.3, p. 169-173, 1995.
- 103 NGUYEN, T. Q.; WU, J. J.; DOAN, V.; SCHWARTZ, B. J.; TOLBERT, S. H. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. *Science*, v. 288, n. 5466, p. 652-656, 2000.
- 104 KRATKY, O. Deformation mechanism of filament substance, I. *Kolloid-Zeitschrift*, v. 64, n.2, p. 0213-0222, 1933.
- 105 IRVINE, P. A.; SMITH, P. Development of the axial young modulus with draw ratio of flexible-chain polymers. *Macromolecules*, v. 19, n.1, p. 240-242, 1986.
- 106 GRIMSDALE, A. C.; CHAN, K. L.; MARTIN, R. E.; JOKISZ, P. G.; HOLMES, A. B. Synthesis of light-emitting conjugated polymers for applications in electroluminescent devices. *Chemical Reviews*, v. 109, n.3, p. 897-1091, 2009.
- 107 TSUTAE, F. M. *Processos ópticos e interação entre nanopartículas e sistemas moleculares*. 2011. 87p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 108 KIM, Y.; COOK, S.; TULADHAR, S. M.; CHOULIS, S. A.; NELSON, J.; DURRANT, J. R.; BRADLEY, D. D. C.; GILES, M.; MCCULLOCH, I.; HA, C. S.; REE, M. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. *Nature Materials*, v. 5, n.3, p. 197-203, 2006.
- 109 KIM, J. S.; HO, P. K. H.; MURPHY, C. E.; FRIEND, R. H. Phase separation in polyfluorene-based conjugated polymer blends: lateral and vertical analysis of blend spin-cast thin films. *Macromolecules*, v. 37, n.8, p. 2861-2871, 2004.
- 110 MARTINEZ-MARES, M.; LEWENKOPF, C. H.; MUCCIOLO, E. R. Statistical fluctuations of pumping and rectification currents in quantum dots. *Physical Review B*, v. 69, n.8, p. 085301, 2004.