



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Transporte de Energia em Polímeros Conjugados:
Estrutura Eletrônica e Dinâmica de Éxcitons via
Monte Carlo Cinético**

Laura Simonassi Raso de Paiva

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Laura Simonassi Raso de Paiva

Transporte de Energia em Polímeros Conjugados: Estrutura Eletrônica e Dinâmica de Éxcitons Via Monte Carlo Cinético

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

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Brasília, Abril de 2022

Semicondutores orgânicos se destacam por sua aplicabilidade em opto-eletrônica. Entre suas aplicações, estão diodos emissores de luz (OLEDs) e células fotovoltaicas orgânicas (OPVs). Tanto a geração de potencial elétrico em OLEDs, quanto a geração de luz em OPVs dependem do transporte de energia. Portanto, o estudo do mecanismo de transferência de éxcitons é essencial, uma vez que são os portadores de energia nesta classe de materiais. A transferência de energia por éxcitons pode ser modelada pelo Mecanismo de Transferência via Ressonância Förster. Para descrever esta transferência é necessário realizar o estudo da estrutura eletrônica das moléculas em questão. Para simular a dinâmica de éxcitons, é possível utilizar um algoritmo de Monte Carlo Cinético. Este pode ser modelado a partir da taxa de transferência de energia obtida com o estudo da estrutura eletrônica. Dentre os materiais orgânicos, os polímeros conjugados se destacam por apresentarem altos coeficientes de absorção. Assim, para este projeto foram selecionados os polímeros politiofeno e poli(p-fenileno vinileno). Neste trabalho é realizado o estudo da estrutura eletrônica destes polímeros, tornando possível a mo-

delagem da dinâmica de éxcitons nestes materiais. As simulações em Monte Carlo Cinético permitem avaliar o impacto que diferentes morfologias e efeitos de aniquilação possuem sobre a transferência de energia.

Palavras-chave: Difusão de éxcitons, Mecanismo de Transferência via Ressonância Förster, Monte Carlo Cinético, Polímeros.

ABSTRACT

The potential of organic semiconductors in optoelectronic devices have been subject of extensive research. Among the applications of such materials are organic photovoltaics and organic light emitting diodes. In both cases, exciton dynamics play an essential role, and therefore it becomes an important object of study. The exciton diffusion process can be described through the Förster Resonance Energy Transfer mechanism. For such description, the study of the electronic structure of the materials involved becomes necessary. In order to simulate exciton dynamics, a Kinetic Monte Carlo algorithm is developed, considering the energy transfer rate previously obtained. With the research of organic materials, polymers solar cells have been highlighted once their conjugation lengths resulted in high absorption coefficients. Therefore, for this study, the polymers polythiophene and poly p-phenylene vinylene were chosen. Such procedure allows the evaluation of the electronic structure of polymers. Further analysis of the Kinetic Monte Carlo simulation results show the impact that different morphologies and

annihilation effects have on exciton dynamics.

Keywords: Exciton Diffusion, Förster Resonance Energy Transfer, Kinetic Monte Carlo, Polymers.

1	Introdução	9
2	Revisão Bibliográfica	13
2.1	Problema de Muitos Corpos	13
2.2	Teoria do Funcional Densidade	16
2.3	Transferência Förster de Energia	18
2.4	Método dos Ensembles Nucleares	20
2.5	Modelo de Kuhn	21
3	Metodologia	24
3.1	Estrutura Eletrônica	24
3.2	Monte Carlo Cinético	25
4	Resultados	31
4.1	Estrutura Eletrônica	31

4.2	Transporte de Energia	40
5	Conclusões	57
6	Apêndice	60
6.1	Estrutura Eletrônica	60
6.2	Transporte de energia	65
	Referências Bibliográficas	76

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A presença de semicondutores orgânicos em aparelhos optoeletrônicos se mostrou crescente ao longo das últimas décadas [1, 2]. Estes novos materiais estão sendo investigados como alternativa aos fotovoltaicos inorgânicos por apresentarem flexibilidade, leveza e um potencial de menor custo de produção [2]. Algumas das aplicações destes materiais são diodos orgânicos transmissores de luz (OLEDs) [3, 4] e fotovoltaicos orgânicos (OPVs) [4, 5]. Estes últimos operam com o efeito fotovoltaico: a conversão de luz em potência elétrica. Entretanto, a absorção de um fóton não leva à transmissão direta de energia. Em semicondutores orgânicos, a absorção de um fóton leva à formação de uma quasipartícula. Esta é caracterizada pelo estado ligado entre um elétron e um buraco, denominada éxciton [2]. A transmissão ou dissociação desta quasipartícula caracteriza o transporte de energia em semicondutores orgânicos. Os sistemas nos quais ocorrem este processo de transporte de energia normalmente requerem dois

componentes, sendo o primeiro um doador de elétrons e o segundo, um aceitador. Os éxcitons são normalmente formados no componente doador. O portador de energia migra até alcançar a interface doador-aceitador via um mecanismo de difusão. Quando a diferença de energia entre o doador e o aceitador é maior do que a energia de ligação de um éxciton, a quasipartícula se dissocia, voltando ao estado de um elétron e a um buraco livres [6, 7]. Dessa forma, o éxciton percorre uma distância antes de sofrer o processo de dissociação. Essa distância, denominada como comprimento de difusão, é um indicador da eficiência do processo. A dissociação do éxciton tem como consequência a formação de cargas livres, resultando na geração de corrente elétrica. Dessa forma, é objeto de interesse a formação de éxcitons e o transporte de energia que se segue.

A transferência de energia por éxcitons pode ser modelada pelo Mecanismo de Transferência via Ressonância Förster (FRET) [8, 9]. Este é um processo não radiativo, em que a energia de excitação é transferida de uma molécula aceitadora para uma molécula doadora. A taxa de transferência de energia é não nula quando há sobreposição entre os espectros de emissão e absorção destas moléculas. Desta forma, para descrever esta transferência é necessário realizar o estudo da estrutura eletrônica das moléculas em questão. Para simular a dinâmica de éxcitons, é possível utilizar um algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC - do inglês, *Kinetic Monte Carlo*) [10, 11]. Este pode ser modelado a partir da taxa de transferência de energia com o estudo da estrutura eletrônica. Ademais, alguns fatores podem afetar o transporte de energia de éxcitons em materiais orgânicos, como aniquilação de éxciton-éxciton [11, 12].

Dentre os materiais orgânicos, os polímeros conjugados se destacam por apresentarem conjugação π . Suas longas cadeias conjugadas resultam em altos coeficientes de absorção,

destacando-se na pesquisa de fotovoltaicos orgânicos [13]. Para este projeto, foram selecionados os polímeros politiofeno (PTh) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV), ambos usualmente empregados no ramo de pesquisa de eletrônica orgânica [14]. Os dímeros destes polímeros estão respectivamente ilustrados na Figura 1.1 (a) e (b). São investigadas a estrutura eletrônica de ambos os polímeros. Entretanto, polímeros são macromoléculas, constituídas por unidades estruturais definidas como monômeros. Um polímero pode usualmente atingir a ordem de milhares de monômeros em sua cadeia principal. Dessa forma, do ponto de vista estrutural, a realização de cálculos de estrutura eletrônica para uma molécula desta dimensão seria computacionalmente impraticável. Uma alternativa a esta situação é a variação sistemática do número de monômeros em uma cadeia, gerando uma série de oligômeros [14]. Essa técnica permite a avaliação de propriedades óticas para oligômeros de diferente comprimentos, permitindo a observação da progressão de resultados de moléculas pequenas à moléculas com comportamento que se aproxima do regime polimérico.

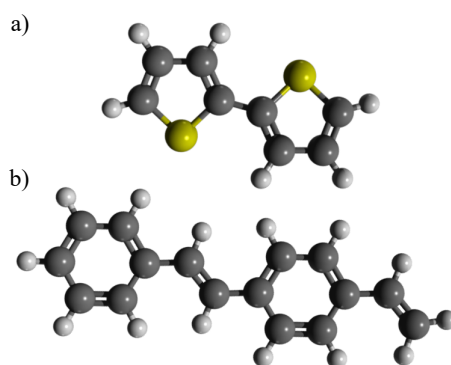


Figura 1.1: Dímeros dos polímeros (a) politiofeno e (b) PPV.

Neste trabalho, o estudo da estrutura eletrônica dos polímeros PTh e PPV foi realizado com a finalidade de avaliar propriedades eletrônicas e de transporte para as séries de oligômeros,

obtendo a previsão do regime polimérico correspondente. Este estudo permitiu a obtenção de parâmetros para a modelagem da transferência de energia. Desta forma, foi possível investigar a dinâmica de éxcitons, via FRET, em ambos os polímeros, através de simulações de Monte Carlo Cinético. Nestas simulações, foi implementada a possibilidade de aniquilação éxciton-éxciton, e é observado como este fator afeta a dinâmica de éxcitons. Ademais, é objeto de estudo o impacto que as diferentes morfologias entre estes dois materiais apresentam nesta dinâmica.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problema de Muitos Corpos

O problema molecular é constituído por um sistema com múltiplos núcleos, e, conseqüentemente, elétrons. Considere um sistema que possui M núcleos e N elétrons [15]. Os elétrons são indexados por $\{i, j, \dots\}$. A distância entre cada par de elétrons é definida por $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Os núcleos são indexados por $\{A, B, \dots\}$ e a distância entre eles é $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. A distância entre elétrons e núcleos pode ser definida por $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$. A equação de Schrödinger independente do tempo para o problema é dada por

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \tag{2.1}$$

em que E é a energia do sistema e \hat{H} é o operador Hamiltoniano. A forma do Hamiltoniano leva em consideração cinco contribuições para a energia total do sistema molecular. Estas são a energia cinética de elétrons (T_e) e núcleos (T_n), o potencial de atração entre elétrons e núcleos (V_{en}) e os potenciais de repulsão que elétrons (V_{ee}) e núcleos (V_{nn}) apresentam entre si. Assim, \hat{H} pode ser escrito como

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

Os operadores podem ser descritos em unidades atômicas. Sendo assim, no espaço de configurações, as energias cinéticas assumem a forma

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

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{m_A}, \quad (2.4)$$

em que m_A é a massa do núcleo. Considerando a interação Coulombiana entre as cargas, os operadores \hat{V}_{en} , \hat{V}_{ee} e \hat{V}_{nn} podem ser descritos por

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

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad e \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (2.7)$$

em que Z é o número atômico dos núcleos.

Dessa forma, ao substituir na equação 2.2, a equação 2.1 pode ser reescrita como

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{m_A} \Psi + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \Psi + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \Psi - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \Psi = E \Psi. \quad (2.8)$$

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O operador Hamiltoniano de um sistema de muitos corpos indica que nenhuma partícula se move independentemente das outras, havendo correlação entre o movimento de todas as partículas. Assim, a resolução da equação 2.8 pode ser obtida de forma apenas aproximada. Em sistemas moleculares, é esperado que elétrons se movam mais rapidamente que núcleos. Com o movimento do núcleo sendo comparativamente mais lento, é possível desacoplar o movimento dos elétrons e dos núcleos, obtendo energias eletrônicas para posições nucleares fixas. Dessa forma, a aproximação de Born-Oppenheimer [15] despreza a energia cinética dos núcleos, e a repulsão entre núcleos passa a ser considerada constante.

É proposta uma solução baseada na separação de variáveis da função de onda Ψ , determinada por *expansão adiabática*, a partir da suposição que a movimentação dos núcleos é desprezível na escala de tempo dos elétrons [16]. Esta possui a forma

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \Psi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \Psi_{nuc}(\{\mathbf{R}_A\}), \quad (2.9)$$

em que Ψ_{nuc} é a solução do problema nuclear e Ψ_{ele} a solução do problema eletrônico, que também depende parametricamente das coordenadas nucleares.

A aplicação dos operadores 2.3 e 2.4 em 2.9 resulta em

$$\hat{T}_e \Psi_{ele} \Psi_{nuc} = -\frac{\Psi_{nuc}}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_{ele} \quad e \quad (2.10)$$

$$\hat{T}_n \Psi_{ele} \Psi_{nuc} = -\frac{\Psi_{ele}}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \Psi_{nuc}}{m_A}. \quad (2.11)$$

Dessa forma, ao substituir 2.9 e dividir por $\Psi_{ele} \Psi_{nuc}$, a equação 2.8 pode ser reescrita como

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{\Psi_{ele}} \nabla_i^2 \Psi_{ele} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{\Psi_{nuc}} \frac{\nabla_A^2 \Psi_{nuc}}{m_A} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = E. \quad (2.12)$$

Assim, é possível definir a equação de Schrödinger eletrônica como

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi_{ele} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{\Psi_{ele}}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \Psi_{ele} = E_{el} \Psi_{ele}. \quad (2.13)$$

Dessa forma, com o desacoplamento do movimento de elétrons e núcleos, é obtido que para cada configuração nuclear $\{\mathbf{R}_A\}$ existirá uma solução para a equação eletrônica 2.13.

2.2 Teoria do Funcional Densidade

Considere que o estado físico de um sistema de N elétrons submetidos à um potencial externo qualquer possa ser descrito por uma função de onda $\Psi_{ele}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Esta pode ser uma solução independente do tempo para a equação de Schrödinger, com o operador

Hamiltoniano do problema eletrônico, descrito na equação 2.13, que pode ser reescrito por

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (2.14)$$

Para sistemas de muitos corpos, a determinação de Ψ_{ele} não é intuitiva, dificultando a obtenção da energia E_{ele} na equação 2.13. Dessa forma, é interessante uma abordagem alternativa. Na Mecânica Quântica, considerando apenas um elétron, o produto $\Psi_{ele}^*(\mathbf{r})\Psi_{ele}(\mathbf{r})$ é a densidade de probabilidade de encontrar o elétron no estado Ψ_{ele} , entre \mathbf{r} e $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$. Dessa forma, a densidade eletrônica pode ser definida por $\rho(\mathbf{r}) = \Psi_{ele}^*(\mathbf{r})\Psi_{ele}(\mathbf{r})$, em unidades atômicas. Assim, em um sistema de N elétrons, podemos definir a densidade eletrônica por

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi_{ele}^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_{ele}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.15)$$

A Teoria do Funcional Densidade (DFT - do inglês, *Density Functional Theory*) se baseia na formulação do operador \hat{H}_{ele} a partir de um funcional da densidade. Consequentemente, com \hat{H}_{ele} , é possível determinar a função de onda Ψ_{ele} e a energia do sistema E_{ele} . O teorema de existência de Hohenberg-Kohn demonstra por absurdo que a densidade determina o potencial externo, dado pela equação 2.7, e portanto determina o Hamiltoniano. Assim, o primeiro teorema em que a DFT é baseada determina que o potencial externo, o Hamiltoniano e a função de onda são funções da densidade eletrônica. Uma vez que esta própria é função das coordenadas, estes são determinados como funcionais da densidade [17].

Um segundo teorema fundamental para a formulação da DFT é o teorema variacional

de Hohenberg-Kohn. Neste teorema, a partir do princípio variacional é possível provar que o funcional de energia do sistema $E_{ele}(\rho)$ atinge um valor mínimo quando a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é a do estado fundamental. A consequência deste teorema é que a determinação da energia $E_{ele}(\rho)$ se dá através da variação de $\rho(\mathbf{r})$. Assim, a energia satisfaz um princípio variacional

$$\frac{\delta(E_{ele}(\rho) - \lambda \int \rho(\mathbf{r}) d^3r)}{\delta\rho} = 0, \quad (2.16)$$

em que λ é um multiplicador de Lagrange e δ indica uma derivada funcional [18].

2.3 Transferência Förster de Energia

Os éxcitons são quasipartículas que transportam energia pelo sistema molecular. Portanto, é importante uma descrição da transferência dessa excitação de uma molécula para outra. O mecanismo de transferência pode ser visto como o processo combinado da emissão virtual de um fóton na molécula doadora e consequente absorção na molécula aceitadora [19]. Por isso, a taxa de transferência é expressa em termos do espectro de emissão do doador e do espectro de absorção do aceitador. A teoria de Förster se baseia neste processo. A transferência de energia por ressonância Förster (FRET) [8, 9, 19] é um processo não radiativo - portanto a troca de fótons virtuais -, em que a energia de excitação é transferida entre duas moléculas. Para que a transferência de energia ocorra, é necessário que haja sobreposição entre o espectro de emissão da molécula doadora e o espectro de absorção da molécula aceitadora.

A taxa de transferência de Förster é dada por [8, 9]

$$k_F = \frac{9c^4\kappa^2}{8\pi r^6} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega)\alpha_A(\omega), \quad (2.17)$$

em que c é a velocidade da luz, r é a distancia intermolecular, I_D é a taxa diferencial de emissão da molécula doadora e $\alpha_A(\omega)$ é a seção transversal de absorção da molécula aceitadora. O termo κ é um fator de orientação, utilizado como $\kappa^2 = \frac{2}{3}$ [20].

A taxa de decaimento radiativo no doador é dada por

$$k_E = \frac{1}{\tau_E} = \int_0^\infty d\omega I_D(\omega), \quad (2.18)$$

em que τ_E é o tempo de vida radiativo dos éxcitons e representa o tempo durante o qual o éxciton se recombina naturalmente. A distância para a qual a taxa de transferência se iguala à esta taxa de recombinação espontânea é denominada raio de Förster. Este parâmetro é obtido igualando as equações 2.17 e 2.18, resultando em

$$R_F^6 = \frac{9c^4\kappa^2\tau_E}{8\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega)\alpha_A(\omega). \quad (2.19)$$

A partir das equações 2.17 e 2.19, a taxa de transferência de Förster pode ser escrita em termos do raio de Förster, como

$$k_F = \frac{1}{\tau_E} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6. \quad (2.20)$$

Com o aumento da cadeia molecular, é necessário adicionar à distância intermolecular r o termo $\alpha\mu$. Esta correção considera o comprimento de conjugação da cadeia [21]. A taxa de transferência de Förster pode ser reescrita por

$$k_F = \frac{1}{\tau_E} \left(\frac{R_F}{\alpha\mu + r} \right)^6, \quad (2.21)$$

em que $\alpha = 1,15e^{-1}$ é a constante de proporcionalidade [22].

A difusão de éxcitons demonstra usualmente um comportamento de difusão normal. Para tais processos de difusão, é interessante que seja determinado o comprimento de difusão. Este parâmetro indica o quão longe um éxciton pode ser transferido ao longo de uma rede antes de sua recombinação. O comprimento de difusão pode ser estimado por [22]

$$L_D = r \left(\frac{R_F}{\alpha\mu + r} \right)^3. \quad (2.22)$$

2.4 Método dos Ensembles Nucleares

O espectro eletrônico de moléculas normalmente caracteriza transições verticais e suas energias [23]. A geometria de uma molécula pode sofrer modificações com a excitação. Isso acontece com os oligômeros em estudo neste trabalho, pois muitos sofrem torção quando em transição do estado fundamental para o excitado [24]. Cada modo normal da molécula contribui para uma deformação da geometria de equilíbrio. Para contornar isso, é utilizado o método dos ensembles nucleares. Este é um método de simulação de espectros baseados na excitação de

um conjunto de geometrias nucleares. Uma distribuição de osciladores harmônicos é utilizada para cada modo normal da molécula. Para isso, são obtidas amostras de $M = 500$ geometrias para cada oligômero, para os estados fundamental e primeiro estado excitado. Os cálculos via DFT resultam nas energias de transição ΔE e força de oscilador f . Os resultados são ajustados por gaussianas G , produzindo os espectros de absorção e emissão, respectivamente da forma [23, 25]

$$\sigma(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2mc\epsilon_0} \frac{1}{M} \sum_i^M f_i G(E - \Delta E_i, \delta) \quad e \quad (2.23)$$

$$I(E) = \frac{e^2}{2\pi \hbar mc^3 \epsilon_0} \frac{1}{M} \sum_i^M \Delta E_i^2 f_i G(E - \Delta E_i, \delta), \quad (2.24)$$

em que e é a carga do elétron, m é a massa, ϵ_0 a permissividade do vácuo e δ o desvio padrão de G . A força de oscilador f depende do momento de dipolo de transição μ da forma [23, 25]

$$f = \frac{2m\Delta E\mu^2}{3\hbar^2 e^2}. \quad (2.25)$$

2.5 Modelo de Kuhn

Existem diferentes métodos de previsão da energia de transição em polímeros com conjugação π . O modelo de Kuhn apresenta o ajuste desta energia como função do comprimento da cadeia conjugada [26]. Este modelo [27] segue uma proposição de que as ligações duplas de um polímero conjugado podem ser representadas por N osciladores harmônicos idênticos [28]. Os osciladores estariam acoplados entre si por ligações simples. A energia potencial deste

sistema é dada por

$$U = \frac{k}{2} \sum_{i=1}^{N-1} (x_i - x_{i+1})^2, \quad (2.26)$$

com expansão resultando em

$$U = k \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{k}{2} (x_1^2 + x_N^2) - k \sum_{i=1}^{N-1} x_i x_{i+1}. \quad (2.27)$$

O segundo termo é atribuído aos efeitos das extremidades. Estes efeitos são desprezados no modelo para valores de N muito grandes.

No modelo de Kuhn [27], a energia potencial é definida por

$$U = \frac{k_0}{2} (x_1^2 + \dots + x_N^2) - k (x_1 x_2 + \dots + x_{N-1} x_N). \quad (2.28)$$

A fim da reprodução destes resultados, define-se $k_0 = 2k$. A Lagrangeana deste sistema é dada por

$$L = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \dot{x}_i^2 - \frac{k_0}{2} \sum_{i=1}^N x_i^2 + k \sum_{i=1}^{N-1} x_i x_{i+1}. \quad (2.29)$$

Ao aplicar as equações de Euler-Lagrange, é obtido

$$m\ddot{x}_i + k_0 x_i - k(x_{i+1} - x_{i-1}) = 0. \quad (2.30)$$

Substituindo uma solução na forma $x_i = K_i e^{i\omega t}$, as relações são dadas por

$$-\omega^2 m K_1 + k_0 K_1 - k K_2 = 0, \quad i = 1; \quad (2.31)$$

$$-\omega^2 m K_i + k_0 K_i - k(K_{i+1} - K_{i-1}) = 0, \quad 1 < i < N; \quad (2.32)$$

$$-\omega^2 m K_i + k_0 K_i - k K_{i-1} = 0, \quad i = N. \quad (2.33)$$

Ao utilizar $K_n = k \sin(n\Phi)$ [27], é obtido uma expressão para a frequência ω e para Φ :

$$\omega = \sqrt{\frac{k_0}{m} - \frac{2k}{m} \cos \Phi}; \quad (2.34)$$

$$\Phi = \frac{n\pi}{N+1}. \quad (2.35)$$

Portanto, as frequências podem ser escritas como

$$\omega = \sqrt{\frac{k_0}{m}} \sqrt{1 - 2 \frac{k}{k_0} \cos \frac{n\pi}{N+1}}. \quad (2.36)$$

E a energia de transição pode ser obtida por

$$E = E_0 \sqrt{1 - 2 \frac{k}{k_0} \cos \frac{n\pi}{N+1}}, \quad (2.37)$$

em que $E_0 = \hbar \sqrt{\frac{k_0}{m}}$.

A partir dos cálculos de estrutura eletrônica, é possível obter E para a série de oligômeros dos polímeros PTh e PPV. Estes valores são ajustados com a equação 2.37, de forma que seja possível prever a energia de transição E no regime polimérico à medida que $\frac{1}{N} \rightarrow 0$.

3.1 Estrutura Eletrônica

Os polímeros PTh e PPV foram construídos no software *Avogadro* [29]. Cada oligômero é construído separadamente, com unidades de repetição variando entre 2-8. Para cada molécula, é realizada uma pré-otimização, utilizando o campo de força universal (UFF) [30]. Para o estudo da estrutura eletrônica, é desejado a obtenção de geometrias de equilíbrio e modos normais de vibração para ambos os polímeros, no estado fundamental e no primeiro estado excitado. A geometria pré-otimizada é utilizada como *input* para os cálculos, feitos através do software *Gaussian 09* [31], utilizando a Teoria do Funcional Densidade. Foram utilizados os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP com a base 6-31G(d,p) [32]. A partir das geometrias e modos normais otimizados, foi utilizado o método dos ensembles nucleares para obter os espectros de absorção e de emissão. Este método foi implementado nos softwares *NewtonX* [33] e *LeoX*

[22]. Inicialmente, o software *NewtonX* foi utilizado para os resultados obtidos com o funcional B3LYP. Com o desenvolvimento do software *LeoX* no Laboratório de Supercomputação para Sistemas Complexos, este foi utilizado para os resultados obtidos com o funcional CAM-B3LYP. Esta escolha foi feita por possibilitar maior controle sobre a geração de geometrias dos espectros. Para gerar os espectros, foram tomadas 500 geometrias iniciais, à uma temperatura de 300K. O raio de Förster é calculado a partir da sobreposição entre os espectros de absorção e emissão, como descrito na equação 2.19. A partir deste parâmetro, é possível calcular uma estimativa para o comprimento de difusão com a equação 2.22.

3.2 Monte Carlo Cinético

Foi desenvolvido um código numérico na linguagem *Fortran*, no qual foi implementado um algoritmo de Monte Carlo Cinético. Este é baseado na taxa de transferência de Förster corrigida, dada pela equação 2.21. As simulações foram realizadas em uma dimensão, em morfologias caracterizadas por dímeros dos polímeros de PTh e PPV. Os parâmetros utilizados como *input* partem da estrutura eletrônica, sendo o raio de Förster R_F , tempo de vida radiativo τ_E e momento de dipolo de transição μ . Com estes parâmetros, a taxa de transferência Förster é calculada. A trajetória do éxciton ao longo da morfologia unidimensional é definida com a probabilidade da transferência do éxciton para os sentidos direita ou esquerda.

Neste trabalho, foram implementados dois modelos de Monte Carlo Cinético. A diferença entre estes modelos é dada pela forma em que a probabilidade de transferência de éxcitons é calculada. Inicialmente o trabalho foi desenvolvido com o primeiro modelo. Posteriormente,

foram realizados os mesmos testes com o segundo modelo, a fim de avaliar o impacto da diferença do cálculo de probabilidades. Essa análise tem como objetivo observar a diferença qualitativa que os dois modelos possuem em um sistema descrito pelos polímeros em estudo.

No primeiro modelo, são realizadas duas tomadas de decisão. A primeira decisão é dada pelo sorteio de um número em um intervalo unitário, que define o sentido para qual o éxciton será transferido. É calculada a probabilidade de transferência P_i , em que i indica as possíveis direções. Em uma morfologia unidimensional, é possível que ocorra transferência para a direita *dir*, ou esquerda *esq*. Esta probabilidade é calculada por [34]

$$P_i = \frac{k_i}{k_T}, \quad (3.1)$$

em que k_i é a taxa de transferência Förster dada pela equação 2.21, e

$$k_T = \sum_i k_i. \quad (3.2)$$

Em seguida, é adicionada a possibilidade de fluorescência de éxcitons à simulação. A segunda tomada de decisão é realizada com o sorteio de um número no intervalo unitário, decidindo se o éxciton é emitido ou não. A taxa de fluorescência é dada pela equação 2.18, e o cálculo da probabilidade de fluorescência é dado por

$$P_{fluor} = \frac{k_E}{k_E + k_i}, \quad (3.3)$$

em que i agora é a direção definida pela primeira tomada de decisão. Assim, o éxciton segue

sua trajetória até que fluoresça.

No segundo modelo, é realizada apenas uma tomada de decisão. O sorteio de um número no intervalo unitário decide se há a transferência de éxciton, e qual a sua direção, ou se o éxciton é emitido. A probabilidade de transferência em uma direção dentre o total de direções continua descrita pela equação 3.1, e a taxa de fluorescência continua descrita pela equação 2.18. Contudo, a probabilidade de transferência e fluorescência serão reescritas, considerando o total de possibilidades na mesma tomada de decisão. Agora, a probabilidade de transferência pode ser escrita por

$$P_t = \frac{\sum_i \frac{k_i^2}{k_T}}{k_E + \sum_i \frac{k_i^2}{k_T}}, \quad (3.4)$$

e a probabilidade de fluorescência pode ser escrita da forma

$$P_{fluor} = \frac{k_E}{k_E + \sum_i \frac{k_i^2}{k_T}}. \quad (3.5)$$

Por fim, as probabilidades de que a transferência seja para a direita ou esquerda são dadas por

$$P_{dir} = P_t \frac{k_{dir}}{k_T}, \quad (3.6)$$

$$P_{esq} = P_t \frac{k_{esq}}{k_T}. \quad (3.7)$$

Na Figura 3.1 está ilustrada a estrutura do primeiro e segundo modelo, indicando as probabilidades envolvidas em cada tomada de decisão. Ao longo deste trabalho, os modelos também podem ser respectivamente identificados como KMC 1 e KMC 2. Em ambos, o tempo

da simulação é iniciado em $t = 0$ segundos, e evolui com intervalos de tempo dt , da forma $t = t + dt$. O intervalo de tempo dt é variável de acordo com a escolha da direção de transferência do éxciton, $dt = \frac{1}{k_i}$.

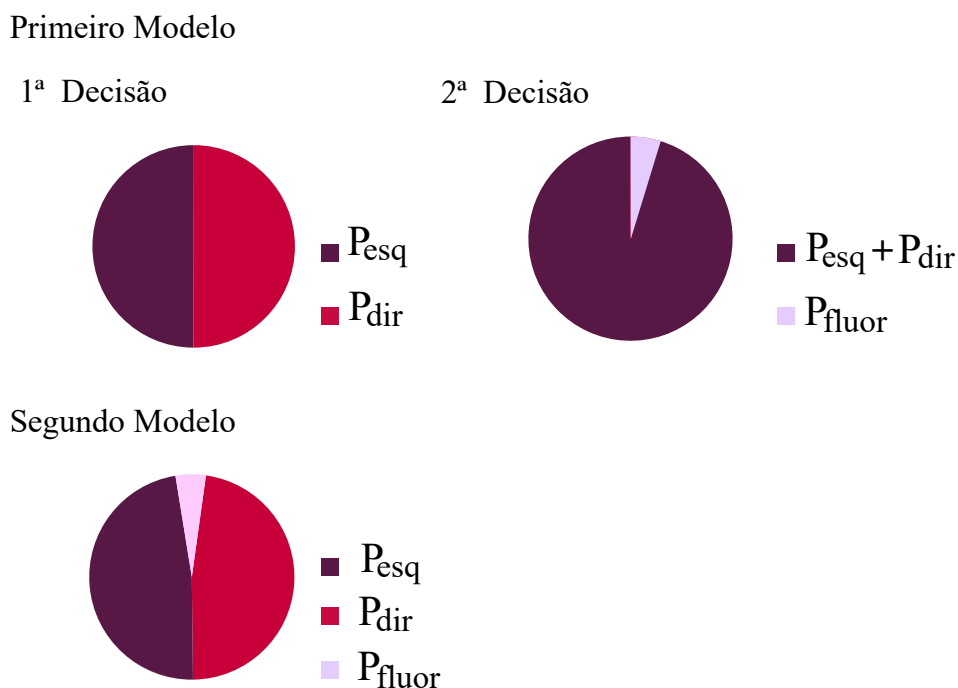
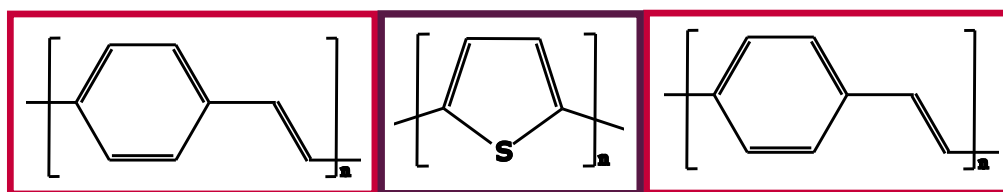


Figura 3.1: Estrutura do primeiro e segundo modelo de Monte Carlo Cinético simulados neste trabalho.

Os modelos são aplicados em sistemas descritos por cada material, PTh e PPV, a fim de obter resultados preliminares que permitem avaliar sua aplicabilidade. Em seguida, são criadas morfologias que apresentam interface entre os dímeros dos dois materiais. Para isso, um dos dímeros é posicionado em uma região central, enquanto o segundo é posicionado nas duas outras extremidades, como ilustrado na Figura 3.2 Assim, são criadas duas morfologias, em que a primeira possui o dímero de PTh no centro e a segunda, o de PPV. Como os parâmetros R_F da estrutura eletrônica são diferentes para os dois materiais, a taxa de transferência de energia é calculada de acordo com o material em que o éxciton se encontra e o material de destino

após sua transmissão. Dessa forma, é necessário obter a taxa de transferência de energia para éxcitons no mesmo material e entre diferentes materiais. Uma vez que a taxa de transferência varia com diferentes materiais, o intervalo de tempo em que ocorre a transferência do éxciton dt também é variável ao longo da simulação.

Primeira Morfologia



Segunda Morfologia

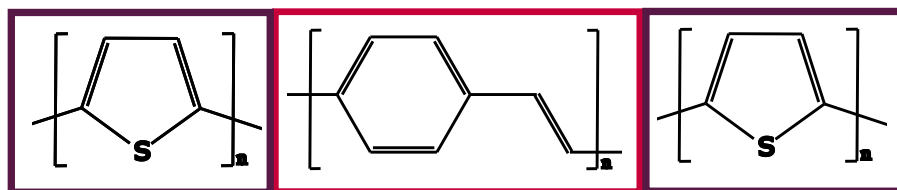


Figura 3.2: Morfologias criadas com os dímeros dos polímeros de politiofeno e poli(p-fenileno vinileno), utilizadas nas simulações de Monte Carlo Cinético.

Um dos objetivos deste trabalho é observar efeitos de aniquilação em interfaces de materiais. Os efeitos de aniquilação éxciton-éxciton são simulados com a recombinação de um éxciton quando dois éxcitons ocupam simultaneamente a mesma posição na morfologia. O éxciton remanescente continua o processo de difusão. Dessa forma, são adicionados mais éxcitons à simulação, e a concentração de éxcitons passa a ser outro parâmetro que pode ser controlado na simulação [12]. Com mais de um éxciton e materiais diferentes em uma mesma simulação, é possível que cada éxciton possua intervalos de tempo de evolução dt diferentes, de acordo com os materiais em que se encontram. Porém, uma vez que a aniquilação é dada com

a ocupação simultânea de uma posição por dois éxcitons, é necessário que os éxcitons tenham sua trajetória na mesma linha temporal. Este fator exclui a possibilidade de éxcitons possuírem dt diferentes. A fim de concordar as linhas temporais, é determinado que o tempo da simulação evolua de acordo com o dt mínimo. Assim, as probabilidades de transferência ou fluorescência do éxciton são reponderadas a partir da evolução de dt .

Experimentalmente, a dinâmica de éxcitons é estudada pela fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL) [35]. A partir destes experimentos, é possível obter o tempo característico de decaimento de éxcitons, entre outras propriedades cinemáticas. Consequentemente, é feita a avaliação da variação do espectro de TRPL com as particularidades da dinâmica de éxcitons. Visando observar estas variações, para cada simulação de KMC são feitas curvas de TRPL com a contagem de fotoluminescências em intervalos de tempo. Este resultado é apresentado em um histograma, que pode ser ajustado por curvas exponenciais. Dessa forma, é possível obter o tempo característico de decaimento de éxcitons da simulação a partir da curva de TRPL.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Estrutura Eletrônica

4.1.1 Modelo de Kuhn

O modelo de Kuhn [27] é utilizado para avaliar a energia de transição no regime polimérico. A partir dos cálculos de estrutura eletrônica, foram obtidos valores para a energia de transição de cada oligômero, nos estados fundamental e primeiro estado excitado. A evolução destes valores é apresentada na Figura 4.1. Observa-se que os valores para a energia de transição aumentam monotonicamente com o inverso do valor de ligações duplas N . Este resultado se dá uma vez que, com o aumento da quantidade de ligações duplas, o número de monômeros de um polímero é proporcionalmente ampliado. À medida que esta ampliação ocorre, a conjugação do polímero é favorecida. O efeito observado é a diminuição do valor da energia de transição, com um *shift* para o vermelho. A partir da equação 2.37, foi possível ajustar os

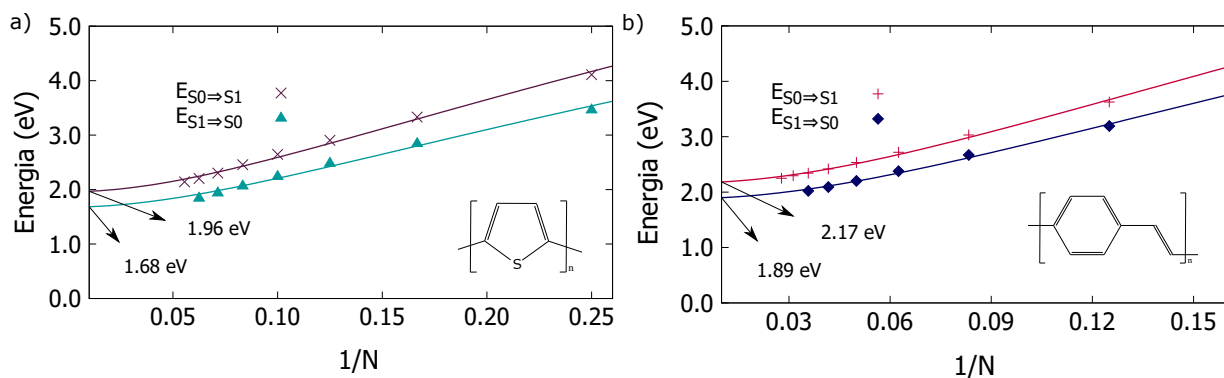


Figura 4.1: Energia de transição $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$ em função do inverso do número de ligações duplas N para as séries de oligômeros (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno).

resultados obtidos para cada oligômero, de forma a resultar no valor mínimo para a energia de excitação, sendo este valor atribuído ao regime polimérico. Os ajustes foram realizados para as energias de transição $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$. Utilizando o funcional B3LYP, estimou-se a energia de absorção em 1,96 eV para o PTh, e em 2,17 eV para o PPV. A energia de fotoluminescência foi estimada em 1,68 eV para o PTh e 1,89 eV para o PPV, como indicadas na Figura 4.1. Os resultados variam com a escolha do funcional. A Figura 6.2, disponível no Apêndice, indica as energias de transição obtidas com o funcional CAM-B3LYP. A energia de absorção foi estimada em 2,83 eV e 3,00 eV, enquanto a energia de fotoluminescência, estimada em 2,11 eV e 2,51 eV, para respectivamente os polímeros PTh e PPV. É possível observar que, qualitativamente, ambos funcionais resgatam o mesmo comportamento com o aumento da cadeia oligomérica. A progressão observada para as energias de transição de $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$ nos permite identificar o *shift* de Stokes. Este parâmetro é definido como a diferença de energia entre os picos de absorção e de emissão. O comportamento da energia de transição pode ser um indicativo de que os espectros de energia apresentam progressão com o aumento da conjugação da cadeia. Assim, a simulação de espectros de absorção e emissão para cada oligômero se tornou objeto

de estudo da próxima subseção.

4.1.2 Espectros de Absorção e Emissão

A evolução da energia de transição pode ser observada nos espectros de absorção e de emissão de ambos os polímeros, por apresentarem um *shift* progressivo para o vermelho. Esse efeito pode ser observado na Figura 4.2, que apresenta os espectros de absorção para diferentes comprimentos de oligômeros para o polímero PTh, utilizando o funcional B3LYP. Os espectros de absorção para o PPV, assim como os espectros de emissão para ambos os polímeros, apresentam comportamento similar. Eles estão disponíveis no Apêndice, como as Figuras 6.1 (b)-(d)

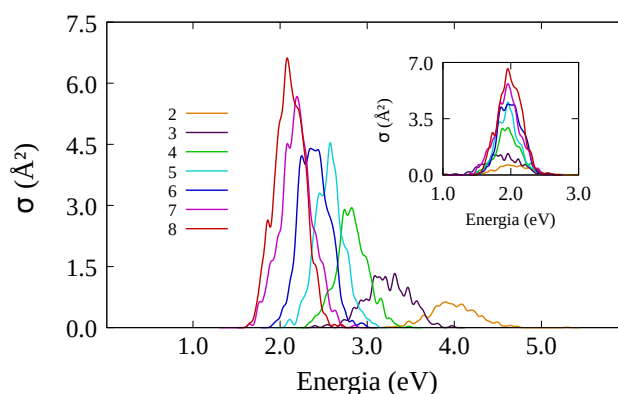


Figura 4.2: Seção de choque de absorção para a série de oligômeros politiofeno. A legenda indica o número de monômeros em cada oligômero. *Inset* mostra espectros deslocados à energia de transição no regime polimérico.

e 6.3 (a)-(d), utilizando os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP. O *inset* apresentado na Figura 4.2 mostra os mesmos espectros de absorção, desta vez deslocados para a energia de transição $S_0 \rightarrow S_1$ do regime polimérico, obtida através do modelo de Kuhn, discutido na seção 4.1.1. É possível observar que, apesar da intensidade de absorção aumentar com o crescimento dos oligômeros, a largura dos espectros aparenta ser constante. Foi obtido o desvio padrão de cada

Polímero	Funcional	
	B3LYP	CAM-B3LYP
Absorção PTh	0.19 eV	0.34 eV
Emissão PTh	0.21 eV	0.22 eV
Absorção PPV	0.20 eV	0.43 eV
Emissão PPV	0.16 eV	0.26 eV

Tabela 4.1: Desvio padrão médio para espectros de absorção e de emissão dos polímeros politiofeno e poli(p-fenileno vinileno).

espectro com o ajuste de uma gaussiana. Este valor permaneceu quase constante sobre todos os espectros, com uma média de 0,19 eV. O mesmo procedimento foi realizado com os espectros das Figuras 6.1 (b)-(d) e 6.3 (a)-(d) do Apêndice. O desvio padrão médio de cada conjunto de espectros é apresentado na Tabela 4.1. Dessa forma, há a indicação de que a faixa de energia em que os espectros se encontram permanece constante com o aumento da conjugação da cadeia, potencializando a descrição do regime polimérico.

4.1.3 Tempo de Vida Radiativo

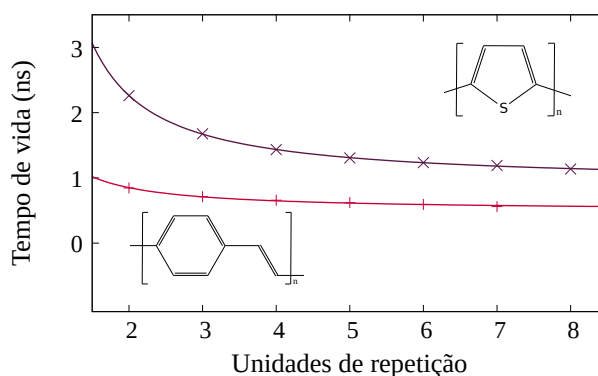


Figura 4.3: Tempo de vida em função do número de unidades de repetição para as séries de oligômeros de politiofeno e poli(p-fenileno vinileno).

O tempo de vida radiativo pode ser obtido a partir do inverso da taxa de emissão, de acordo com a equação 2.18. Pelos espectros de emissão, observa-se que a intensidade da emis-

são aumenta com o número de unidades de repetição. Dessa forma, espera-se que o tempo de vida diminua à medida que os oligômeros se aproximem do regime polimérico. O tempo de vida radiativo em função dos oligômeros são apresentados na Figura 4.3, utilizando o funcional B3LYP, e na Figura 6.4, do Apêndice, utilizando o funcional CAM-B3LYP. Em ambos os funcionais, o comportamento à medida que o número de unidades de repetição aumenta sugere um decaimento exponencial. Por isso, é ajustada uma curva $\tau = \tau_E e^{\frac{A}{n}}$, em que τ_E é a estimativa para o tempo de vida radiativo no regime polimérico, n o número de unidades de repetição e A uma constante. Através deste ajuste, as estimativas para o tempo de vida radiativo no regime polimérico são 0,9 ns para o PTh e 0,5 ns para o PPV, utilizando o funcional B3LYP. Com o funcional CAM-B3LYP, as estimativas são de 1,0 ns para o PTh e 0,4 ns para o PPV.

4.1.4 Momento de Dipolo de Transição

É possível destacar a correlação entre a intensidade de absorção e de emissão e o número de unidades repetição de monômeros na evolução dos espectros. Estas intensidades apresentam dependência com o momento de dipolo de transição (μ), uma vez que ambos os espectros são proporcionais ao quadrado de μ , de acordo com a equação 2.25. Assim, o momento de dipolo de transição é inversamente proporcional ao tempo de vida radiativo. Levando estes fatores em consideração, torna-se interessante a investigação da evolução do momento de dipolo de transição para as geometrias do estado fundamental e primeiro estado excitado. A fim de manter a relação entre momento de dipolo de transição e tempo de vida radiativo, esses resultados foram ajustados por uma curva logística, descrita por $\mu = \mu_p e^{-\frac{n}{B}}$, em que μ_p é a estimativa para o momento de dipolo de transição no regime polimérico e B uma constante.

Através deste ajuste, foi possível estimar os valores que descrevem o momento de dipolo de

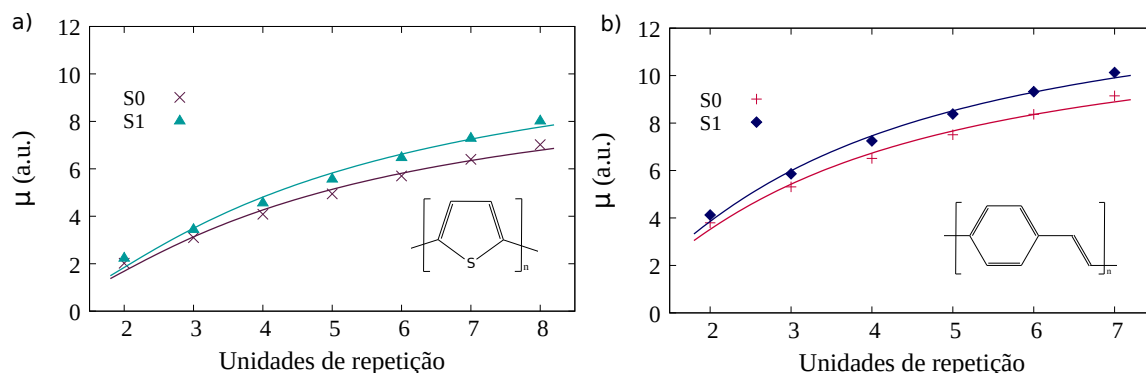


Figura 4.4: Momentos de dipolo de transição para os estados S_0 e S_1 em função do número de unidades de repetição para as séries de oligômeros (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno).

transição no regime polimérico como o valor assintótico μ_p . Para o funcional B3LYP, ilustrado na Figura 4.4, foram obtidos os valores, para respectivamente $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$, de 10,8 u.a. e 12,5 u.a. para a série de oligômeros do PTh, enquanto para o PPV 12,9 u.a. e 14,4 u.a.. Utilizando o funcional CAM-B3LYP, ilustrado na Figura 6.5 do Apêndice, estes valores são obtidos como 9,4 u.a. e 10,8 u.a. para a série do PTh e 12,8 u.a. e 13,2 u.a. para o PPV. Assim como o tempo de vida radiativo, o momento de dipolo de transição indica um limite assintótico à medida que a conjugação da cadeia aumenta, para ambos os funcionais.

4.1.5 Raio de Förster e Estimativa Para Comprimento de Difusão

À medida que a cadeia dos oligômeros aumenta, o *shift* de Stokes é cada vez menor. O *shift* para o vermelho faz com que energia dos espectros de absorção e de emissão se aproximem do valor da energia de transição no regime polimérico, obtido pelo modelo de Kuhn. Estes fatores, unidos ao aumento do momento de dipolo de transição, indicam que pode haver aumento na área de sobreposição dos espectros de absorção e emissão. A sobreposição destes

espectros é uma condição necessária para que ocorra o processo de transferência de energia via Förster, como dado pela equação 2.19. Nesta condição, é possível obter o parâmetro raio de Förster como diferente de zero. Ao ser proporcional à sobreposição dos espectros de absorção e emissão, é esperado que este parâmetro seja maior à medida que a cadeia dos oligômeros cresça. Este comportamento é observado na Figura 4.5 (a), em que são apresentados o raio de Förster para oligômeros com diferentes unidades de repetição, utilizando o funcional B3LYP. Para o polímero PTh, o raio de Förster se encontra na faixa de 32-80 Å. Para o PPV, na faixa de 48-88 Å. Os resultados para o funcional CAM-B3LYP apresentam comportamento semelhante, e estão disponíveis na Figura 6.6 (a), no Apêndice. O raio de Förster se encontra na faixa de 29-66 Å e 42-74 Å, para respectivamente PTh e PPV.

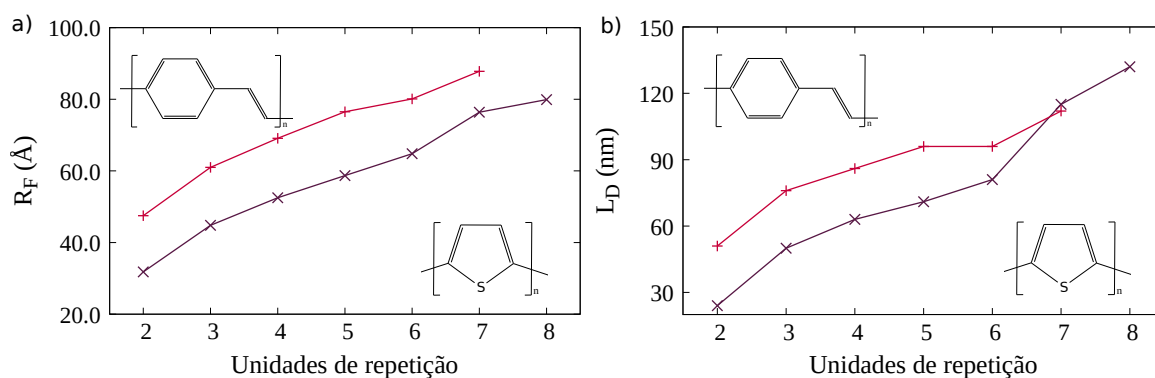


Figura 4.5: (a) Raio de Förster e (b) estimativa do comprimento de difusão, ambos em função do número de unidades de repetição, para as séries de oligômeros politiofeno e poli(p-fenileno vinileno).

Uma vez que a estimativa do comprimento de difusão pode ser descrita em termos da taxa de transferência de Förster, como é descrito pela equação 2.22, é esperado que o comprimento de difusão do éxciton siga um comportamento semelhante, aumentando com a cadeia do oligômero. Esta previsão é sustentada pelos resultados apresentados na Figura 4.5 (b) e na Figura 6.6 (b), do Apêndice, para os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP, respectivamente. Nelas,

Polímero	B3LYP		CAM-B3LYP	
	R_F (Å)		L_D (nm)	
PTh	32-80	29-66	24-132	51-112
PPV	48-88	42-74	40-149	75-118

Tabela 4.2: Faixa de valores determinados para Raio de Förster e estimativa de comprimento de difusão para ambos os funcionais e polímeros.

estão apresentadas as estimativas para o comprimento de difusão, calculado com a equação 2.22, para os polímeros PTh e PPV. Para o funcional B3LYP, o comprimento de difusão se encontra na faixa 24-132 nm e 51-112 nm para respectivamente os oligômeros de PTh e PPV. Utilizando o funcional CAM-B3LYP, estes valores são respectivamente 40-149 nm e 75-118 nm. Os valores de Raio de Förster e estimativa para o comprimento de difusão estão apresentados na tabela 4.2, para ambos os funcionais.

4.1.6 Estimativa para o Regime Polimérico

Foi observado que o ajuste de uma distribuição normal sobre os espectros resulta em um desvio padrão quase constante para os diferentes oligômeros. Utilizando deste resultado em combinação com o momento de dipolo de transição no regime polimérico, foi possível simular espectros para este regime. A partir destes espectros, é possível obter os parâmetros que caracterizam a transferência de energia no regime polimérico. Na Figura 4.6 está ilustrada esta situação para o funcional B3LYP. Para o PTh (4.6 (a)), é obtido o raio de Förster de 92,0 Å e estimativa do comprimento de difusão de 183,0 nm. Para o PPV (4.6(b)), estes valores são de 97,7 Å e 165,0 nm. Para o funcional CAM-B3LYP, apresentado na Figura 6.7, estes valores são de 65,7 Å e 83,0 nm para o PTh (6.7(a)) e 78,4 Å e 86,0 nm para o PPV (6.7(b)).

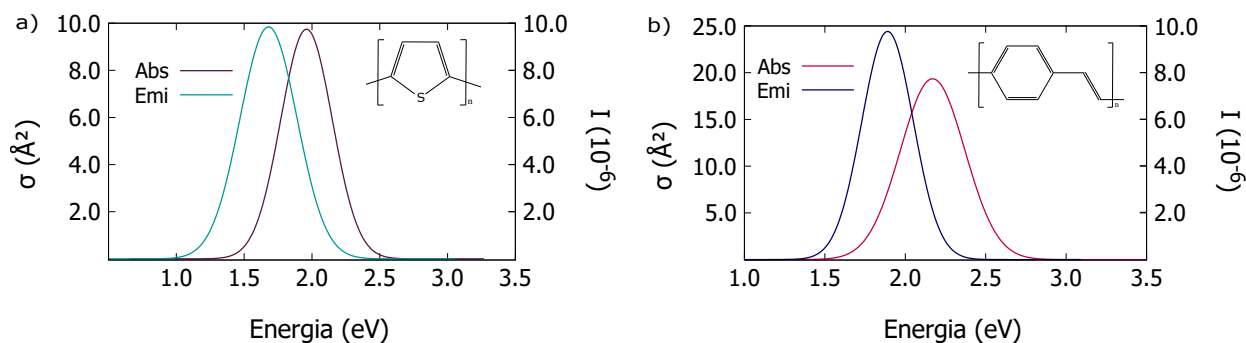


Figura 4.6: Seção de choque de absorção e seção diferencial de emissão para o regime polimérico dos polímeros (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno).

Ao longo desta seção, os resultados foram apresentados para os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP. É possível observar que, qualitativamente, o comportamento com o aumento da cadeia oligomérica de ambos funcionais é semelhante. Assim, independentemente da escolha de funcional, os comportamentos podem ser descritos pelas equações incorporadas no Capítulo 2. Quantitativamente, o funcional CAM-B3LYP apresenta resultados mais próximos para as energias de transição normalmente observadas em estudos experimentais. Contudo, a apresentação dos resultados do funcional B3LYP se deve aos resultados obtidos para este funcional serem mais bem comportados. As maiores variações entre os funcionais se apresentam ao estimar o regime polimérico. A diferença destes resultados pode ser atribuída à correção de longo alcance do funcional CAM-B3LYP. Ainda sim, ambos os funcionais permitem descrever o comportamento estudado neste projeto.

4.2 Transporte de Energia

4.2.1 Difusão de um Único Éxciton

Com o estudo da estrutura eletrônica, foi possível obter a taxa de transferência de energia Förster, dada pela equação 2.21. Esta taxa permite simular a dinâmica de difusão de éxcitons em uma modelagem via Monte Carlo Cinético. As simulações são feitas para éxcitons nos dímeros de polímeros de PTh e PPV. Os parâmetros de raio de Förster R_F , momento de dipolo de transição μ e tempo de vida radiativo τ_E obtidos com o funcional B3LYP no estudo da estrutura eletrônica foram utilizados como *input* da simulação para o cálculo da taxa de transferência. O raio de Förster é calculado para morfologias caracterizadas apenas por dímeros de PTh, $R_F = 28,6 \text{ \AA}$, e apenas por dímeros de PPV, $R_F = 42,0 \text{ \AA}$. Para a distância intermolecular, foi utilizada $r = 10 \text{ \AA}$, que representa uma distância característica entre dímeros. Inicialmente, um único éxciton é submetido à um total de 1000 trajetórias. Estas trajetórias tem inicialmente a duração do tempo de vida radiativo da molécula, ou seja, um tempo fixo. Estas estão apresentadas em vermelho na Figura 4.7 (a) para a difusão no dímero de PTh e na Figura 6.8 (a), do Apêndice, para a difusão no dímero de PPV. É possível realizar uma análise sobre todas as trajetórias. É obtido que sua média ao longo do tempo flutua perto da posição inicial, 0 \AA , uma vez que há a mesma probabilidade de transferência para direita ou esquerda. A variância destas trajetórias aumenta linearmente com o tempo, consequência do crescente distanciamento da posição inicial. Dessa forma, é possível identificar que a simulação de KMC para a difusão de um éxciton com tempo fixo segue o comportamento esperado para uma difusão normal e linear.

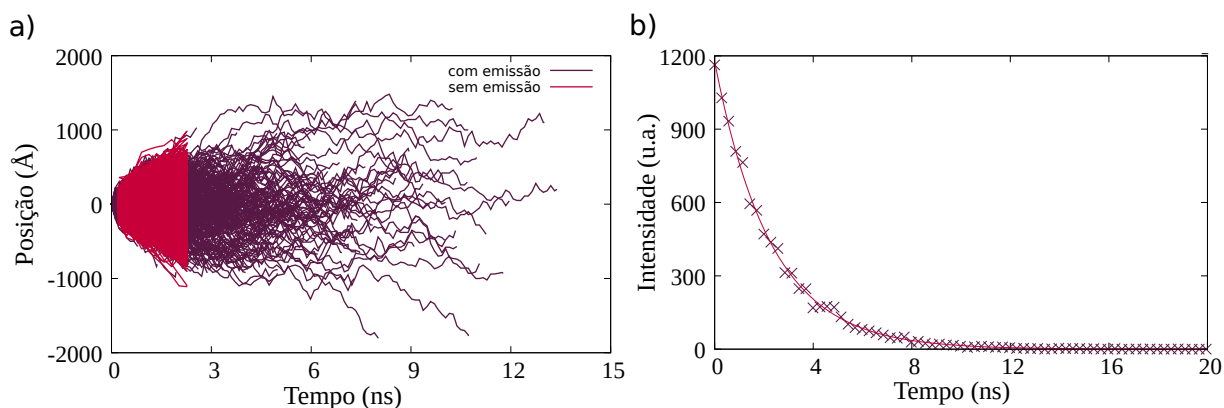


Figura 4.7: (a) Trajetórias ao longo do tempo de éxcitons em dímero de politiofeno, com e sem probabilidade de emissão. (b) Curva de TRPL para éxcitons emitidos em dímero de politiofeno.

Uma vez demonstrada a aplicabilidade da simulação, é implementada a probabilidade de emissão do éxciton. A probabilidade de emissão do éxciton, dada pela equação 3.3, pode ser calculada a partir do tempo de vida radiativo. Para ambos os dímeros, à cada passo de tempo há probabilidade de que o éxciton seja emitido. As trajetórias desta simulação estão disponíveis nas Figuras 4.7 (a) e 6.8 (a), do Apêndice, para respectivamente PTh e PPV. Com a probabilidade de emissão implicando na interrupção da trajetória do éxciton, a quantidade de trajetórias deixa de ser constante à cada passo de tempo. Dessa forma, uma análise sobre o conjunto total de trajetórias deixa de ser adequada. Contudo, uma vez que há emissão de éxcitons, é possível analisar a fotoluminescência de éxcitons resolvida no tempo. Para a resolução da curva, são contados os éxcitons emitidos em intervalos de tempo, gerando um histograma. Este pode ser ajustado por uma função exponencial, da forma $I(t) = Ce^{-\frac{t}{\tau_E}}$, em que τ_E é o tempo de vida radiativo da molécula, t é o tempo e C é uma constante. τ_E é obtido a partir do estudo da estrutura eletrônica, como descrito na subseção 4.1.3. Este parâmetro é fornecido como *input* à simulação, sendo de 2,26 ns para o PTh e 0,85 para o PPV, obtidos nos cálculos de estrutura eletrônica. Com o ajuste da curva, foram resgatados respectivamente 2,29 ns e 0,86

ns. Estas simulações foram realizadas para cada modelo de KMC. Ambos os modelos permitem resgatar o tempo de vida radiativo da molécula através da curva de TRPL. Estes resultados iniciais corroboram com a proposta de que é possível descrever uma metodologia de simulações de dinâmica de éxcitons via Monte Carlo Cinético, e de que as duas propostas de cálculo de probabilidades se adequam ao problema.

4.2.2 Diferentes Morfologias

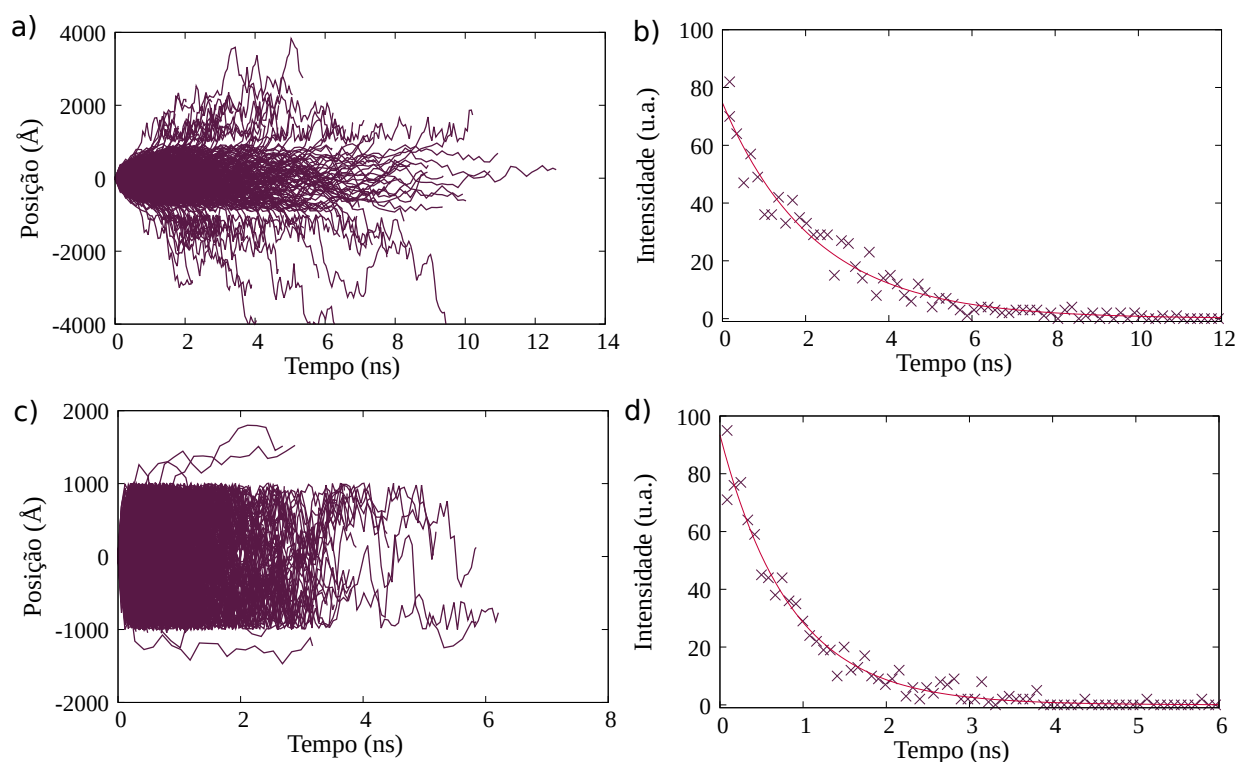


Figura 4.8: Trajetórias de éxcitons ao longo do tempo para morfologias caracterizadas pelos polímeros de (a) politiofeno e (c) poli(p-fenileno vinileno) localizados no centro, com as respectivas curvas de TRPL (b) e (d).

Na transferência de energia em polímeros conjugados, a transmissão de éxcitons será dependente da absorção do material aceitador e da emissão do material doador. É interessante avaliar como essa transferência é favorecida ou prejudicada com a variação destes parâmetros.

Para este estudo, é realizada a simulação de 1000 trajetórias em morfologias que há a transferência de energia entre os polímeros de PTh e PPV em um arranjo unidimensional. Um dos polímeros é localizado em uma região central de -1000 \AA à 1000 \AA , enquanto o outro polímero é posicionado nas outras duas extremidades. Para calcular a taxa de transferência de energia entre os polímeros, foi calculado o raio de Förster entre estes materiais. Este resultado é possível a partir da sobreposição dos espectros, variando os materiais que atuam como aceitador e doador. Para uma morfologia com o dímero de PTh como aceitador, e o dímero de PPV como doador, o raio de Förster é de $25,7 \text{ \AA}$. Ao inverter os papéis dos materiais, o raio de Förster é de $43,5 \text{ \AA}$.

Foram realizadas simulações nas quais a posição de um éxciton é sorteada ao longo da morfologia. Isso significa que o éxciton pode estar localizado tanto no dímero de PTh, quanto no de PPV. A probabilidade de transferência é calculada de acordo com o material respectivo à sua posição, e com o próximo material que ocupará. A simulação avança à medida que o éxciton é transmitido pela morfologia. Foram simuladas duas morfologias. A primeira posiciona o dímero de PTh na região de -1000 \AA à 1000 \AA . A região externa é caracterizada pelo dímero de PPV. A Figura 4.8 (a) representa as trajetórias ao longo do tempo desta simulação. É possível identificar que há concentração de trajetórias em ambos os materiais da interface. Este resultado se dá uma vez que o raio de Förster em que o material de PTh é doador e o de PPV aceitador é relativamente alto. Consequentemente, a transferência de energia entre os materiais é favorecida. Estes resultados são revertidos ao inverter a posição dos materiais para a segunda morfologia. Na Figura 4.8 (c), é possível identificar que as trajetórias se concentram no material de PPV ao longo do tempo. Este resultado caracteriza uma alta taxa de transferência de energia.

Isso acontece uma vez que o raio de Förster para uma morfologia com o dímero de PPV como aceitador e de PTh como doador é alto em comparação com a situação inversa.

Para as duas morfologias, foram analisadas a emissão de éxcitons através da curva de fotoluminescência resolvida no tempo. As curvas podem ser visualizadas nas Figuras 4.8 (b) e (d), para respectivamente a primeira e a segunda morfologia. O ajuste exponencial dos histogramas fornece o tempo de vida dos sistemas simulados. Para a primeira morfologia, este é de 2,20 ns, enquanto para a segunda, de 0,84 ns. Observa-se que o tempo de vida da primeira morfologia varia do tempo de vida radiativo obtido para o dímero de PTh em procedimentos anteriores. Este resultado é consequência de que a morfologia deixa de ser uma caracterização de um só polímero, e se torna uma combinação entre dois materiais distintos. O tempo de vida da segunda morfologia não apresenta variações significativas em relação ao previamente obtido. Este resultado é consequência da baixa transferência de energia para outros materiais, o que torna a morfologia majoritariamente caracterizada pelo dímero de PPV. O estudo da transferência de energia entre dois materiais motiva a investigação do efeito que a interface pode apresentar sobre a dinâmica de éxcitons.

4.2.3 Aniquilação Éxciton-Éxciton

A fim de estudar a dinâmica de éxcitons, a simulação de KMC evolui ao serem adicionados mais éxcitons, de forma sistemática. Na difusão de éxcitons, os efeitos de aniquilação éxciton-éxciton na interface se tornam relevantes à medida que a densidade de éxcitons aumenta. Este efeito é simulado com a aniquilação de um éxciton quando dois destes ocupam a mesma posição simultaneamente. O raio de Förster é o principal parâmetro que determina para

quais concentrações de éxcitons os efeitos de aniquilação se tornarão relevantes. Para raios de Förster na faixa de 20-40 Å, os efeitos são observados em concentrações na faixa de 1-8% [12].

É dado como objetivo observar o impacto da inclusão de efeitos de aniquilação na simulação. O raio de Förster deixa de ser característico dos materiais e passa a ser variado sistematicamente. Portanto, a partir deste estudo, é abandonada a noção de primeira e segunda morfologia. A nova escolha de morfologia passa a ser uma região com dimensões de -1000 Å à 1000 Å. O raio de Förster R_F dentro desta região é sistematicamente variado para cada simulação, e não há nenhuma transferência de energia na região externa à este intervalo. O número de éxcitons na simulação é variado de 5 à 100, resultando em uma variação da concentração percentual de 0,25% à 5%. Para cada concentração, foram simuladas 10^4 trajetórias.

Para simulações de cada concentração, são realizados histogramas da distribuição de fotoluminescência de éxcitons para intervalos de tempo. O processo de aniquilação é não radiativo, e por isso os éxcitons aniquilados não contribuem para a curva de TRPL. Ainda sim, os efeitos de aniquilação desviam a curva do comportamento observado quando só há mecanismos de decaimento natural [12]. Assim, o ajuste da curva é feito por uma função biexponencial, descrita por,

$$I(t) = M \exp -t/\tau_E + B \exp -t/\tau. \quad (4.1)$$

Os termos M e B são as amplitudes monomolecular e bimolecular, correspondentes respectivamente à contribuição dos mecanismos de decaimento natural e de aniquilação. τ_E e τ correspondem respectivamente aos tempos característicos dos processos de decaimento natural e por aniquilação, e t é o tempo da simulação.

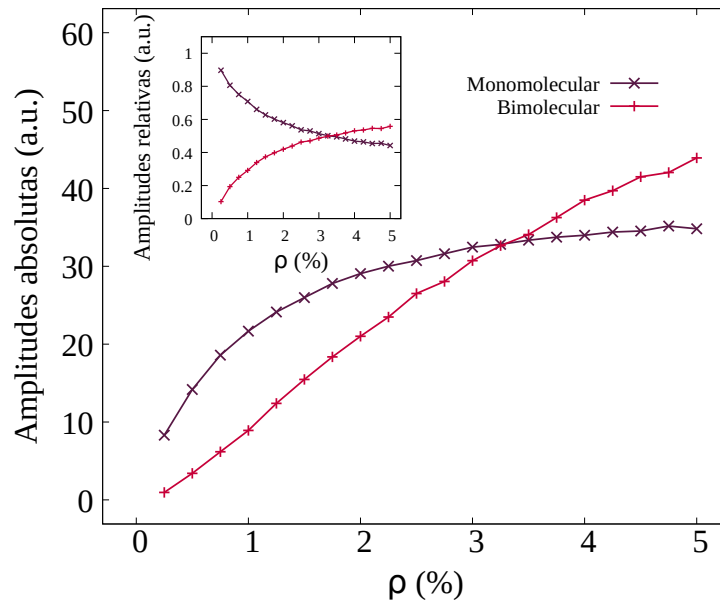


Figura 4.9: Amplitudes absolutas e relativas (*inset*) dos termos monomolecular e bimolecular em função da concentração percentual de éxcitons ρ para simulações com $R_F = 20\text{\AA}$.

Inicialmente, foram realizadas simulações com o primeiro modelo de KMC. As simulações iniciais são realizadas com $R_F = 20\text{\AA}$ dentro da região estabelecida. Na Figura 4.9 é possível observar as amplitudes absolutas dos termos monomolecular e bimolecular em função da concentração percentual de éxcitons. Observa-se que, à medida que a concentração aumenta, também aumentam as contribuições dos dois mecanismos de decaimento de éxcitons, uma vez que o número de éxcitons no início de cada simulação é cada vez maior. A evolução das amplitudes normalizadas em função da concentração percentual de éxcitons é apresentada no *inset* da Figura 4.9. É possível observar que a amplitude bimolecular relativa aumenta com a concentração. A concentração para qual o termo bimolecular supera o monomolecular é determinada como a concentração crítica, ρ_{crit} . Este é um termo que descreve a relevância da contribuição de efeitos bimoleculares, podendo significar que a partir desta concentração, os efeitos de aniquilação não podem ser desconsiderados.

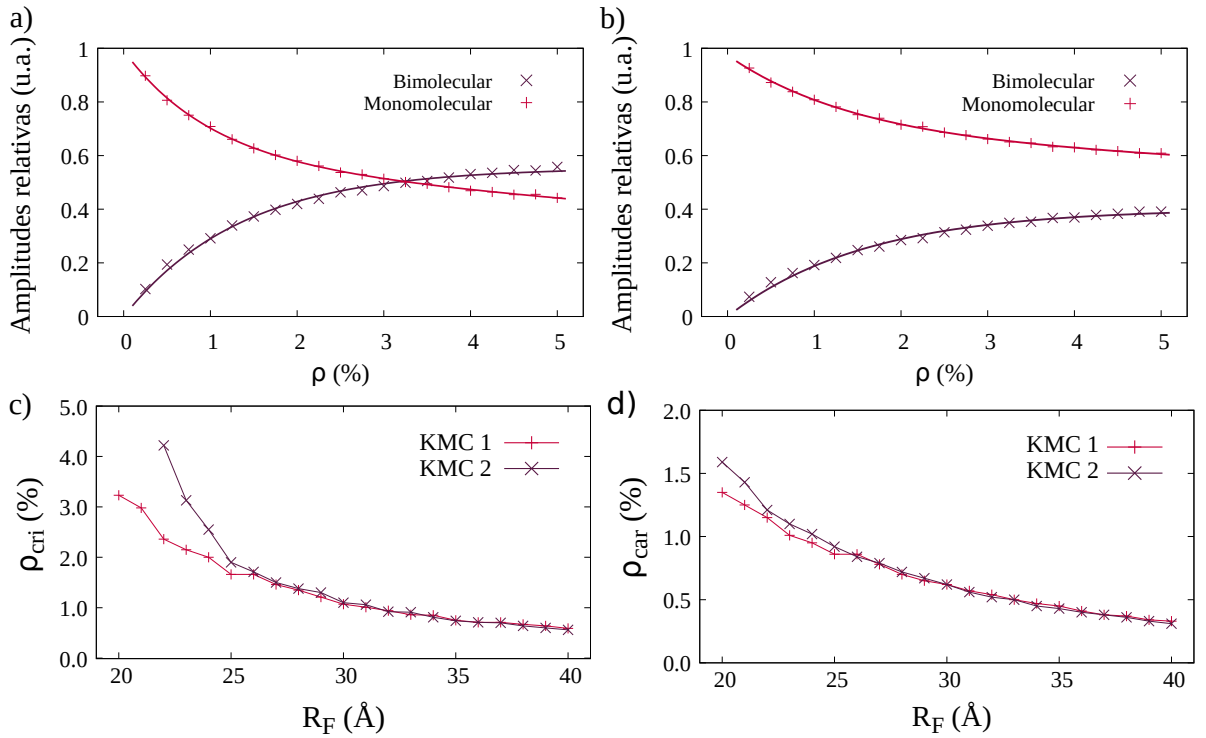


Figura 4.10: Amplitudes relativas dos termos bimolecular e monomolecular em função da concentração percentual de éxcitons ρ para simulações com o primeiro (a) e segundo (b) modelo de KMC com $R_F = 20 \text{ \AA}$. (c) Concentração crítica em função de R_F para o primeiro e segundo modelo de KMC. (d) Concentração característica em função de R_F para o primeiro e segundo modelo de KMC.

Simulações com as mesmas condições foram realizadas para o segundo modelo de KMC. Durante as seções 4.2.1 e 4.2.2, cada problema foi posto em estudo com o primeiro e segundo modelo. Em ambos os modelos foi resgatado o tempo de vida radiativo de uma molécula na difusão de um único éxciton e foi possível observar a formação de uma interface em uma simulação com mais de um material. Foi observado que, apesar do cálculo de probabilidades ser realizado de forma diferente, ambos os modelos são fisicamente adequados ao descrever a dinâmica de um único éxciton. Porém, ao introduzir a possibilidade de aniquilação éxciton-éxciton na simulação, estes modelos diferem. Na Figura 4.10 (a) estão indicadas as amplitudes normalizadas em função da concentração de éxcitons para uma simulação do primeiro modelo

com $R_F = 20 \text{ \AA}$. Nesta simulação, estima-se a concentração crítica em 3,30 %. Na Figura 4.10 (b) estão indicadas as amplitudes normalizadas em função da concentração de éxcitons para uma simulação do segundo modelo, sob mesmas condições de (a). Contudo, não é resgatada uma concentração crítica. Este procedimento foi realizado para os dois modelos, com uma variação sistemática do raio de Förster de 20 \AA à 40 \AA , objetivando investigar a evolução da concentração crítica em ambos. Este resultado é apresentado na Figura 4.10 (c), que indica a concentração crítica obtida para os dois modelos em função de R_F . É possível observar que em ambos os modelos a concentração crítica é decrescente em função do raio de Förster. Este resultado é dado uma vez que, de acordo com a equação 2.21, a taxa de transferência via ressonância Förster é proporcional à R_F^6 . Com maior taxa de transferência, a aniquilação éxciton-éxciton é mais relevante em uma simulação, resultando em um decrescimento da concentração crítica. Para o segundo modelo, concentrações críticas são obtidas a partir de $R_F = 22 \text{ \AA}$. Observa-se que, para valores de R_F mais baixos, a diferença entre as concentrações críticas entre os modelos é alta. Contudo, é possível observar que a partir de aproximadamente $R_F = 25 \text{ \AA}$, os dois modelos passam a resgatar concentrações críticas muito próximas.

Apesar de os dois modelos não resultarem nas mesmas concentrações críticas para R_F baixos, é possível observar nas Figuras 4.10 (a) e (b) que a amplitude relativa bimolecular cresce em ambos os modelos. Portanto, em ambos os modelos, independente do valor de R_F , é obtido que o comportamento bimolecular da simulação se torna cada vez mais relevante com o aumento da concentração de éxcitons. Portanto, é proposta uma análise deste comportamento. É realizado um ajuste na curva de amplitudes relativas bimoleculares, com uma função da forma $f(x) = A(1 - \exp(-x/B))$. Como as amplitudes estão em função de uma concentração

percentual de éxcitons, é esperado que o coeficiente B represente um valor característico com dimensão de concentração. Dessa forma, o coeficiente B é definido como uma concentração característica, ρ_{car} . Este parâmetro é obtido em função do raio de Förster, e sua evolução está apresentada na Figura 4.10 (d). Assim como para a concentração crítica, é possível observar que os valores da concentração característica apresentam maior concordância entre os modelos a partir de $R_F = 25 \text{ \AA}$.

Ambas as quantidades ρ_{cri} e ρ_{car} representam concentrações percentuais que descrevem a contribuição dos efeitos de aniquilação na simulação. É observado que tanto ρ_{cri} quanto ρ_{car} mantêm o mesmo comportamento em ambos modelos para R_F a partir de $R_F = 25 \text{ \AA}$. Este comportamento sugere que possa haver uma relação entre estes dois parâmetros. Desta forma, observa-se a evolução da quantidade $\frac{\rho_{cri}}{\rho_{car}}$ em função de cada R_F . Este resultado está apresentado na Figura 4.11 (a). Observa-se que, para o regime em que os dois modelos concordam, esta quantidade aparenta se manter constante. Foi obtida a média deste resultado no intervalo de concordância,

$$\overline{\left(\frac{\rho_{cri}}{\rho_{car}}\right)} = 1,78, \quad (4.2)$$

e é estimada uma possível relação entre estes parâmetros da forma

$$\rho_{cri} = 1,78\rho_{car}. \quad (4.3)$$

Dessa forma, ao utilizar a relação 4.3, é possível fazer uma estimativa de ρ_{cri} a partir de ρ_{car} . Esta é apresentada na Figura 4.11 (b), em que é possível observar os valores obtidos para ρ_{cri} e a correção deste parâmetro ao utilizar a equação 4.3, para os dois modelos. Destaca-se

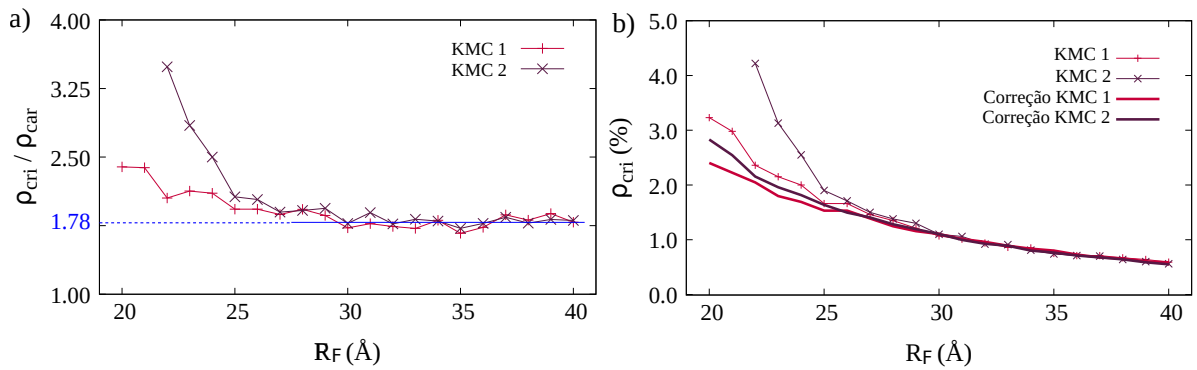


Figura 4.11: (a) Razão entre ρ_{cri} e ρ_{car} em função do raio de Förster para o primeiro e segundo modelos de KMC. A média de ρ_{cri} / ρ_{car} está indicada em azul, para o intervalo de R_F em que esta razão oscila. (b) ρ_{cri} e correção para ρ_{cri} a partir da equação 4.3, para ambos os modelos, em função do raio de Förster.

que, ao realizar esta correção para ρ_{cri} , é resgatada a concordância entre os modelos para os menores valores de R_F . Conclui-se que foi possível observar que os modelos de KMC apresentam concordância para maiores raios de Förster. A partir deste comportamento, é possível realizar uma previsão de ambos os modelos para raios de Förster menores, resgatando sua concordância sobre todo o intervalo de R_F aplicado neste estudo. Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar a aplicabilidade de ambos os modelos de KMC no estudo de morfologias com os materiais PTh e PPV, que são focos deste trabalho. Uma vez que o raio de Förster destes materiais se encontram dentro do regime de concordância entre os modelos, não é necessário realizar uma escolha entre modelos, e é possível continuar no âmbito deste estudo. Para futuras perspectivas, destaca-se a investigação da discrepância entre os modelos para regimes de menores raios de Förster.

4.2.4 Efeitos da morfologia na dinâmica de éxcitons

A investigação da seção 4.2.3 levou à conclusão de que os raios de Förster característicos dos polímeros PTh e PPV estão dentro de um regime de concordância entre os dois modelos de KMC. Dessa forma, o estudo tem continuidade com a investigação de morfologias entre os polímeros. A nova morfologia passa a ser uma região limitada de -1000 \AA à 1000 \AA . Na região externa à esta, não há transferência de energia. Os éxcitons são gerados aleatoriamente em toda a região caracterizada pelos polímeros, e a concentração percentual de éxcitons continua a ser variada de $0,25\%$ à 5% .

Inicialmente, a morfologia é caracterizada totalmente pelo raio de Förster de PTh. Com as simulações deste sistema, foi obtida uma concentração crítica de $1,26 \%$. Em seguida, caracteriza-se a morfologia com apenas o raio de Förster de PPV. A concentração crítica obtida é de $0,59 \%$. Em uma morfologia caracterizada pelo raio de Förster de PTh entre -1000 \AA à 0 \AA , e o de PPV entre 0 \AA à 1000 \AA , é obtida uma concentração crítica de $1,14\%$. Em seguida, é variado o percentual de cada material na morfologia. Inicialmente, a razão entre o intervalo caracterizado por PTh e a região total, X_{PTh} , é de $0,1$. Assim, o percentual da morfologia caracterizado pelo raio de Förster de PTh é de 10% . Este intervalo é acrescido sistematicamente, até que atinja uma razão de $0,9$ da morfologia seja caracterizada por este material. Consequentemente, o restante da região é caracterizado pelo PPV. Assim, a razão entre o intervalo caracterizado por PPV e a região total, X_{PPV} , diminui sistematicamente de $0,9$ à $0,1$. Para cada razão, é obtida a concentração crítica na morfologia. Este resultado está apresentado na Figura 4.12, em que está descrita a concentração crítica em função de X_{PTh} . No *inset*, está

descrita a concentração crítica em função de X_{PPV} . É possível observar que, com o aumento

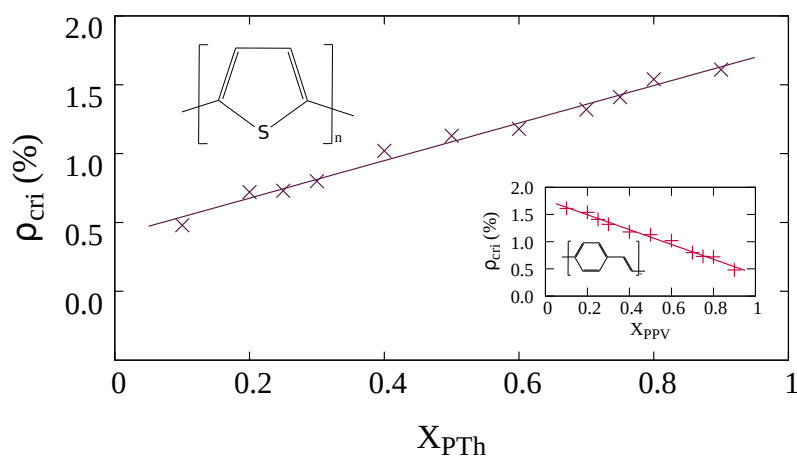


Figura 4.12: Concentração crítica em função da proporção de PTh na morfologia X_{PTh} e concentração crítica em função da proporção de PPV na morfologia X_{PPV} (inset).

gradual de X_{PTh} , a concentração crítica cresce linearmente. Este resultado é consequência de, ao aumentar o intervalo de PTh, é aumentado o intervalo caracterizado por raio de Förster mais baixo. Como a taxa de transferência Förster, descrita pela equação 2.21, é proporcional à sexta potência de R_F , raios de Förster menores proporcionam menores taxas de transferência de energia. Assim, a probabilidade de éxcitons ocuparem a mesma posição simultaneamente é menor. Dessa forma, os efeitos de aniquilação se tornam relevantes apenas para maiores concentrações de éxcitons nesta região, resultando em concentrações críticas mais altas. Para a caracterização com PPV, o efeito observado é o oposto. Ao aumentar sua proporção na região, é aumentado o intervalo com maior raio de Förster. Dessa forma, os efeitos de aniquilação são relevantes para concentrações cada vez mais baixas, resultando no decréscimo linear em função da razão do material na morfologia.

Na Figura 4.12, é possível observar que, para morfologias que possuem 70 % à 90% de caracterização por PTh, a concentração crítica passa a ser maior que a concentração crítica de

uma morfologia caracterizada apenas por PTh. Este resultado é consequência de que, ao introduzir outro material na morfologia, por haver alta taxa de transferência entre PTh e PPV, passa a ser observada uma diminuição dos efeitos de aniquilação. Em contraste, para morfologias com 10% de PTh e 90% de PPV, a concentração crítica é menor do que a concentração crítica para uma morfologia de apenas PPV. Este resultado é consequência da baixa transferência de energia entre PPV e PTh, gerando um efeito de aprisionamento dos éxcitons, tornando os efeitos de aniquilação ainda mais relevantes e portanto diminuindo a concentração crítica.

A fim de avaliar o efeito de interfaces na dinâmica de éxcitons, foram criadas novas morfologias, que apresentam mais de um domínio de ambos os materiais. Nestes sistemas, a proporção de PTh e PPV são iguais. Porém, há mais de um intervalo caracterizado por PTh, e mais de um intervalo caracterizado por PPV. Cada intervalo é denominado um domínio. Os domínios de PTh e PPV são intercalados, resultando em mais interfaces entre estes materiais. A região continua sendo caracterizada em um intervalo de -1000 \AA à 1000 \AA . Dessa forma, ao aumentar o número de domínios, N_{Dom} , o tamanho de cada domínio, L_{Dom} , é diminuído. Assim, há uma variação sistemática de $N_{Dom} = 2$, em que $L_{Dom} = 1000 \text{ \AA}$, à $N_{Dom} = 10$, em que $L_{Dom} = 200 \text{ \AA}$.

Para cada morfologia com diferentes L_{Dom} , foi calculada a concentração crítica. Esta evolução está apresentada na Figura 4.13 (a), em que a concentração crítica é dada em função do tamanho de cada domínio, L_{Dom} . A linha pontilhada que acompanha os dados obtidos é indicada apenas para guiar o comportamento observado. Na Figura 4.13 (a) também está esquematizada a divisão da morfologia à medida que o número de domínios aumenta. Esta figura indica que, com o aumento do número de domínios, a concentração crítica aumenta.

Ademais, não foi possível obter concentrações críticas para domínios menores que $L_{Dom} = 200$ Å. Este resultado acontece uma vez que, para obter a concentração crítica com estes intervalos, é necessário uma alta concentração percentual de éxcitons na simulação. Estas concentrações caracterizam a saturação do sistema, e qualquer concentração crítica obtida atingiria valores não físicos [12].

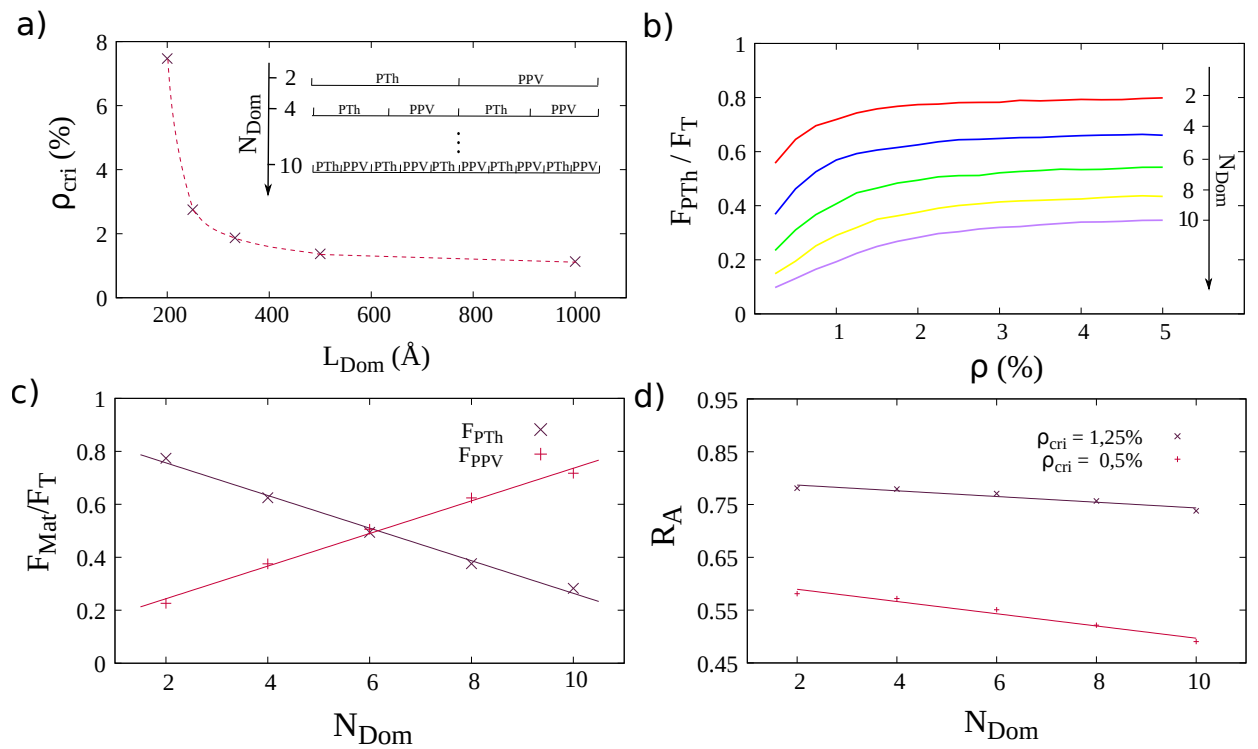


Figura 4.13: (a) Concentração crítica obtida em função do tamanho de domínios em cada morfologia. Está indicada a formação de morfologias com o aumento do número de domínios. (b) Razão da fluorescência em região caracterizada por PTh por fluorescência total em função da concentração percentual de éxcitons. Indicado a direção de crescimento do número de domínios. (c) Razão da fluorescência em cada material pela fluorescência total em função do número de domínios. (d) Razão de aniquilação em função do número de domínios para concentrações críticas características das morfologias de PTh e PPV.

É possível observar que a concentração crítica para quando $N_{Dom} = 2$, $L_{Dom} = 1000$ Å, é muito próxima da concentração crítica de uma morfologia caracterizada apenas pelo Raio de Förster do PTh. Uma vez que a concentração crítica é obtida a partir do ajuste da curva

de TRPL, determinada a partir da quantidade de fluorescências, este comportamento sugere que aconteçam mais fluorescências em regiões caracterizadas pelo PTh. Este resultado motiva a análise da relevância dos efeitos de fluorescência e aniquilação em função do número de domínios. Assim, na Figura 4.13 (b) está apresentada a razão de éxcitons que fluorescem na região caracterizada pelo PTh, F_{PTh} , pela fluorescência total na morfologia, F_T , em função da concentração percentual de éxcitons na simulação. A evolução desta razão é apresentada para diferentes números de domínios, com a seta indicando a direção de crescimento de N_{Dom} . A fim de observar a evolução da fluorescência em regiões caracterizadas por PTh e PPV, é selecionada arbitrariamente uma concentração ρ . Destaca-se que o comportamento das curvas independe da concentração, como observado na Figura 4.13 (b). Dessa forma, na Figura 4.13 (c), está apresentada a razão de fluorescência em cada material, F_{Mat} , pela fluorescência total F_T em função do número de domínios, para a concentração percentual de éxcitons de 2%. À medida que N_{Dom} aumenta, a razão de éxcitons que fluorescem na região caracterizada pelo PTh, F_{PTh} , diminui. Consequentemente, há um favorecimento da fluorescência em regiões caracterizadas pelo PPV, F_{PPV} . Este resultado indica o comportamento esperado de que, ao aumentar o número de interfaces entre os materiais PTh e PPV, há o favorecimento de migração de éxcitons entre seus respectivos domínios.

Por fim, foi avaliado como o efeito de aniquilação é afetado com o aumento do número de domínios. Para isso, foi tomada a razão do número de éxcitons aniquilados por o número total de éxcitons na simulação, R_A . Assim, na Figura 4.13 (d), está apresentada a razão de aniquilação em função do número de domínios. Esta análise é realizada para concentração de éxcitons fixa. Foram selecionadas as concentrações 0,5 % e 1,25 %, uma vez que estas são as

mais próximas das concentrações críticas de morfologias caracterizadas apenas por PPV e PTh, respectivamente. Contudo, destaca-se que é observado o mesmo comportamento para a razão de aniquilação em função do número de domínios, independente da concentração de éxcitons. Observa-se que, para ambas as concentrações, a razão de aniquilação decresce linearmente com o número de domínios. Dessa forma, os efeitos de aniquilação se tornam menos relevantes quando o número de domínios aumenta, resultando em altas concentrações críticas para baixos L_{Dom} , como observado na Figura 4.13 (a). Este último resultado permite a elaboração de que, ao adicionar mais interfaces entre dois materiais à morfologia, os efeitos de aniquilação se tornam menos relevantes. Ambos os efeitos de transporte entre duas moléculas e aniquilação são de caráter bimolecular, e possuem maior relevância em tempos iniciais da simulação. A diminuição dos efeitos de aniquilação com a intensificação dos efeitos de interface introduz a hipótese de que estes efeitos competem. Destaca-se que os efeitos de aniquilação são prejudiciais à eficiência de sistemas optoeletrônicos. Assim, este efeito pode se tornar menos relevante com o favorecimento de criação de interfaces entre diferentes materiais. Este estudo permitiu descrever a relação entre estes fenômenos, e assim se torna perspectiva para trabalhos futuros o estudo de quais condições podem favorecer um tipo de fenômeno em detrimento do outro.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a dinâmica de éxcitons nos polímeros conjugados politiofeno e poli(p-fenileno vinileno). A estrutura eletrônica destes polímeros foi avaliada a partir da construção de oligômeros. Para este fim, foram obtidas geometrias de equilíbrio e modos normais de vibração para oligômeros com diferentes comprimentos de cadeia. Com o modelo de Kuhn, foi observado como a energia de excitação evolui com o aumento da cadeia polimérica, e tornou-se possível a previsão desta para o regime polimérico. Utilizando o método dos ensembles, foram obtidos os espectros de absorção e de emissão. Com a evolução do momento de dipolo de transição e tempo de vida para os oligômeros, foi possível estimar estes parâmetros no regime polimérico. A partir destas estimativas, foram realizados cálculos para raio de Förster e estimativas para o comprimento de difusão atribuídos ao regime polimérico. Utilizando o funcional B3LYP, a previsão para o raio de Förster é de 92,0 (Å) para o PTh e 97,7 (Å) para o PPV. A estimativa de comprimento de difusão é de respectivamente 183,0 nm e 165,0 nm. Com o funcional CAM-B3LYP, o raio de Förster resulta em 65,7 (Å) e 78,4 (Å), e a estimativa de comprimento de difusão em 83,0 nm e 86,0 nm, para respectivamente PTh e PPV. Foi observado

que, independentemente da escolha de funcional, os comportamentos podem ser descritos pelas mesmas equações, e que a diferença nestes resultados pode ser atribuída à correção de longo alcance do funcional CAM-B3LYP. Ambos os funcionais permitem descrever o comportamento estudado neste projeto.

Para o estudo da dinâmica, foram desenvolvidas simulações de Monte Carlo Cinético caracterizadas pela interface entre dímeros de PTh e PPV. Foi possível observar o caráter direcional do transporte de energia, uma vez que as taxas de transferência de energia são proporcionais ao raio de Förster. A fim de avaliar efeitos de aniquilação éxciton-éxciton na dinâmica de éxcitons, mais éxcitons foram adicionados às simulações. Foi analisada a concentração crítica de éxcitons para quais os efeitos de aniquilação se tornam relevantes. Foi realizada uma variação sistemática do raio de Förster neste estudo, e foi obtido que para raios de Förster menores que 25 Å, as concentrações críticas obtidas para os dois modelos de KMC diferem. Como os raios de Förster dos polímeros deste estudo se encontram dentro do regime de concordância, foi possível seguir no âmbito do estudo. Em seguida, observou-se que, para morfologias caracterizadas majoritariamente pelo PTh, os efeitos de aniquilação se tornam relevantes para concentrações de éxcitons mais altas. Em contraste, para morfologias caracterizadas majoritariamente pelo PPV, efeitos de aniquilação são relevantes para baixas concentrações de éxcitons. Estes resultados são consequência da taxa de transferência de energia associada à cada material, resultando em maior observação de efeitos de aniquilação em materiais com altas taxas. Foi observado que o aumento do número de interfaces, a migração de éxcitons entre os materiais é favorecida. Por fim, é obtido que a razão de aniquilação de éxcitons decresce com o número de domínios dos materiais. Este resultado indica a competição entre os efeitos de aniquilação

e os efeitos de interface entre materiais. Destaca-se como perspectivas para futuros trabalhos a aplicação de ambos os modelos de Monte Carlo Cinético para regimes de Raios de Förster menores, assim como a investigação das condições em quais os fenômenos de interfaces são favorecidos.

CAPÍTULO 6

APÊNDICE

6.1 Estrutura Eletrônica

6.1.1 B3LYP

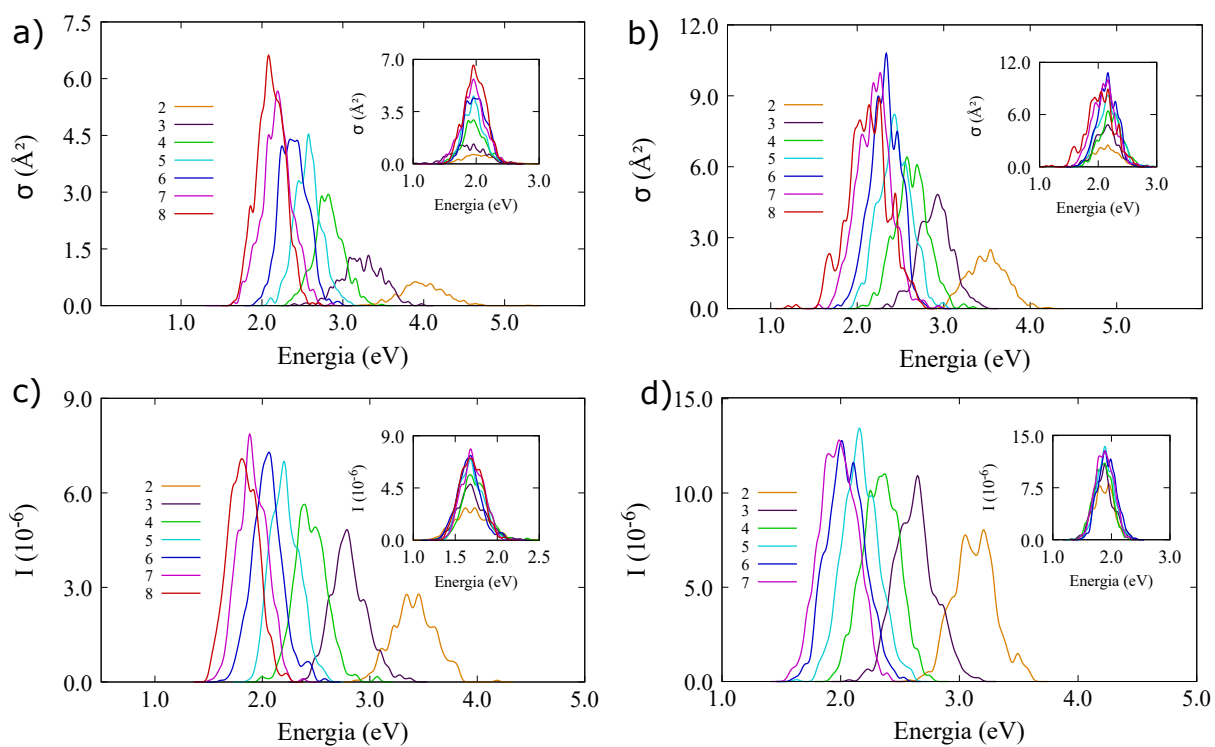


Figura 6.1: Seção de choque de absorção para séries de oligômeros de (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno) e taxa de emissão diferencial para as séries de oligômeros de (c) politiofeno e (d) poli(p-fenileno vinileno). *Insets* mostram espectros deslocados à energia de transição no regime polimérico.

6.1.2 CAM-B3LYP

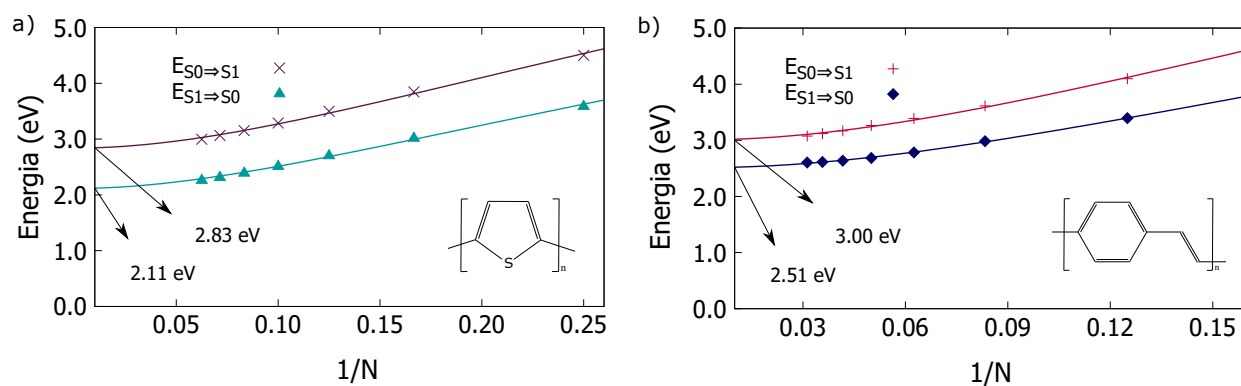


Figura 6.2: Energia de transição $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_1 \rightarrow S_0$ em função do inverso do número de ligações duplas N para as séries de oligômeros (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno).

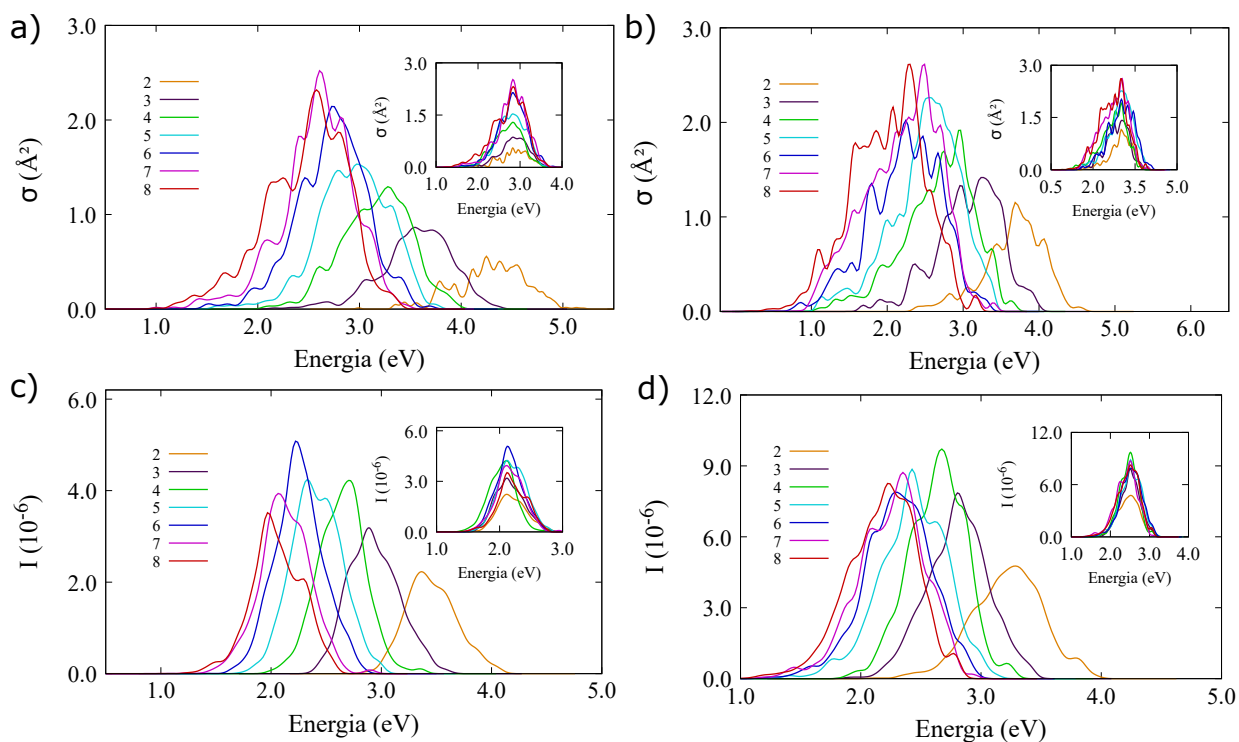


Figura 6.3: Seção de choque de absorção para séries de oligômeros de (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno) e taxa de emissão diferencial para as séries de oligômeros de (c) politiofeno e (d) poli(p-fenileno vinileno). *Insets* mostram espectros deslocados à energia de transição no regime polimérico.

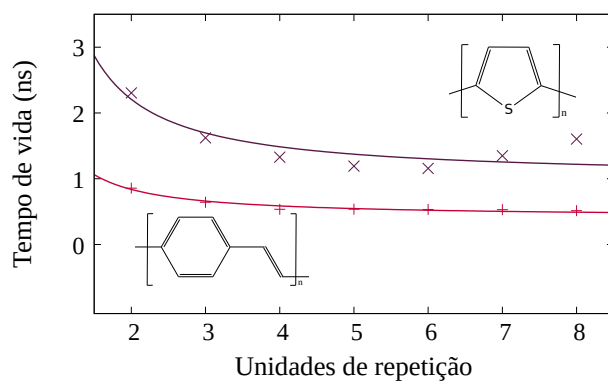


Figura 6.4: Tempo de vida em função do número de unidades de repetição para as séries de oligômeros de politiofeno e poli(p-fenileno vinileno).

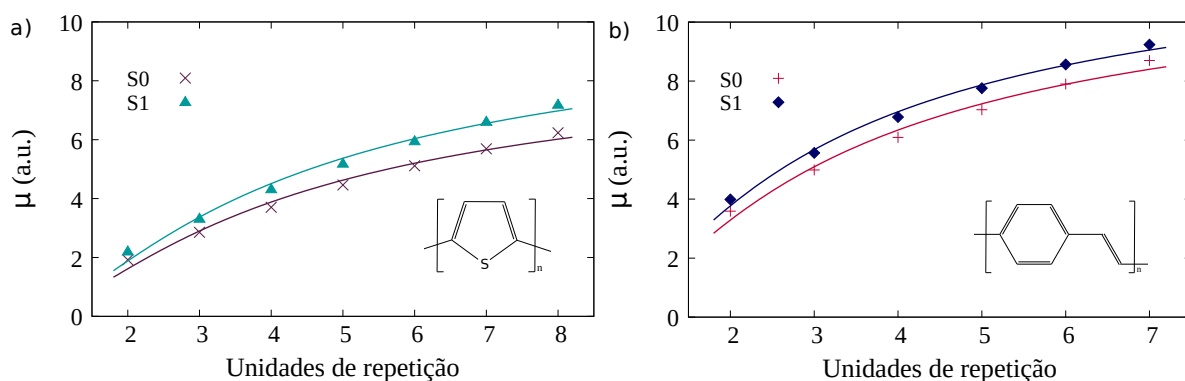


Figura 6.5: Momentos de dipolo de transição para os estados S_0 e S_1 em função do número de unidades de repetição para as series de oligômeros (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno).

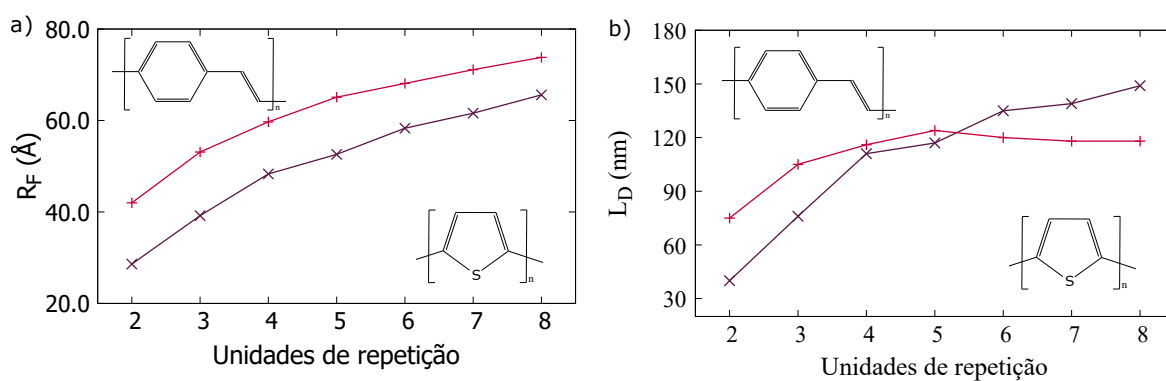


Figura 6.6: (a) Raio de Förster e (b) estimativa do comprimento de difusão, ambos em função do número de unidades de repetição, para as séries de oligômeros politiofeno e poli(p-fenileno vinileno).

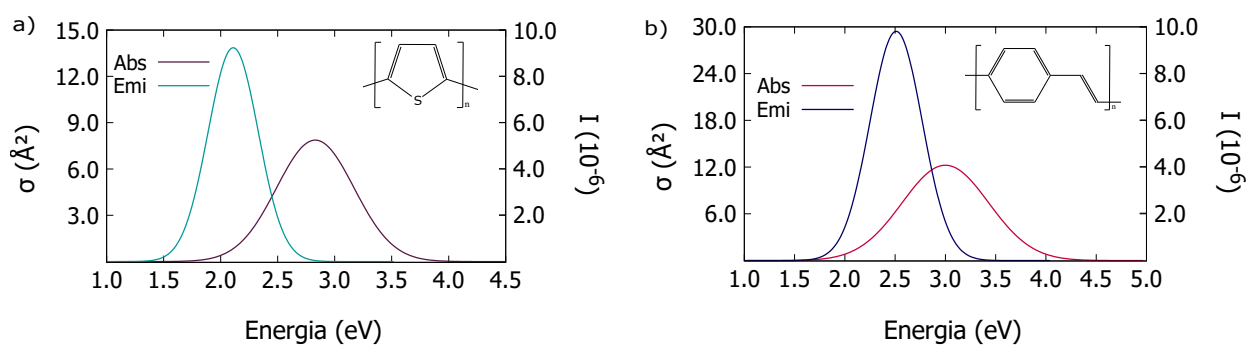


Figura 6.7: Seção de choque de absorção e seção diferencial de emissão para o regime polimérico dos polímeros (a) politiofeno e (b) poli(p-fenileno vinileno).

6.2 Transporte de energia

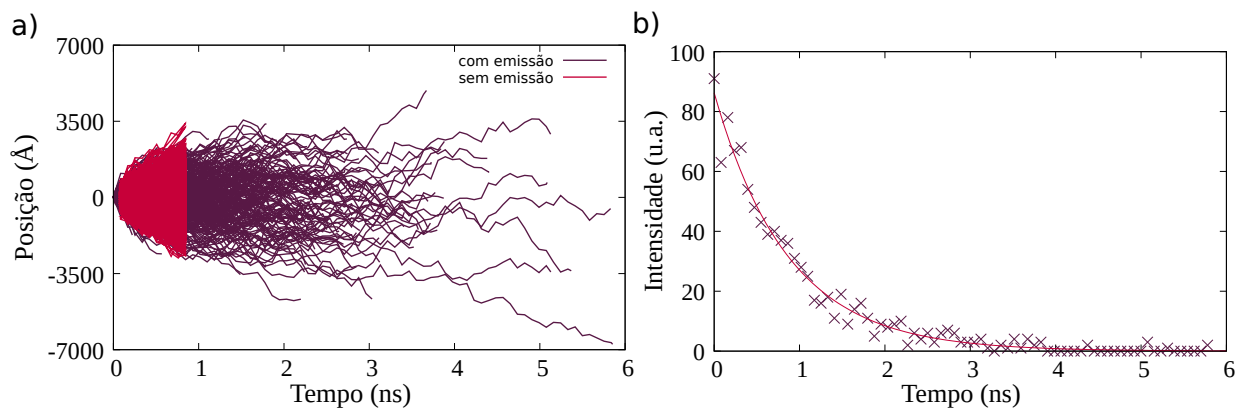


Figura 6.8: (a) Trajetórias ao longo do tempo de éxcitons em dímero de PPV, com e sem probabilidade de emissão. (b) Curva de TRPL para éxcitons emitidos em dímero de PPV.


 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2021, **23**, 15635

Assessing the effects of increasing conjugation length on exciton diffusion: from small molecules to the polymeric limit†

 Leonardo Evaristo de Sousa,^a Laura Simonassi Raso de Paiva,^b
Demétrio Antônio da Silva Filho,^{a,b,c,d} Gjergji Sini^c and
Pedro Henrique de Oliveira Neto^b

Organic solar cells (OSC) generally contain long-chain π -conjugated polymers as donor materials, but, more recently, small-molecule donors have also attracted considerable attention. The nature of these compounds is of crucial importance concerning the various processes that determine device performance, among which singlet exciton diffusion is one of the most relevant. The efficiency of the diffusion mechanism depends on several aspects, from system morphology to electronic structure properties, which vary importantly with molecular size. In this work, we investigated the effects of conjugation length on the exciton diffusion length through electronic structure calculations and an exciton diffusion model. By applying extrapolation procedures to thiophene and phenylene vinylene oligomer series, we investigate their electronic and optical properties from the small-molecule point of view to the polymeric limit. Several properties are calculated as a function of oligomer size, including transition energies, absorption and emission spectra, reorganization energies, exciton coupling and Förster radii. Finally, an exciton diffusion model is used to estimate diffusion lengths as a function of oligomer size and for the polymeric limit showing agreement with experimental data. Results also show that longer conjugation lengths correlate with longer exciton diffusion lengths in spite of also being associated with shorter exciton lifetimes.

 Received 22nd March 2021,
Accepted 6th July 2021

DOI: 10.1039/d1cp01263k

rsc.li/pccp

1 Introduction

The field of organic photovoltaics is the subject of extensive research, with efforts to increase device efficiency and stability being undergone to bring commercial viability to this technology.^{1–7} The working of organic photovoltaic devices relies on several physical processes, starting with light absorption. Such absorption generates singlet excitons, bound electron–hole pairs that must diffuse through the material until they reach donor–acceptor interfaces, where a difference between energy levels from the two materials

promotes the dissociation of excitons into charge transfer states that eventually separate into free charges.⁸

Ever since the beginning of research in organic photovoltaics, polymer solar cells (PSC) have been at the forefront of efforts as they present several advantages, including mechanical flexibility, transparency, and the utilization of solution processes in their fabrication. Besides, the long conjugation lengths of these polymers resulted in high absorption coefficients, which has enabled the implementation of thin-film architectures.^{1,9} Recently, however, all-small molecule (SM) solar cells have gained attention due to several advantages when compared to polymers, such as ease of purification, well-defined chemical structure, less batch-to-batch variations in photovoltaic performances and with increasing power conversion efficiencies being reported.^{10–12}

However, despite the aforementioned advantages of SM donors as compared to polymer ones, there is little discussion in the literature concerning the question of how the mechanisms involved in the working of organic solar cells (OSCs) evolve when going from a polymeric regime to a small-molecule one. This is particularly the case when considering exciton diffusion, as the efficiency of this process constitutes one of the main factors behind device performance, putting constraints on the

^a Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, Anker Engelunds Vej 301, 2800 Kongens Lyngby, Denmark

^b Institute of Physics, University of Brasilia, 70919-970, Brasilia, Brazil.
E-mail: dasf@unb.br

^c Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, EA 2528, CY Cergy Paris Université, 5 mail Gay-Lussac, 95031, Cergy-Pontoise Cedex, France

^d Institute for Advanced Studies, CY Cergy Paris Université, 1 rue Descartes, 95000, Neuville-sur-Oise, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Simulated absorption and emission spectra for all OPVs and oligothiophenes along with average standard deviation of each kind of spectrum are available. Also available are reorganization energies, emission lifetimes, transition dipole moments and excitonic couplings obtained with the CAM-B3LYP functional. See DOI: 10.1039/d1cp01263k

maximum amount of generated charges.¹³ Behind the mechanism of exciton diffusion, there are several features ranging from morphology to electronic structure properties¹⁴ that determine its efficiency. Exciton lifetimes, for instance, are often deemed a limiting factor to OSCs performance.¹⁵ They are, in turn, dependent on molecular size through the magnitude of transition dipole moments and also on the presence of non-radiative deexcitation pathways. It can be seen, thus, that exciton behavior is expected to change considerably between polymers and small molecules.

From an electronic structure perspective, the study of polymer properties employing Density Functional Theory (DFT) is not straightforward, as the vast number of atoms in polymeric chains makes direct calculations impossible. This issue can be circumvented by studying the corresponding oligomer series and applying some extrapolation procedures that allow the estimation of specific polymer properties from the oligomer values.^{16–19} Studies in this sense, however, are most often restricted to the behavior of optical properties in the polymeric limit leaving several other vital properties undetermined.

In this work, we study the oligomer series and the corresponding polymeric limit for polythiophene and *p*-phenylene vinylene (PPV), two very commonly employed polymers in organic electronics.^{20,21} Apart from the typical evaluation of transition energies, we determine the evolution of several physical features relevant to the process of exciton diffusion, such as molecular reorganization energies and radiative lifetimes. Absorption and photoluminescence spectra simulations are performed taking into consideration the effects of molecular vibrations, allowing for the prediction of the corresponding spectra in the polymeric limit. Results are used in conjunction with an exciton diffusion model to provide estimates of exciton diffusion length for the oligomer series and at the polymeric limit.

2 Methods

Geometry optimizations and normal mode analyses of each oligomer were performed for the S_0 and S_1 states using DFT and time-dependent DFT (TD-DFT), respectively. All calculations were performed at both the B3LYP/6-31G(d,p) and CAM-B3LYP/6-31G(d,p) levels of theory using the Gaussian 09 software.²² Even though it is known that, in general, TD-DFT has a tendency to underestimate transition energies,¹⁶ the B3LYP functional has been shown to correctly reproduce the optical properties of conjugated polymer films and has been used for this purpose on several works.^{17,19,23,24} Similarly, range-separated functionals such as CAM-B3LYP have also been used to provide better description for the electronic properties of large molecular systems with delocalized π -conjugation.^{25,26}

Absorption cross-sections ($\sigma(E)$) and differential emission rates ($I(E)$) were obtained as a function of excitation energy by means of spectra simulations. In order for vibronic effects to be taken into account explicitly in spectrum simulations, it is necessary to invoke the Franck–Condon approximation or higher order expansions of the transition dipole moment such as the Herzberg–Teller approximation. However, these approximations break down

when a molecule's geometry undergoes significant modification upon excitation.^{27–29} This is precisely what happens with most of the oligomers studied here, which mostly change from a torsioned to a planar geometry when transitioning from S_0 to S_1 . To circumvent this issue, we make use of the nuclear ensemble method.³⁰ In this method, the distribution for a set of harmonic oscillators at 300 K is used for each of the molecule's normal modes, each one contributing to some deformation of the molecule's equilibrium geometry. A sample of $M = 500$ geometries is thus obtained for each oligomer for both S_0 and S_1 states. These geometries serve as input to single point TD-DFT calculations that provide transition energies (ΔE) and oscillator strengths (f). Results are broadened by Gaussian curves G with a standard deviation $\delta = 0.025$ eV, which amounts to the thermal energy at 300 K. Once all calculations are performed, results are averaged over to produce the spectra according to the following expressions

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

and

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

in which e is the electron's charge, m is its mass, c is the speed of light and ϵ_0 the vacuum permittivity. Importantly, the oscillator strengths relate to transition dipole moments μ as

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

A comparison between different methods for spectrum simulation is shown in the ESI† file for bithiophene (Fig. SI-1). The different methods (nuclear ensemble, Franck–Condon and vertical gradient approximations) are shown to produce similar results and agree well with experimental data.³¹ However, when applied to the 8 unit thiophene oligomer, the Franck–Condon approximation breaks down and the resulting spectrum manages only to reproduce peak energies but not vibrational contributions. The same happens with the spectrum calculated with the vertical gradient approximation. These results, shown in Fig. SI-2 (ESI†), justify the use of the nuclear ensemble method for spectrum simulations.

3 Results and discussion

To assess the impact of increasing the conjugation length in π -conjugated molecules on the mechanism of exciton diffusion, we start by looking at the evolution of the absorption and photoluminescence energies as a function of the oligomer size. Fig. 1 shows the decrease of the $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transition energies calculated with both functionals for the oligothiophenes (Fig. 1a and c) and oligo(*p*-phenylene vinylenes) (OPVs) (Fig. 1b and d) as a function of $1/N$, N being the number of double bonds in each oligomer. The observed red shift of the excitation energies is a well known feature of increasing conjugation lengths. This phenomenon has been modelled by Kuhn by

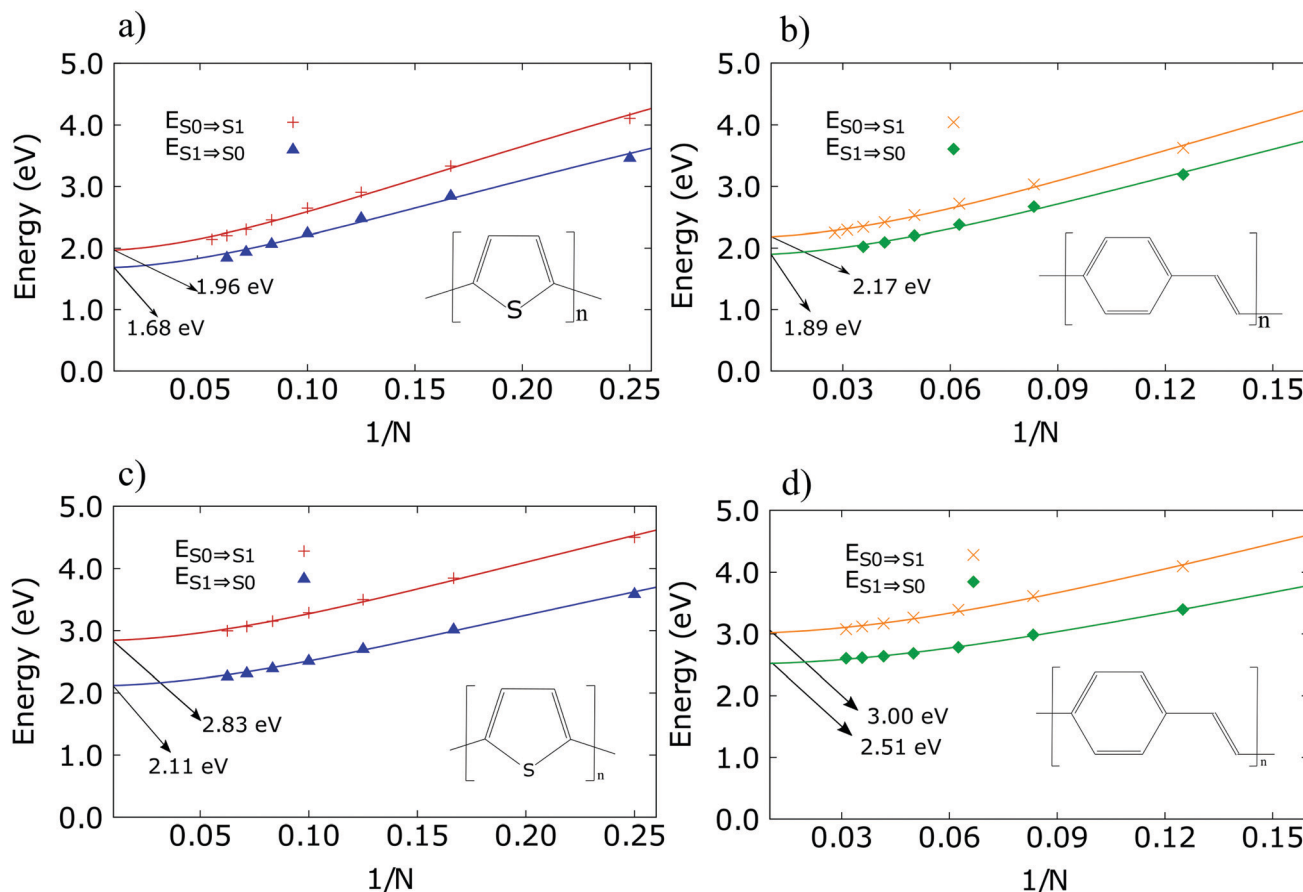


Fig. 1 $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transition energies as a function of the inverse number of double bonds N for the thiophene (a and c) and phenylene vinylene (b and d) oligomer series using the B3LYP (upper panel) and CAM-B3LYP (lower panel) functionals. The curves correspond to the Kuhn fits from which transition energies at the polymeric limit are obtained.

treating the conjugated polymer as a system of classical coupled harmonic oscillators with force constants k' and k_0 corresponding to single and double bonds, respectively. In Kuhn's model, the transition energies as a function of N are given by³²

$$E = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1}} \quad (4)$$

This expression may then be used to obtain transition energies in the polymeric limit ($N \rightarrow \infty$) by using the terms E_0 and k'/k_0 as fitting parameters. This extrapolation procedure is known to produce very accurate results^{16,17} and its application to polythiophene and PPV can also be seen in Fig. 1, as the curves that go through the data points. The fitting is performed for both $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transition energies and results can be seen to change significantly with functional choice. The B3LYP calculations predict an absorption energy of 1.96 eV for polythiophene and 2.17 eV for PPV, whereas for CAM-B3LYP these values change to 2.83 eV and 3.00 eV. The corresponding emission energies at the polymeric limit are evaluated at 1.68 eV and 1.89 eV with B3LYP and 2.11 eV and 2.51 eV with CAM-B3LYP. These results indicate that the CAM-B3LYP functional provides better excitation energies, as its results for

PPV compare well with results obtained from high-level *ab initio* calculations.³³

The computation of the progression of both $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_1 \rightarrow S_0$ transition energies allows us to investigate further the behavior of another feature relevant to exciton behavior: the Stokes' shift. This feature is calculated as the energy difference between absorption and emission peaks. This shift is due to molecular relaxation that takes place after photoexcitation and, as such, is associated with the excited state reorganization energy (λ). To make this connection explicit, an approximation often made considers the Stokes' shift as twice the reorganization energy.³⁴ Using this approximation, Fig. SI-10 and SI-11 in the ESI,† file show that the reorganization energies for both oligomer series decrease continuously as the number of repeating units grows larger. Focusing on B3LYP results, we notice that whereas the oligothiophene series presents a seemingly exponential decay in reorganization energies, dropping from 0.32 eV to a nearly constant value of 0.18 eV, the OPV series does not change as much throughout the entire range investigated here. It follows a less steep decay, with λ changing from 0.22 eV to 0.16 eV. The CAM-B3LYP functional, however, predicts higher reorganization energies that range from 0.45 eV to 0.36 eV for the oligothiophenes and 0.35 eV to 0.24 eV for the OPVs. Using the transition energies

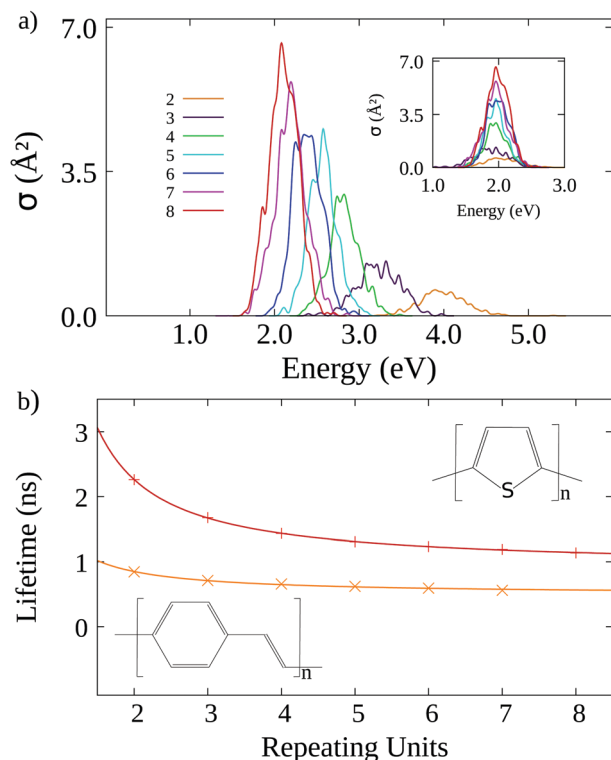


Fig. 2 (a) Absorption cross-section for the thiophene oligomer series obtained with B3LYP. Inset shows the same spectra shifted to the polymeric absorption peak. (b) Radiative lifetimes as a function of repeating units for both oligomer series. Curves correspond to exponential fits to the B3LYP data.

provided by the Kuhn fit with B3LYP leads to a prediction of $\lambda = 0.14$ eV in the polymeric limit for both polymers, which would also set a limiting value of 0.28 eV for their Stokes' shift, in agreement with results obtained for MEH-PPV.³⁵ However, with the CAM-B3LYP results we obtain $\lambda = 0.36$ eV and $\lambda = 0.25$ eV for oligothiophenes and OPVs, respectively, which appears to overestimate the reorganization energy of both polymers.

The observed evolution of transition energies affects the absorption and emission spectra, which show a progressive red shift. This can be seen in Fig. 2a, which presents the simulated absorption spectra of the oligothiophene series calculated with the B3LYP functional. These spectra are computed by averaging contributions from hundreds of molecular geometries produced by molecular vibrations. This procedure results in the broadening of the spectra according to the manner in which the molecular normal modes affect transition energies. The corresponding spectra for OPVs, along with all photoluminescence spectra as well as the spectra calculated with CAM-B3LYP, can be found in the ESI file† (Fig. SI-3 through 9). The inset in Fig. 2a shows the same absorption spectra shifted to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition energy in the polymeric limit. It is seen that even though the number of normal modes increases with more repeating units, the overall broadness of the spectra seems to remain the same, with an almost constant standard deviation of 0.19 eV. A similar behavior is found for all spectra, though CAM-B3LYP derived spectra present larger average standard deviations. For detailed results for all cases, see Table SI-1 (ESI†).

Total emission rates (k_r) and radiative lifetimes (τ) can be obtained from the differential emission rates as

$$k_r = 1/\tau = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty I(E) dE \quad (5)$$

As the differential emission rates grow larger in intensity for a higher number of repeating units, the total emission rates, integrated over all frequencies, rise accordingly, pushing radiative lifetimes to continuously lower values, as shown in Fig. 2b for B3LYP calculations. For the oligothiophene series, lifetimes drop from 2.3 ns to 1.1 ns from 2 to 8 repeating units, whereas in the OPV series lifetimes range from 0.8 ns to 0.6 ns. Similar results are obtained with CAM-B3LYP calculations (Fig. SI-12, ESI†). The observed progression in radiative lifetimes as a function of repeating units is suggestive of an exponential decay behavior, particularly so for the oligothiophenes. The data can be fitted with a function $\tau = \tau_p \exp(N_0/N)$, where N is the number of repeating units, N_0 is a characteristic number, and τ_p is the radiative lifetime in the polymeric limit. This latter parameter is found to be 0.9 ns for polythiophene and 0.5 ns for PPV. These results are in agreement with experimental data.^{36–38}

Apart from the red shift, another feature of the spectra progression is the correlation between the number of repeating units and both the absorption cross-section and the differential emission rate. The main dependence of the intensity of these two features is with respect to the transition dipole moments (μ), with both spectra being proportional to the square of μ (see eqn (1)–(3)). The evolution of the transition dipole moments from the B3LYP calculations on both S_0 and S_1 geometries is shown in Fig. 3 for the two oligomer series. Results for S_0 and S_1 states are very similar, with the differences being due to changes in equilibrium geometries in the two electronic states. The excited state produces planar equilibrium geometries, whereas the ground state is characterized by bent chains. Regardless of the oligomer series, the progression suggests a concave functional relationship between the transition dipole moment and the number of repeating units. It has been observed that oscillator strengths scale linearly with oligomer size at least for small oligomers¹⁶ which, by virtue of eqn (3), implies that transition dipole moments would follow a square root relationship with respect to chain length. Since the transition dipole moments have an inverse relationship with respect to radiative lifetimes (as it can be seen from eqn (2) and (5)), a square root scaling for dipole moments would result, in the polymer limit, in a zero radiative lifetime, which is at odds with the results shown in Fig. 2b. To preserve the relationship between dipole moments and radiative lifetimes, the data in Fig. 3 was fit with the reciprocal of the function used to fit the lifetimes. The curves in Fig. 3 correspond to these fits to the data, which predict transition dipole moments in the polymeric limit of 10.8 a.u. (12.5 a.u.) and 12.9 a.u. (14.4 a.u.) for polythiophene and PPV in the S_0 (S_1) geometries, respectively. The CAM-B3LYP calculations produce similar results, which can be seen in Fig. SI-13 (ESI†). For this functional, the fitting procedure predicts transition dipole moments of 9.39 a.u. (10.79 a.u.) and 12.79 a.u. (13.17 a.u.) for polythiophene and PPV in the S_0 (S_1) state.

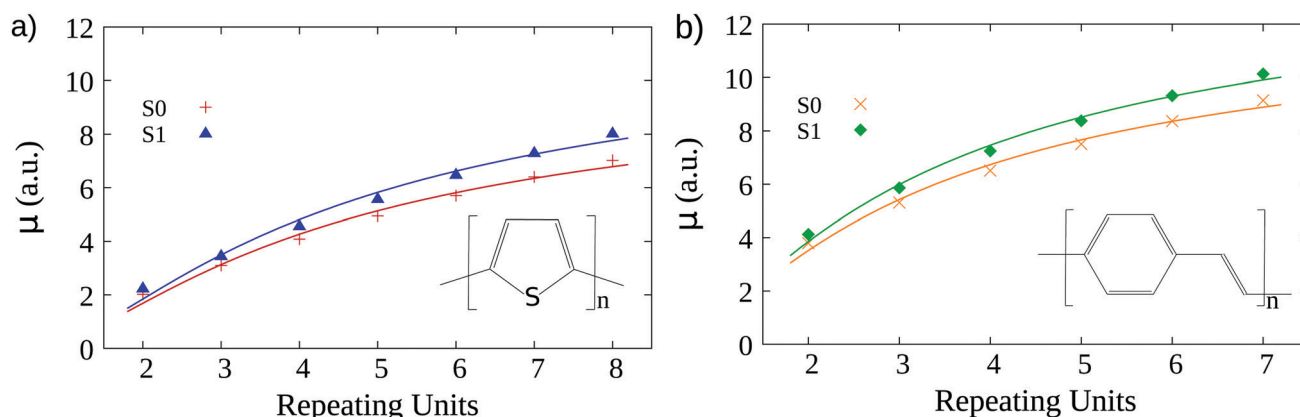


Fig. 3 Transition dipole moments obtained with B3LYP from the S_0 and S_1 states as a function of the number of repeating units for the thiophene (a) and phenylene vinylene (b) oligomer series. Curves correspond to fits to the data.

The progressive reduction in the Stokes' shift along with the rise in transition dipole moments indicate that there should be an increase in the overlap integral between the absorption and photoluminescence spectra as the number of repeating units becomes larger. The existence of such overlap is a necessary condition for the Förster resonance energy transfer (FRET) process to take place.^{39,40} The FRET mechanism is responsible for the diffusion of singlet excitons and is characterized by an inverse sixth power dependence on intermolecular distances (r). The rate of exciton transfers due to FRET is given by

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_F}{\alpha\mu + r} \right)^6, \quad (6)$$

where τ is the exciton's radiative lifetime, R_F is the Förster radius, and the $\alpha\mu$ term constitutes a correction term for small distances. This correction is necessary, as the above expression is derived from the point dipole approximation. As such, when molecular sizes become as large or larger than intermolecular distances, the approximation breaks.^{41–45} Fortunately, it has been shown that this issue may be overcome by adding to the intermolecular distance r a term corresponding to a measure of molecular conjugation length.⁴⁶ Following previous works, we take this measure as being proportional to the transition dipole moment, with $\alpha = 1.15e^{-1}$ being the proportionality constant.¹⁵ The appropriateness of this measure is attested by the correlation between μ and molecular sizes that has been established in Fig. 3.

The Förster radius is a characteristic distance at which the probability of exciton transfer equals that of exciton recombination. This feature is, thus, a measure of the efficiency of exciton diffusion for a given molecule and depends on its electronic structure. It may be evaluated as⁴⁷

$$R_F^6 = \frac{9c^4\kappa^2\tau}{8\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega)\sigma_A(\omega) \quad (7)$$

where c is the speed of light, and κ^2 is an orientation factor (averaged to 2/3 for randomly oriented molecules). The integral gives the overlap between the absorption ($\sigma(\omega)$) and emission ($I(\omega)$) spectra and is weighed by the ω^{-4} term. This feature, associated with both the reduction in Stokes' shift and progressive red shift of

the spectra results in Förster radii that grow larger as the number of repeating units increases.

As the exciton transfer rates correlate with the Förster radius, these results suggest that exciton diffusion length should increase monotonically with the number of repeating units until the polymeric limit is reached. This observation goes against results from previous works whose calculations for the interchain exciton coupling between increasingly larger oligomers eventually reaches a maximum value before dropping to zero in the polymer limit.^{48,49} This behavior would imply that for polymers, exciton transport becomes predominantly intrachain, but this is not the observed behavior experimentally. Such mismatch is explained in terms of strong electron-phonon coupling and energetic disorder effects that may lead to the localization of excitation energy in shorter segments of the polymer chain.⁴⁹

Within our corrected point dipole approximation, the exciton coupling (V) is given by

$$V = \frac{\kappa}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\mu_d\mu_a}{(r + \alpha\mu_d)^3} \right] \quad (8)$$

in which μ_d and μ_a are the donor and acceptor transition dipole moments. The behavior of the coupling in the polymeric limit depends then on how the transition dipole moments evolve with chain length. If we consider, as mentioned above, that dipole moments scale as a square root with chain lengths and if we further assume that this behavior remains true for all chain lengths, then in the polymeric limit the coupling will vanish after having reached a maximum value (see Fig. 4a and b). We attribute this failure in description to the unphysical asymptotic behavior of the transition dipole moments as given by this square root dependence. Indeed, when the exponential dependence used in Fig. 3 is applied to eqn (8), it results in coupling values that increase with chain length, reach a maximum and finally are reduced to a constant value consistent with the finite asymptotic behavior of the dipole moments, as also shown in Fig. 4a and b for both oligomer series (and in Fig. SI-14 for CAM-B3LYP, ESI†).

With these considerations in mind, we may turn to the actual Förster radii calculations. These are shown in Fig. 5a and c for B3LYP and CAM-B3LYP functionals, respectively. Both

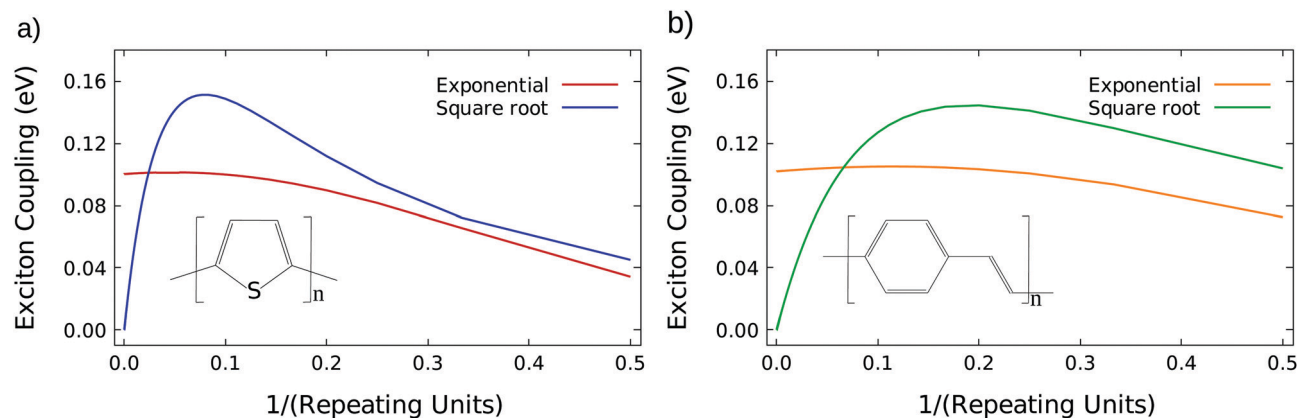


Fig. 4 Exciton coupling for (a) oligothiophenes and (b) OPVs as a function of the inverse number of repeating units using the B3LYP results along with the corrected point dipole approximation coupled to both a square root and exponential dependence for transition dipole moments.

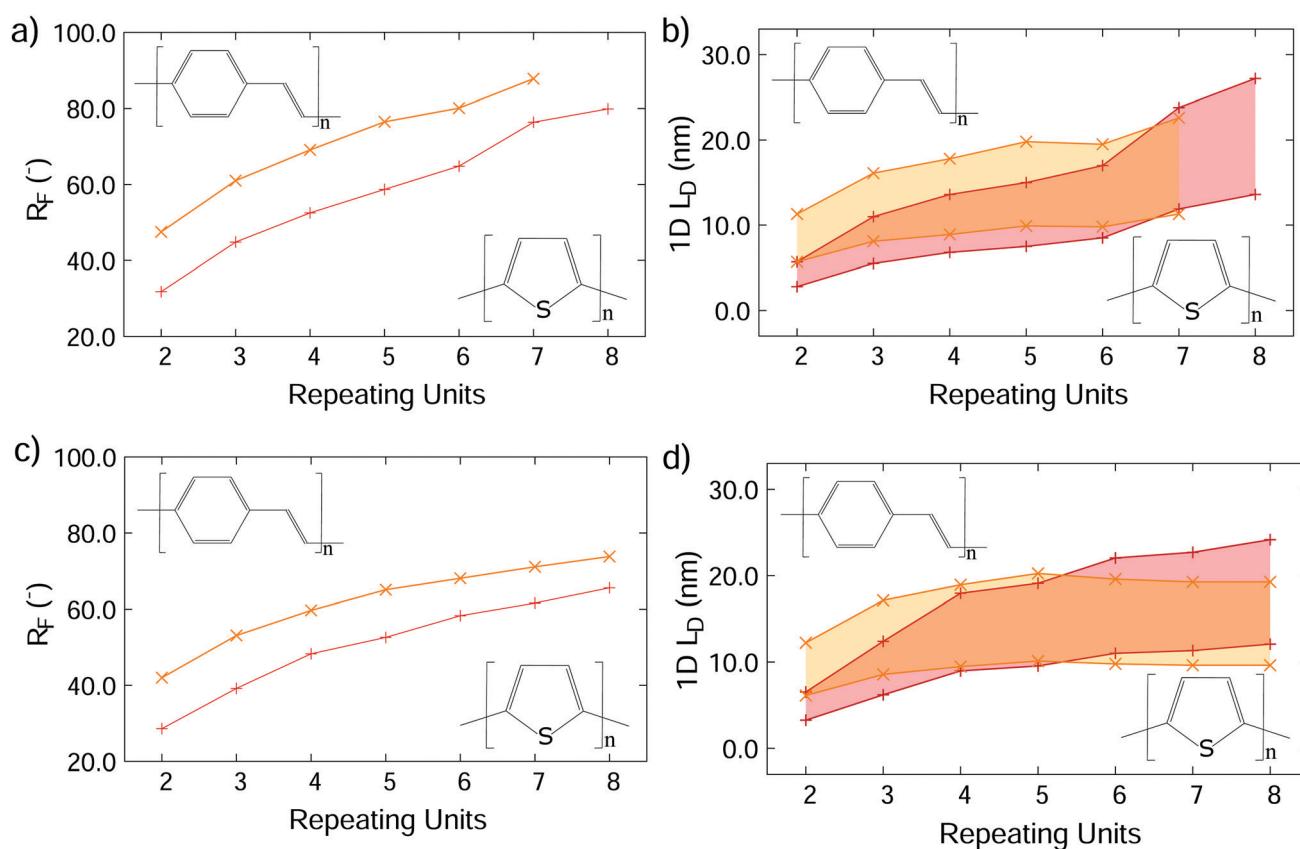


Fig. 5 Förster radii as a function of repeating units for both oligomer series using (a) B3LYP and (c) CAM-B3LYP functionals. Estimates of exciton diffusion length for the two oligomer series using (b) B3LYP and (d) CAM-B3LYP functionals. The colored region marks the possible diffusion lengths considering quantum yield values ranging from 0.02 to 0.08.

results show the correlation between radius and chain length, with the CAM-B3LYP calculations predicting lower Förster radii than its B3LYP counterparts, as well as displaying a more concave relationship. This can be explained by the larger Stokes shift observed in the CAM-B3LYP results, which indicate that spectral overlap should be reduced. Employing the transition dipole moments in the polymeric limit in association with the observed constant standard deviation of the spectra, we may

produce the spectra in the polymeric limit, which are shown in the ESI,[†] file for both functionals (Fig. SI-15–18). Using them to calculate the Förster radii results in 92.0 Å for polythiophene and 97.7 Å for PPV when considering B3LYP calculations. For CAM-B3LYP these values are reduced to 65.7 Å and 78.4 Å for polythiophene and PPV, respectively.

In addition to Förster radii, estimating exciton diffusion lengths also require one to take into account the existence of

non-radiative decay pathways for excitons, which include internal conversion and intersystem crossing. When these processes display rates k_{nr} comparable to the radiative emission rate they affect importantly the fluorescence quantum yield, defined as $\Phi = k_r/(k_{nr} + k_r) = \tau_{eff}/\tau$, in which τ and τ_{eff} correspond to the average radiative and overall exciton lifetimes. In this sense, reductions in quantum yield are associated with decreased exciton lifetimes, which, in turn, reduce diffusion lengths.

The behavior of the quantum yield as a function of chain length has been already elucidated for both OPVs and oligothiophenes in solution.^{36,50} Whereas the former oligomer series displays yields that decrease with size, the latter shows the opposite behavior. These results reflect mostly the different ways by which the rates of intersystem crossing evolve with chain length in these two oligomer series and provide a clear example that there is no automatic relationship between non-radiative decay rates and conjugation length. Despite of these differences, both oligomer series present reasonably high quantum yields. In the case of oligothiophenes with 2 to 7 monomers, Φ ranges from 0.026 to 0.36 whereas, for OPVs with 3 to 7 monomers, Φ decreases from 0.62 to 0.25.

However, when it comes to exciton diffusion length, the more relevant quantum yields are those obtained in thin films, which are often found to be quite low. For P3HT, for instance, it is reported to be 0.02, and it may go as low as 0.08 for PPV.^{51–53} Similarly, low values have been reported for different sized oligothiophenes and OPVs in films with no clear correlation with chain length.^{54,55} The large difference between these yields and the corresponding values in solution can be attributed to intermolecular interactions whose quenching effect greatly outweighs those stemming from intramolecular non-radiative decay mechanism. These intermolecular phenomena include, for instance, electron transfer reactions⁵⁶ and hydrogen-bond dynamical quenching.^{57–60}

In light of all these features, we analyze the behavior of exciton diffusion length in organic thin films as a function of conjugation length. It has been shown that the one-dimensional diffusion length relates to the Förster radius (R_F), average hopping distance (\bar{r}) and quantum yield as^{61,62}

$$L_D = \frac{\bar{r}}{\sqrt{3}} \left(\frac{R_F}{\alpha\mu + \bar{r}} \right)^3 \sqrt{\Phi} \quad (9)$$

To produce the diffusion length estimates, we consider an average intermolecular distance of 5 Å and quantum yields that range from 0.02 and 0.08. This is done in order to take into account the fact that measurements of quantum yields in films also present some variability depending on film thickness, molecular orientation with respect to the substrate, and their effective conjugation length, for example.⁵⁴ As such, we cover the relevant interval that is typical for films made of these materials.

Results can be seen in Fig. 5b and d, which shows the intervals for estimated one-dimensional exciton diffusion lengths calculated for both oligomer series as a function of chain length for both functionals. As expected from the behavior of the Förster radii, diffusion lengths increase with oligomer size. Regardless of

functional, this variation is particularly important in the case of oligothiophenes, which experience an order of magnitude increase in the studied range. The OPV series, on the other hand, shows a less steep rise in diffusion length due to its larger transition dipole moments, which enter the denominator of eqn (9). Importantly, the calculated diffusion lengths are seen not to be sensitive to functional choice, as results for both functionals display predicted intervals ranging from around 3–6 nm to 12–24 nm for oligothiophenes and 6–12 nm to 10–19 nm for OPVs.

It is worth noting that more generally, this upward trend in diffusion lengths may be disrupted if quantum yields in thin films are observed to decrease with oligomer size, as is the case for OPVs in solution. If this were the case, a competition would ensue between the improvements in electronic properties observed for larger oligomers and the corresponding increase in non-radiative deexcitation that could result in optimal diffusion lengths being found at intermediate oligomer sizes.

Finally, employing the values we obtained for properties in the polymeric limit, we obtain, for B#LYP calculations, estimates of exciton diffusion length in the 15–30 nm range for polythiophene and 13–27 nm for PPV. For CAM-B3LYP calculations, these estimates become 7–14 nm for both polymers. Whereas B3LYP results overestimate diffusion lengths somewhat, the values obtained from CAM-B3LYP calculations for both oligomer series are in excellent agreement with experimental data, which puts diffusion lengths in the range of 3 nm to 13 nm for P3HT films and 5 nm to 12 nm for PPV films (see ref. 45 and 63 and references therein).

4 Conclusion

In summary, we have investigated the progression of several physical features in the thiophene and phenylene vinylene oligomer series by means of DFT calculations. With the aid of extrapolation procedures, we were able to determine the values of the corresponding features at the polymeric limit. Results demonstrate a continuous redshift in both the absorption and emission transition energies, along with similar decreases in reorganization energy.

Whereas the broadness of absorption and emission spectra remains practically constant for all oligomers, the intensity of the absorption cross-sections and differential emission rates correlates with oligomer sizes. One consequence of this behavior is the decay in radiative lifetimes observed in both oligomer series. At the root of these effects, it is shown to be the progressive increase in transition dipole moments.

The dependence of transition dipole moments with respect to chain length is shown to be determinant to how the exciton coupling behaves in the polymer limit. In order for interchain exciton couplings not to vanish in the polymer limit, we show that it is necessary that dipole moments reach a finite asymptotic value, which we obtain by drawing a parallel with respect to the behavior of radiative lifetimes with chain length. In this framework, we show that from an electronic structure point of view,

the efficiency of exciton diffusion, as measured by the Förster radius, increases continuously with oligomer size, peaking at the polymeric limit. This is shown to result from the combined effects of spectral redshifts, spectral overlap enlargement due to reductions in the Stokes' shift and the aforementioned increases in transition dipole moments.

Finally, we provide estimates of exciton diffusion length as a function of oligomer size and also in the polymeric limit. We show that oligothiophenes display a substantial increase in diffusion length, in contrast to a less steep variation observed in the case of OPVs. We conclude that, in general, unless a strong negative correlation between chain length and quantum yields in thin films is observed, exciton diffusion lengths should be expected to increase with conjugation length. Our results are seen to agree with experimental results, indicating that the extrapolation procedure shown here may be useful for the estimation of exciton diffusion lengths in polymers.

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This study was financed in part by the Coordenacao de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior – Brasil (CAPES) – Codigo de Financiamento 001. The authors also acknowledge the support from CNPq and FAP-DF. This work received funding by the CY Initiative of Excellence (grant “Investissements d’Avenir” ANR-16-IDEX-0008) and developed during a three-month stay at the CY Advanced Studies whose support is gratefully acknowledged. D. A. S. F. acknowledges the financial support from the Edital DPI-UnB No. 04/2019, from CNPq (grants 305975/2019-6, 305975/2019-6, and 420836/2018-7) and FAP-DF (grants 193.001.596/2017 and 193.001.284/2016). L. E. S. acknowledges support from a research grant (00028053) from VILLUM FONDEN.

Notes and references

- G. Li, R. Zhu and Y. Yang, Polymer solar cells, *Nat. Photonics*, 2012, **6**, 153.
- B. Kippelen and J.-L. Brédas, Organic photovoltaics, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 251–261.
- F. H. Alharbi and S. Kais, Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2015, **43**, 1073–1089.
- M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Solar cell efficiency tables (version 40)*, 2012.
- T. Ameri, P. Khoram, J. Min and C. J. Brabec, Organic ternary solar cells: a review, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 4245–4266.
- S. B. Darling and F. You, The case for organic photovoltaics, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 17633–17648.
- P. H. de Oliveira Neto, *et al.*, Limit of exciton diffusion in highly ordered π -conjugated systems, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 19654–19659.
- J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil and V. Coropceanu, Molecular understanding of organic solar cells: the challenges, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1691–1699.
- L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao and L. Yu, Recent advances in bulk heterojunction polymer solar cells, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12666–12731.
- R.-Z. Liang, M. Babics, V. Savikhin, W. Zhang, V. M. Le Corre, S. Lopatin, Z. Kan, Y. Firdaus, S. Liu and I. McCulloch, *et al.*, Carrier transport and recombination in efficient “all-small-molecule” solar cells with the nonfullerene acceptor idtbr, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1800264.
- M. Privado, P. de la Cruz, S. Biswas, R. Singhal, G. D. Sharma and F. Langa, A non-fullerene all small molecule solar cell constructed with a diketopyrrolopyrrole-based acceptor having a power conversion efficiency higher than 9% and an energy loss of 0.54 eV, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 11714–11724.
- H. Bin, J. Yao, Y. Yang, I. Angunawela, C. Sun, L. Gao, L. Ye, B. Qiu, L. Xue and C. Zhu, *et al.*, High-efficiency all-small-molecule organic solar cells based on an organic molecule donor with alkylsilyl-thienyl conjugated side chains, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1706361.
- Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito, Exciton diffusion in conjugated polymers: from fundamental understanding to improvement in photovoltaic conversion efficiency, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 3417–3428.
- J. Kjelstrup-Hansen, J. E. Norton, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas and H.-G. Rubahn, Charge transport in oligo phenylene and phenylene–thiophene nanofibers, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 1228–1234.
- S. R. Yost, E. Hontz, S. Yeganeh and T. Van, Voorhis, Triplet vs singlet energy transfer in organic semiconductors: the tortoise and the hare, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 17369–17377.
- J. Gierschner, J. Cornil and H.-J. Egelhaaf, Optical bandgaps of π -conjugated organic materials at the polymer limit: experiment and theory, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 173–191.
- J. Torras, J. Casanovas and C. Alemán, Reviewing extrapolation procedures of the electronic properties on the π -conjugated polymer limit, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7571–7583.
- L. Benatto and M. Koehler, Effects of fluorination on exciton binding energy and charge transport of π -conjugated donor polymers and the itic molecular acceptor: a theoretical study, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 6395–6406.
- L. Zhu, Y. Yi, L. Chen and Z. Shuai, Exciton binding energy of electronic polymers: a first principles study, *J. Theor. Comput. Chem.*, 2008, **7**, 517–530.
- C. Zhi and L. Dai, *Flexible Energy Conversion and Storage Devices*, John Wiley & Sons, 2018.
- U. Mehmood, A. Al-Ahmed and I. A. Hussein, Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic

- devices, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2016, **57**, 550–561.
- 22 M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. Petersson, *et al.*, *Gaussian 09, revision E. 01*, 2009, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- 23 S. S. Zade and M. Bendikov, From oligomers to polymer: convergence in the HOMO-LUMO gaps of conjugated oligomers, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 5243–5246.
- 24 S. S. Zade, N. Zamoshchik and M. Bendikov, From short conjugated oligomers to conjugated polymers. lessons from studies on long conjugated oligomers, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 14–24.
- 25 H. Li, R. Nieman, A. J. Aquino, H. Lischka and S. Tretiak, Comparison of LC-TDDFT and adc (2) methods in computations of bright and charge transfer states in stacked oligothiophenes, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 3280–3289.
- 26 D. Fazzi, M. Barbatti and W. Thiel, Modeling ultrafast exciton deactivation in oligothiophenes *via* nonadiabatic dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 7787–7799.
- 27 D. Jacquemin, I. Duchemin and X. Blase, 0-0 energies using hybrid schemes: Benchmarks of Td-DFT, cis (d), adc (2), cc2, and bse/gw formalisms for 80 real-life compounds, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 5340–5359.
- 28 L. E. de Sousa, L. A. Ribeiro, A. L. D. A. Fonseca and D. A. da Silva Filho, Modeling the emission spectra of organic molecules: a competition between Franck–Condon and nuclear ensemble methods, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 5380–5388.
- 29 J. Bloino, M. Biczysko, F. Santoro and V. Barone, General approach to compute vibrationally resolved one-photon electronic spectra, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 1256–1274.
- 30 R. Crespo-Otero and M. Barbatti, Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran, *Theor. Chem. Acc.*, 2012, **131**, 1237.
- 31 D. Birnbaum and B. E. Kohler, Electronic structure of thiophene and pyrrole dimers: 2,2-bithiophene, 2,2-thienylpyrrole, and 2,2-bipyrrole, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 4783–4789.
- 32 W. Kuhn, Über das absorptionspektrum der polyene, *Helv. Chim. Acta*, 1948, **31**, 1780–1799.
- 33 A. N. Panda, F. Plasser, A. J. Aquino, I. Burghardt and H. Lischka, Electronically excited states in poly(*p*-phenylenevinylene): vertical excitations and torsional potentials from high-level *ab initio* calculations, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 2181–2189.
- 34 E. L. Mertz, V. A. Tikhomirov and L. I. Krishtalik, Stokes shift as a tool for probing the solvent reorganization energy, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 3433–3442.
- 35 J.-L. Brédas, J. Cornil and A. J. Heeger, The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 447–452.
- 36 R. S. Becker, J. Seixas de Melo, A. L. Macanita and F. Elisei, Comprehensive evaluation of the absorption, photophysical, energy transfer, structural, and theoretical properties of α -oligothiophenes with one to seven rings, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 18683–18695.
- 37 L. Rothberg, Photophysics of conjugated polymers, *Semi-cond. Polym.*, 2007, **1**, 179–204.
- 38 I. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. Burn, A. Holmes and R. Friend, The efficiency and time-dependence of luminescence from poly(*p*-phenylene vinylene) and derivatives, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **213**, 472–478.
- 39 T. Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz, *Ann. Phys.*, 1948, **437**, 55–75.
- 40 T. Förster, 10th spiers memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation, *Discuss. Faraday Soc.*, 1959, **27**, 7–17.
- 41 G. D. Scholes, Long-range resonance energy transfer in molecular systems, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, **54**, 57–87.
- 42 W. J. Beenken and T. Pullerits, Excitonic coupling in polythiophenes: comparison of different calculation methods, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 2490–2495.
- 43 M. E. Kose, Evaluation of excitonic coupling and charge transport integrals in P3HT nanocrystal, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 13076–13082.
- 44 V. Stehr, R. F. Fink, B. Engels, J. Pflaum and C. Deibel, Singlet exciton diffusion in organic crystals based on marcus transfer rates, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 1242–1255.
- 45 J. A. Bjorgaard and M. E. Köse, Simulations of singlet exciton diffusion in organic semiconductors: a review, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 8432–8445.
- 46 K. F. Wong, B. Bagchi and P. J. Rossky, Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems: beyond the förster theory, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 5752–5763.
- 47 V. May and K. Oliver, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*, John Wiley & Sons, 2008.
- 48 D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millié and J. Brédas, Interchain interactions in conjugated materials: the exciton model versus the supermolecular approach, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 4749–4758.
- 49 E. Hennebicq, G. Pourtois, G. D. Scholes, L. M. Herz, D. M. Russell, C. Silva, S. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Müllen and J.-L. Brédas, *et al.*, Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: an improved förster model, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4744–4762.
- 50 E. Peeters, A. M. Ramos, S. C. Meskers and R. A. Janssen, Singlet and triplet excitations of chiral dialkoxy-*p*-phenylene vinylene oligomers, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 9445–9454.
- 51 S. Cook, A. Furube and R. Katoh, Analysis of the excited states of regioregular polythiophene P3HT, *Energy Environ. Sci.*, 2008, **1**, 294–299.
- 52 N. Greenham, I. Samuel, G. Hayes, R. Phillips, Y. Kessener, S. Moratti, A. Holmes and R. Friend, Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **241**, 89–96.
- 53 P. K. Ho, J.-S. Kim, N. Tessler and R. H. Friend, Photoluminescence of poly(*p*-phenylenevinylene)-silica nanocomposites: evidence for dual emission by Franck–Condon analysis, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 2709–2720.
- 54 D. Oelkrug, H.-J. Egelhaaf, D. Worrall and F. Wilkinson, Fluorescence yields and molecular orientation of thin organic films: vapor-deposited oligothiophenes α 3t- α 8t, *J. Fluoresc.*, 1995, **5**, 165–170.

- 55 H.-J. Egelhaaf, J. Gierschner and D. Oelkrug, Characterization of oriented oligo(phenylenevinylene) films and nano-aggregates by UV/vis-absorption and fluorescence spectroscopy, *Synth. Met.*, 1996, **83**, 221–226.
- 56 H. Liu, H. Jia, L. Wang, Y. Wu, C. Zhan, H. Fu and J. Yao, Intermolecular electron transfer promoted by directional donor-acceptor attractions in self-assembled diketopyrrolopyrrole-thiophene films, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 14262–14269.
- 57 H. Inoue, M. Hida, N. Nakashima and K. Yoshihara, Pico-second fluorescence lifetimes of anthraquinone derivatives. radiationless deactivation *via* intra-and intermolecular hydrogen bonds, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3184–3188.
- 58 V. Samant, A. K. Singh, G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, T. K. Ghanty and D. K. Palit, Ultrafast intermolecular hydrogen bond dynamics in the excited state of fluorenone, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8693–8704.
- 59 N. A. Kukhta, D. A. da Silva Filho, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius and G. Sini, Can fluorenone-based compounds emit in the blue region? impact of the conjugation length and the ground-state aggregation, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 1695–1707.
- 60 N. Kukhta, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius and G. Sini, Blue versus yellow emission in bipolar fluorenone derivatives: the impact of aggregation and hydrogen bonding, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 1679–1692.
- 61 L. E. de Sousa, *et al.*, Fast predictions of exciton diffusion length in organic materials, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 4066–4071.
- 62 L. E. d. Sousa, I. G. Ribeiro, F. M. Carvalho and P. H. d. Oliveira Neto, Choice of solubilizing group is determinant for exciton diffusion length in organic crystals, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 5522–5527.
- 63 O. V. Mikhnenko, P. W. Blom and T.-Q. Nguyen, Exciton diffusion in organic semiconductors, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 1867–1888.

Referências Bibliográficas

- [1] Fahhad H Alharbi and Sabre Kais. Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43:1073–1089, 2015.
- [2] Bernard Kippelen and Jean-Luc Brédas. Organic photovoltaics. Energy & Environmental Science, 2(3):251–261, 2009.
- [3] Sebastian Reineke, Frank Lindner, Gregor Schwartz, Nico Seidler, Karsten Walzer, Björn Lüssem, and Karl Leo. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. Nature, 459(7244):234–238, 2009.
- [4] Luiz A Ribeiro, Pedro H Oliveira Neto, Wiliam F da Cunha, Luiz F Roncaratti, Ricardo Gargano, Demétrio A da Silva Filho, and Geraldo M e Silva. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. The Journal of chemical physics, 135(22):12B602, 2011.
- [5] Michael R Lee, Robert D Eckert, Karen Forberich, Gilles Dennler, Christoph J Brabec, and Russell A Gaudiana. Solar power wires based on organic photovoltaic materials. Science, 324(5924):232–235, 2009.
- [6] Jean-Luc Brédas, Joseph E Norton, Jérôme Cornil, and Veaceslav Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. Accounts of chemical research, 42(11):1691–1699, 2009.

-
- [7] Pedro Henrique de Oliveira Neto, Demétrio A da Silva Filho, Wiliam F da Cunha, Paulo H Acioli, and Geraldo Magela e Silva. Limit of exciton diffusion in highly ordered π -conjugated systems. The Journal of Physical Chemistry C, 119(34):19654–19659, 2015.
- [8] Th Förster. 10th spierns memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation. Discussions of the Faraday Society, 27:7–17, 1959.
- [9] Th Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. Annalen der physik, 437(1-2):55–75, 1948.
- [10] Leonardo Evaristo de Sousa, Demétrio Antônio da Silva Filho, Rafael Timóteo de Sousa, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Exciton diffusion in organic nanofibers: A monte carlo study on the effects of temperature and dimensionality. Scientific reports, 8(1):1–7, 2018.
- [11] Josiah A Bjorgaard and Muhammet Erkan Köse. Simulations of singlet exciton diffusion in organic semiconductors: a review. RSC Advances, 5(11):8432–8445, 2015.
- [12] Leonardo Evaristo de Sousa, Fernando Teixeira Bueno, Luciano Ribeiro, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Demetrio Antônio da Silva Filho, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Role of exciton density in organic materials: Diffusion length, lifetime, and quantum efficiency. Chemistry of Materials, 31(17):6818–6823, 2019.
- [13] Gang Li, Rui Zhu, and Yang Yang. Polymer solar cells. Nature photonics, 6(3):153, 2012.
- [14] Johannes Gierschner, Jérôme Cornil, and H-J Egelhaaf. Optical bandgaps of π -conjugated

-
- organic materials at the polymer limit: experiment and theory. Advanced materials, 19(2):173–191, 2007.
- [15] Attila Szabo and Neil S Ostlund. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012.
- [16] Jean-Michel Combes, Pierre Duclos, and Ruedi Seiler. The born-oppenheimer approximation. In Rigorous atomic and molecular physics, pages 185–213. Springer, 1981.
- [17] Christopher J Cramer. Essentials of computational chemistry: theories and models. John Wiley & Sons, 2013.
- [18] Antonio Carlos Pedroza. Teoria do funcional da densidade uma possivel solucao para o problema de muitos eletrons da mecanica quantica. Physicae Organum, 2(1), 2016.
- [19] Volkhard May and Oliver Kühn. Charge and energy transfer dynamics in molecular systems. John Wiley & Sons, 2008.
- [20] Anna Köhler and Heinz Bässler. Electronic processes in organic semiconductors: An introduction. John Wiley & Sons, 2015.
- [21] Shane R Yost, Eric Hontz, Sina Yeganeh, and Troy Van Voorhis. Triplet vs singlet energy transfer in organic semiconductors: the tortoise and the hare. The Journal of Physical Chemistry C, 116(33):17369–17377, 2012.
- [22] Leonardo Evaristo de Sousa, Fernando Teixeira Bueno, Geraldo Magela e Silva, Demétrio Antônio da Silva Filho, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Fast predictions of ex-

-
- citon diffusion length in organic materials. Journal of Materials Chemistry C, 7(14):4066–4071, 2019.
- [23] Rachel Crespo-Otero and Mario Barbatti. Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran. In Marco Antonio Chaer Nascimento, pages 89–102. Springer, 2014.
- [24] Leonardo Evaristo de Sousa, Luiz Antonio Ribeiro, Antonio Luciano de Almeida Fonseca, and Demétrio Antonio da Silva Filho. Modeling the emission spectra of organic molecules: A competition between franck–condon and nuclear ensemble methods. The Journal of Physical Chemistry A, 120(27):5380–5388, 2016.
- [25] Leonardo Evaristo de Sousa, Laura Simonassi Raso de Paiva, Demétrio Antônio da Silva Filho, Gjergji Sini, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Assessing the effects of increasing conjugation length on exciton diffusion: from small molecules to the polymeric limit. Physical Chemistry Chemical Physics, 23(29):15635–15644, 2021.
- [26] Juan Torras, Jordi Casanovas, and Carlos Alemán. Reviewing extrapolation procedures of the electronic properties on the π -conjugated polymer limit. The Journal of Physical Chemistry A, 116(28):7571–7583, 2012.
- [27] Werner Kuhn. Über das absorptionsspektrum der polyene. Helvetica Chimica Acta, 31(6):1780–1799, 1948.
- [28] Gilbert N Lewis and Melvin Calvin. The color of organic substances. Chemical Reviews, 25(2):273–328, 1939.

-
- [29] Avogadro. Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. version 1.2.0. <http://avogadro.cc/>.
- [30] Anthony K Rappé, Carla J Casewit, KS Colwell, William A Goddard III, and W Mason Skiff. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. Journal of the American chemical society, 114(25):10024–10035, 1992.
- [31] RA Gaussian09, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, JA Gonzalez, and JA Pople. Gaussian 09, revision e. 01, gaussian, inc, wallingford, ct, 2004. Inc., Wallingford CT, 121:150–166, 2009.
- [32] Theresa M McCormick, Colin R Bridges, Elisa I Carrera, Paul M DiCarmine, Gregory L Gibson, Jon Hollinger, Lisa M Kozycz, and Dwight S Seferos. Conjugated polymers: Evaluating dft methods for more accurate orbital energy modeling. Macromolecules, 46(10):3879–3886, 2013.
- [33] Mario Barbatti, Matthias Ruckebauer, Felix Plasser, Jiri Pittner, Giovanni Granucci, Maurizio Persico, and Hans Lischka. Newton-x: a surface-hopping program for nonadiabatic molecular dynamics. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 4(1):26–33, 2014.
- [34] Leonardo Evaristo de Sousa, Pedro Henrique de Oliveira Neto, and Demetrio Antônio da Silva Filho. Kinetic monte carlo model for the covid-19 epidemic: Impact of mobility restriction on a covid-19 outbreak. Physical Review E, 102(3):032133, 2020.

[35] H Najafov, B Lee, Q Zhou, Leonard C Feldman, and Vitaly Podzorov. Observation of long-range exciton diffusion in highly ordered organic semiconductors. Nature materials, 9(11):938–943, 2010.