



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Dissertação de Mestrado

**Mecanismos de Conversão de Éxcitons Tripletos
em Dispositivos Hiperfluorescentes**

Larissa dos Santos Born

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Co-orientador: Dr. Leonardo Evaristo Sousa

"Success is stumbling from failure to failure with no loss of enthusiasm."

Winston Churchill

"I was taught that the way of progress is neither swift nor easy."

Marie Curie

Agradecimentos

Agradeço à Universidade de Brasília e ao Programa de Pós Graduação em Física da UnB pela estrutura concedida para realização desse trabalho. Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

Agradeço aos professores e doutores que passaram direta ou indiretamente pela minha formação científica e acadêmica. Em especial, gostaria de agradecer o meu orientador, o professor Pedro Henrique de Oliveira Neto, por confiar, acreditar e incentivar o meu desenvolvimento como pesquisadora. Agradeço imensamente por todos os ensinamentos e por todo o empenho em proporcionar a melhor estrutura para os alunos. Gostaria de agradecer também ao meu co-orientador, o doutor Leonardo Evaristo de Sousa, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho em conjunto com a Universidade Técnica da Dinamarca e o professor Piotr de Silva.

Agradeço aos meus familiares e aos meus amigos por compreenderem que a minha ausência não é abandono, por me apoiarem e me incentivarem quando o caminho não é tão claro. Um agradecimento especial aos meus cachorros, Mike em memória, Billy, Manu e Hazel, e à Vick, minha gatinha. Agradeço por tirarem os meus maiores sorrisos e serem as minhas maiores esperanças.

Resumo

A dinâmica de éxcitons desempenha um papel importante na eficiência de diodos orgânicos emissores de luz (OLED). Nesses dispositivos, a recombinação de elétrons e buracos produz um éxciton singlete a cada três éxcitons tripletos, conforme a estatística de spin. Assim, a eficiência dos dispositivos OLED se mostra restrita aos 25% oriundo dos éxcitons singletos emissores. Buscando alternativas para aumentar a eficiência dos OLEDs, os dispositivos hiperfluorescentes combinam fenômenos de conversão de éxcitons tripletos em singletos. Nesses dispositivos são utilizadas moléculas que apresentam fluorescência tardia termoativa (TADF) em que o mecanismo de cruzamento intersistema reverso (rISC) possibilita a conversão supracitada. Entretanto, estudos apontam um segundo mecanismo de conversão de éxcitons tripletos em singletos a partir da transferência intermolecular de TADF para TADF. No entanto, tal mecanismo não foi profundamente investigado. Nesse trabalho, investigamos os processos fotofísicos em dispositivos hiperfluorescentes a partir dos diferentes mecanismos de conversão de éxcitons tripletos. A partir da teoria do funcional densidade e da sua extensão dependente do tempo, calculamos a estrutura eletrônica de quatro pares de moléculas TADF e emissoras, seguida da simulação dos espectros de absorção e de emissão, via método dos ensembles nucleares. As taxas dos processos fotofísicos foram estimadas, assim como a transferência de energia entre moléculas e as propriedades de fluorescência. A dinâmica de éxcitons foi simulada a partir de um algoritmo de Monte Carlo Cinético, que possibilitou a avaliação da eficiência dos diferentes processos no sistema. Os nossos resultados apontam que, o segundo mecanismo de conversão de tripletos pode desempenhar um papel relevante nos dispositivos hiperfluorescentes e que negligenciá-lo pode levar à superestimação das taxas de rISC.

Abstract

Exciton dynamics play an important role in the efficiency of organic light-emitting diodes (OLED). In these devices, the recombination of electrons and holes produces a singlet exciton for every three triplet excitons, according to the spin statistic. Thus, the efficiency of OLED devices is restricted to 25% from the emissive singlet excitons. Seeking alternatives for the low efficiency of OLEDs, hyperfluorescent devices combine exciton triplet to singlet conversion phenomena with high fluorescence efficiency. In these devices, molecules that present thermally activated delayed fluorescence (TADF) are used, in which the reverse intersystem crossing (rISC) mechanism enables the aforementioned conversion. However, studies point to a second mechanism for converting triplet excitons into singlets by an intermolecular transfer of TADF to TADF, in which this mechanism has not been thoroughly investigated. In this work, we investigate the photophysical processes in hyperfluorescent devices by different triplet harvesting mechanisms. Based on the density functional theory and its time-dependent extension, we calculated the electronic structure of four pairs of TADF and emitter molecules, followed by simulation of the absorption and emission spectra, via the nuclear ensemble method. Rates of photophysical processes were estimated, such as energy transfer between molecules and fluorescence properties. The exciton dynamics were simulated using a Monte Carlo Kinetic algorithm that enabled the evaluation of the efficiency of the different processes in the system. Our results indicate that the second triplet conversion mechanism may play a relevant role in hyperfluorescent devices and that neglecting it may lead to an overestimation of rISC rates.

1	Introdução	12
1.1	Motivação	12
1.2	Dispositivos Hiperfluorescentes	15
1.3	Objetivos	18
2	Revisão Bibliográfica	20
2.1	Teoria do Funcional Densidade e a sua Extensão Dependente do Tempo	21
2.2	Método dos Ensembles Nucleares	29
2.3	Transferência de Energia por Ressonância Förster	30
3	Metodologia	34
3.1	Estrutura Eletrônica	34
3.2	Simulação dos Espectros de Absorção e de Fluorescência	35
3.3	Simulações de Monte Carlo Cinético	36

4 Resultados	39
5 Conclusões	53
5.1 Apêndice B	60
Bibliografia	79

LISTA DE TABELAS

4.1	Valores calculados para o parâmetro de separação ω	40
4.2	Raios de Förster calculados a partir dos espectros de absorção e de fluorescência dos pares emissor/TADF. Os dados estão dispostos sendo fluorescência→absorção e T indexa TADF e E, emissor.	42
4.3	Raios de Förster calculados a partir dos espectros de absorção e de fosforescência dos pares emissor/TADF. Os dados estão dispostos sendo fosforescência→absorção e T indexa TADF e E, emissor.	42
4.4	Moléculas emissoras e TADF analisadas nesse trabalho, respectivas massas molares, concentrações calculadas a partir dos dados experimentais da referência [1] e distância intermolecular média.	43

LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Representação esquemática e simplificada das estruturas de um OLED. Da esquerda para a direita, temos o cátodo (Cat) seguido da camada transportadora de elétrons (CTE), a camada emissora (CE), a camada transportadora de buracos (CTB) e por fim o ânodo (An). 14
- 1.2 Na figura a) apresentada os processos monomoleculares e na figura b) os processos intermoleculares. 19

- 4.1 Estruturas moleculares dos sistemas analisados nesse trabalho. São apresentados quatro conjuntos com uma molécula emissora, uma TADF e uma matriz, respectivamente: a) 2,5,8,11-tetra-terc-butil perileno (TBPe) e 10-fenil-10H, 10'H-espiro[acridina-9,9'-antraceno]-10'-ona (ACRSA)[2] na matriz óxido de bis-(2-(difenilfosfino)fenil) éter (DPEPO); b) 9,10-Bis[N,N-di-(p-tolil)-amino]antraceno (TTPA) e 3-(9,9-dimetilacridina-10 (9H)-il)-9H-xanten-9-ona (ACRXTN)[1] na matriz 1,3-bis(N-carbazolil)benzeno (mCP) matrix; c) 2,8-ditert-butil-5,11-bis (4-terc-butilfenil)-6,12-difenil tetraceno (TBRb) e 2-fenoxazina-4,6-difenil-1,3,5-triazina (PXZ-TRX)[3] na matriz 3,3-di(9H-carbazol-9-il)bifenil (mCBP); d) tetrafenildibenzoperiflanteno (DBP) e 2,4,6-tri(4-(10Hfenoxazin-10H-il) fenil)-1,3,5-triazina (Tri-PXZ-TRZ)[4] na matriz 4,4'-bis(9-carbazolil)-1,1'-bifenil (CBP). 40
- 4.2 Espectro de absorção dos emissores (em roxo) e os espectros de fluorescência (em laranja) e de fosforescência (em verde) das TADF dos conjuntos mostrados na Figura 4.1. 41
- 4.3 Os quatro primeiros gráficos apresentam as taxas de fluorescência, fosforescência, rISC e TTS entre TADF para as TADF investigadas nesse trabalho. O último gráfico apresenta o quantum yield de fotoluminescência em função da taxa não radiativa para os éxcitons singletos utilizado em simulações de KMC com, inicialmente, apenas éxcitons singletos. 45

4.4	O gráfico a) apresenta a contribuição relativa (η_t) do mecanismo rISC e da transferência TTS na conversão de tripleto nas simulações de cada par. Já o gráfico b) mostra a comparação dos rendimentos quânticos de luminescência (ϕ) das simulações em que a transferência TTS está ativa e inativa.	48
4.5	Luminescência resolvida no tempo para os quatro pares emissor/TADF para os casos em que a transferência TTS é ativa ou inativa.	50
5.1	Sistema de coordenadas molecular representado de forma simplificada. A e B representam os núcleos de números atômicos Z_A e Z_B , enquanto i e j representam os elétrons do sistema.	57

1.1 Motivação

As tecnologias que utilizam os diodos orgânicos emissores de luz (OLED, do inglês *Organic Light-Emitting Diodes*) têm avançado consideravelmente nos últimos anos. Isso se dá principalmente pelas propriedades dos OLEDs em aplicação de telas tais como alto brilho e rápido tempo de resposta, além de dispositivos finos e flexíveis [5, 6]. Entretanto, os OLEDs apresentam fatores que podem afetar significativamente a eficiência do dispositivo como baixo tempo de vida útil e desequilíbrio ou baixa combinação de cargas [7]. Nesses dispositivos, a conversão de energia elétrica em luz é mediada por éxcitons e são as propriedades de tais quasipartículas que essencialmente determinam a eficiência luminescente dos OLEDs [8]. O éxciton é o portador de energia em materiais orgânicos e podemos pensá-lo, de forma simplificada, como um estado ligado de um elétron excitado - usualmente no orbital desocupado de mais baixa energia - (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e de um buraco - usualmente criado no orbital ocupado de energia mais alta (HOMO, do inglês *Highest*

Occupied Molecular Orbital)-.

A formação desse estado excitado quântico, o éxciton, é um fator relevante para a eficiência energética do OLED. Esse é um dispositivo que conta com um cátodo e um ânodo em suas extremidades, como mostra, de forma simplificada, a Figura 1.1. É aplicada uma diferença de potencial entre as extremidades de forma a gerar uma corrente elétrica que percorre do cátodo para o ânodo a partir das multicamadas com moléculas orgânicas que os separam. O material cátodo transmite elétrons para uma camada adjacente dita camada transportadora de elétrons (CTE) que os transporta para a camada emissora (CE). Já o ânodo remove elétrons da cada camada adjacente dita camada transportadora de buracos (CTB) injetando buracos que são levados para a camada emissora (CE). Há a tendência de movimento em direções opostas dos elétrons e dos buracos, o que permite que eles se encontrem na camada emissora, na qual essas partículas podem se ligar e formar os éxcitons [9]. Com tal processo, uma população de éxcitons é gerada na camada emissora e, a partir dos processos que ali ocorrem, pode haver, em algum momento, emissão de luz.

A eficiência do processo descrito acima tem como pontos chave a junção dos elétrons e dos buracos formando os éxcitons e, subsequentemente, a dinâmica destes até que os portadores se recombinem. Devemos considerar o spin das partículas ao se ligarem pois o spin total resultante gera quasipartículas com características diferentes. Os elétrons são partículas fermiônicas e são caracterizados por dois valores de spin que denominamos up ou down. O spin do buraco é dado pelo spin do elétron que restou na camada de valência da molécula emissora [9]. Podemos assim combinar o elétron e o buraco formando quatro estados ligados distintos: um estado singleto - com spin total zero - e três outros estados tripleto - com spin total um. Portanto,

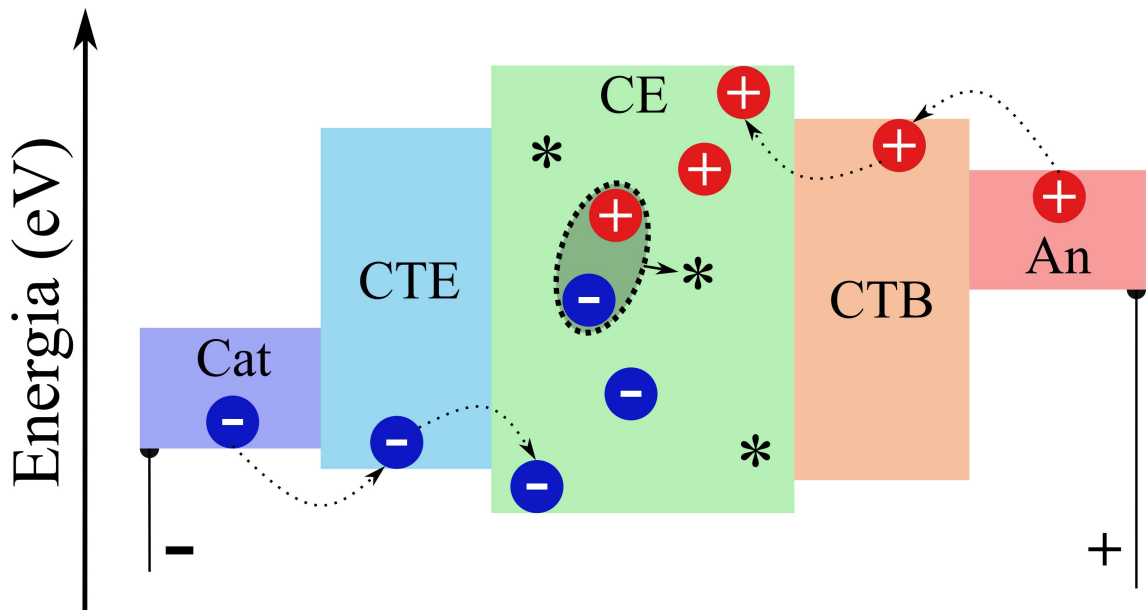


Figura 1.1: Representação esquemática e simplificada das estruturas de um OLED. Da esquerda para a direita, temos o cátodo (Cat) seguido da camada transportadora de elétrons (CTE), a camada emissora (CE), a camada transportadora de buracos (CTB) e por fim o ânodo (An).

pela estatística de spin, a ligação elétron-buraco gera uma população de éxcitons 25% singletos e 75% tripletos. Os éxcitons singletos geralmente possuem fluorescência do primeiro estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 , enquanto os éxcitons tripletos são não emissivos e a recombinação desses transfere energia na forma de calor para a rede [10]. Portanto, a eficiência energética de um OLED convencional é limitada ao máximo 25% pelos fatos apresentados.

Buscando aproveitar os 75% dos éxcitons tripletos não emissivos, diversas estratégias foram traçadas. Destacam-se a utilização de materiais contendo "hot excitons", materiais com aniquilação tripleto-tripletto (TTA) ou denominada fluorescência tardia do tipo P e materiais com fluorescência tardia do tipo E [11, 12, 13]. Nos últimos anos, uma estratégia que foi amplamente investigada e apresentou resultados promissores em OLEDs foi a utilização de materiais com fluorescência tardia do tipo E, a qual foi renomeada de fluorescência tardia ter-

moativada (TADF, do inglês *Thermally Activated Delayed Fluorescence*) [14]. Em materiais que apresentam TADF há, geralmente, dois fatores que possibilitam a conversão de éxcitons tripletos em singletos: as taxas de fosforescência e de decaimento não radiativo do estado tripleto serem baixas e o gap de energia entre os estados tripleto e singleto ser pequeno[15]. A partir de tais características e, com o auxílio de energia térmica para suprir o gap entre os dois estados, pode ocorrer a conversão de um éxciton tripleto em singleto. Esse mecanismo é chamado de cruzamento intersistema reverso (rISC, do inglês *Reverse Intersystem Crossing*) e uma vez ocorrido tal processo, o éxciton singleto pode fluorescer em um tempo posterior. À vista disso, materiais do tipo TADF podem apresentar um rendimento quântico de luminescência (QY, do inglês *quantum yield*) superior aos das moléculas orgânicas convencionais.

1.2 Dispositivos Hiperfluorescentes

As moléculas que apresentam TADF, que vamos denominar apenas por TADF, se mostram como uma alternativa para resolver o baixo QY dos filmes orgânicos. O mecanismo rISC depende da magnitude do acoplamento spin-órbita nas moléculas TADF [10]. Nesses sistemas, os estados singletos e tripletos não são puros. Isto é, quando o acoplamento spin-órbita em uma molécula se mostra relevante, isso significa que os operadores de momento angular orbital \hat{L} e de spin \hat{S} são não compatíveis. Portanto os respectivos números quânticos m_L e m_S não são bem estabelecidos como na literatura clássica, indicando assim, estados não puros [9, 16]. Portanto, para maximizar a eficiência do mecanismo rISC, busca-se estruturas moleculares cujo gap singleto-tripletos seja baixo e com força de oscilador suficiente a garantir as transições verti-

cais e acoplamento spin-órbita relevantes para possibilitar a conversão de éxcitons tripletos em singletos.

A partir dos mecanismos favoráveis das TADF em conjunto com moléculas orgânicas com alta eficiência de fluorescência desenvolveu-se os dispositivos hiperfluorescentes [1, 17, 18, 19, 20]. Nesses dispositivos, a camada emissora do OLED é composta por uma matriz de moléculas hospedeiras, denominadas moléculas matrizes. Essa camada é dopada com moléculas TADF e com moléculas de alta eficiência de fluorescência, denominadas de moléculas emissoras. A ideia por trás dessa abordagem é que os éxcitons tripletos sofram a conversão tripleto-singlete pelo mecanismo de rISC nas TADF para que, então, esses novos éxcitons singletos possam difundir na camada emissora até que fluoresçam em uma molécula emissora. A transferência de energia, usualmente explicada pelo mecanismo de Förster (FRET, do inglês *Förster Resonance Energy Transfer*), se dá a partir do decaimento não radiativo do primeiro estado excitado singlete de uma molécula - denominada doadora - e a excitação da molécula no estado fundamental da molécula vizinha - denominada aceitadora [21]. Tal transferência é condicionada pela sobreposição dos espectros de fluorescência da molécula doadora e de absorção da molécula aceitadora. Esse requisito adiciona uma ressaltava na escolha das moléculas dopantes na matriz de forma que as moléculas escolhidas devem ser tais que haja transferência entre TADF e TADF→emissor. A partir da escolha apropriada das moléculas dopantes é possível observar o fenômeno de hiperfluorescência que poder resultar em QY bem superiores à limitação de 25% supracitada podendo chegar próximos à 100% [1, 22, 23].

Estudos recentes indicam que há um fenômeno negligenciado que pode desempenhar um papel relevante nos dispositivos hiperfluorescentes [24]. Esse mecanismo é a conversão de

tripletos através da transferência de éxcitons, denominado transferência tripleto-singlete (TTS, do inglês *triplet-to-singlet*) [25]. Aqui, o éxciton tripleto pode ser transferido para a molécula vizinha via mecanismo similar à FRET como um éxciton singlete [26, 25]. A transferência do tipo Förster é associada diretamente à transferência de um éxciton singlete na molécula doadora para um éxciton singlete na molécula aceitadora. Esse fenômeno se deve ao acoplamento dipolo-dipolo que é relacionado com transições permitidas entre estados singletos, de acordo com o formalismo mecânico quântico [27, 28]. Todavia, quando o acoplamento spin-órbita é relevante no sistema, as transições tripleto-singlete se tornam possíveis e apresentam forças de oscilador consideráveis, permitindo assim que os estados tripletos apresentem um mecanismo similar à FRET [29]. De forma análoga a FRET, para que ocorra transferência TTS é necessário que haja sobreposição do espectro de fosforescência da molécula doadora e do espectro de absorção da molécula aceitadora. Estudos recentes acerca da transferência TTS mostraram que em sistemas com tal transferência há luminescência longa e persistente, e que pode ser combinada com a FRET [30, 31, 32].

Em suma, o fenômeno de hiperfluorescência aproveita da eficiência de conversão de tripletos das TADF e da eficiência de fluorescência das moléculas emissoras. À face do exposto acima, o fenômeno pode ser favorecido por um segundo mecanismo de conversão de éxcitons tripletos dado pela transferência TTS. Dessa forma, os dispositivos hiperfluorescentes apresentam processos monomoleculares - que ocorrem na molécula - e processos intermoleculares - que ocorrem entre duas moléculas. Os processos monomoleculares são: fluorescência, fosforescência, rISC, ISC e decaimento não radiativo. A fluorescência é o processo de decaimento radiativo de um éxciton singlete, já a fosforescência é o decaimento radiativo de um éxciton

triplete. Os mecanismo de rISC e ISC são a conversão de um éxciton tripleto em singleto e de um éxciton singleto em tripleto, respectivamente. O decaimento não radiativo é o processo no qual a recombinação do éxciton se traduz em energia térmica na rede. Os processos intermoleculares são as transferências Förster e TTS. A figura 1.2 apresenta, de forma simplificada, os processos supramencionados.

1.3 Objetivos

O estudo desenvolvido tem como objetivo geral analisar os mecanismos monomoleculares e intermoleculares de quatro camadas emissoras de dispositivos OLED. Para tal, o trabalho foi desenvolvido em três etapas: caracterização da estrutura eletrônica das moléculas emissoras e TADF das camadas emissoras; simulação dos espectros de absorção e de emissão das referidas moléculas, seguido da estimativa das taxas de ocorrências dos processos fotofísicos relevantes no estudo; e realização de simulações de Monte Carlo Cinético para a investigação e avaliação da eficiência de cada processo físico nas camadas emissoras dos OLEDs. Em cada etapa tivemos como objetivos específicos: analisar os modos normais de vibração das moléculas no estado fundamental e nos primeiros estados excitados; estimar a eficiência dos diferentes mecanismos na camada emissora; e avaliar a influência dos diferentes mecanismos de conversão de tripletos nos dispositivos hiperfluorescentes.

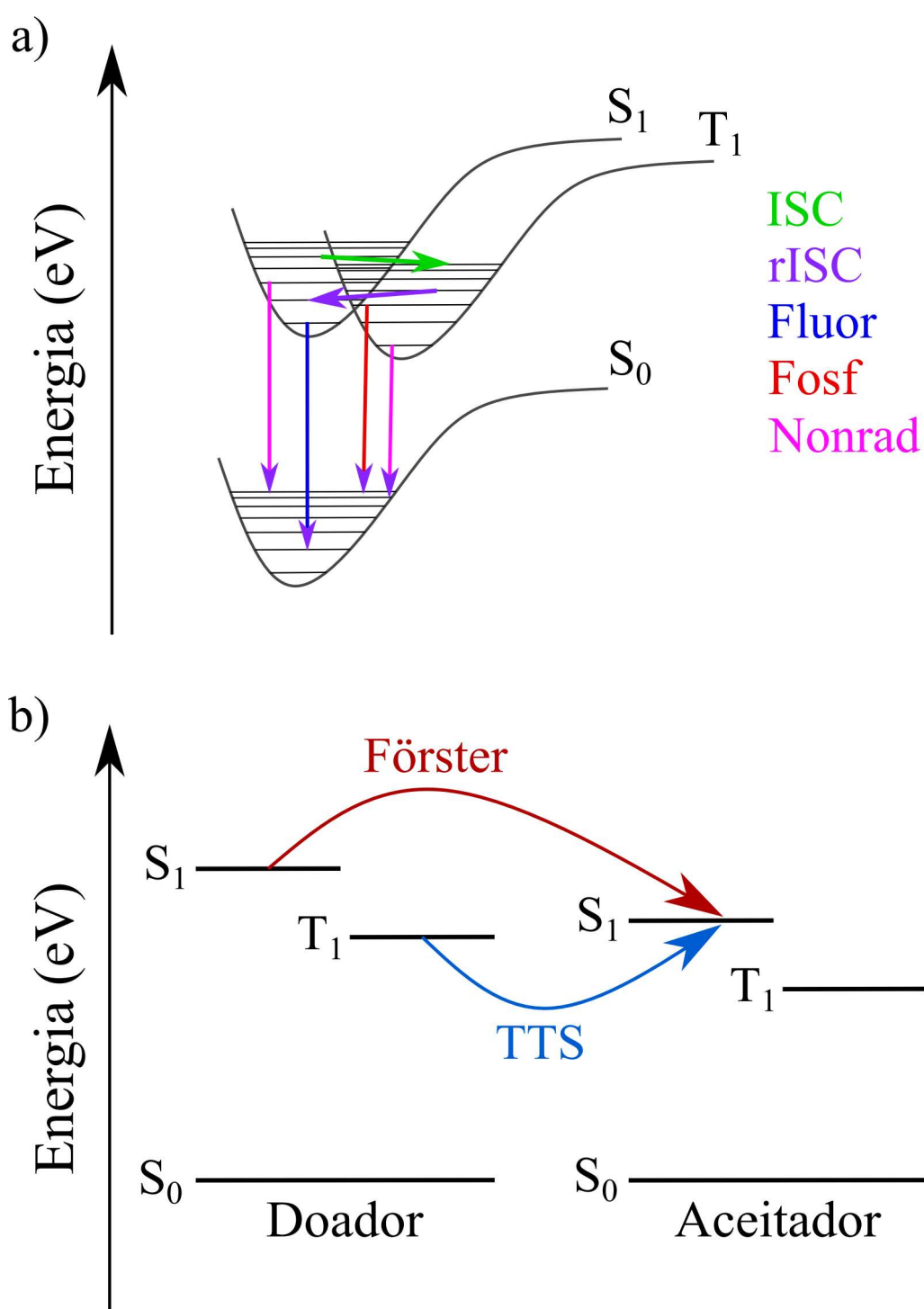


Figura 1.2: Na figura a) apresentada os processos monomoleculares e na figura b) os processos intermoleculares.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo apresenta a fundamentação teórica utilizada no trabalho em tela. O problema cerne que buscamos compreender e investigar é o problema de muitos corpos e suas características, mais especificamente, sistemas moleculares e as suas propriedades fotofísicas. O problema de muitos corpos é apresentado no apêndice desse texto, assim como a aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa aproximação, separamos o problema de muitos corpos em dois problemas: o problema eletrônico e o problema nuclear. Aqui, focamos no problema eletrônico e para solucioná-lo podemos utilizar diferentes metodologias [33, 34, 35]. Nesse trabalho, optamos resolver o problema de muitos corpos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade devido ao custo-benefício computacional desse método comparado aos demais [36].

2.1 Teoria do Funcional Densidade e a sua Extensão Dependente do Tempo

2.1.1 Teoria do Funcional Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) foi apresentada em 1964 e 1965 pelos trabalhos de Hohenberg, Kohn e Sham [37, 38]. Ao longo dos anos a DFT vem se mostrando uma ferramenta poderosa no cálculo de estrutura eletrônica de átomos e moléculas, principalmente, devido à simplificação de resolução do problema eletrônico, o grau de precisão alcançado e o baixo custo computacional. Nessa abordagem, buscamos resolver o problema eletrônico a partir da densidade eletrônica do sistema e não pela função de onda (ver apêndice, na equação 5.6). A densidade eletrônica de um sistema é uma função dependente de apenas três coordenadas espaciais e pode ser expressa pela expressão, em unidades atômicas,

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\zeta d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_N \quad (2.1)$$

$$= \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a|^2 + \sum_{\bar{a}}^{N^\beta} |\psi_{\bar{a}}|^2. \quad (2.2)$$

A função $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ é um determinante de Slater de $4N$ variáveis que descreve o estado do sistema molecular a partir de spin orbitais $\chi(\mathbf{x})$. A variável $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{r}, \zeta)$ indica as três coordenadas espaciais \mathbf{r} e a coordenada de spin ζ de cada elétron do sistema. Então a densidade eletrônica do sistema pode ser calculada a partir da integral sobre todas as $4N$ variáveis, exceto

as coordenadas espaciais \mathbf{r} , multiplicada pelo número de elétrons N . Também é possível mostrar que $\rho(\mathbf{r})$ pode ser obtida pela soma dos quadrados dos módulos dos orbitais espaciais dos elétrons up, ψ_a , e dos elétrons down, $\psi_{\bar{a}}$.

Podemos caracterizar a energia eletrônica de um sistema a partir do valor esperado do Hamiltoniano eletrônico desse sistema. Como vimos, o sistema de muitos corpos possui o Hamiltoniano eletrônico expresso na equação 5.5 do apêndice, tal que podemos separá-lo em contribuições cinéticas, denominada \hat{T} , de interações entre os pares de elétrons, denominada \hat{U} e externas, denominado \hat{V} . A contribuição externa é definida a partir do potencial externo $v(\mathbf{r})$. Este potencial caracteriza o sistema, uma vez que difere os sistemas com mesmo número de elétrons. Pelo exposto, podemos escrever então que

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.3)$$

tal que pode-se definir a energia como um funcional da densidade a partir da expressão

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.4)$$

$$= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.5)$$

$$= F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.6)$$

O funcional $F[\rho]$ é chamado de funcional universal e isso se dá pois esse funcional não difere para sistemas com igual número de elétrons.

As afirmações supracitadas são baseadas em dois teoremas formulados por Hohenberg

e Kohn, nos quais eles demonstraram que: o potencial externo $v(\mathbf{r})$ é um funcional particular da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ e é determinado univocamente por $\rho(\mathbf{r})$; e que a energia do estado fundamental do sistema é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata. Os teoremas de Hohenberg e Kohn asseguram que a densidade eletrônica de um sistema é suficiente para descrevê-lo e caracterizá-lo. Entretanto, tais teoremas não apresentam a metodologia necessária para o cálculo da energia. Tal metodologia foi desenvolvida por Kohn e Sham em 1965 que propuseram um conjunto de equações, chamadas de equações de Kohn-Sham, nas quais se consideram um sistema de partículas não interagentes submetidas à um potencial que reproduz as interações. Para tal, é possível reescrever a equação 2.5 como

$$E[\rho] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

em que, o primeiro termo representa o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, o segundo termo a interação Coulombiana núcleo-elétron, o terceiro termo a interação clássica de repulsão elétron-elétron, seguido do termo de correção da energia cinética a partir da interação dos elétrons e, por último, o termo que representa todas as correções não clássicas da energia de repulsão elétron-elétron. Os últimos dois termos apresentados formam o funcional de energia de troca e correlação [39].

O desenvolvimento de Kohn e Sham leva a uma equação de partícula única, submetida a um potencial V , tal que, resolvendo as N equações de Schrödinger de um elétron, pode-se encontrar os orbitais $\beta_i(\mathbf{r})$ que determinam a densidade eletrônica do sistema. A equação de

Kohn-Sham é

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r})\right)\beta_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\beta_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

$$\hat{K}_i\beta_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\beta_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

em que \hat{K}_i é o operador de Kohn-Sham e ϵ_i são as autoenergias dos orbitais β_i de Kohn-Sham.

Para resolver o problema eletrônico a partir da equação de Kohn-Sham 2.9 é necessário determinarmos a densidade eletrônica do sistema, agora definida como

$$\rho = \sum_i^N \langle \beta_i | \beta_i \rangle. \quad (2.10)$$

Entretanto, os orbitais β_i são soluções da equação de Kohn-Sham, o que nos permite configurar um procedimento iterativo de cálculo auto-consistente. Assim, escrevemos os orbitais de Kohn-Sham β_i como uma combinação linear de orbitais atômicos ξ_j .

$$\beta_i = \sum_j c_{ij}\xi_j. \quad (2.11)$$

O conjunto dos j orbitais atômicos ξ configuram as funções de base e, usualmente, são funções exponenciais ou gaussianas. Após o conjunto de base ser escolhido, é necessário escolher um funcional de correlação e troca que será utilizado na equação de Kohn-Sham (2.9). A partir dessas informações, podemos construir as matrizes ρ , dos coeficientes c_{ij} e de overlap, definidas por $\langle \xi_\nu | \xi_j \rangle$. Com tais matrizes, podemos resolver a equação secular de Kohn-Sham

e com o resultado, construir uma nova matriz ρ_{nova} . Caso as matrizes ρ e ρ_{nova} converjam dentro de um critério estipulado, obtemos a solução do problema e todas as propriedades. Caso não converjam, então todos os processos, desde a construção das matrizes são realizados até convergirem.

Resumidamente, o formalismo de Kohn-Sham configura a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema utilizando um conjunto de orbitais não interagentes. Assim, podemos determinar a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema e, por consequência, conhecer a respectiva função de onda e todas as suas propriedades associadas. Porém, para que o conjunto de orbitais β_i seja obtido, o potencial V_{ef} deve ser conhecido. Tal potencial, chamado de potencial de troca e correlação não apresenta forma analítica nem uma metodologia completa para encontrá-lo. Na literatura há muitos funcionais proposto que possuem diferentes aproximações e propósitos [40, 41].

2.1.2 Teoria do Funcional Dependente do Tempo

A DFT trata do estado fundamental de um sistema molecular. Entretanto, os estados excitados de um sistema molecular também são de interesse nos estudos fotofísicos. Para tratar dos sistemas nos estados excitados, utilizamos Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT, do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*). Nessa abordagem, utilizamos o Hamiltoniano apresentado na DFT com a consideração de que o potencial externo é dependente do tempo, isto é, $v(\mathbf{r}, t)$. Análogo ao teorema de Kohn-Sham, temos o teorema de Runge-Gross. Neste, para uma dada função de onda inicial, há um mapeamento unívoco entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema e na TD-DFT, sendo ambos dependentes

do tempo [42].

Na TD-DFT, podemos definir as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo. Portanto, define-se um sistema não interagente sujeito a um potencial dependente do tempo. Portanto, a equação de Schrödinger dependente do tempo, em unidades atômicas, para o sistema de uma partícula sujeita e um potencial é

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{RG}(\mathbf{r}, t) \right] \beta_i(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \beta_i(\mathbf{r}, t), \quad (2.12)$$

em que $\psi_k(\mathbf{r}, t)$ representa o orbital de Kohn-Sham dependente do tempo do elétron i . A densidade eletrônica do sistema é dada por

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i \langle \beta_i(\mathbf{r}, t) | \beta_i(\mathbf{r}, t) \rangle. \quad (2.13)$$

O potencial de Runge-Gross, $v_{RG}(\mathbf{r}, t)$, apresentado na equação 2.12 apresenta 3 termos,

$$v_{RG}(\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + v_H(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t) \quad (2.14)$$

em que o primeiro termo é o potencial externo apresentado na subseção anterior, o segundo é o potencial de Hartree e por último o potencial de correlação e troca. As equações 2.12, 2.13 e 2.14 configuram as equações de Kohn-Sham dependentes do tempo.

A TD-DFT apresenta uma metodologia de cálculo das propriedades dos estados excitados dos sistemas moleculares. Entretanto, tal metodologia pode apresentar alguns erros quando se calculam estados que sofram interferência dos tripletos [43]. Buscando solucionar

esse problema, a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA), dentro da TD-DFT, aplica uma perturbação nas equações de Kohn-Sham dependentes do tempo [44]. A TDA apresenta resultados acurados quando comparado ao experimental e se mostraram mais apropriadas para simulação de espectros [17]. Por tais motivos, essa abordagem TDA na TD-DFT foi utilizada no nosso trabalho.

Nesse trabalho, utilizamos a DFT e TD-DFT para calcular as propriedades eletrônicas dos estados fundamental e primeiro estado excitado. O funcional utilizado foi o ω B97XD, que inclui dispersão e correção de longo-alcance [45]. A correção de longo alcance se mostra relevante em alguns sistemas orgânicos e será apresentada de forma simplificada na subseção a seguir.

2.1.3 Correção de Longo Alcance

Tipicamente, os funcionais do DFT apresentam uma tendência de delocalizar a função de onda nos sistemas moleculares [?]. Tal delocalização pode provocar erros principalmente no estudo de fenômenos como a transferência de carga ou de energia. A fim de mitigar tais erros, foi desenvolvida uma metodologia conhecida como correção de longo alcance. Alguns funcionais do DFT já consideram tal correção. Nesses funcionais, o termo de interação Coulombica de troca e correlação, que apresenta uma dependência do inverso de distância, é separado em dois termos: um termo denominado de curto alcance e outro de longo alcance [46]. Tal correção é realizada pela funções erro e erro complementar, que estabelecem a relação $erfc(x) + erf(x) = 1$, permitindo escrever

$$\frac{1}{r} = \frac{erf(\omega r)}{r} + \frac{erfc(\omega r)}{r}. \quad (2.15)$$

O primeiro termo à direita da igualdade descreve uma aproximação semilocal que representa a contribuição de curto alcance. O segundo termo apresenta a inclusão da contribuição de longo alcance nos termos de troca e correlação. Portanto, aplicando tal correção a energia se torna, também, dependente do parâmetro de longo alcance ω .

De acordo com o teorema de Koopmans, a energia do HOMO deve ser igual ao oposto do potencial de ionização [47]. Por isso, podemos escrever

$$-\varepsilon_{HOMO} = E(N - 1, \omega) - E(N, \omega) \quad (2.16)$$

em que o primeiro termo é a energia do HOMO e o lado direito da equação é a diferença das energias do estado fundamental dos sistemas com N-1 e N elétrons, respectivamente. A partir da equação 2.16, podemos construir a função

$$J(\omega) = \sum_{i=D^0, A^-} |\varepsilon_{HOMO}^i + (E^i(N_i - 1, \omega) - E^i(N_i, \omega))| \quad (2.17)$$

tal que, buscando o ω que minimiza essa função, encontraremos uma melhor descrição dos primeiros estados excitados.

Portanto, buscando solucionar o problema de delocalização das funções de onda, a correção de longo alcance estabelece uma metodologia que determina o parâmetro de longo alcance ω que aprimora a descrição dos estados excitados dos sistemas, favorecendo a investigação de fenômenos como a transferência de energia.

2.2 Método dos Ensembles Nucleares

Espectros de absorção e de fluorescência podem ser simulados utilizando alguns métodos. Os métodos mais usuais baseiam-se na aproximação de Franck-Condon (FC). Nessa abordagem, a probabilidade de transição é proporcional ao quadrado da integral de sobreposição das funções de onda vibracionais dos estado fundamental e dos estados excitados e considera o momento de dipolo elétrico constante [48, 49]. Para que tal aproximação valha, a geometria dos estados fundamentais e excitados não podem diferir significativamente. Em moléculas orgânicas, é observado que as conformações moleculares dos estados podem se modificar consideravelmente, apresentando resultados nos quais, a partir da transição de estados, a geometria passa de planas para torcida [50]. Portanto, a aproximação de FC não se mostra apropriada para a simulação de espectros de moléculas orgânicas [51, 52]. Assim, o Método dos Ensembles Nucleares, o qual considera as diferentes conformações nucleares e os diferentes modos normais de vibração de um sistema, se mostra como um bom candidato para simular os espectros de absorção e de fluorescência dos sistemas orgânicos [53, 54].

A metodologia do Método dos Ensembles Nucleares se dá a partir de um ensemble formado pelo sistema em diferentes conformações nucleares obtidas a partir dos diferentes modos normais da molécula. Tal ensemble é obtido utilizando a distribuição [55]

$$\rho(\vec{R}, T) = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\mu_i \omega_i}{2\pi \hbar \sinh(\hbar \omega_i / k_b T)} \right) \times \exp \left(-\frac{\mu_i \omega_i}{\hbar} R_i^2 \tanh \left(\frac{\hbar \omega_i}{2k_b T} \right) \right), \quad (2.18)$$

em que \vec{R} é a coordenada normal, T a temperatura (utilizamos 300 K), k_b a constante de Boltzmann e μ_i e ω_i são a massa reduzida dos sistemas e a frequência do i -ésimo modo normal de

vibração, respetivamente. Utilizando a distribuição 2.18 obtemos uma amostragem do sistema utilizando uma série de *snapshot* da molécula em diferentes modos normais de vibração [56]. Nesse trabalho, utilizamos ensembles com 500 geometrias de amostragem.

Para o espectro de absorção, utilizamos os modos normais de vibração do estado fundamental (S_0). O espectro é obtido a partir da convolução de 500 gaussianas centradas na energia vertical de transição obtidas a partir da expressão de seção de choque de absorção $\sigma(E)$

$$\sigma(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2m c \epsilon_0} \frac{1}{N} \sum_{k=i}^N f_i G(E - \Delta E_i, \sigma). \quad (2.19)$$

Já para o espectro de fluorescência, utilizamos os modos normais de vibração do primeiro estado excitado (S_1). O espectro é obtido utilizando a expressão da taxa diferencial de emissão $I(E)$

$$I(E) = \frac{n^2}{3\pi \hbar^3 c^3 \epsilon_0} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N M_i^2 \Delta E_i^3 G(E - \Delta E_i, \sigma). \quad (2.20)$$

Nas expressões 2.19 e 2.20 temos que c é a velocidade da luz, ϵ_0 a permissividade do vácuo, e e m são a carga e a massa do elétron, f a força de oscilador da transição e ΔE_i a energia vertical de transição e M_i é o momento de dipolo de transição. A função $G(E - \Delta E_i, \sigma)$ é uma função gaussiana normalizada centrada em ΔE_i e desvio padrão $\sigma = k_b T$.

2.3 Transferência de Energia por Ressonância Förster

O mecanismo de transferência proposto por Theodor Förster versa sobre a desexcitação de uma molécula e a excitação da molécula vizinha dada pela interação entre os dipolos dessas

moléculas [57, 58, 59, 60]. A molécula desexcitada é chamada de doador (D), enquanto a molécula vizinha excitada é denominada aceitador (A). Essa transferência é dada a partir de uma quasipartícula quântica neutra, chamada de éxciton. Este portador de energia é localizado em uma molécula e pode ser definido como a combinação linear dos estados $|D^*A\rangle$ e $|DA^*\rangle$. O estado $|D^*A\rangle$ representa o doador excitado e o aceitador no estado fundamental, enquanto o estado $|DA^*\rangle$ mostra o caso contrário em que o doador está no estado fundamental e o aceitador no estado excitado.

A transferência por ressonância Förster é uma transferência de energia não radiativa entre moléculas vizinhas. Para que ocorra esse tipo de transferência, primeiramente, é necessário que haja ressonância entre as oscilações dos campos elétricos do S_1 da molécula doadora e do S_0 da molécula aceitadora. É necessário também, que exista a sobreposição dos espectros de fluorescência do doador e de absorção do aceitador, assim como a interação dada pela orientação espacial dos dipolos elétricos do doador e do aceitador. A transferência Förster se mostra relevante no estudo do transporte de energia por estimar quantidades comparáveis às obtidas experimentalmente.

A quantidade fundamental na transferência Förster é a taxa de transferência de energia entre o doador e o aceitador dada pela expressão [21]

$$K_F = \frac{9c^4 \kappa^2 \hbar^3}{8\pi r^6} \int_0^\infty \frac{dE}{E^4} I_D(E) \sigma_A(E) \quad (2.21)$$

na qual c é a velocidade da luz, r é a distância intermolecular do doador para o aceitador, I_D é a taxa diferencial de emissão do doador e σ_A é a seção de choque de absorção do aceitador. A

dependência da sobreposição dos espectros supracitada pode ser vista na integral da expressão 2.21. O termo κ é o fator de orientação entre os dipolos das moléculas, ele pode ser obtido a partir da expansão de dipolo no estudo da interação de dímeros e quantifica o acoplamento entre os dipolos. Nesse estudo, consideramos a isotropia do transporte de energia entre os sítios, tal que nenhuma direção é favorecida e portanto, utilizamos o fator de orientação como $\kappa^2 = 2/3$ [61].

Podemos definir também a taxa de emissão radiativa devido à recombinação de éxcitons K_{emi} e o respectivo tempo de vida dos éxcitons τ_{emi} como

$$k_{emi} = \frac{1}{\tau_{emi}} = \frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} I_D(E) dE, \quad (2.22)$$

que é obtida a partir da integral do espectro de fluorescência do doador.

Igualando as expressões 2.21 e 2.22, podemos definir a distância R_F que indica a mesma probabilidade de transferência de energia e de emissão radiativa. Essa distância é denominada o raio de Förster e podemos obtê-la como

$$R_F^6 = \frac{9c^4 \kappa^2 \hbar^3 \tau_{emi}}{8\pi} \int_0^{\infty} \frac{dE}{E^4} I_D(E) \sigma_A(E). \quad (2.23)$$

A partir da expressão 2.23, podemos reescrever a taxa de transferência como

$$K_F = \frac{1}{\tau_{emi}} \left(\frac{R_F}{r} \right)^6. \quad (2.24)$$

Entretanto, estudos mostram que a taxa de transferência de energia escrita a partir da equação

2.23 é superestimada quando r é pequeno [62]. Assim, é necessário considerarmos uma distância intermolecular efetiva dada a partir de uma correção utilizando o comprimento conjugado da molécula $\alpha\mu$, em que α é uma constante e μ é o momento de dipolo de transição da molécula [63, 64, 65, 66]. Assim, podemos escrever a taxa de transferência de Förster corrigida como

$$K_F = \frac{1}{\tau_{emi}} \left(\frac{R_F}{\alpha\mu + r} \right)^6. \quad (2.25)$$

Concluimos a parte da revisão teórica desse trabalho. Em resumo, utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer para separarmos o problema de muitos corpos em problema eletrônico e problema nuclear. Para resolver o problema eletrônico utilizamos a DFT para o estado fundamental e a TD-DFT com a aproximação TDA para o primeiro estado excitado. O funcional escolhido foi ω B97XD, empregado com o parâmetro de longo alcance obtido a partir da metodologia indicada. Em posse das propriedades eletrônicas calculadas, os espectros de absorção e de emissão podem ser simulados utilizando o método dos ensembles nucleares. A transferência de energia por ressonância Förster modificada, utilizando os espectros simulados, confere as taxas de transferência entre moléculas, assim como as taxas de emissão radiativas entre o doador e o aceitador. Assim sendo, utilizando tal arcabolo teórico, podemos investigar e estimar os diferentes efeitos fotofísicos em dispositivos OLEDs. No capítulo 3, apresentamos a metodologia utilizada nesse trabalho e em seguida, no capítulo 4, mostramos os resultados obtidos no nosso estudo. No capítulo 5, encerramos com as conclusões sobre o trabalho desenvolvido e apresentado.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Esse capítulo descreve a metodologia geral aplicada às moléculas dopantes da camada emissora de um dispositivo OLED investigadas nesse trabalho. Separamos a metodologia em três processos: cálculo e análise de estrutura eletrônica, simulações de espectros de absorção e de fluorescência e simulações de Monte Carlo Cinético.

3.1 Estrutura Eletrônica

Realizamos os cálculos de estrutura eletrônica de todas as moléculas avaliadas nesse trabalho utilizando o pacote computacional Gaussian 16. O nível de cálculo utilizado foi o funcional ω B97XD e o conjunto de base 6-31G(d,p). O funcional utilizado apresenta correção de longo alcance cujo parâmetro de separação ω foi determinado de forma não empírica a partir dos processos apresentados na seção 2.1.3 [46].

A partir dos valores de ω encontrados no estado gasoso de cada molécula, realizamos a otimização de geometria e a análise dos modos normais de vibração das moléculas utilizando o modelo contínuo polarizável (PCM, do inglês *Polarizable Continuum Model*) para o estado

fundamental (S_0) e o primeiro estado excitado singlete (S_1), no qual utilizamos a aproximação de Tamm-Dancoff (TDA). O modelo PCM foi utilizado com a constante dielétrica $\epsilon = 3,0$ e o índice de refração de 1,8 tal a reproduzir o efeitos de estado sólido nos sistemas [67, 23]. Já a aproximação de TDA foi utilizada na determinação das energias verticais de excitação, assim como, na determinação das geometrias otimizadas dos estados excitados a fim de minimizar os problemas da instabilidade de tripletos e ser apropriado para simulações de espectros de moléculas orgânicas [44, 43, 68].

3.2 Simulação dos Espectros de Absorção e de Fluorescência

Os espectros de absorção e de fluorescência foram simulados utilizando o método dos ensembles nucleares em algoritmo desenvolvido pelo grupo de Física Atômica e Molecular da UnB [55, 69]. Relembramos que foi utilizado como condição inicial, ensembles de 500 geometrias em diferentes conformações vibracionais seguindo a distribuição 2.18. Para construir tais ensembles, utilizamos os modos normais do estado S_0 , formando o ensemble de absorção, e os modos normais do estado S_1 , obtendo o ensemble de fluorescência. Para cada geometria desses ensembles foi realizado um cálculo de *single point*, utilizando a aproximação de TDA e a TD-DFT, para obtermos as energias verticais de transição e as forças de oscilador de cada conformação molecular. Os espectros de absorção e fluorescência foram encontrados, então, utilizando os resultados obtidos e as expressões 2.19 e 2.20, respectivamente, com desvio padrão de $\sigma = 1 k_B T$.

A partir dos espectros de absorção e de fluorescência podemos calcular as taxas inter-

moleculares de salto dos éxcitons singletos utilizando a expressão corrigida da taxa de Förster 2.25. O raio de Förster pode ser obtido a partir do overlap entre os espectros de absorção e de fluorescência para as diferentes moléculas presentes na camada emissora. O tempo de vida do éxciton assim como a taxa de fluorescência podem ser estimadas a partir do espectro de fluorescência utilizando a expressão 2.22. As demais taxas fotofísicas relevantes no nosso estudo - taxas de fosforescência, ISC e rISC - foram retiradas da referência [70].

3.3 Simulações de Monte Carlo Cinético

Investigamos a dinâmica de éxcitons nas camadas emissoras a partir de simulações de Monte Carlo Cinético. Para tal, utilizamos uma rede cúbica de tamanho $50 \times 50 \times 50$ gerada pelo software Xcharge [71] em que cada sítio é aleatoriamente designado por um tipo de molécula a depender da respectiva concentração. Isto é, simulamos as moléculas emissoras e TADF presentes na camada emissora de um dispositivo OLED seguindo as concentrações experimentais descritas na referência [1]. As moléculas que são as matrizes não são consideradas na simulação, pois essas não participam do processo de transferência e de recombinação dos éxcitons. Porém essas foram consideradas na estimativa das distâncias intermoleculares.

Para estimar as distâncias intermoleculares, consideramos uma caixa de volume V tal que temos n_1 moléculas matrizes, n_2 moléculas TADF e n_3 moléculas emissoras respeitando as concentrações experimentais apresentadas na referência [1]. O volume total V pode ser obtido pela expressão $V = Nd_0^3$ em que $N = n_1 + n_2 + n_3$ é o número total de moléculas na caixa e d_0^3 é o volume médio ocupado por cada molécula. Podemos escrever que o volume ocupado

pelas moléculas TADF e emissoras é $V_{23} = (n_2 + n_3)d^3$, tal que a distância média entre duas moléculas TADF ou emissoras é dada por [70]

$$d = d_0 \left[\frac{N}{n_2 + n_3} \right]^{1/3}. \quad (3.1)$$

O termo entre colchetes é o inverso da fração populacional das moléculas dopantes (emissoras e TADF), ou seja, a distância entre as moléculas dopantes pode ser estimada a partir de uma fração da distância média entre as moléculas na caixa. Em todos os casos, a distância entre as moléculas dopantes é maior que a distância média da caixa (ver Resultados, tabela 4.4). Tal observação se mostra fundada, visto que, as moléculas utilizadas como matrizes são mais massivas e maiores que as moléculas dopantes.

Podemos ligar o número de moléculas (n_i) à porção da massa das moléculas i (p_i) em relação à massa total M na caixa. Isto é, a porção da massa das moléculas i é o número de moléculas do tipo i vezes a correspondente massa molar (m_i) sobre a massa total da caixa, o que nos permite escrever

$$p_i = \frac{n_i m_i}{M} \rightarrow n_i = \frac{p_i}{m_i} M. \quad (3.2)$$

Podemos, então, escrever a fração populacional das moléculas dopantes como

$$\frac{n_2 + n_3}{N} = \frac{\frac{p_2}{m_2} + \frac{p_3}{m_3}}{\frac{p_1}{m_1} + \frac{p_2}{m_2} + \frac{p_3}{m_3}}. \quad (3.3)$$

Assim, podemos estimar a distância intermolecular das moléculas dopantes com a expressão

3.1. Utilizamos como parâmetro d_0 a distância intermolecular de 8.79 obtida a partir de simu-

lações de dinâmica molecular de moléculas matrizes de mCP [72].

Para determinar a concentração de moléculas emissoras e TADF na caixa, utilizamos a expressão

$$\rho_i = \frac{n_i}{n_2 + n_3} = \frac{\frac{p_i}{m_i}}{\frac{p_2}{m_2} + \frac{p_3}{m_3}}. \quad (3.4)$$

Simulamos duas condições iniciais: de fotoabsorção e de eletroluminescência. Na primeira, inicialmente são gerados apenas éxcitons singletos, já na segunda são gerados éxcitons singletos e tripletos seguindo a estatística de spin. Cada simulação inicia com 10^5 éxciton os quais são distribuídos aleatoriamente na rede cúbica e podem se mover a partir das transferências intermoleculares ou passar pelos mecanismos monomoleculares a depender das respectivas taxas. A cada passo de tempo, um processo ocorre e esse é determinado por um algoritmo de seleção aleatória ponderada que é repetido até que o éxciton recombine.

As simulações de Monte Carlo Cinético permitem estimarmos grandezas relevantes na dinâmica de éxcitons e investigarmos a eficiência dos mecanismos que ocorrem nessas redes. Vale ressaltar que calculamos nesse trabalho as taxas de Förster e TTS. As taxas referente aos mecanismos monomoleculares de fluorescência, fosforescência, decaimento não radiativo, ISC e rISC foram retiradas da referência [70]. A transferência do tipo Dexter não foi considerada, dada as distância intermoleculares estimadas.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Investigamos quatro conjuntos moleculares, cada qual com três moléculas que denominamos de emissor, TADF e matriz. Cada conjunto é empregado na camada emissora de um dispositivo OLED e emite em uma determinada cor [1]. Esses conjuntos são apresentados na Figura 4.1 e emitem as cores azul, verde, amarelo e vermelho, respectivamente. Realizamos o cálculo de estrutura eletrônica e análise dos modos normais de vibração dos emissores e das TADF no estado S_0 e no estado S_1 . Para as TADF, realizamos também o cálculo do primeiro estado excitado tripleto T_1 utilizando o software QChem 5.2 software [73, 70]. O nível de cálculo utilizado foi o funcional ω B97XD, com a base 6-31G(d,p) com o parâmetro de separação (ω) tunado a partir do procedimento não empírico descrito na metodologia do presente trabalho. Os valores do parâmetro ω estão dispostos na tabela 4.1.

Utilizando os dados de estrutura eletrônica e o método dos ensembles nucleares, simulamos os espectros de absorção e fluorescência para os emissores e de absorção, fluorescência e fosforescência para as TADF. Os picos de energia dos espectros de absorção e fluorescência de cada par emissor/TADF foram analisados e apresentaram concordância dentro do esperado

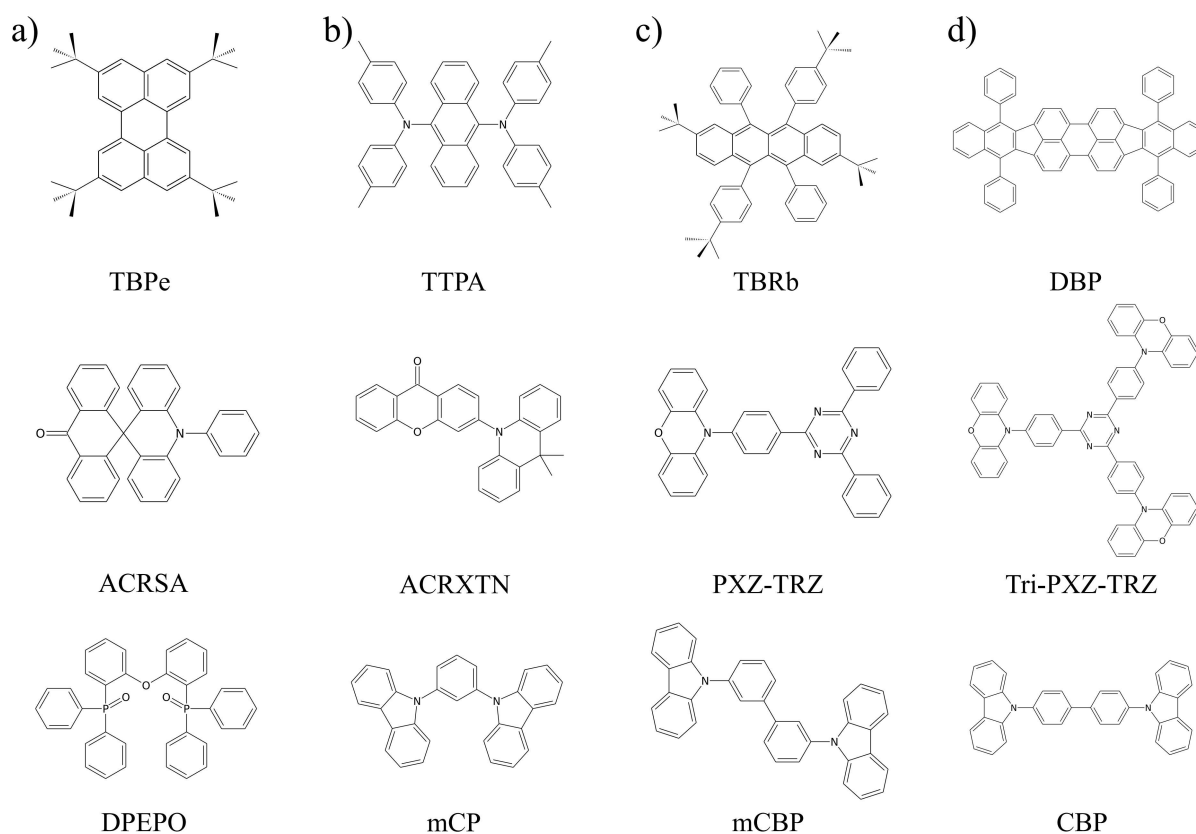


Figura 4.1: Estruturas moleculares dos sistemas analisados nesse trabalho. São apresentados quatro conjuntos com uma molécula emissora, uma TADF e uma matriz, respectivamente: a) 2,5,8,11-tetra-terc-butil perileno (TBPe) e 10-fenil-10H, 10'H-espino[acridina-9,9'-antraceno]-10'-ona (ACRSA)[2] na matriz óxido de bis-(2-(difenilfosfino)fenil) éter (DPEPO); b) 9,10-Bis[N,N-di-(p-tolil)-amino]antraceno (TTPA) e 3-(9,9-dimetilacridina-10 (9H)-il)-9H-xanten-9-ona (ACRXTN)[1] na matriz 1,3-bis(N-carbazolil)benzeno (mCP) matriz; c) 2,8-ditert-butil-5,11-bis (4-terc-butilfenil)-6,12-difenil tetraceno (TBRb) e 2-fenoxazina-4,6-difenil-1,3,5-triazina (PXZ-TRX)[3] na matriz 3,3-di(9H-carbazol-9-il)bifenil (mCBP); d) tetrafenildibenzoperiflanteno (DBP) e 2,4,6-tri(4-(10Hfenoxazin-10H-il) fenil)-1,3,5-triazina (Tri-PXZ-TRZ)[4] na matriz 4,4'-bis(9-carbazolil)-1,1'-bifenil (CBP).

Tabela 4.1: Valores calculados para o parâmetro de separação ω .

Molécula	ω (bohr ⁻¹)
TBPe	0.1388
ACRSA	0.1439
TTPA	0.1262
ACRXTN	0.1563
TBRb	0.1051
PXZ-TRZ	0.1438
DBP	0.1114
Tri-PXZ-TRZ	0.1188

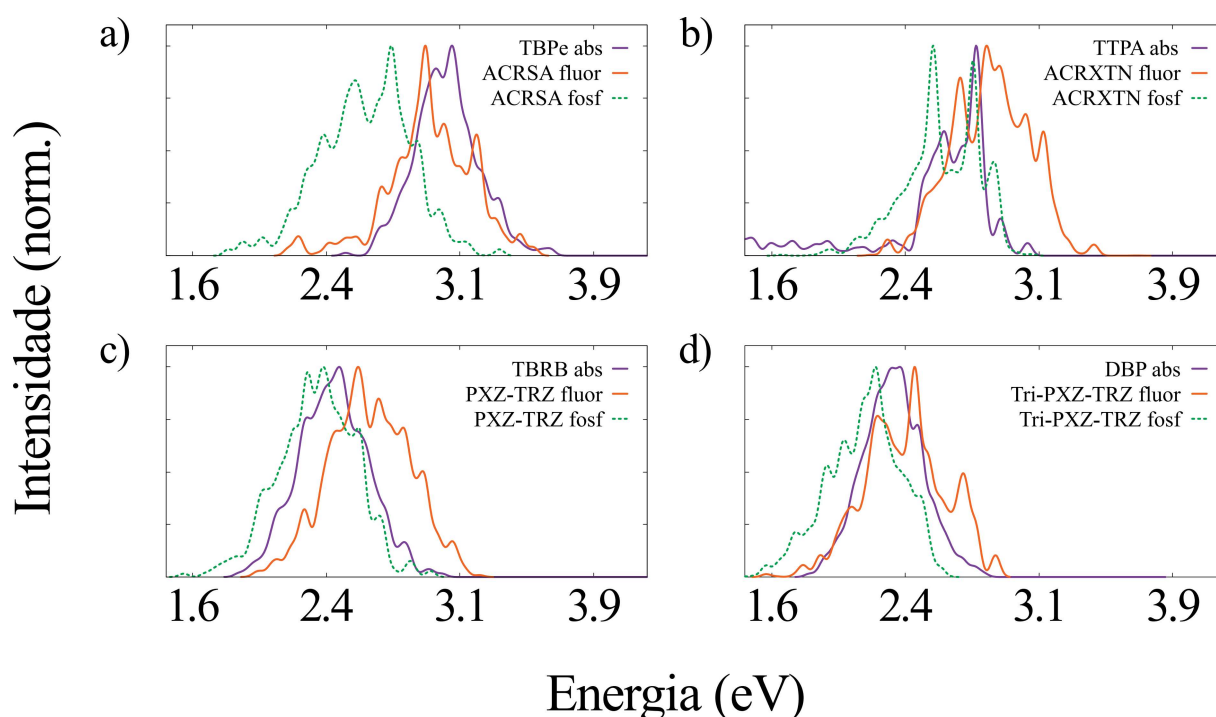


Figura 4.2: Espectro de absorção dos emissores (em roxo) e os espectros de fluorescência (em laranja) e de fosforescência (em verde) das TADF dos conjuntos mostrados na Figura 4.1.

com resultados experimentais. As energias de fluorescência para as TADF apresentaram uma maior discrepância em relação aos resultados experimentais. Essa superestimação pode se dar pelo fato dos estados excitados das TADF terem um forte carácter de transferência de carga e os cálculos utilizando o modelo PCM não os reproduzem corretamente, considerando uma estabilização adicional.

A Figura 4.2 mostra os espectros de absorção (em roxo) dos emissores e os espectros de emissão - fluorescência (em laranja) e fosforescência (em verde) - das TADF dos conjuntos emissores/TADF mostrados na Figura 4.1. É possível observar que em todos os pares de emissor/TADF há overlap entre os espectros de fluorescência e de fosforescência das TADF bem como o espectro de absorção dos emissores. Dado esses overlaps, pode haver a transferência Förster e a transferência tripleto-singlete das TADF para os emissores de cada par. Isto

Tabela 4.2: Raios de Förster calculados a partir dos espectros de absorção e de fluorescência dos pares emissor/TADF. Os dados estão dispostos sendo fluorescência→absorção e T indexa TADF e E, emissor.

Emissor/TADF	Raio de Förster (Å)			
	T→T	T→E	E→T	E→E
TBPe/ACRSA	22.7	55.5	21.2	50.1
TTPA/ACRXTN	35.9	34.0	24.2	37.5
TBRb/PXZ-TRZ	35.4	54.4	21.4	51.8
DBP/Tri-PXZ-TRZ	41.7	77.3	39.2	73.9

Tabela 4.3: Raios de Förster calculados a partir dos espectros de absorção e de fosforescência dos pares emissor/TADF. Os dados estão dispostos sendo fosforescência→absorção e T indexa TADF e E, emissor.

Emissor/TADF	Raio de Förster (Å)	
	T→T[70]	T→E[70]
TBPe/ACRSA	20.7	47.5
TTPA/ACRXTN	33.7	36.6
TBRb/PXZ-TRZ	30.9	58.4
DBP/Tri-PXZ-TRZ	39.0	73.8

é, há a possibilidade de um éxciton singleto ou de um éxciton tripleto na TADF pular como um éxciton singleto para o emissor. As demais possibilidades devem ser investigadas pois a transferência oposta do emissor para a TADF não é favorável, visto que a taxa de fluorescência nas TADF é menor e outros mecanismos podem ocorrer, possibilitando a não emissão do éxciton. Para tal análise, apresentamos os raios de Förster de todas as possíveis combinações dos pares emissor/TADF nas tabelas 4.2 e 4.3. A tabela 4.2 apresenta os raios de Förster relacionados a transferência Förster de TADF para TADF, de TADF para emissor, emissor para TADF e emissor para emissor de todos os quatro pares respectivamente. Já a tabela 4.3 mostra os raios relacionados a transferência tripleto-singlete de TADF para TADF e TADF para emissor.

O mecanismo de transferência Förster, isto é, difusão de éxcitons singletos, é mais intenso entre TADF→emissor e emissor→emissor, devido aos maiores valores de raio de Förster.

Tabela 4.4: Moléculas emissoras e TADF analisadas nesse trabalho, respectivas massas molares, concentrações calculadas a partir dos dados experimentais da referência [1] e distância intermolecular média.

Emissor TADF	Massa molar (g/mol)	ρ (%)	d (Å)
TBPe	476.73	5.7	15.06
ACRSA	435.51	94.3	
TTPA	568.75	1.4	10.99
ACRXTN	403.47	98.6	
TBRb	757.09	2.5	13.86
PXZ-TRZ	490.55	97.5	
DBP	804.97	6.4	18.90
Tri-PXZ-TRZ	826.90	93.6	

ter. Todavia, os valores de raio de Förster para a transferência tripleto-singlete TADF→emissor são de magnitude semelhante aos supracitados, mostrando que tal mecanismo pode desempenhar um papel relevante na dinâmica dos éxcitons. Em relação à possível perda de éxcitons na transferência oposta emissor→TADF, os valores de raio de Förster, em sua maioria, são metade dos raios do processo preferível. Isso indica que a transferência Förster e tripleto-singlete TADF→emissor são mais eficientes em comparação à transferência Förster emissor→TADF. É relevante ressaltar que todos os raios de Förster dispostos nas tabelas 4.2 e 4.3 são maiores que as distâncias médias intermoleculares estimadas entre os pares emissor/TADF de todos os conjuntos. Isso indica que as taxas de transferência dos éxcitons são superiores às taxas de emissão radiativa em todos os casos.

Na tabela 4.4 apresentamos as massas molares de cada molécula emissor e TADF investigadas nesse trabalho, assim como as concentrações e as distâncias intermoleculares médias das moléculas dopantes.

A partir dos dados acima, as redes cúbicas foram estabelecidas utilizando as concen-

trações de cada tipo de moléculas, assim como, as distâncias intermoleculares médias. Com essas, as taxas intermoleculares foram determinadas. Cada sítio tem a sua energia definida pelo intervalo de valores dos respectivos espectros de fluorescência simulados.

A concentração de emissor/TADF é completamente desigual, possuindo muito mais moléculas de TADF do que de emissor na camada emissora. Portanto, a transferência de tripleto-singlete de TADF→emissor se torna mais improvável de ocorrer, visto que, para tal, o éxciton tripleto deve estar numa molécula TADF vizinha a uma molécula emissora. Dessa forma, o mecanismo de TTS que se mostra mais eficiente, devido ao alto raio de Förster, se torna mais raro e pode não contribuir efetivamente para o fenômeno de hiperfluorescência. Não obstante, é devido salientar que a transferência tripleto-singlete entre TADF pode ocorrer. Embora o raio de Förster não seja expressivamente maior que as distâncias médias intermoleculares, a taxa de transferência é mais provável que a fosforescência. Por obtermos concentrações muito maiores de TADF e 3/4 da população no estado tripleto, a transferência tripleto-singlete entre TADF se torna um método viável na conversão de tripletos nos OLEDs. Assim, os éxcitons tripletos gerados nas TADF podem pular para a TADF vizinha pelo mecanismo de transferência tripleto-singlete, tal que a transferência Förster se dá até a molécula emissora, na qual o éxciton recombina e conseqüentemente ocorre a fluorescência. Esses processos descritos podem desempenhar um papel relevante na conversão de éxcitons tripletos, compensando a baixa mobilidade dos éxcitons tripletos e as taxas experimentais possivelmente superestimadas de rISC.

A fim de comparar as taxas supracitadas e as taxas de fotoluminescência das TADF avaliadas nesse trabalho, apresentamos a Figura 4.3. Os quatro primeiros gráficos mostram as taxas de fluorescência, fosforescência, rISC e TTS TADF→TADF calculadas a partir dos dados

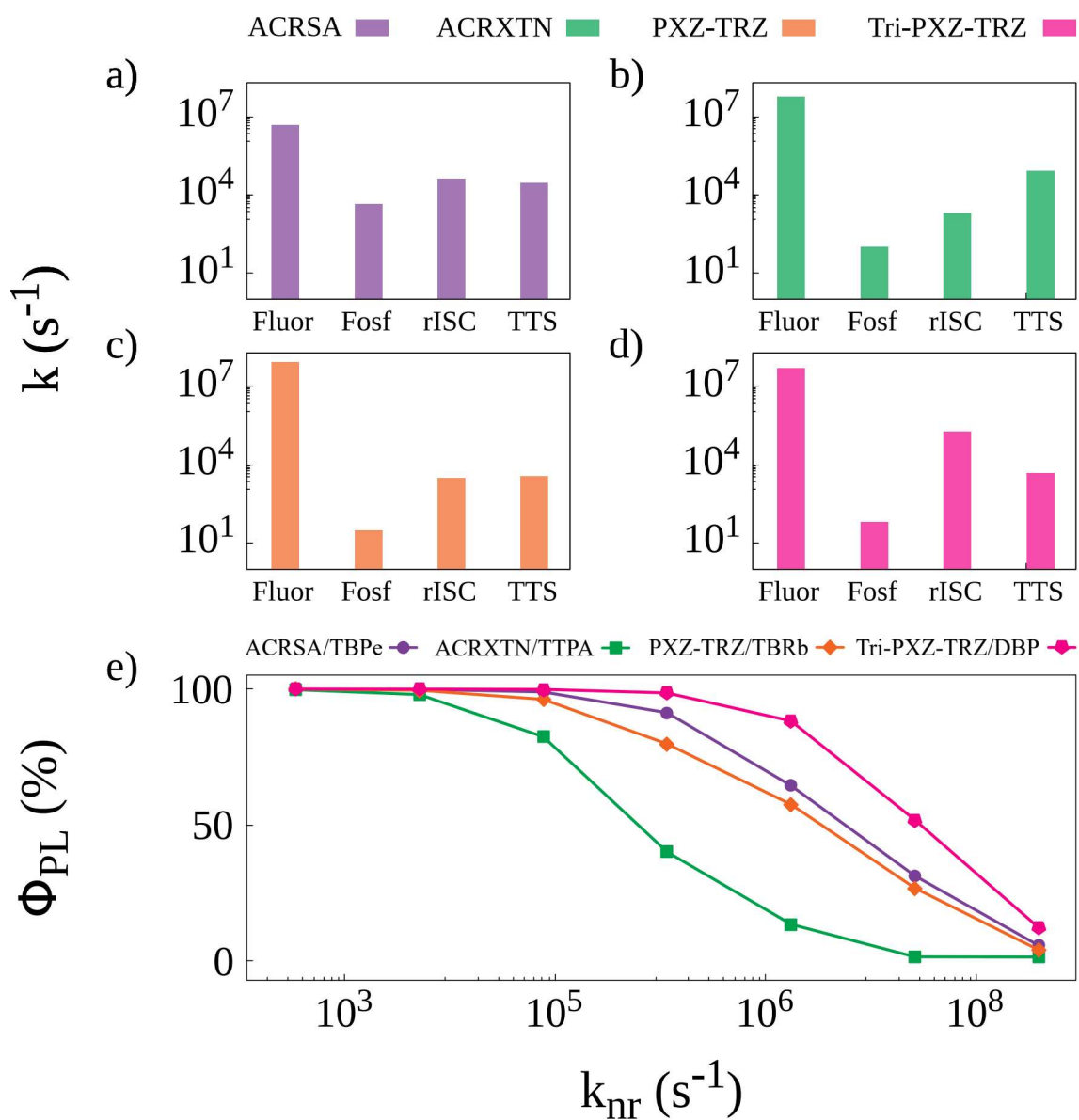


Figura 4.3: Os quatro primeiros gráficos apresentam as taxas de fluorescência, fosforescência, rISC e TTS entre TADF para as TADF investigadas nesse trabalho. O último gráfico apresenta o quantum yield de fotoluminescência em função da taxa não radiativa para os éxcitons singletos utilizado em simulações de KMC com, inicialmente, apenas éxcitons singletos.

obtidos para as quatro TADF investigadas [70]. As taxas de fluorescência são significativamente maiores que as de fosforescência, diferindo de três a seis ordens de grandeza. Contudo, é válido ressaltar que as taxas de fluorescência das TADF são menores que a respectiva taxa dos emissores pareados, indicando uma maior eficiência de fluorescência nos emissores que nas TADF. As taxas de rISC e TTS para a molécula ACRSA e PXZ-TRZ não apresentam uma diferença significativa entre si, enquanto a molécula de ACRXTN apresenta uma taxa de TTS aproximadamente duas ordens de grandeza superior à de rISC. Já a molécula de Tri-PXZ-TRZ mostra-se o caso oposto à ACRXTN com a taxa de rISC duas ordens de grandeza maior que a de TTS. Tal comparação e análise entre as taxas deve, também, considerar a taxa de ISC nas TADF visto que tal mecanismo provoca um decréscimo no número de éxcitons singletos e tal taxa pode ser desfavorável ao fenômeno de hiperfluorescência. A diferença entre as taxas de ISC e rISC é de seis ordens de grandeza para a molécula ACRXTN, cinco ordens de grandeza para as moléculas ACRSA e PXZ-TRZ e de três ordens de grandeza para Tri-PXZ-TRZ [70]. Tais diferenças se mostram relevantes e indicam que a transferência TTS pode ser um importante mecanismo nos dispositivos hiperfluorescentes, principalmente nos casos de maior discrepância entre as taxas de ISC e rISC.

Utilizando os dados e as taxas calculadas, investigamos como os mecanismos supracitados impactam a dinâmica de éxcitons a partir de um algoritmo de Monte Carlo Cinético. As simulações consideram as transferências intermoleculares: Förster e TTS; assim como os processos monomoleculares: fluorescência, fosforescência, ISC, rISC e decaimento não radiativo. A taxa de decaimento não radiativo (k_{nr}) dos éxcitons singletos e tripleto não é facilmente obtida dos cálculos *ab initio*. Por tal motivo, simulamos os sistemas emissor/TADF utilizando

como parâmetro k_{nr} de tal forma que reproduza o rendimento quântico de fotoluminescência (ϕ_{PL}) medido experimentalmente [1]. Como o ϕ_{PL} foi medido experimentalmente a partir da absorção de luz, as simulações supracitadas geram apenas éxcitons singletos inicialmente. O gráfico e) da Figura 4.3 apresenta os resultados obtidos dessas simulações para os quatro pares emissor/TADF. Com a comparação do ϕ_{PL} resultante da simulação e do experimental, o valor da k_{nr} para os éxcitons singletos é determinado assim como para os éxcitons tripletos, diferindo esse por um fator de 10^3 refletindo o menor decaimento radiativo dos tripletos. A partir do gráfico é possível notar o quão sensível os sistemas são às taxas de decaimento não radiativo. O sistema TBP/ACRXTN apresenta uma queda bem mais brusca com o aumento da taxa não radiativa que o sistema DBP/Tri-PXZ-TRZ.

Obtidas as taxas não radiativas para os éxcitons singletos e tripletos, realizamos simulações de KMC com as condições iniciais de eletroluminescência, isto é, a população inicial de éxcitons respeita a estatística de spin da junção de cargas. A fim de quantificar a contribuição da transferência TTS na conversão de éxcitons tripletos, realizamos simulações onde tal mecanismo está ativo e inativo. A Figura 4.4 a) mostra a contribuição relativa à conversão de éxcitons tripletos de cada mecanismo para os quatro pares emissor/TADF nas simulações com o mecanismo TTS ativo. A contribuição de cada mecanismo varia muito para cada par, tal que para o par TTPA/ACRXTN há 90% da conversão de tripletos sendo realizada pela transferência TTS e já no par DBP/Tri-PXZ-TRZ 85% da conversão é dada pelo rISC. No último par, dois fatores influenciam para que o mecanismo rISC seja predominante: a taxa de rISC é duas ordens de grandeza superior à taxa de transferência TTS e a distância intermolecular para esse par é a maior dos sistemas analisados, contribuindo para uma baixa transferência TTS. Já no par

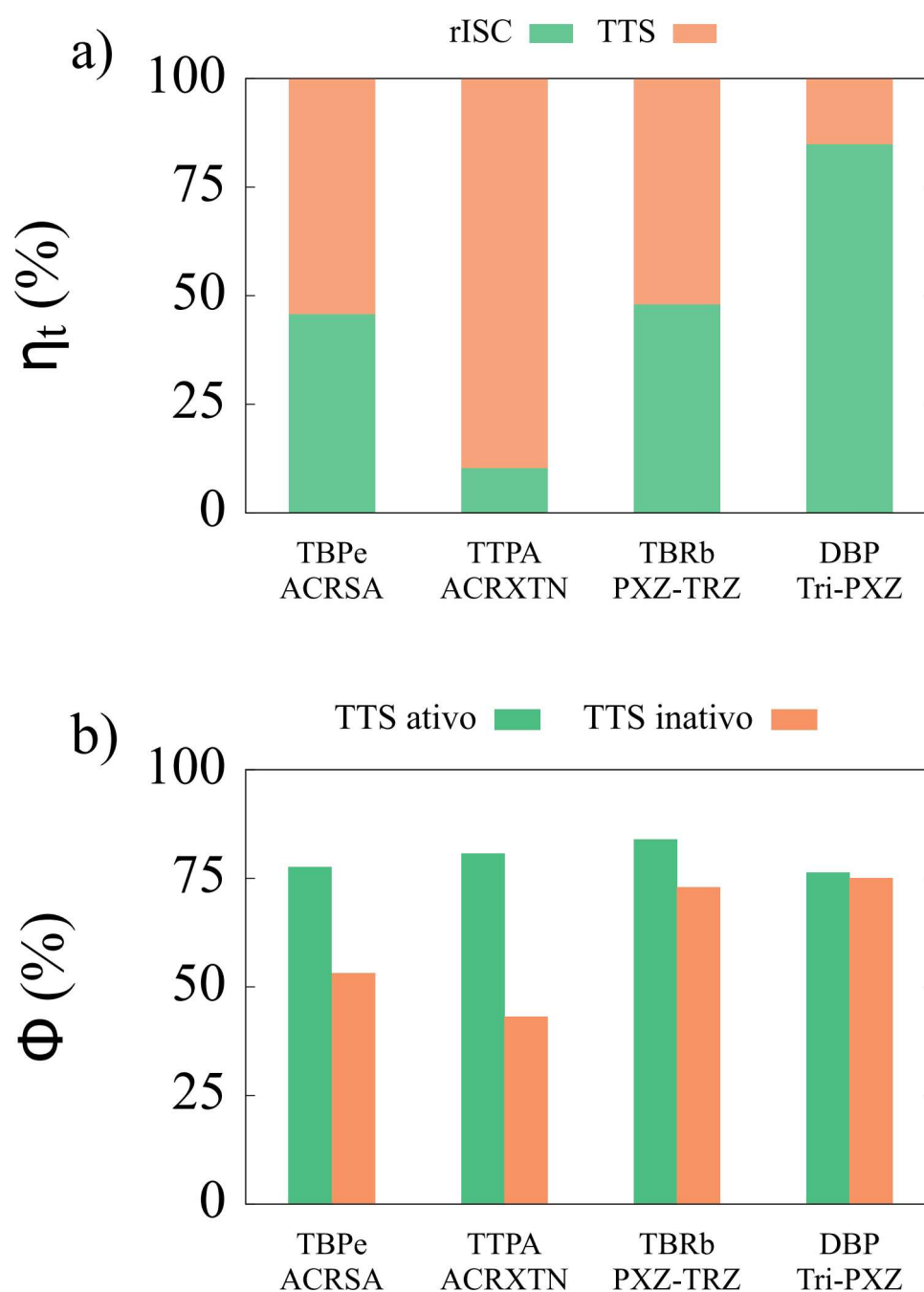


Figura 4.4: O gráfico a) apresenta a contribuição relativa (η_t) do mecanismo rISC e da transferência TTS na conversão de tripleto nas simulações de cada par. Já o gráfico b) mostra a comparação dos rendimentos quânticos de luminescência (ϕ) das simulações em que a transferência TTS está ativa e inativa.

TTPA/ACRXTN, observamos o caso contrário em que temos a menor distância intermolecular, o que favorece a transferência TTS, e a taxa de transferência de TTS é superior duas ordens de grandeza, aproximadamente, à taxa de rISC. Para os outros dois casos, TBPe/ACRSA e TBRb/PXZ-TRZ, observamos uma contribuição aproximadamente igual dos dois mecanismos de conversão, o que já era esperado pelas taxas similares dos dois processos.

A observação da relevância da transferência TTS na conversão de éxcitons tripletos, maior que 50%, para os três primeiros pares pode indicar que esse mecanismo interfere no rendimento quântico de luminescência dos sistemas. Para analisar a influência desse mecanismo nos sistemas, a Figura 4.4 b) apresenta o rendimento quântico de luminescência (ϕ) dos sistemas com a transferência TTS ativa e inativa. Para o par DBP/Tri-PXZ-TRZ, o ϕ não sofre mudança significativa com o mecanismo ativo ou inativo, enquanto para o par TTPA/ACRXTN é observado aproximadamente a queda de ϕ quase a metade se o mecanismo está inativo. No entanto, para os casos em que a contribuição relativa de TTS se mostra de aproximadamente 50%, TBPe/ACRSA e TBRb/PXZ-TRZ, é possível observar uma diferença relevante com o mecanismo ativo. A diferença para o par TBPe/ACRSA é mais evidente, tal que ϕ declina de 78% para 53%, enquanto para TBRb/PXZ-TRZ, de 84% para 73%. Essa discrepância de comportamento para esses dois pares pode ser advinda da diferença das taxas não radiativas, que é menor no último par, tornando o ϕ maior.

Uma importante quantidade nos dispositivos eletroluminescentes é o tempo de vida do éxciton. Tal propriedade pode ser estimada a partir do estudo da luminescência resolvida no tempo (TRL, do inglês *Time-resolved luminescence*) de cada par emissor/TADF e podemos, então, avaliar os efeitos de considerar a transferência TTS em tal quantidade. A comparação dos

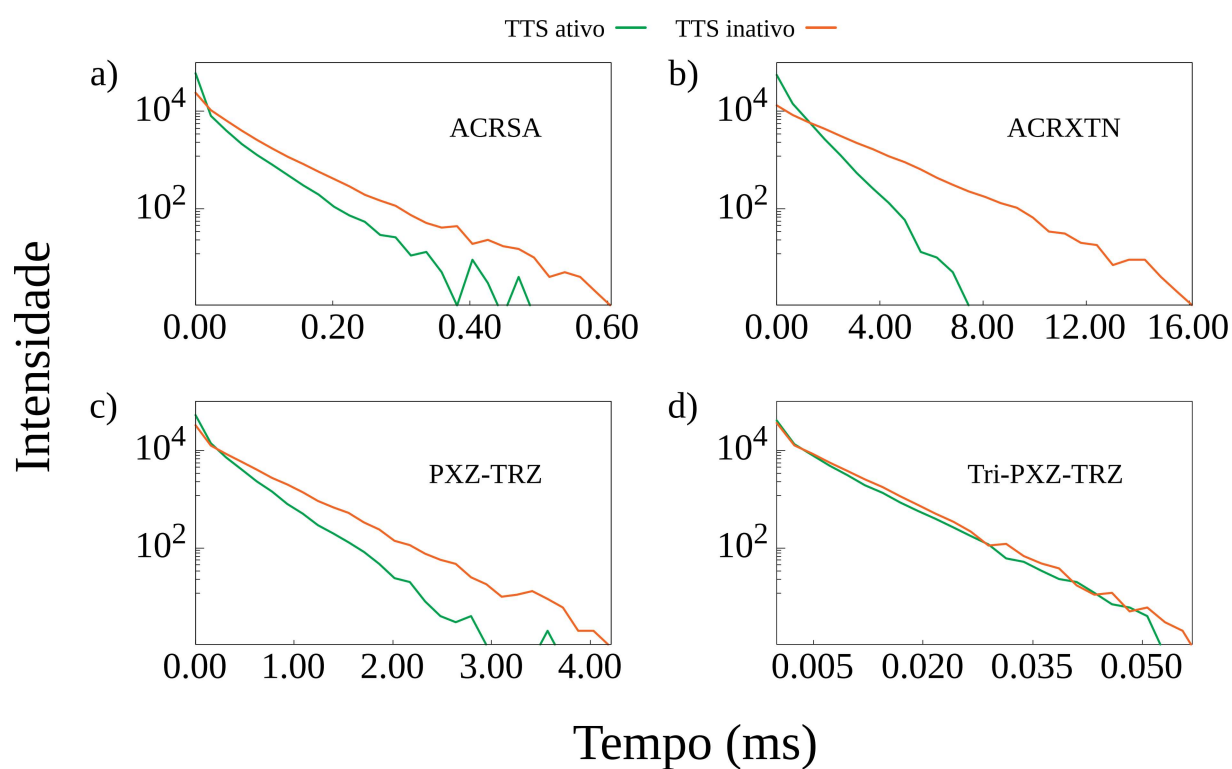


Figura 4.5: Luminescência resolvida no tempo para os quatro pares emissor/TADF para os casos em que a transferência TTS é ativa ou inativa.

TRLs para os casos com a transferência TTS ativa e inativa é mostrada na Figura 4.5 para os quatro pares emissor/TADF investigados nesse trabalho. Um resultado comum aos três primeiros pares é que temos uma queda mais rápida da intensidade de luminescência nos casos com a transferência TTS ativa. Isso indica que, nesses casos, o tempo de vida do éxciton é menor que no caso oposto. No caso do par DBP/Tri-PXZ-TRZ no qual o efeito da transferência TTS não se mostra expressivo nem na conversão de éxcitons tripleto nem na alteração do rendimento quântico de luminescência ϕ , as duas curvas iniciam aproximadamente na mesma intensidade e apresentam o mesmo comportamento de decaimento. Nos demais pares, as curvas de TRL que consideram a transferência TTS apresentam a intensidade inicial maior que o caso oposto. Tal fenômeno é mais significativo nos pares TBPe/ACRSA e principalmente no TTPA/ACRXTN. No par TBRb/PXZ-TRZ é interessante observar que a diferença entre as intensidades iniciais não é tão relevante mas a taxa de decaimento é diferente. Tal observação é notável visto que mesmo obtendo uma contribuição acima de 50% da transferência TTS na conversão de éxcitons tripletos e o tempo de vida dos éxcitons são menores com TTS ativo, o ϕ para esse caso com TTS inativo não cai significativamente como no caso para o TBPe/ACRSA.

Os resultados apresentados indicam a importância de considerar a transferência TTS em moléculas com TADF. Negligenciar tal mecanismo pode levar a taxas de rISC erradas, manifestando as previsões teóricas subestimadas quando comparadas com as experimentais. Um ponto importante de se levantar é como os dois mecanismos de conversão de tripletos podem ser diferenciados experimentalmente na conversão de éxcitons tripletos. Uma proposta é aproveitar a dependência da transferência TTS no inverso da distância intermolecular. Conforme aumenta-se a concentração de dopagem de moléculas com TADF em uma matriz, menor será a

distância intermolecular e a transferência TTS pode ser tornar mais ativa. Assim, com diferentes concentrações de TADF seria possível estimar o efeito da transferência TTS em materiais com TADF experimentalmente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Analizamos quatro pares de moléculas emissoras e TADF utilizadas em dispositivos OLEDs e os processos envolvidos no fenômeno de hiperfluorescência. Realizamos cálculos de estrutura eletrônica dos pares no estado fundamental e no primeiro estado excitado singlete a partir da teoria do funcional da densidade e a sua extensão dependente do tempo. Para as moléculas TADF, foi realizado, adicionalmente, o cálculo do primeiro estado excitado tripleto. Obtivemos as geometrias otimizadas nesses estados assim como os modos normais de vibração. Utilizando tais resultados, obtivemos os espectros de absorção e de emissão para os pares via método dos ensembles nucleares. A partir desses cálculos, estimamos taxas fotofísicas relevantes para esses pares. Com base na investigação de tais taxas foi possível estabelecer a eficiência dessas, tendo como foco as taxas de TTS $TADF \rightarrow TADF$ e $TADF \rightarrow$ emissor e de rISC das TADFs. Os nossos resultados indicaram que a transferência TTS pode ser um mecanismo de conversão de éxcitons tripletos relevante em conjunto com o rISC e pode impactar na eficiências dos dispositivos OLEDs.

Utilizando simulações de Monte Carlo Cinético com condições iniciais de fotoabsor-

ção, obtivemos as taxas não radiativas dos pares emissor/TADF a partir da comparação do rendimento quântico de fotoluminescência simulado e experimental. Com as taxas não radiativas para os éxcitons singletos e tripletos, realizamos simulações de KMC com condições iniciais de eletroluminescência que indicaram a contribuição relativa de cada mecanismo de conversão de tripletos para cada par emissor/TADF. Observamos comportamentos diferentes para cada par. Para os pares TBPe/ACRSA e TBRb/PXZ-TRZ a contribuição foi aproximadamente 50% de cada mecanismo. Já para o par TTPA/ACRXTN 90% da conversão de tripletos foi realizada pela transferência TTS e, contrariamente, o par DBP/Tri-PXZ-TRZ apresentou 85% da conversão pelo mecanismo rISC. A partir da análise dos rendimentos quânticos de luminescência (ϕ) dos sistemas com a transferência TTS ativa e inativa, foi possível avaliar que quando há os dois mecanismos de conversão de tripleto, a alteração do ϕ é determinada pela intensidade da taxa não radiativa (k_{nr}). Para os casos TBPe/ACRSA e TBRb/PXZ-TRZ, as taxas não radiativas diferem por uma ordem de grandeza, sendo observada uma alteração maior do ϕ para o caso de maior k_{nr} , o par TBPe/ACRSA. É possível notar também o impacto da transferência TTS no tempo de vida do éxciton. Para os casos em que a conversão de TTS é maior que 50% é possível ver que o tempo de vida do éxciton é menor quando há transferência TTS, mesmo no caso do par TBRb/PXZ-TRZ cujo ϕ não sofre grande alteração.

Os nossos resultados sugerem a necessidade de considerar a transferência TTS quando há a estimativa experimental das taxas de rISC. Negligenciar a transferência TTS pode resultar na sobrevalorização da eficiência do mecanismo rISC e pode indicar o motivo das taxas de rISC teórica se mostram subestimadas em relação às experimentais. Vale ressaltar que o nosso trabalho sugere uma nova forma de buscar arquiteturas moleculares eficientes no emprego dos

dispositivos hiperfluorescentes tal que se beneficiem dos dois mecanismos de conversão de éxcitons tripletos.

Apêndice A

Nesse apêndice vamos apresentar o problema de muitos corpos, problema fundamental da Física Atômica e Molecular e a aproximação de Born-Oppenheimer utilizada nesse trabalho.

Problema de Muitos Corpos

O problema de muitos corpos trata de sistemas quânticos formados por muitas partículas e a solução desse problema pode ser encontrada a partir da equação de Schrödinger independente do tempo não relativística [33]

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}), \quad (5.1)$$

tal que \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema molecular que possui N elétrons e M núcleos, E é o autovalor de energia do sistema cuja autofunção Ψ depende das coordenadas de todos os

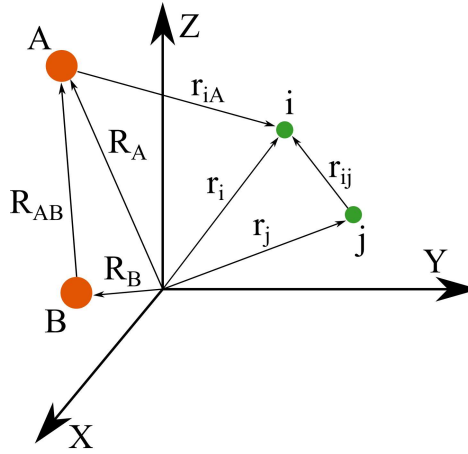


Figura 5.1: Sistema de coordenadas molecular representado de forma simplificada. A e B representam os núcleos de números atômicos Z_A e Z_B , enquanto i e j representam os elétrons do sistema.

elétrons, $\{\mathbf{r}\}$, e de todos os núcleos, $\{\mathbf{R}\}$.

O Hamiltoniano desse sistema, em unidades atômicas, pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}\}) + \hat{T}_n(\{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_e(\{\mathbf{r}\}) + \hat{V}_n(\{\mathbf{R}\}) + \hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (5.2)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (5.3)$$

Os termos da equação 5.1 representam, respectivamente: $\hat{T}_e(\{\mathbf{r}\})$ a energia cinética dos N elétrons e $\hat{T}_n(\{\mathbf{R}\})$ dos M núcleos; $\hat{V}_n(\{\mathbf{R}\})$ o potencial de repulsão coulombiana entre pares de núcleos e $\hat{V}_e(\{\mathbf{r}\})$ entre os pares de elétrons; e $\hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ o potencial de atração entre os pares de núcleos e elétrons. Temos que M_A é a massa do núcleo A , Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B , respectivamente, R_{AB} é a distância entre o par de núcleos A e B , assim como r_{ij} é a distância entre o par de elétrons i e j e por fim, r_{iA} a distância entre o par de elétron i e o núcleo A . A figura 5.1 apresenta o sistema de coordenadas utilizado.

A solução do problema de muitos corpos da forma como foi exposta, na maioria dos sistemas moleculares, não possui solução analítica. Assim, algumas aproximações são necessárias, como a aproximação de Born-Oppenheimer.

Aproximação de Born-Oppenheimer para o Problema de Muitos Corpos

Sistemas moleculares podem ser divididos, de forma simplificada, em núcleos e elétrons. Na maioria desses sistemas, os núcleos são mais massivos o que nos permite concluir que esses se movimentam mais lentamente que os elétrons. Sendo assim, podemos analisar o movimento dos elétrons considerando, em boa aproximação, os núcleos fixos. Tal consideração nos permite desacoplar o movimento eletrônico do nuclear, tal que a autofunção Ψ da equação 5.1 pode ser escrita, a partir de uma expansão adiabática, como

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})\eta(\{\mathbf{R}\}). \quad (5.4)$$

Na equação acima, separamos a autofunção do problema de muitos corpos a partir de uma função $\psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$, que depende diretamente das coordenadas dos N elétrons e parametricamente das coordenadas dos M núcleos e de uma função $\eta(\{\mathbf{R}\})$ que depende somente das coordenadas dos M núcleos. Isto é, com aproximação de Born-Oppenheimer, podemos separar a solução da equação 5.1 em um problema eletrônico, dado pela função eletrônica $\psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$, e em um problema nuclear, dado pela função $\eta(\{\mathbf{R}\})$.

Substituindo a expansão adiabática 5.4 na expressão 5.1 e considerando que a repulsão entre os núcleos é constante para o problema eletrônico, podemos encontrar o operador

Hamiltoniano, que descreve o problema eletrônico

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (5.5)$$

cuja equação de Schrödinger é

$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_{el} \psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}). \quad (5.6)$$

É relevante ressaltar que a energia E_{el} da equação acima é uma função do conjunto de posições dos M núcleos. Isto é, para cada configuração dos M núcleos, dado por um conjunto $\{\mathbf{R}\}$, obtemos um energia E_{el} e uma autofunção correspondente $\psi_{el}(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ do problema eletrônico.

Chamamos a função $E_{el} = E_{el}(\{\mathbf{R}\})$ de curva ou superfície de energia potencial (SEP).

Resolvido o problema eletrônico e encontrada a SEP, podemos resolver o problema nuclear, cujo operador Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \eta}{M_A} + E_{el} \quad (5.7)$$

e a equação de Schrödinger para o problema nuclear é

$$\hat{H}_n \eta(\{\mathbf{R}\}) = E_n \eta(\{\mathbf{R}\}), \quad (5.8)$$

tal que E_n é a energia nuclear. A partir das autofunções nucleares podem obter as vibrações, rotações e translações da molécula.

5.1 Apêndice B

Nesse apêndice apresentamos o artigo [70].

Triplet-to-Singlet Exciton Transfer in Hyperfluorescent OLED materials

Leonardo Evaristo de Sousa,¹ Larissa dos Santos Born,² Pedro Henrique de Oliveira Neto,² and Piotr de Silva^{1, a)}

¹⁾*Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark, Anker Engelunds Vej 301, 2800 Kongens Lyngby, Denmark*

²⁾*Institute of Physics, University of Brasilia, Brazil*

Hyperfluorescent organic light-emitting diodes combine two kinds of dopants to maximize device efficiency: one molecule exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF) and another molecule with a high fluorescence rate and narrow emission spectrum. The postulated role of a TADF sensitizer is to enable up-conversion of triplet to singlet excitons through the reverse intersystem crossing mechanism, which is followed by a Förster energy transfer to the fluorescent emitter. However, a second mechanism based on the direct triplet-to-singlet exciton transfer between TADF molecules is a priori possible, but its role in hyperfluorescence has not been investigated. Here we employ first-principles electronic-structure and kinetic Monte Carlo simulations to study the hyperfluorescence mechanism in four pairs of TADF/fluorescent emitters. We demonstrate how the triplet-to-singlet energy transfer mechanism is, in some cases, the main driver for the quantum efficiency boost observed in hyperfluorescent devices.

^{a)}Electronic mail: pdes@dtu.dk

I. INTRODUCTION

Recent advances in organic light-emitting diodes (OLEDs) have relied on the phenomenon of thermally activated delayed fluorescence (TADF)^{1,2}. It is due to the necessity to overcome the efficiency limitation that results from the fact that only 25% of electrically generated excitons are singlets, the remaining 75% being composed of generally non-emissive triplet excitons³. In this sense, molecules that present TADF can harvest some of the triplet excitons through reverse intersystem crossing (rISC)⁴. In this process, the triplet exciton is converted into a singlet one with the assistance of thermal energy, which allows it to overcome the singlet-triplet energy gap. Such up-converted triplet excitons are then able to decay radiatively, producing delayed fluorescence⁵.

Attempts at the optimization of the rISC process have resulted in molecular designs that take advantage of S_1 states with charge-transfer character to reduce the exchange interaction and consequently the singlet-triplet gap⁶. This approach, however, comes with a cost: charge transfer states typically display low oscillator strengths, which translates into low fluorescence rates⁷. This shortcoming makes excitons more prone to decay via nonradiative pathways, reducing the luminescence quantum yield of devices.

Such apparent incompatibility between efficient TADF and efficient fluorescence has prompted the development of the so-called hyperfluorescent devices⁸⁻¹². In this approach, both TADF molecules and fluorescent emitters are employed as dopants in a host matrix. The working principle is that after triplet excitons undergo rISC in the TADF molecules, the newly generated singlets may diffuse and transfer to a fluorescent emitter by means of Förster resonance energy transfer (FRET). However, this transfer is conditioned on the existence of an overlap between the TADF molecule's fluorescence spectrum and the emitter's absorption spectrum¹³, which puts some constraints on the selection of appropriate TADF/emitter pairs. When the pairing is successful, it is possible to take advantage of both the triplet harvesting mechanism of TADF molecules and the better luminescence properties of emitters, resulting in more efficient devices. In this sense, some design rules for the TADF dopants used in hyperfluorescence have been proposed^{14,15}, and some theoretical works have aimed at providing insight on the mechanism and how it could be optimized¹⁶⁻¹⁸.

In spite of recent advances, there is an often-overlooked phenomenon whose role in hyperfluorescence has not been subject to investigation, namely the mechanism of direct triplet-to-singlet (TTS) exciton transfer. In this process, a triplet exciton is able to undergo FRET, hopping to a

nearby molecule and converting into a singlet exciton in the process^{19,20}. OLEDs that take advantage of this mechanism by using organometallic sensitizers with strong room-temperature phosphorescence have already been demonstrated²¹. More recently, TTS transfers have also been engineered to develop systems that present long-persistent luminescence^{22,23}. In a further example, a donor-acceptor system that displayed both singlet and triplet FRET has also been demonstrated, showing that cooperation between these two exciton transfer channels can be possible²⁴.

Fundamentally, triplet-to-singlet FRET is only possible if the triplet state in question is not pure, that is, if it mixes with singlet states²⁵ through spin-orbit coupling. Appreciable coupling is also a necessary condition for both efficient rISC and phosphorescence. Thus, it stands to reason that this particular process could play a relevant role in the behavior of TADF molecules as well and is worthy of investigation. More generally, the estimation of the individual contributions from different exciton transfer mechanisms to overall device performance is fundamental and has been the subject of experimental investigation^{26,27}.

In this work, we analyze four systems composed of TADF and fluorescent emitter dopants dispersed in host matrices (Figure 1) that were used by Adachi and collaborators⁸. It is done by combining a set of theoretical tools that we have previously developed for optical spectra simulations, estimation of exciton diffusion lengths, and calculations of TADF rates^{28,29}. This multiscale modeling approach enables us to estimate the rates for the key processes occurring in hyperfluorescent OLED materials, i.e., FRET, ISC, rISC, fluorescence, and phosphorescence. Importantly, FRET rates are calculated not only for transfers from TADF molecules to fluorescent emitters but also for those in the opposite direction and those that take place among homodimers. Including these processes is necessary to account for the effects of exciton diffusion. The interplay between these different phenomena is investigated using kinetic Monte Carlo (KMC) simulations, which have been extensively used for modeling exciton dynamics³⁰⁻³⁴. Results from experimental optical characterization are used to tune the non-radiative decay rates, after which simulations under OLED operational conditions are conducted. These simulations allow us to quantify the contribution of each triplet conversion mechanism to the overall performance. We show that TTS exciton transfers may account for a significant portion of the harvested triplets, but the actual number varies significantly for different TADF/emitter pairs. This realization adds a new dimension to the problem of optimizing performance in hyperfluorescent devices.

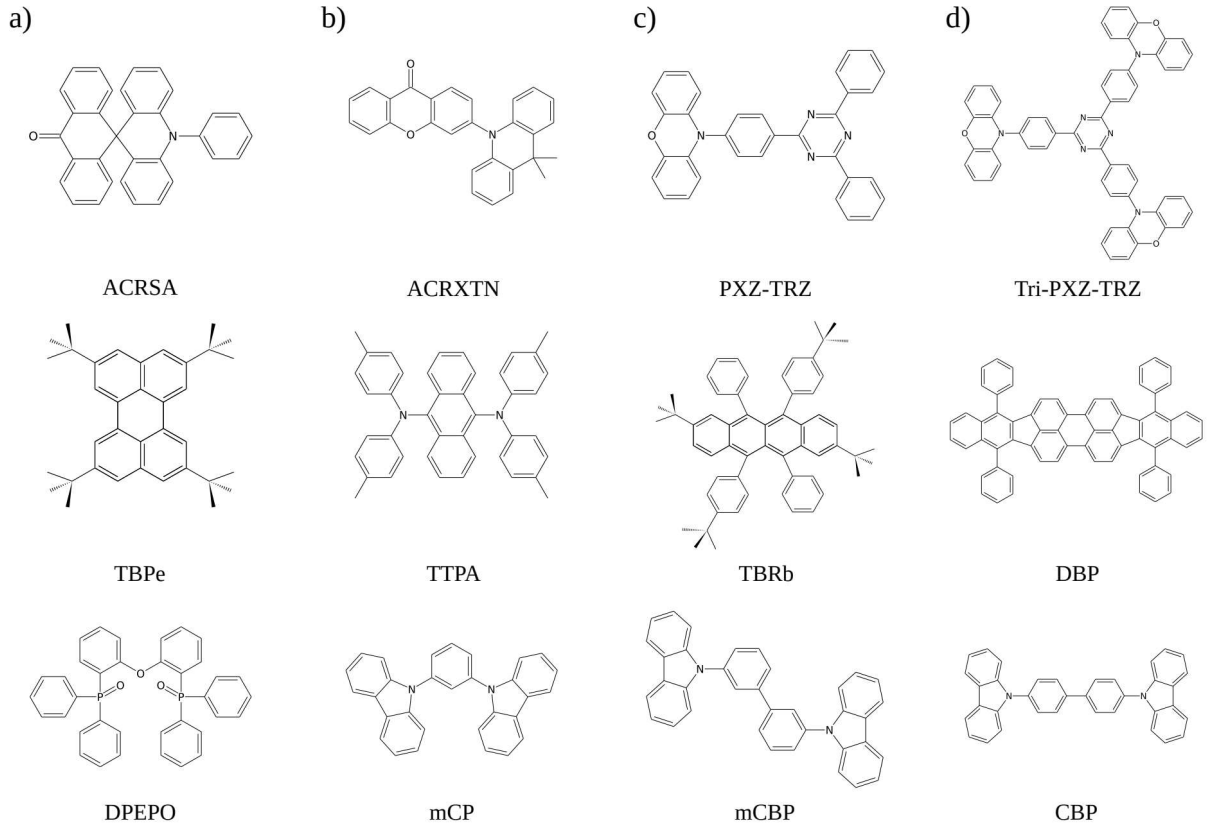


FIG. 1. Systems analyzed in this work: a) 10-phenyl-10H, 10'H-spiro[acridine-9, 9'-anthracen]-10'-one (ACRSA)³⁵ paired with 2,5,8,11-tetra-tert-butylperylene (TBPe) in a bis-(2-(diphenylphosphino)phenyl)ether oxide (DPEPO) matrix b) 3-(9,9-dimethylacridin-10 (9H)-yl)-9H-xanthen-9-one (ACRXTN)⁸ paired with 9,10-Bis[N,N-di-(p-tolyl)-amino]anthracene (TTPA) in a 1,3-bis(N-carbazolyl)benzene (mCP) matrix c) 2-phenoxazine-4, 6-diphenyl-1,3,5-triazine (PXZ-TRX)³⁶ paired with 2,8-ditert-butyl-5,11-bis(4-tert-butylphenyl)-6,12-diphenyltetracene (TBRb) in a 3,3-di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (mCBP) matrix d) 2,4,6-tri(4-(10Hphenoxazin-10H-yl)phenyl)-1,3,5-triazine (Tri-PXZ-TRZ)³⁷ paired with tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) in a 4,4'-bis(9-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) matrix

II. METHODS

A. Electronic Structure Calculations

The electronic structure properties of all molecules were calculated using density functional theory (DFT). The long-range corrected functional ω B97X-D was used throughout along with the

6-31G(d,p) basis set. For each molecule, the range separation parameter of the functional was non-empirically tuned following the procedure outlined in ref. 38 and results are shown in Table S1. Once the functionals were tuned, geometry optimizations and normal mode analyses were performed for all the TADF molecules in the S_1 and T_1 states and for all the fluorescent emitters in the S_0 and S_1 states.

Absorption, fluorescence, and phosphorescence spectrum simulations were performed according to the nuclear ensemble method^{28,39}. All excited-state calculations were performed using the Tamm-Dancoff (TDA) approximation⁴⁰, as it is known to mitigate issues of triplet instability⁴¹ as well as being appropriate for spectrum simulations⁴². The polarizable continuum model⁴³ was used in all calculations except for the tuning procedure. A dielectric constant $\epsilon = 3$ and a refractive index of 1.8 were assumed¹⁷.

Spectrum simulations were used to estimate Förster radii, exciton transfer rates, and emission rates following ref. 29. Intersystem crossing rates were similarly obtained with the methodology described in ref. 28. Calculations were performed with the QChem 5.2 software⁴⁴.

B. Kinetic Monte Carlo Simulations

Kinetic Monte Carlo simulations were performed on a $50 \times 50 \times 50$ cubic lattice. Each site was randomly assigned either as a TADF molecule or a fluorescent emitter. The relative amount of each material follows the experimental concentrations used in ref. 8 and are presented in the Supporting Information (SI) file. Similarly, inter-site distances are set by employing a model also detailed in the SI. In addition, each site is also assigned fluorescence and phosphorescence energy values sampled from the corresponding simulated spectra.

Singlet and triplet excitons are generated randomly in the lattice and allowed to move through Förster transfers, decay radiatively (fluorescence or phosphorescence) or nonradiatively, and undergo intersystem crossing according to their calculated rates. The selection of the actual process that takes place at each time step is made by a weighted random selection algorithm that is repeated until the exciton recombines. Each simulation is run with a total of 100000 excitons.

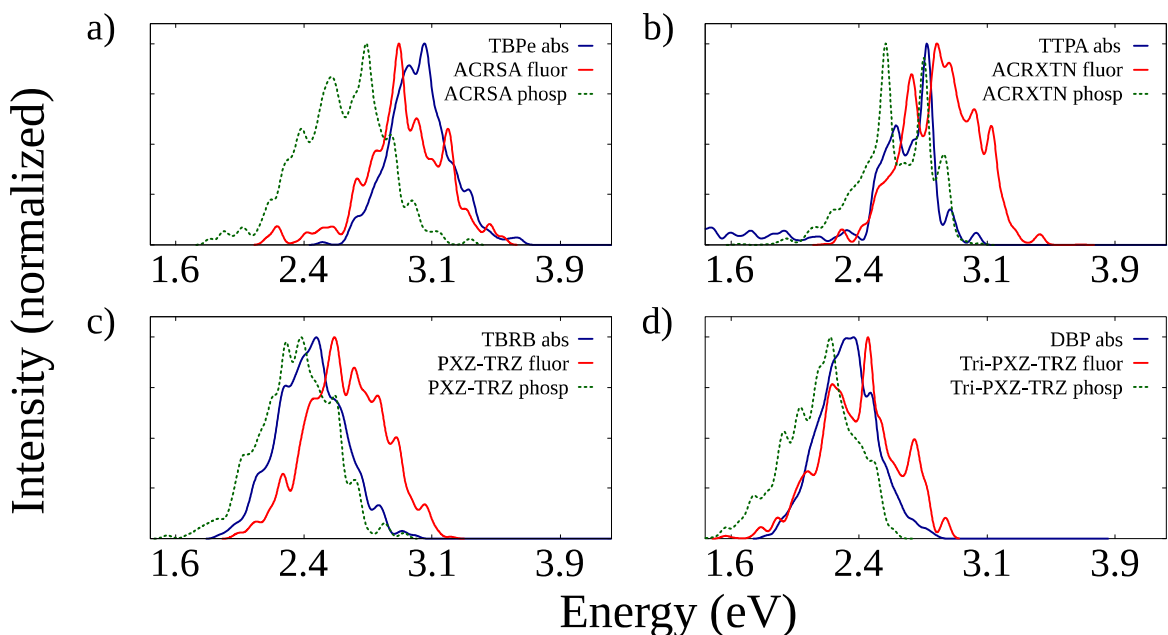


FIG. 2. Comparison between simulated absorption spectra of the fluorescent emitters with the simulated fluorescence and phosphorescence spectra of the TADF molecules that compose each TADF/emitter pair.

III. RESULTS

The starting point of the analysis concerns the evaluation of spectral overlaps between the emission spectra (fluorescence and phosphorescence) of the TADF molecules and the absorption spectra of the fluorescent emitters they are paired with. To this end, we have calculated absorption and fluorescence spectra for all molecules analyzed here. In addition, we have also computed phosphorescence spectra for the TADF molecules. A comparison between calculated and experimental peak energies is presented in the SI (Table S5) and demonstrates an overall good agreement, in particular for the fluorescence energies of the organic emitters. For TADF molecules, we observe that calculations tend to overestimate the fluorescence energy. It is justified by the fact that these correspond typically to emission from S_1 states with a strong charge-transfer character that undergo a further stabilization under solvation that the PCM calculations fail to account for completely.

Figure 2 shows the simulated emission spectra of TADF molecules along with the absorption spectra of fluorescent emitters. It can be seen that in all cases, there is a significant overlap between both the fluorescence and phosphorescence spectra of the TADF molecules and the absorption spectra of the emitters. It indicates that both Förster transfers of singlet exciton and TTS transfers can take place from the TADF molecule to the emitter in all pairs. It is also worth investigating

whether the opposite transfer (from the emitter to the TADF dopant) is allowed. This is a potential loss mechanism, as excitons transferred to the emitters could transfer back to the TADF dopant, whose lower fluorescence rate would make it more likely for nonradiative decay to take place. Figure S1 shows that also in all cases there is overlap between the fluorescence spectra of the emitters and the absorption spectra of the TADF molecules. These overlaps are, however, clearly less intense than those shown in Figure 2, which suggests that backward transfers should be less efficient.

The observation of the spectra allows us to infer the kinds of Förster transfers that could take place for each pair, but the expected efficiency of each of these transfers requires the calculation of the corresponding Förster radii. The Förster radius is the intermolecular distance at which the probability of exciton transfer equals that of radiative decay. As such, it corresponds to a measure of the relative efficiency of exciton transfers with respect to the radiative decay process associated with it (fluorescence for usual Förster transfers and phosphorescence for TTS transfers).

TADF/Emitter	Förster radius (Å)		
	$S_1^T \rightarrow S_1^E$	$T_1^T \rightarrow S_1^E$	$S_1^E \rightarrow S_1^T$
ACRSA/TBPe	55.5	47.5	21.2
ACRXTN/TTPA	34.0	36.6	24.2
PXZ-TRZ/TBRb	54.4	58.4	21.4
Tri-PXZ-TRZ/DBP	77.3	73.8	39.2

TABLE I. Estimated Förster radii for singlet (S_1) and triplet (T_1) exciton transfers between TADF molecules (superscript T) and the fluorescent emitters (superscript E) they are paired with.

The Förster radii can be estimated from the simulated spectra and are shown in Table I for transfers between TADF molecules and their paired fluorescent emitters. Radii for three kinds of transfer are shown: singlet exciton transfers from TADF to emitter molecules ($S_1^T \rightarrow S_1^E$); TTS transfers from TADF to emitter molecules ($T_1^T \rightarrow S_1^E$), and backward singlet transfers from emitters to TADF molecules ($S_1^E \rightarrow S_1^T$). Förster radii for both singlet and TTS transfers from TADF molecules to fluorescent emitters are similar for all pairs. Still, backward transfers display radii roughly half as large as those for transfers in the opposite direction, as expected from the lower spectral overlaps. Importantly, all Förster radii shown in Table I exceed the estimated average

distances between adjacent molecules of either TADF or emitter kind, which range from 10 to 20 Å (see Table S4). It means that exciton transfer probabilities exceed those of radiative emission in all cases. It is also true for the Förster radii for transfers between emitters, as shown in Table S6.

The fact that the TTS transfers display significant efficiency suggests that this phenomenon could also play a role in hyperfluorescence as a second mechanism for triplet harvesting besides rISC. However, because of the rather large intermolecular distances found in OLEDs, triplet exciton diffusion mediated by Dexter transfer is inefficient⁴⁵. As such, TTS transfers from TADF to emitter molecules could only take place if triplet excitons were generated in TADF molecules adjacent to a fluorescent emitter, which is expected to occur rarely given the low concentration of the fluorescent emitter dopants (Table S4). On the other hand, exciton transfers between TADF molecules are expected to take place (see Figure S2). Table II shows the calculated Förster radii for singlet and triplet transfers between TADF molecules. Comparison between these values and average intermolecular distances indicate that both transfer mechanisms are more likely than radiative emission, and since TADF molecules are present in much larger concentrations than the emitter dopants, the above-mentioned objection against assigning TTS transfers as a viable method for triplet recycling no longer holds. It is conceivable then that triplet excitons generated in TADF dopants could perform TTS transfers to nearby TADF molecules, after which singlet diffusion ensues until Förster transfers to fluorescent emitters can take place. This process could constitute an effective mechanism for triplet harvesting that bypasses the diminished triplet mobility and may inflate estimates of rISC rates if unaccounted for.

Molecule	Förster radius (Å)	
	$S_1 \rightarrow S_1$	$T_1 \rightarrow S_1$
ACRSA	22.7	20.7
ACRXTN	35.9	33.7
PXZ-TRZ	35.4	30.9
Tri-PXZ-TRZ	41.7	39.0

TABLE II. Förster radii for singlet and TTS exciton transfers between TADF molecules.

To investigate the effect of TTS transfers on the performance of hyperfluorescent materials, we start by estimating the key rates relevant to the photophysics of the systems. In the case of TADF

TADF	Fluorescence (s^{-1})	Phosphorescence (s^{-1})	ISC (s^{-1})	rISC (s^{-1})
ACRSA	4.58×10^6	4.19×10^3	3.11×10^9	4.16×10^4
ACRXTN	5.47×10^7	9.87×10^1	1.00×10^9	1.99×10^3
PXZ-TRZ	8.50×10^7	2.92×10^1	3.00×10^8	2.90×10^3
Tri-PXZ-TRZ	4.99×10^7	6.30×10^1	1.18×10^8	1.83×10^5

TABLE III. Estimated fluorescence, phosphorescence, ISC, and rISC rates for the TADF molecules analyzed in this work.

molecules, these include fluorescence and phosphorescence, as well as ISC and rISC rates. These are presented in Table III and were calculated following the methodology developed in ref. 28 and summarized in the SI file. We note that, as expected, fluorescence rates are between 3 and 6 orders of magnitude higher than phosphorescence rates. Nevertheless, they are lower than the fluorescence rates of the corresponding emitter pairs, as can be seen from Table III. Furthermore, ISC rates were overall similar for the different TADF molecules analyzed here. On the other hand, rISC rates varied more significantly, ranging from $1.99 \times 10^3 s^{-1}$ for ACRXTN to $1.83 \times 10^5 s^{-1}$ for Tri-PXZ-TRZ. Such differences suggest that the relative importance of the TTS exciton transfer mechanism to overall luminescence quantum yields may vary between TADF molecules.

Once all relevant rates have been estimated, we resort to KMC simulations to investigate how the different phenomena affect the behavior of the systems. These simulations account for all transfer and conversion mechanisms as well as for all different deactivation pathways for both singlet and triplet excitons. One such deactivation pathway, nonradiative decay, is harder to estimate from ab initio calculations, as this process suffers from the influence of solid state packing. To determine nonradiative decay rates, we perform preliminary simulations reproducing photoluminescence quantum yield measurements in the four different films. In these simulations, only singlet excitons resulting from light absorption are generated in the lattice. A value k_{nr} is set for the nonradiative decay of singlet excitons. For triplet excitons, this k_{nr} value is divided by 10^3 to reflect their lower nonradiative decay rates compared with singlet excitons. Finally, the k_{nr} rate is varied, and the photoluminescence quantum yield (Φ_{PL}) is calculated for each simulation. The results of this procedure are seen in Figure 3a, which shows how sensitive the calculated quantum

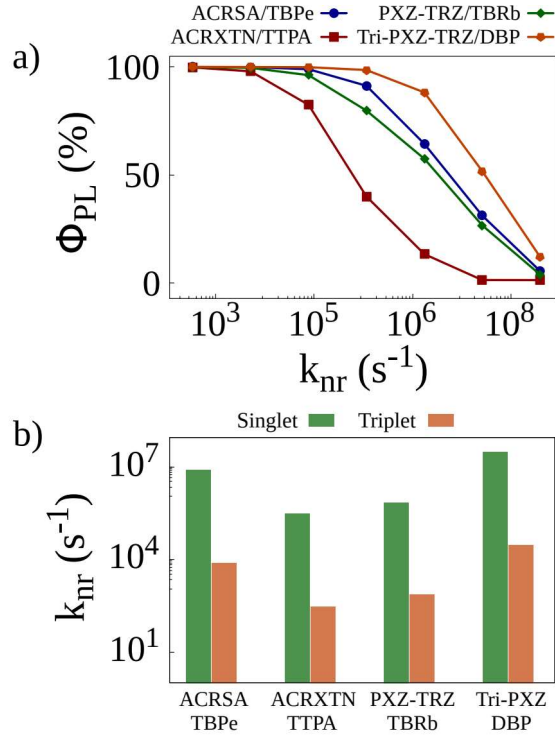


FIG. 3. a) Photoluminescence quantum yields as a function of the non-radiative decay rate for singlet excitons calculated for simulations with initially only singlet excitons. b) Non-radiative decay rates that better reproduce experimentally obtained quantum yields⁸ as a function of the energy of the emission peak of the four TADF/emitter pairs.

yields for the different films are to the nonradiative decay rates. Whereas for the ACRXTN/TBPe film, the quantum yield decreases sharply for rates larger than $10^4 s^{-1}$, the Tri-PXZ-TRZ/DBP film shows much less sensitivity, requiring rates at excess of $10^5 s^{-1}$ to impact its quantum yields significantly. The two remaining films display a very similar behavior, with quantum yield curves caught between the first two more extreme cases.

By comparing the curves in Figure 3a with experimentally obtained quantum yield values⁸, we are able to estimate the nonradiative decay rates expected for each film. These are presented in Figure 3b for singlets and triplets. As these rates are expected to better reproduce the experimental results, they are used in all KMC simulations henceforth.

Having tuned the non-radiative rates for the four TADF/emitter pairs, we turn to KMC simulations run under conditions of electroluminescence. In this case, from the total number of excitons used in the simulations, 75% correspond to triplets and 25% to singlets, as expected from the spin

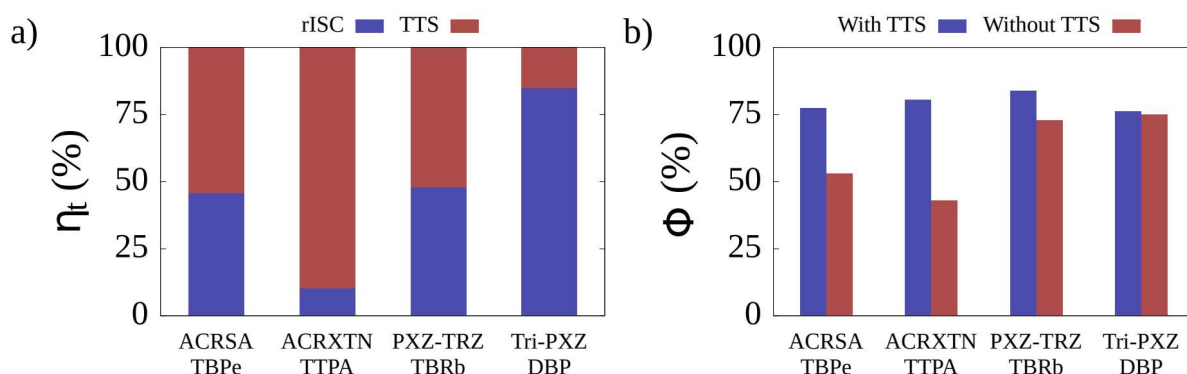


FIG. 4. a) Relative contribution of the two triplet conversion mechanisms for each of the four TADF/emitter pairs analyzed here. b) Comparison between luminescence quantum yields obtained from simulations in which the TTS mechanism was active and inactive.

statistics of charge recombination. Considering that triplet excitons can undergo conversion into singlets either by means of rISC or TTS, it is fundamental to quantify the relative contribution (η_t) of each of these two triplet conversion mechanisms to the overall efficiency of triplet harvesting observed in each TADF/emitter pair. The breakdowns of the individual contributions to triplet harvesting are shown in Figure 4a for each of the TADF/emitter pairs. It can be seen that the relative contributions of rISC and TTS vary significantly between pairs. For the Tri-PXZ-TRZ/DBP film, rISC is responsible for 85% of triplet conversions. This is due to the combination of two factors: the fact that both the rISC rates for Tri-PXZ-TRZ and the average intermolecular distance in the corresponding film are the highest among all pairs, as seen in Tables III and S11. Large intermolecular separations significantly decrease the efficiency of the Förster mechanism as its rate decays with the inverse sixth power of the distance; thus, the rISC mechanism dominates. The opposite behavior is seen for the ACRXTN/TTPA film, for which 90% of triplet conversions happen through TTS. It results from the inverse combination of low rISC rates and low average intermolecular distances. For the two remaining films, both triplet conversion mechanisms are seen to contribute roughly equally, indicating similar rates for the two phenomena. The observation that the TTS mechanism may be responsible for a significant portion of triplet conversion events prompts the question of how much such transfers affect the luminescence efficiency for the different films. Figure 4b shows a comparison between the luminescence quantum yields calculated for simulations that differ only by the deactivation or not of the TTS mechanism. As expected, the deactivation of TTS does not change the quantum yield for simulations of the Tri-PXZ-TRZ/DBP

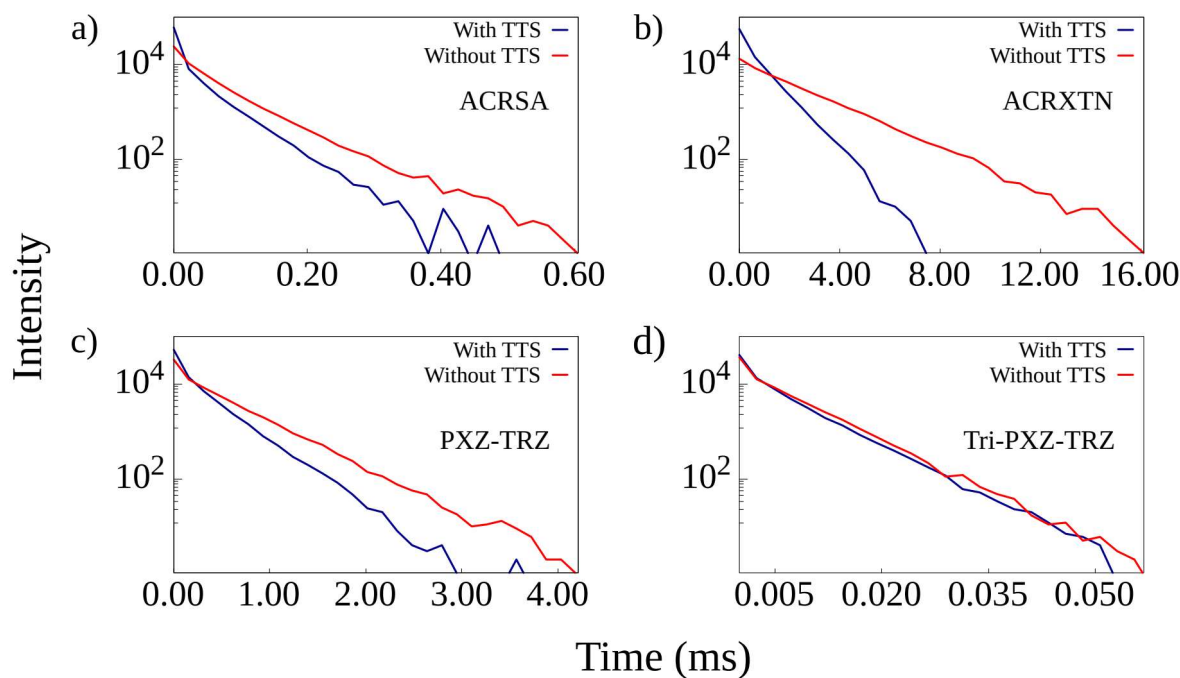


FIG. 5. Time-resolved luminescence curves for simulations run with and without the inclusion of TTS transfers for the four TADF/emitter pairs.

film but cuts by roughly half the yield for the ACRXTN/TTPA pair. More interestingly, for the cases in which TTS and rISC shared the burden of triplet harvesting, the effects on quantum yield differ significantly. While the ACRSA/TBPe film experiences a decrease from 78% to 53% in yield, the PXZ-TRZ/TBRb film sees only a change from 84% to 73%. It can be explained by the difference in nonradiative decay rates, which results in higher yields in the latter film, although the estimated rISC rate for PXZ-TRZ is lower than that of ACRSA.

It is possible to better appreciate the effect of including TTS transfers in the calculations by looking into the time-resolved luminescence plots for simulations run with the 3:1 triplet to singlet ratio. These are shown in Figure 5 for the four TADF/emitter pairs. Comparison between the curves obtained with and without the inclusion of TTS transfers allows us to draw one main conclusion: the addition of TTS transfers results in faster luminescence decay even in the cases in which the overall luminescence quantum yield is not changed despite significant TTS contribution to triplet harvesting. This is the case of the PXZ-TRZ/TBRb film, which shows decay curves that start from similar intensities but decay at different rates. For ACRSA and particularly ACRXTN, luminescence curves from simulations with TTS transfers start with higher intensities in accordance with their higher quantum yields and also present a faster decay rate. Interestingly,

such reduction in exciton lifetimes is also expected to alleviate the efficiency roll-off due to the suppression of bimolecular loss processes. It is also worth noting that as the TTS mechanism is not relevant for the Tri-PXZ-TRZ/DBP film, both time-resolved luminescence curves show equal behavior with decay times on the order of tens of microseconds.

The results presented here suggest the importance of accounting for TTS transfers when investigating TADF effects in the solid state. The neglect of this effect may result in the overestimation of rISC rates and may constitute one reason for which theoretical estimates of rISC rates are often underestimated in comparison to experimental reports.

Finally, it is also important to address how the differentiation between the two triplet harvesting mechanisms can be achieved experimentally. In principle, an approach that takes advantage of the different dependencies displayed by phosphorescence and rISC rates on the singlet-triplet energy gap (as evidenced by Equations S4 and S9 in the SI) could be devised. However, methods based on varying intermolecular distances should be more straightforward. As exciton transfer rates are very sensitive to changes in intermolecular distances, the TTS effect is expected to disappear in solution if the concentration of TADF molecules is low enough. However, the comparison between measurements in solution and solid state suffers from the difficulty in accounting for both the variations in hypsochromic shift and nonradiative decay rates. Whereas the first effect is bound to affect the efficiency of Förster transfers due to changes in molecular spectra, the latter can obfuscate the results by overpowering triplet harvesting rates. A better approach towards experimental differentiation of the two mechanisms could come from electroluminescence measurements performed in films doped only with TADF molecules at different concentrations. Increases in concentration should reduce the average distances between TADF molecules, allowing the TTS mechanism to become active. Barring the issues concerning varying efficiency of charge recombination and other bimolecular effects, this approach could quantify the relative contributions of both mechanisms by analyzing changes in the decay rates of time-resolved luminescence curves.

IV. CONCLUSIONS

In summary, we have analyzed four TADF/fluorescent emitter dopant pairs used in OLED devices. Employing first-principles calculations, we have estimated the relevant photophysical rates for these pairs. Results from the rate calculations showed potential in all TADF/emitter pairs not only for singlet Förster transfers but also for efficient TTS Förster transfers both from TADF

to emitter molecules and between TADF molecules. This observation pointed at the existence of a second triplet harvesting mechanism that could act in concert with rISC and improve device efficiency.

The use of KMC calculations with nonradiative decay rates tuned to experimental results showed that the relative contribution from each triplet harvesting mechanism differed notably for each TADF/emitter pair, with situations ranging from practically pure rISC to pure TTS contributions. When simultaneous action of rISC and TTS is present, the intensity of nonradiative decay rates ultimately determines whether this synergy translates itself into higher quantum yields or just faster luminescence decay times.

From an experimental perspective, these results suggest the necessity of taking into account the possibility of TTS transfers when attempting to estimate rISC rates from measurements made in the solid state, as neglect of the TTS mechanism may result in overestimation of the efficiency of rISC. More importantly, our results point at a new dimension for the optimization of molecular design applied to TADF or hyperfluorescent devices, one that could benefit from the synergistic effects of combining two triplet harvesting mechanisms instead of focusing solely on the maximization of rISC rates, whose exclusive optimization may be severely constrained.

V. ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge support by a research grant (00028053) from VILLUM FONDEN. P.H.O.N gratefully acknowledges the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAPDF.

REFERENCES

- ¹H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, “Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence,” *Nature* **492**, 234–238 (2012).
- ²K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, and C. Adachi, “Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion,” *Nature Photonics* **6**, 253–258 (2012).
- ³M. Pope, H. Kallmann, and P. Magnante, “Electroluminescence in organic crystals,” *J. Chem. Phys.* **38**, 2042–2043 (1963).

- ⁴T. Penfold, F. Dias, and A. P. Monkman, “The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes,” *Chemical communications* **54**, 3926–3935 (2018).
- ⁵X.-K. Chen, D. Kim, and J.-L. Brédas, “Thermally activated delayed fluorescence (tadf) path toward efficient electroluminescence in purely organic materials: molecular level insight,” *Accounts of chemical research* **51**, 2215–2224 (2018).
- ⁶P. de Silva, C. A. Kim, T. Zhu, and T. Van Voorhis, “Extracting design principles for efficient thermally activated delayed fluorescence (tadf) from a simple four-state model,” *Chemistry of Materials* **31**, 6995–7006 (2019).
- ⁷H. Sun, Z. Hu, C. Zhong, X. Chen, Z. Sun, and J.-L. Brédas, “Impact of dielectric constant on the singlet–triplet gap in thermally activated delayed fluorescence materials,” *The journal of physical chemistry letters* **8**, 2393–2398 (2017).
- ⁸H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, and C. Adachi, “High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters,” *Nature communications* **5**, 1–7 (2014).
- ⁹C.-Y. Chan, M. Tanaka, Y.-T. Lee, Y.-W. Wong, H. Nakanotani, T. Hatakeyama, and C. Adachi, “Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission,” *Nature Photonics* **15**, 203–207 (2021).
- ¹⁰S. Nam, J. W. Kim, H. J. Bae, Y. M. Maruyama, D. Jeong, J. Kim, J. S. Kim, W.-J. Son, H. Jeong, J. Lee, *et al.*, “Improved efficiency and lifetime of deep-blue hyperfluorescent organic light-emitting diode using pt (ii) complex as phosphorescent sensitizer,” *Advanced Science* , 2100586 (2021).
- ¹¹W. Song and K. S. Yook, “Hyperfluorescence-based full fluorescent white organic light-emitting diodes,” *Journal of industrial and engineering chemistry* **61**, 445–448 (2018).
- ¹²F. Khan, E. Urbonas, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, S. M. Mobin, and R. Misra, “White hyperelectrofluorescence from solution-processable oleds based on phenothiazine substituted tetraphenylethylene derivatives,” *Journal of Materials Chemistry C* **8**, 13375–13388 (2020).
- ¹³T. Förster, “Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz,” *Annalen der physik* **437**, 55–75 (1948).
- ¹⁴J. S. Jang, S. H. Han, H. W. Choi, K. S. Yook, and J. Y. Lee, “Molecular design of sensitizer to suppress efficiency loss mechanism in hyper-fluorescent organic light-emitting diodes,” *Organic Electronics* **59**, 236–242 (2018).

- ¹⁵J. S. Jang, S. H. Han, and J. Lee, “Design rule of assistant dopant for high external quantum efficiency in hyperfluorescence organic light-emitting diodes,” *Advanced Photonics Research* **2**, 2000109 (2021).
- ¹⁶Y. Giret, J. Eng, T. Pope, and T. Penfold, “A quantum dynamics study of the hyperfluorescence mechanism,” *Journal of Materials Chemistry C* **9**, 1362–1369 (2021).
- ¹⁷H. Abroshan, V. Coropceanu, and J.-L. Brédas, “Hyperfluorescence-based emission in purely organic materials: Suppression of energy-loss mechanisms via alignment of triplet excited states,” *ACS Materials Letters* **2**, 1412–1418 (2020).
- ¹⁸M. Jakoby, B. S. Richards, U. Lemmer, and I. A. Howard, “Investigations of singlet and triplet diffusion in thermally activated delayed-fluorescence emitters: Implications for hyperfluorescence,” *Physical Review B* **100**, 045303 (2019).
- ¹⁹V. L. Ermolaev and E. B. Sveshnikova, “Inductive resonance energy transfer from aromatic molecules in the triplet state,” in *Doklady Akademii Nauk*, Vol. 149 (Russian Academy of Sciences, 1963) pp. 1295–1298.
- ²⁰A. Cravcenco, M. Hertzog, C. Ye, M. N. Iqbal, U. Mueller, L. Eriksson, and K. Börjesson, “Multiplicity conversion based on intramolecular triplet-to-singlet energy transfer,” *Science advances* **5**, 5978 (2019).
- ²¹M. Baldo, M. E. Thompson, and S. Forrest, “High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer,” *Nature* **403**, 750–753 (2000).
- ²²S. Kuila and S. J. George, “Phosphorescence energy transfer: ambient afterglow fluorescence from water-processable and purely organic dyes via delayed sensitization,” *Angewandte Chemie* **132**, 9479–9483 (2020).
- ²³H. Gui, Z. Huang, Z. Yuan, and X. Ma, “Ambient white-light afterglow emission based on triplet-to-singlet Förster resonance energy transfer,” *CCS Chemistry* , 481–489 (2021).
- ²⁴A. Kirch, M. Gmelch, and S. Reineke, “Simultaneous singlet–singlet and triplet–singlet Förster resonance energy transfer from a single donor material,” *The journal of physical chemistry letters* **10**, 310–315 (2019).
- ²⁵T. Förster, “10th spiers memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation,” *Discussions of the Faraday Society* **27**, 7–17 (1959).
- ²⁶C. Nguyen, G. Ingram, and Z.-H. Lu, “Quantifying interdopant exciton processes in organic light emitting diodes,” *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 3304–3309 (2017).

- ²⁷N. Haase, A. Danos, C. Pflumm, P. Stachelek, W. Brütting, and A. P. Monkman, “Are the rates of dexter transfer in tadf hyperfluorescence systems optically accessible?” *Materials Horizons* **8**, 1805–1815 (2021).
- ²⁸L. E. de Sousa and P. de Silva, “Unified framework for photophysical rate calculations in tadf molecules,” *Journal of Chemical Theory and Computation* 10.1021/acs.jctc.1c00476.
- ²⁹L. E. de Sousa, F. T. Bueno, G. M. e Silva, D. A. da Silva Filho, and P. H. de Oliveira Neto, “Fast predictions of exciton diffusion length in organic materials,” *Journal of Materials Chemistry C* **7**, 4066–4071 (2019).
- ³⁰L. E. de Sousa, D. A. da Silva Filho, P. de Silva, L. Ribeiro, and P. H. de Oliveira Neto, “A genetic algorithm approach to design principles for organic photovoltaic materials,” *Advanced Theory and Simulations* **3**, 2000042 (2020).
- ³¹S. Gottardi, M. Barbry, R. Coehoorn, and H. Van Eersel, “Efficiency loss processes in hyperfluorescent oleds: A kinetic monte carlo study,” *Applied Physics Letters* **114**, 073301 (2019).
- ³²L. Benatto, J. Govatski, C. de Moraes, C. Gouvêa, H. Avila, C. F. Marchiori, C. Oliveira, M. Cremona, M. Koehler, and L. Roman, “Understanding the effect of solvent additive in polymeric thin film: turning a bilayer into a bulk heterojunction-like photovoltaic device,” *Journal of Physics D: Applied Physics* **53**, 365101 (2020).
- ³³L. E. de Sousa, F. T. Bueno, L. Ribeiro, L. A. Ribeiro Junior, D. A. da Silva Filho, and P. H. de Oliveira Neto, “Role of exciton density in organic materials: Diffusion length, lifetime, and quantum efficiency,” *Chemistry of Materials* **31**, 6818–6823 (2019).
- ³⁴R. Coehoorn, H. Van Eersel, P. Bobbert, and R. Janssen, “Kinetic monte carlo study of the sensitivity of oled efficiency and lifetime to materials parameters,” *Advanced Functional Materials* **25**, 2024–2037 (2015).
- ³⁵K. Nasu, T. Nakagawa, H. Nomura, C.-J. Lin, C.-H. Cheng, M.-R. Tseng, T. Yasuda, and C. Adachi, “A highly luminescent spiro-anthracenone-based organic light-emitting diode exhibiting thermally activated delayed fluorescence,” *Chemical Communications* **49**, 10385–10387 (2013).
- ³⁶H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, “Efficient green thermally activated delayed fluorescence (tadf) from a phenoxazine–triphenyltriazine (pxz–trz) derivative,” *Chemical Communications* **48**, 11392–11394 (2012).
- ³⁷H. Tanaka, K. Shizu, H. Nakanotani, and C. Adachi, “Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence,” *Chemistry of Materials* **25**,

- 3766–3771 (2013).
- ³⁸T. Stein, L. Kronik, and R. Baer, “Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory,” *Journal of the American Chemical Society* **131**, 2818–2820 (2009).
- ³⁹R. Crespo-Otero and M. Barbatti, “Spectrum simulation and decomposition with nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran,” in *Marco Antonio Chaer Nascimento* (Springer, 2014) pp. 89–102.
- ⁴⁰S. Hirata and M. Head-Gordon, “Time-dependent density functional theory within the tamm-dancoff approximation,” *Chem. Phys. Lett.* **314**, 291–299 (1999).
- ⁴¹M. J. Peach, M. J. Williamson, and D. J. Tozer, “Influence of triplet instabilities in tddft,” *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3578–3585 (2011).
- ⁴²A. Chantzis, A. D. Laurent, C. Adamo, and D. Jacquemin, “Is the tamm-dancoff approximation reliable for the calculation of absorption and fluorescence band shapes?” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4517–4525 (2013).
- ⁴³G. Scalmani and M. J. Frisch, “Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. i. general formalism,” *J. Chem. Phys.* **132**, 114110 (2010).
- ⁴⁴Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, *et al.*, “Advances in molecular quantum chemistry contained in the q-chem 4 program package,” *Mol. Phys.* **113**, 184–215 (2015).
- ⁴⁵E. Cho, M. Hong, V. Coropceanu, and J.-L. Brédas, “The role of intermolecular interactions on the performance of organic thermally activated delayed fluorescence (tadf) materials,” *Advanced Optical Materials* , 2002135 (2021).

Referências Bibliográficas

- [1] Hajime Nakanotani, Takahiro Higuchi, Taro Furukawa, Kensuke Masui, Kei Morimoto, Masaki Numata, Hiroyuki Tanaka, Yuta Sagara, Takuma Yasuda, and Chihaya Adachi. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters. *Nature communications*, 5(1):1–7, 2014.
- [2] Keiro Nasu, Tetsuya Nakagawa, Hiroko Nomura, Chi-Jen Lin, Chien-Hong Cheng, Mei-Rurng Tseng, Takuma Yasuda, and Chihaya Adachi. A highly luminescent spiro-anthracenone-based organic light-emitting diode exhibiting thermally activated delayed fluorescence. *Chemical Communications*, 49(88):10385–10387, 2013.
- [3] Hiroyuki Tanaka, Katsuyuki Shizu, Hiroshi Miyazaki, and Chihaya Adachi. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (tadf) from a phenoxazine–triphenyltriazine (pxz–trz) derivative. *Chemical Communications*, 48(93):11392–11394, 2012.
- [4] Hiroyuki Tanaka, Katsuyuki Shizu, Hajime Nakanotani, and Chihaya Adachi. Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence. *Chemistry of Materials*, 25(18):3766–3771, 2013.
- [5] Akira Sugimoto, Hideo Ochi, Soh Fujimura, Ayako Yoshida, Toshiyuki Miyadera, and Masami Tsuchida. Flexible oled displays using plastic substrates. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 10(1):107–114, 2004.
- [6] Sung Il Kim, Kyo Woong Lee, Bibhuti Bhusan Sahu, and Jeon Geon Han. Flexible oled

- fabrication with ito thin film on polymer substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 54(9):090301, 2015.
- [7] Arvind Sharma and TD Das. Highly efficient oled device based on the double emissive layer with an ege about 39%. *Optik*, 221:165350, 2020.
- [8] Sebastian Reineke and Marc A Baldo. Recent progress in the understanding of exciton dynamics within phosphorescent oleds. *physica status solidi (a)*, 209(12):2341–2353, 2012.
- [9] Hartmut Yersin. Triplet emitters for oled applications. mechanisms of exciton trapping and control of emission properties. *Transition metal and rare earth compounds*, pages 1–26, 2004.
- [10] Pralok K Samanta, Dongwook Kim, Veaceslav Coropceanu, and Jean-Luc Bredas. Up-conversion intersystem crossing rates in organic emitters for thermally activated delayed fluorescence: impact of the nature of singlet vs triplet excited states. *Journal of the American Chemical Society*, 139(11):4042–4051, 2017.
- [11] Liang Yao, Bing Yang, and YuGuang Ma. Progress in next-generation organic electroluminescent materials: material design beyond exciton statistics. *Science China Chemistry*, 57(3):335–345, 2014.
- [12] Denis Y Kondakov. Triplet–triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future outlook. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 373(2044):20140321, 2015.

- [13] CA Parker and CG Hatchard. Triplet-singlet emission in fluid solutions. phosphorescence of eosin. *Transactions of the Faraday Society*, 57:1894–1904, 1961.
- [14] Tianyu Huang, Wei Jiang, and Lian Duan. Recent progress in solution processable tadf materials for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(21):5577–5596, 2018.
- [15] TJ Penfold, FB Dias, and Andrew P Monkman. The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes. *Chemical communications*, 54(32):3926–3935, 2018.
- [16] YDRA Paredes. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos fosforescentes baseados em compostos orgânicos de baixo peso molecular. *Rio de Janeiro: PUC*, 2012.
- [17] Chin-Yiu Chan, Masaki Tanaka, Yi-Ting Lee, Yiu-Wing Wong, Hajime Nakanotani, Takuji Hatakeyama, and Chihaya Adachi. Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission. *Nature Photonics*, 15(3):203–207, 2021.
- [18] Sungho Nam, Ji Whan Kim, Hye Jin Bae, Yusuke Makida Maruyama, Daun Jeong, Jonghyuk Kim, Jong Soo Kim, Won-Joon Son, Hyein Jeong, Jaesang Lee, et al. Improved efficiency and lifetime of deep-blue hyperfluorescent organic light-emitting diode using pt(ii) complex as phosphorescent sensitizer. *Advanced Science*, page 2100586, 2021.
- [19] Wook Song and Kyoung Soo Yook. Hyperfluorescence-based full fluorescent white orga-

- nic light-emitting diodes. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 61:445–448, 2018.
- [20] Faizal Khan, Ervinas Urbonas, Dmytro Volyniuk, Juozas V Grazulevicius, Shaikh M Mobin, and Rajneesh Misra. White hyperelectrofluorescence from solution-processable oleds based on phenothiazine substituted tetraphenylethylene derivatives. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(38):13375–13388, 2020.
- [21] Th Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der physik*, 437(1-2):55–75, 1948.
- [22] Yvelin Giret, Julien Eng, Thomas Pope, and Thomas Penfold. A quantum dynamics study of the hyperfluorescence mechanism. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(4):1362–1369, 2021.
- [23] Hadi Abroshan, Veaceslav Coropceanu, and Jean-Luc Brédas. Hyperfluorescence-based emission in purely organic materials: Suppression of energy-loss mechanisms via alignment of triplet excited states. *ACS Materials Letters*, 2(11):1412–1418, 2020.
- [24] Dmytro Volyniuk, Vladyslav Cherpak, Pavlo Stakhira, Boris Minaev, Gleb Baryshnikov, Maryan Chapran, Ausra Tomkeviciene, Jonas Keruckas, and Juozas V Grazulevicius. Highly efficient blue organic light-emitting diodes based on intermolecular triplet–singlet energy transfer. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(44):22538–22544, 2013.
- [25] A Cravencoco, M Hertzog, C Ye, Muhammad Naeem Iqbal, U Mueller, Lars Eriksson, and

- K Börjesson. Multiplicity conversion based on intramolecular triplet-to-singlet energy transfer. *Science advances*, 5(9):5978, 2019.
- [26] Valerii Leonidovich Ermolaev and Elena Borisovna Sveshnikova. Inductive resonance energy transfer from aromatic molecules in the triplet state. In *Doklady Akademii Nauk*, volume 149, pages 1295–1298. Russian Academy of Sciences, 1963.
- [27] Elizabeth A Jares-Erijman and Thomas M Jovin. Fret imaging. *Nature biotechnology*, 21(11):1387–1395, 2003.
- [28] Taekjip Ha, Thilo Enderle, DF Ogletree, Daniel S Chemla, Paul R Selvin, and Shimon Weiss. Probing the interaction between two single molecules: fluorescence resonance energy transfer between a single donor and a single acceptor. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(13):6264–6268, 1996.
- [29] RG Bennett, RP Schwenker, and RE Kellogg. Radiationless intermolecular energy transfer. ii. triplet→ singlet transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 41(10):3040–3041, 1964.
- [30] Suman Kuila and Subi J George. Phosphorescence energy transfer: ambient afterglow fluorescence from water-processable and purely organic dyes via delayed sensitization. *Angewandte Chemie*, 132(24):9479–9483, 2020.
- [31] Huiqiang Gui, Zizhao Huang, Zhiyi Yuan, and Xiang Ma. Ambient white-light afterglow emission based on triplet-to-singlet förster resonance energy transfer. *CCS Chemistry*, pages 481–489, 2021.

- [32] Anton Kirch, Max Gmelch, and Sebastian Reineke. Simultaneous singlet–singlet and triplet–singlet forster resonance energy transfer from a single donor material. *The journal of physical chemistry letters*, 10(2):310–315, 2019.
- [33] Attila Szabo and Neil S Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [34] John C Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical review*, 81(3):385, 1951.
- [35] Brent H Besler, Kenneth M Merz Jr, and Peter A Kollman. Atomic charges derived from semiempirical methods. *Journal of Computational Chemistry*, 11(4):431–439, 1990.
- [36] IB Obot, DD Macdonald, and ZM Gasem. Density functional theory (dft) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. part 1: an overview. *Corrosion Science*, 99:1–30, 2015.
- [37] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [38] W Kohn and LJ Sham. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 137(6A):A1697, 1965.
- [39] FP Rosselli. Nova abordagem para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de kohn-sham e sua aplicação para sistemas atômicos e fragmentos de polímeros. *São Carlos, São Paulo, Brasil*, 2006.

- [40] Miriam M Quintal, Amir Karton, Mark A Iron, A Daniel Boese, and Jan ML Martin. Benchmark study of dft functionals for late-transition-metal reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(2):709–716, 2006.
- [41] Raffaella Demichelis, Bartolomeo Civalleri, Matteo Ferrabone, and Roberto Dovesi. On the performance of eleven dft functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(2):406–415, 2010.
- [42] Erich Runge and Eberhard KU Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997, 1984.
- [43] Michael JG Peach, Matthew J Williamson, and David J Tozer. Influence of triplet instabilities in tddft. *J. Chem. Theory Comput.*, 7(11):3578–3585, 2011.
- [44] So Hirata and Martin Head-Gordon. Time-dependent density functional theory within the tamm–dancoff approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 314(3-4):291–299, 1999.
- [45] Jeng-Da Chai and Martin Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44):6615–6620, 2008.
- [46] Tamar Stein, Leeor Kronik, and Roi Baer. Reliable prediction of charge transfer excitations in molecular complexes using time-dependent density functional theory. *Journal of the American Chemical Society*, 131(8):2818–2820, 2009.
- [47] C-O Almbladh and Ulf von Barth. Exact results for the charge and spin densities,

- exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues. *Physical Review B*, 31(6):3231, 1985.
- [48] Fernando Bernardi, Massimo Olivucci, and Michael A Robb. Potential energy surface crossings in organic photochemistry. *Chemical Society Reviews*, 25(5):321–328, 1996.
- [49] Leonardo Evaristo de Sousa, Luiz Antonio Ribeiro, Antonio Luciano de Almeida Fonseca, and Demetrio Antonio da Silva Filho. Modeling the emission spectra of organic molecules: A competition between franck–condon and nuclear ensemble methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27):5380–5388, 2016.
- [50] Azzam Charaf-Eddin, Aurelien Planchat, Benedetta Mennucci, Carlo Adamo, and Denis Jacquemin. Choosing a functional for computing absorption and fluorescence band shapes with td-dft. *Journal of chemical theory and computation*, 9(6):2749–2760, 2013.
- [51] Denis Jacquemin, Ivan Duchemin, and Xavier 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. *Journal of chemical theory and computation*, 11(11):5340–5359, 2015.
- [52] Javier Cerezo, Francisco J Avila Ferrer, Giacomo Prampolini, and Fabrizio Santoro. Modeling solvent broadening on the vibronic spectra of a series of coumarin dyes. from implicit to explicit solvent models. *Journal of chemical theory and computation*, 11(12):5810–5825, 2015.
- [53] Rachel Crespo-Otero and Mario Barbatti. Spectrum simulation and decomposition with

- nuclear ensemble: formal derivation and application to benzene, furan and 2-phenylfuran. *Theoretical Chemistry Accounts*, 131(6):1237, 2012.
- [54] Leonardo Evaristo de Sousa, Luiz Antonio Ribeiro, Antonio Luciano de Almeida Fonseca, and Demetrio Antonio da Silva Filho. Modeling the emission spectra of organic molecules: A competition between Franck-Condon and nuclear ensemble methods. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27):5380–5388, 2016.
- [55] 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.
- [56] Fábris Kossoski and Mario Barbatti. Nuclear ensemble approach with importance sampling. *Journal of chemical theory and computation*, 14(6):3173–3183, 2018.
- [57] Th Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der physik*, 437(1-2):55–75, 1948.
- [58] Th Förster. Discuss. *Faraday Soc*, 27(7), 1959.
- [59] Loren Nieto Trujillo. *Estudo da transferência de energia tipo Förster em sistemas hóspede-hospedeiro a partir de corantes encapsulados em Zeólita L*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2015.
- [60] Ernesto R Souza, Fernando A Sigoli, et al. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. *Química Nova*, 2012.

- [61] Anna Köhler and Heinz Bässler. *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*. John Wiley & Sons, 2015.
- [62] Aurora Munoz-Losa, Carles Curutchet, Brent P Krueger, Lydia R Hartsell, and Benedetta Mennucci. Fretting about fret: failure of the ideal dipole approximation. *Biophysical journal*, 96(12):4779–4788, 2009.
- [63] Kim F Wong, Biman Bagchi, and Peter J Rossky. Distance and orientation dependence of excitation transfer rates in conjugated systems: beyond the förster theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(27):5752–5763, 2004.
- [64] 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.
- [65] Richard R Lunt, Jay B Benziger, and Stephen R Forrest. Relationship between crystalline order and exciton diffusion length in molecular organic semiconductors. *Advanced Materials*, 22(11):1233–1236, 2010.
- [66] 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.
- [67] Giovanni Scalmani and Michael J Frisch. Continuous surface charge polarizable continuum models of solvation. i. general formalism. *J. Chem. Phys.*, 132(11):114110, 2010.

- [68] Agisilaos Chantzis, Adèle D Laurent, Carlo Adamo, and Denis Jacquemin. Is the tamm-dancoff approximation reliable for the calculation of absorption and fluorescence band shapes? *J. Chem. Theory Comput.*, 9(10):4517–4525, 2013.
- [69] Leonardo Evaristo de Sousa and Piotr de Silva. Unified framework for photophysical rate calculations in tadf molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 17(9):5816–5824, 2021.
- [70] Leonardo Evaristo de Sousa, Larissa dos Santos Born, Pedro Henrique de Oliveira Neto, and Piotr de Silva. Triplet-to-singlet exciton transfer in hyperfluorescent oled materials. 2021.
- [71] Xcharge: A kinetic monte carlo model for exciton and charge dynamics. <https://github.com/LeonardoESousa/xcharge>.
- [72] Furitsu Suzuki, Katsuyuki Shizu, Hisafumi Kawaguchi, Shinya Furukawa, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, and Hironori Kaji. Multiscale simulation of charge transport in a host material, n, n'-dicarbazole-3, 5-benzene (mcp), for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(21):5549–5555, 2015.
- [73] Yihan Shao, Zhengting Gan, Evgeny Epifanovsky, Andrew TB Gilbert, Michael Wormit, Joerg Kussmann, Adrian W Lange, Andrew Behn, Jia Deng, Xintian Feng, et al. Advances in molecular quantum chemistry contained in the q-chem 4 program package. *Mol. Phys.*, 113(2):184–215, 2015.