



**Universidade de Brasília**

**Instituto de Física**

**Dissertação de Mestrado**

**Influência da Morfologia na Dinâmica de  
Aniquilação de Éxcitons em Materiais Orgânicos**

**Uislei Marques Pereira Filho**

**Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto**

**Coorientador: Prof. Ismael Segundo da Silva Carrasco**

Uislei Marques Pereira Filho

# **Influência da Morfologia na Dinâmica de Aniquilação de Éxcitons em Materiais Orgânicos**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Coorientador: Prof. Ismael Segundo da Silva Carrasco

Brasília, Fevereiro de 2026

---

## Resumo

A dinâmica de éxcitons desempenha um papel essencial na eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV), nos quais os processos de recombinação radiativa e não radiativa competem diretamente com o transporte de energia. Em particular, a aniquilação éxciton-éxciton constitui um dos principais mecanismos de perda em sistemas poliméricos doadores, sendo fortemente influenciada pela organização morfológica da camada doadora. Nesse contexto, este trabalho investiga a influência de diferentes morfologias sobre a dinâmica de éxcitons em materiais orgânicos, com ênfase no papel da espessura dos domínios morfológicos sobre a relevância do processo de aniquilação. Para isso, são empregadas simulações de Monte Carlo Cinético, utilizando taxas de transferência de energia e de emissão radiativa descritas pela teoria de Förster. As morfologias analisadas são constituídas por domínios tridimensionais dos dímeros de politiofeno (PTh) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV), materiais amplamente utilizados como doadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos. A partir dessa abordagem, analisa-se a competição entre os processos de fluorescência e aniquilação, bem como o transporte de éxcitons em diferentes configurações morfológicas. Os resultados indicam que variações na espessura dos domínios afetam significativamente a dinâmica de éxcitons, reforçando a importância do controle morfológico como estratégia para mitigar perdas por aniquilação e favorecer o transporte de energia em sistemas orgânicos.

---

## Abstract

Exciton dynamics plays an essential role in the efficiency of organic photovoltaic (OPV) devices, in which radiative and non-radiative recombination processes directly compete with energy transport. In particular, exciton–exciton annihilation constitutes one of the main loss mechanisms in donor polymer systems and is strongly influenced by the morphological organization of the donor layer. In this context, this work investigates the influence of different morphologies on exciton dynamics in organic materials, with emphasis on the role of morphological domain thickness over the relevance of annihilation process. To this end, Kinetic Monte Carlo simulations are employed, using energy transfer and radiative emission rates described by Förster theory. The analyzed morphologies consist of three-dimensional domains of polythiophene (PTh) and poly(p-phenylene vinylene) (PPV) dimers, materials widely used as donors in organic optoelectronic devices. Within this framework, the competition between fluorescence and annihilation processes, as well as exciton transport under different morphological configurations, is analyzed. The results indicate that variations in domain thickness significantly affect exciton dynamics, highlighting the importance of morphological control as a strategy to mitigate annihilation losses and enhance energy transport in organic systems.

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>7</b>
1.1	Motivação . . . . .	7
1.2	Objetivo Geral . . . . .	12
1.3	Objetivos Específicos . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>15</b>
2.1	Transferência Förster de Energia . . . . .	15
2.2	Aniquilação de éxcitons . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>22</b>
3.1	Materiais Estudados . . . . .	22
3.2	Simulações de Monte Carlo Cinético . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>32</b>
4.1	Parâmetros de Estrutura Eletrônica . . . . .	32

---

4.2	Amplitudes Relativas e Concentração Crítica . . . . .	33
4.3	Concentração Crítica vs Espessura da Camada . . . . .	37
4.4	Fração de aniquilados por Espessura . . . . .	42
4.5	Distribuição Espacial da Aniquilação . . . . .	47
4.6	Transferência Intermaterial de Éxcitons . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>56</b>
<b>A</b>	<b>Estudo de Estrutura Eletrônica</b>	<b>60</b>
A.1	Problema de Muitos Corpos . . . . .	60
A.2	Teoria do Funcional Densidade . . . . .	64
A.3	Método dos Ensembles nucleares . . . . .	70
<b>B</b>	<b>Testes de Algoritmo</b>	<b>72</b>
B.1	Teste de equivalência morfológica . . . . .	72
	<b>Bibliografia</b>	<b>74</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Motivação

A optoeletrônica vem apresentando avanços significativos nas últimas décadas, tendo a pesquisa com semicondutores orgânicos como uma de suas principais áreas de investigação. Esses materiais têm se destacado como alternativas promissoras com aplicabilidades em dispositivos optoeletrônicos, tais como diodos emissores de luz orgânicos (*OLEDs* – do inglês, *Organic Light Emitting Diodes*) e células fotovoltaicas orgânicas (*OPVs* – do inglês, *Organic Photovoltaics*) [1]. Embora a tecnologia fotovoltaica comercial ainda seja predominantemente baseada em semicondutores inorgânicos, os materiais orgânicos apresentam um conjunto de vantagens que justificam o empenho de pesquisa empregado nessa área.

---

Entre os benefícios dos orgânicos sobre os inorgânicos, destaca-se a possibilidade de processamento em baixas temperaturas, viabilizando assim, a deposição desses materiais em substratos flexíveis e de baixo custo, como plásticos, além de permitir técnicas de fabricação mais simplificadas e energeticamente eficientes [2]. Em contrapartida, semicondutores inorgânicos exigem em sua fabricação processamento em alta temperatura, limitando assim, os tipos de substratos nos quais serão depositados e aumentando os custos relacionados à produção. Além disso, a versatilidade química dos materiais orgânicos possibilita o ajuste fino de suas propriedades eletrônicas e ópticas, através da modificação de suas estruturas moleculares, o que os torna atrativos para aplicações em dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônicos em geral. [2].

O funcionamento de uma célula fotovoltaica orgânica pode ser descrito em quatro etapas fundamentais: (i) absorção de fótons e consequente geração de éxcitons (quasipartículas geradas pela excitação eletrônica e caracterizadas pelo estado ligado de um elétron e um buraco [3, 4]), (ii) difusão dessas quasipartículas até a região de interface, (iii) dissociação de éxcitons na geração de portadores de carga e (iv) transporte e coleta de cargas, culminando na geração de corrente elétrica. A Figura 1.1 ilustra os principais componentes estruturais de um dispositivo fotovoltaico orgânico. Porém, dispositivos reais podem conter camadas adicionais ou variações de arquitetura [5].

Inicialmente, os fótons incidentes atravessam o substrato e o eletrodo transparente, alcançando a camada ativa do dispositivo. A absorção da radiação ocorre predominantemente nessa região, a qual é tipicamente constituída por duas subcamadas com funções distintas: um material doador de elétrons (D) e um material aceitador de elétrons (A) [6, 7]. Em dispositivos orgânicos, a geração de éxcitons ocorre majoritariamente na camada doadora, onde a absorção

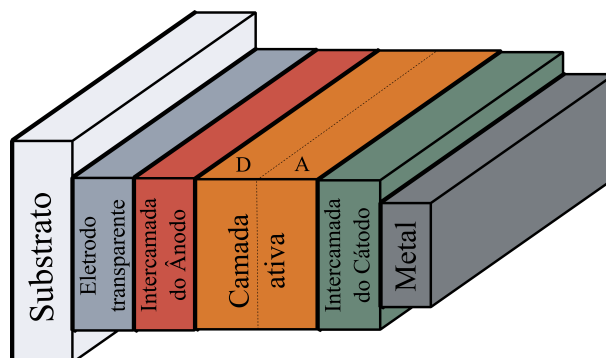


Figura 1.1: Constituintes de um fotovoltaico orgânico (OPV).

de fótons promove a excitação eletrônica das moléculas orgânicas.

A eficiência de geração de éxcitons está diretamente relacionada ao espectro de absorção do material doador e à sua sobreposição com o espectro de emissão da luz solar. A cobertura mais ampla do espectro solar pela camada doadora é um fator determinante para a eficiência em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, pois materiais com espectros de absorção limitados aproveitam apenas uma parcela restrita da energia solar incidente [8]. Nesse sentido, a utilização de mais de um material doador na composição da camada doadora surge como uma estratégia promissora para ampliar a faixa espectral de absorção do dispositivo e aumentar a captação de fótons em diferentes comprimentos de onda, contribuindo para melhorias na eficiência fotovoltaica [9].

Em materiais orgânicos, a forte ligação coulombiana impede a dissociação espontânea no volume do material doador. Assim, após sua formação, os éxcitons difundem-se pela camada doadora até atingirem a interface doador–aceitador (D:A). Na interface, o desnível energético entre os níveis eletrônicos do doador e do aceitador fornece a força motriz necessária para a separação do par elétron–buraco, resultando na dissociação dos éxcitons em cargas livres. Após a dissociação, os elétrons e buracos passam a se propagar como portadores livres através

---

das respectivas camadas aceitadora e doadora, sendo posteriormente extraídos pelos eletrodos [7, 10, 11].

Nesse estágio, as intercamadas associadas ao ânodo e ao cátodo desempenham um papel fundamental ao facilitar a extração das cargas geradas na camada ativa. Os buracos são energeticamente favorecidos a se deslocarem em direção ao eletrodo transparente com o auxílio da intercamada do ânodo, enquanto os elétrons são conduzidos em direção ao eletrodo metálico por meio da intercamada do cátodo. Essas intercamadas contribuem para um melhor alinhamento energético entre os materiais orgânicos e os eletrodos, reduzindo dificuldades na extração de cargas e, conseqüentemente, minimizando perdas por recombinação [12].

Entretanto, durante o processo de difusão de éxcitons na subcamada doadora (geralmente composta por polímeros conjugados), diversos mecanismos competem com a dissociação dos éxcitons, tais como o decaimento radiativo, processos não radiativos e, de forma particularmente relevante, a aniquilação éxciton-éxciton [13, 14]. Esses fenômenos impactam diretamente a eficiência global do dispositivo, uma vez que reduzem o número de éxcitons que efetivamente alcançam as interfaces ativas e contribuem para a geração de corrente elétrica mensurável [7].

Dessa maneira, a etapa de difusão de éxcitons na camada doadora constitui um papel crítico no desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Nesse cenário, a transferência de energia via éxcitons pode ser modelada, pelo mecanismo de transferência não radiativa via ressonância Förster (*FRET* – do inglês, *Förster Resonance Energy Transfer*) [15], no qual a taxa de transferência depende fortemente do *overlap* entre os espectros de absorção e emissão das moléculas envolvidas. Nesse formalismo, um parâmetro central é o raio de Förster, que

---

define a distância na qual a taxa de transferência de energia se iguala a taxa de decaimento radiativo, sendo assim, um indicador da qualidade de transporte de energia do material.

A simulação da dinâmica de éxcitons em sistemas orgânicos pode ser realizada a partir de um algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC — do inglês, *Kinetic Monte Carlo*). Este, por sua vez, permite a modelagem da evolução temporal de processos estocásticos, a partir de taxas bem definidas [16]. Neste tipo de abordagem, a taxa de transferência, calculada a partir do formalismo de Förster e dos espectros ópticos das moléculas constituintes, desempenha um papel essencial na descrição e modelagem do transporte de energia.

Além disso, estudos têm demonstrado que a inclusão do efeito de aniquilação éxciton-éxciton é essencial para uma descrição mais realista da dinâmica da densidade de éxcitons em materiais orgânicos [17]. Esse mecanismo torna-se particularmente relevante em regimes de alta densidade de éxcitons, nos quais a interação entre éxcitons passa a competir diretamente com os processos de transporte e recombinação radiativa, impactando o desempenho dos dispositivos. Trabalhos experimentais e teóricos indicam ainda, que variações na morfologia de polímeros conjugados afetam significativamente o processo de aniquilação éxciton-éxciton, o que evidencia a forte relação entre organização morfológica e dinâmica de éxcitons [18, 19].

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar de forma sistemática a influência de diferentes morfologias — entendidas como diferentes distribuições espaciais das moléculas constituintes da camada doadora — sobre o processo de aniquilação de éxcitons em materiais orgânicos. Para tal, são consideradas morfologias tridimensionais representadas por redes discretas de sítios, onde cada sítio corresponde a uma única molécula, distribuídos de diferentes formas, constituindo domínios distintos a partir de dois materiais orgânicos. Ao

---

variar a configuração dos domínios, torna-se possível estudar como a organização morfológica impacta a dinâmica de éxcitons e, por consequência, a eficiência do transporte de energia no sistema. Assim, busca-se identificar quais morfologias mitigam o efeito de aniquilação e, assim, favorecem a difusão de éxcitons, contribuindo, dessa forma, para a otimização de materiais orgânicos com aplicações optoeletrônicas.

## 1.2 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo investigar as condições sob as quais o transporte de energia via ressonância de Förster em materiais orgânicos é favorecido, por meio do estudo sistemático do efeito da morfologia sobre a dinâmica de éxcitons. Especificamente, analisa-se como a variação do número de interfaces entre domínios moleculares (caracterizados pela espessura dos domínios na rede) influencia os processos de difusão e aniquilação de éxcitons. Para isso, consideram-se sistemas formados por domínios tridimensionais compostos por dímeros dos polímeros conjugados politiofeno (PTh) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV). Esses materiais pertencem a duas famílias fundamentais de polímeros conjugados amplamente empregadas como materiais doadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, servindo como base para o desenvolvimento e a compreensão de sistemas doadores mais complexos em células solares orgânicas [10, 20]. A caracterização dos sistemas baseia-se em suas propriedades de estrutura eletrônica, as quais são utilizadas como parâmetros de entrada em um algoritmo de Monte Carlo Cinético. Esse algoritmo é empregado na simulação da dinâmica de éxcitons em sistemas com diferentes espessuras de domínio, que variam de poucas unidades discretas até

---

escalas maiores da rede.

### 1.3 Objetivos Específicos

Inicialmente, com base nos dados de estrutura eletrônica associados ao PTh e ao PPV, implementa-se um algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC) para a simulação da dinâmica de éxcitons em sistemas orgânicos. Nesse, as taxas de emissão e de transferência Förster de energia entram como parâmetros do modelo e são construídas morfologias tridimensionais compostas por domínios moleculares distintos, definidas por uma variação sistemática da espessura dos domínios em uma rede discreta que representa a camada doadora de elétrons. Em particular, busca-se determinar, para cada morfologia analisada, os regimes de concentração de éxcitons nos quais o efeito de aniquilação éxciton-éxciton passa a dominar em relação aos processos de fluorescência.

Adicionalmente, o estudo visa contabilizar o número total de éxcitons aniquilados e fluorescidos em cada morfologia, discriminando as contribuições associadas a cada um dos materiais constituintes dos domínios. A partir dessa caracterização, os resultados obtidos para diferentes sistemas morfológicos são analisados de forma comparativa, com o objetivo de identificar quais configurações estruturais são mais eficientes na mitigação dos efeitos de aniquilação éxciton-éxciton, bem como estabelecer de que maneira variações morfológicas influenciam os fluxos de éxcitons entre domínios e a distribuição espacial dos eventos de aniquilação nas redes.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. No Capítulo 2, apresenta-se a fundamentação teórica necessária para a compreensão dos principais fenômenos físicos envolvidos

---

neste estudo, incluindo a descrição da transferência de energia por ressonância Förster, o processo de recombinação radiativa (fluorescência) e a aniquilação éxciton-éxciton em materiais orgânicos. No Capítulo 3, é detalhada a metodologia empregada, contemplando a construção das morfologias tridimensionais e o desenvolvimento e implementação do algoritmo de Monte Carlo Cinético para a simulação da dinâmica de éxcitons.

O Capítulo 4 é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir das simulações, com ênfase na análise das amplitudes relativas de aniquilação e fluorescência, na determinação da concentração crítica de éxcitons, na influência da espessura dos domínios morfológicos sobre o fluxo de éxcitons entre materiais e na distribuição espacial dos eventos de aniquilação e emissão. Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho, destacando-se os principais resultados e contribuições, bem como são discutidas perspectivas para investigações futuras relacionadas à engenharia morfológica e à dinâmica de éxcitons em materiais orgânicos.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Transferência Förster de Energia

Os éxcitons podem ser definidos como estados ligados formados por um elétron excitado e um buraco, fortemente acoplados pela interação coulombiana. Em materiais orgânicos moleculares, devido à baixa constante dielétrica e à forte localização eletrônica, esses estados apresentam caráter predominantemente Frenkel [14], estando espacialmente confinados a uma única molécula ou a um pequeno agregado molecular. Nesses sistemas, o transporte de energia não ocorre por movimento livre de portadores de carga, mas majoritariamente por processos de transferência excitônica entre moléculas vizinhas.

Um dos mecanismos mais importantes responsáveis por esse transporte é a trans-

---

ferência de energia por ressonância de Förster (FRET, *Förster Resonance Energy Transfer*) [21, 15, 16]. Trata-se de um processo não radiativo no qual a energia de excitação é transferida de uma molécula doadora, inicialmente no estado excitado, para uma molécula aceitadora no estado fundamental. Esse mecanismo é mediado pela interação dipolo–dipolo de longo alcance e não envolve a emissão real de um fóton.

Para que a transferência de energia de Förster seja eficiente, é necessário que haja uma sobreposição espectral significativa entre o espectro de emissão da molécula doadora e o espectro de absorção da molécula aceitadora. Além disso, o processo depende fortemente da distância intermolecular e da orientação relativa entre os dipolos de transição envolvidos. Essas características tornam a FRET particularmente sensível à organização morfológica do sistema, sendo, portanto, um mecanismo central no estudo de materiais orgânicos heterogêneos [14, 22].

A taxa de transferência de energia por Förster pode ser expressa por [15, 21]

$$k_F = \frac{9c^4\kappa^2}{8\pi r^6} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega)\sigma_A(\omega), \quad (2.1)$$

onde  $r$  é a distância entre as moléculas doadora e aceitadora,  $c$  é a velocidade da luz,  $I_D(\omega)$  representa a taxa diferencial de emissão da molécula doadora,  $\sigma_A(\omega)$  é a seção de choque de absorção da molécula aceitadora e  $\kappa$  é o fator de orientação entre os dipolos de transição das moléculas envolvidas. Na ausência de alinhamento preferencial entre os dipolos de transição, o fator de orientação  $\kappa^2$  pode ser tratado de forma estatística, sendo substituído por seu valor médio  $\langle \kappa^2 \rangle = 2/3$ , conforme estabelecido na teoria de Förster e amplamente adotado na literatura [21, 23].

---

A dependência explícita da taxa  $k_F$  com  $r^{-6}$  evidencia o caráter fortemente dependente da distância da interação dipolo–dipolo, tornando a transferência de energia eficiente apenas em curtas separações intermoleculares. Dessa forma, a FRET é um processo sensível tanto à densidade molecular quanto à morfologia do sistema, sendo diretamente influenciado pelo tamanho dos domínios moleculares e pela presença de interfaces. Ademais, a equação 2.1 explicita uma dependência com a sobreposição entres os espectros de emissão e absorção das moléculas envolvidas no processo de transferência de energia.

Outro processo fundamental que compete diretamente com a transferência de energia é a recombinação radiativa dos éxcitons, também conhecida como fluorescência. Esse processo corresponde ao decaimento espontâneo do éxciton para o estado fundamental com emissão de um fóton, sendo caracterizado pela taxa de decaimento radiativo

$$k_E = \frac{1}{\tau_E} = \int_0^\infty d\omega I_D(\omega), \quad (2.2)$$

onde  $\tau_E$  é o tempo de vida radiativo do éxciton e representa o tempo médio necessário para que a recombinação espontânea ocorra na ausência de outros mecanismos de decaimento.

A competição entre a transferência de energia por Förster e a recombinação radiativa pode ser caracterizada pela definição do chamado raio de Förster  $R_F$ . Esse parâmetro corresponde à distância intermolecular para a qual as probabilidades de transferência de energia e de recombinação radiativa são iguais. Igualando-se as expressões das Equações (2.1) e (2.2), obtém-se

---


$$R_F^6 = \frac{9c^4 \kappa^2 \tau_E}{8\pi} \int \frac{d\omega}{\omega^4} I_D(\omega) \sigma_A(\omega). \quad (2.3)$$

Utilizando o raio de Förster, a taxa de transferência de energia 2.1 pode ser reescrita de forma mais compacta como

$$k_F = \frac{1}{\tau_E} \left( \frac{R_F}{r} \right)^6. \quad (2.4)$$

Essa expressão ressalta o papel central do raio de Förster como parâmetro característico do sistema. Tanto  $R_F$  quanto  $k_F$  dependem intrinsecamente das propriedades espectroscópicas das moléculas envolvidas, bem como da organização espacial do sistema, sendo, portanto, grandezas fundamentais para a descrição da dinâmica de éxcitons.

A partir do conhecimento do tempo de emissão  $\tau$ , da distância intermolecular  $r$  e do raio de Förster  $R_F$ , é possível calcular as taxas de transferência  $k_F$  (Equação 2.4) e de emissão  $k_E$  (Equação 2.2). Essas taxas determinam as probabilidades associadas aos diferentes processos que compõem a dinâmica de éxcitons, como veremos posteriormente no Capítulo 3. No contexto do presente trabalho, tais parâmetros são empregados como *inputs* no algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC), permitindo modelar explicitamente o transporte de éxcitons em diferentes configurações morfológicas e investigar como variações na espessura dos domínios moleculares influenciam a difusão de éxcitons e os processos de decaimento.

---

## 2.2 Aniquilação de éxcitons

Entender como os éxcitons migram e interagem em orgânicos é essencial para a identificação de configurações morfológicas que conduzam à melhoria da eficiência de dispositivos optoeletrônicos. Dentre os diferentes mecanismos de interação excitônica, a aniquilação éxciton-éxciton destaca-se por seu papel relevante nesses sistemas, particularmente em regimes de alta densidade de éxcitons. No presente trabalho, considera-se especificamente o processo de aniquilação singleto-singleto, conhecido como SSA (*Singlet-Singlet Annihilation*).

A SSA é um mecanismo importante tanto por contribuir com perdas não radiativas, quanto por fornecer uma ferramenta para investigar propriedades associadas à difusão de éxcitons como o comprimento de difusão [24, 17]. À medida que a densidade de éxcitons aumenta, o decaimento da população excitônica torna-se progressivamente mais rápido, passando a ser regido predominantemente por processos bimoleculares associados à aniquilação.

Microscopicamente, a SSA ocorre quando dois éxcitons singletos, ao se aproximarem dentro de uma distância característica de interação, interagem predominantemente via mecanismos de transferência de energia do tipo Förster (FRET). Como resultado dessa interação, um estado singleto de maior energia é formado, o qual relaxa rapidamente por conversão interna, retornando ao primeiro estado excitado singleto. Nesse processo, um dos éxcitons é efetivamente aniquilado, enquanto a energia excedente é dissipada na forma de calor [25].

Na figura 2.1 está ilustrado o efeito SSA, onde em (a) temos uma rede bidimensional com sítios moleculares representados por quadrados, nos quais os sítios em vermelho representam moléculas no estado fundamental, enquanto os sítios em cinza correspondem a moléculas

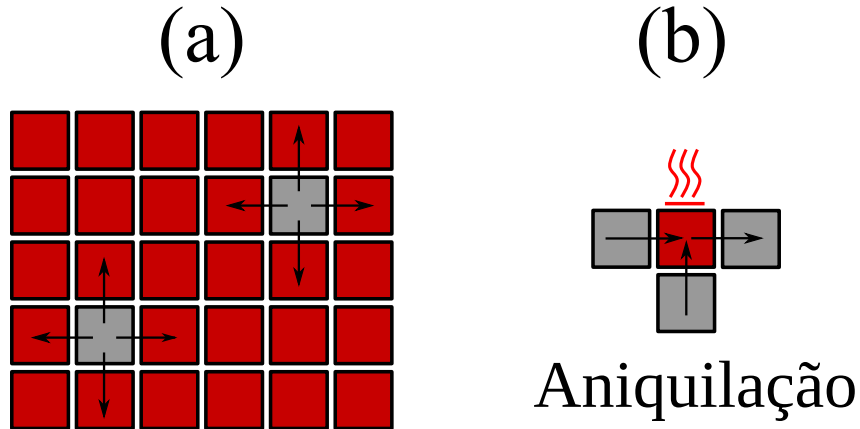


Figura 2.1: Representação esquemática da aniquilação écton-écton.

no primeiro estado excitado. Já em (b), temos a representação do processo de aniquilação, o qual foi discutido anteriormente.

Em um sistema composto exclusivamente por éctons singletos e na ausência de fontes externas, a dinâmica temporal da densidade de éctons  $S(t)$  pode ser descrita pela equação diferencial [17, 26]:

$$\frac{dS(t)}{dt} = -k_d S(t) - \frac{1}{2} k_{SSA} S^2(t), \quad (2.5)$$

onde  $k_d = k_{fluor} + k_{nr}$  representa a taxa total de decaimento unimolecular, englobando processos radiativos ( $k_{fluor}$ , a taxa de fluorescência) e não radiativos ( $k_{nr}$  engloba todas as possibilidades de decaimento não radiativo), e  $k_{SSA}$  é o coeficiente de aniquilação écton-écton. A solução analítica da equação Eq (2.5) pode ser obtida assumindo uma condição inicial  $S(t = 0) = S(0)$  e é dada por [25]:

---

$$S(t) = \frac{S(0) \exp(-k_d t)}{1 + S(0) \frac{k_{SSA}}{2k_d} [1 - \exp(-k_d t)]}, \quad (2.6)$$

onde  $\tau_E = 1/k_d$  sendo o tempo de vida do éxciton na ausência de aniquilação. Essa expressão evidencia que o aumento da densidade de éxcitons conduz a uma redução efetiva do tempo de vida médio que os éxcitons, em virtude da intensificação dos processos de aniquilação.

No presente trabalho, a aniquilação (SSA) é explorada como um mecanismo central para investigar como diferentes configurações morfológicas influenciam a dinâmica de éxcitons. Esses efeitos são analisados quantitativamente por meio de simulações de KMC, cujos resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 4).

### 3.1 Materiais Estudados

A escolha dos sistemas estudados levou em consideração tanto sua relevância no contexto de aplicações optoeletrônicas quanto a disponibilidade de dados de estrutura eletrônica que permitissem uma modelagem consistente e comparações com resultados previamente estudados na literatura.

A análise desenvolvida neste trabalho concentra-se em sistemas poliméricos amplamente empregados como camadas doadoras em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, em particular os polímeros politiofeno (PTh) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV). Esses materiais (Figura 3.1) são extensivamente utilizados em células fotovoltaicas orgânicas e outros dispositivos baseados em transporte excitônico, em virtude de suas propriedades eletrônicas e ópticas favoráveis

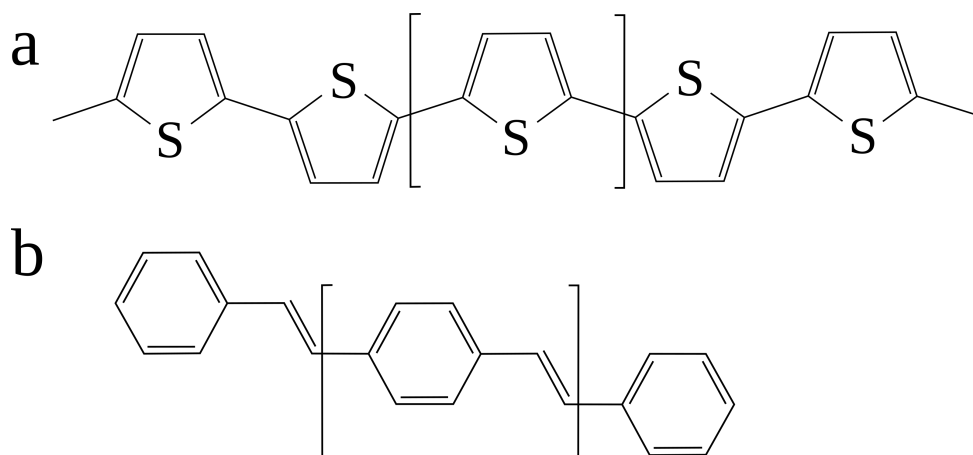


Figura 3.1: Representação esquemática dos polímeros PTh (a) e PPV (b).

à absorção de luz e à difusão de éxcitons [27, 28]. Para esses sistemas, foram considerados parâmetros de estrutura eletrônica associados aos dímeros de PTh e PPV [29]. Essa aproximação é adequada, uma vez que as propriedades ópticas relevantes para os processos de transferência de éxcitons são predominantemente determinadas por segmentos curtos da cadeia polimérica [30]. A fundamentação teórica e a metodologia empregadas para o cálculo da estrutura eletrônica seguem formalismo equivalente ao apresentado no Apêndice A deste trabalho.

Os sistemas estudados nesse trabalho foram modelados na forma de morfologias compostas por dois materiais, organizados em domínios moleculares. A organização espacial desses domínios — em particular, a espessura de cada domínio — constitui o principal parâmetro morfológico investigado neste trabalho, uma vez que está diretamente relacionada ao número de interfaces entre os materiais e, conseqüentemente, à de difusão e aniquilação de éxcitons.

Os detalhes referentes à construção computacional das morfologias, bem como à implementação do algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC) para a simulação da dinâmica de éxcitons, são apresentados nas seções subsequentes.

---

## 3.2 Simulações de Monte Carlo Cinético

### 3.2.1 Construção das Morfologias

As morfologias definidas na seção 3.1 foram implementadas computacionalmente a partir da representação dos sistemas orgânicos em redes tridimensionais discretas. Cada sistema é descrito por uma rede composta de sítios moleculares, na qual cada sítio representa um dímero de um dos dois materiais (PTh ou PPV) constituintes da morfologia.

Os dois materiais que compõem cada sistema são organizados em domínios moleculares contíguos, ao longo de uma direção preferencial da rede. A espessura de cada domínio é definida como o número de sítios moleculares consecutivos ocupados por um mesmo material nessa direção. A variação sistemática dessa espessura constitui o parâmetro geométrico central da construção morfológica, uma vez que determina o número de interfaces entre domínios, mantendo inalteradas as demais características estruturais do sistema.

Para a implementação das morfologias, a espessura dos domínios foi variada no intervalo de 2 a 450 sítios moleculares, abrangendo desde morfologias com elevado número de interfaces até configurações com domínios extensos e reduzida densidade interfacial. Em todas as morfologias, a área superficial de uma única interface foi mantida constante, de modo a garantir que os efeitos observados estejam associados predominantemente à organização espacial dos domínios — à espessura da camada.

Uma representação esquemática das morfologias implementadas é apresentada na Figura 3.2, ilustrando a variação da espessura dos domínios e, conseqüentemente, do número de interfaces entre materiais. Os detalhes relativos ao algoritmo de Monte Carlo Cinético empre-

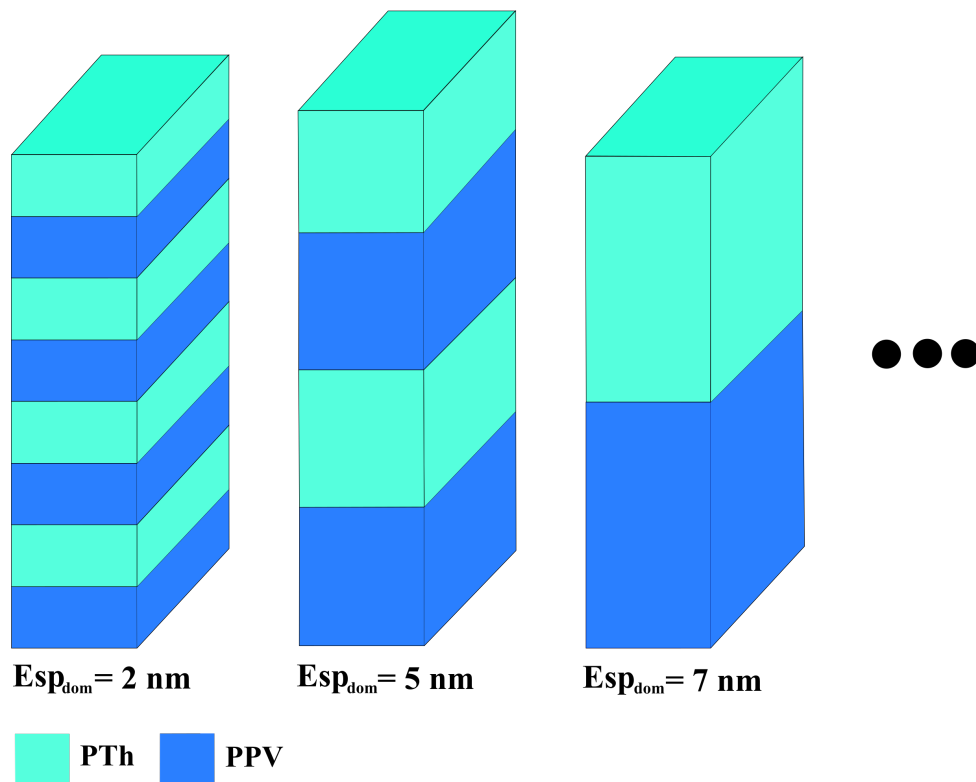


Figura 3.2: Representação esquemática de 3 morfologias construídas com espessuras de domínios de 2 nm, 5 nm e 7 nm.

gado e à dinâmica temporal das simulações são discutidos na subseção seguinte.

### 3.2.2 Algoritmo de Monte Carlo Cinético

Essa sessão dedica-se a explicar como a simulação da dinâmica de éxcitons é feita a partir da implementação do algoritmo de Monte Carlo Cinético, utilizando-se apenas dois materiais para constituir as morfologias em três dimensões.

Assim como discutido anteriormente, as taxas calculadas por meio do modelo de Förster são de suma importância para a simulação da dinâmica de éxcitons. Porém, elas não são o suficiente para a descrição do mecanismo de difusão na escala do dispositivo como um todo, visto que a mesma é caracterizada pela combinação sucessiva de eventos de transferência, cujas

---

propriedades não dependem apenas das taxas de emissão e salto à moléculas vizinhas. As morfologias implementadas aqui não são homogêneas, de tal forma que para uma mesma posição em  $y$ , morfologias com diferentes espessuras de domínios podem apresentar sítios vizinhos, diferentes entre si, o que modifica os possíveis caminhos de transporte de energia. Diante disso, investigamos o transporte de energia por meio da implementação de um algoritmo de Monte Carlo Cinético, que descreve como os sistemas estudados evoluem no tempo, tendo como parâmetros de entrada as taxas dos eventos de emissão e salto.

Inicialmente, modelamos a camada doadora como uma rede cúbica com  $N_x \cdot N_y \cdot N_z$  unidades moleculares, construída de forma a assegurar conectividade entre sítios (primeiros vizinhos), fornecendo a topologia necessária para posterior simulação da dinâmica de éxcitons. Com o objetivo de eliminar os efeitos de borda e simular um meio efetivamente infinito (com infinitas interfaces), foram adotadas condições de contorno periódicas em todas as direções espaciais da rede.

Além disso, definimos outras características gerais da nossa rede, tais como a distância intermolecular  $r$  entre os sítios da rede, o número de vizinhos  $N_V$  de cada sítio e a concentração inicial de éxcitons  $\rho_0$ . Em seguida, definimos também grandezas importantes para o estudo da difusão de éxcitons, que dependem do material utilizado para construir a morfologia a ser simulada. Dentre elas, tempo característico da emissão radiativa (tempo de vida)  $\tau_E$  dos éxcitons e raio de Förster  $R_F$  — ambas grandezas advindas do cálculo de estrutura eletrônica das moléculas constituidoras da rede. Como trabalhamos com dois materiais, temos dois tempos de vida:  $\tau_{E1}$  para o primeiro material e  $\tau_{E2}$  para o segundo material.

Ademais, escolhemos o número de vezes  $N_{rounds}$  que vamos rodar esse algoritmo. Em

---

nosso trabalho, optamos por fixar o número total de éxcitons de cada simulação em  $N_t = 2 \cdot 10^6$ , de tal forma que  $N_t = \rho_0 \cdot N_x \cdot N_y \cdot N_z \cdot N_{rounds} = 2 \cdot 10^6$ . Dessa maneira, o número total de éxcitons  $N_t$  é constante, para diferentes concentrações iniciais  $\rho_0$ . Para cada uma das morfologias escolhidas, realizamos 11 simulações em KMC, de tal forma a varrer-se o vetor de concentração inicial  $\rho_0$ , que vai desde 0.02% a 0.06%, variando de 0.004%.

A implementação do algoritmo de Monte Carlo Cinético pode ser organizada em quatro etapas conceituais principais: (i) definição da rede e da morfologia a ser simulada; (ii) cálculo das taxas associadas aos possíveis eventos físicos; (iii) distribuição inicial dos éxcitons na rede; e (iv) simulação da dinâmica temporal por meio de um processo estocástico iterativo

Calculamos inicialmente grandezas importantes para o restante de toda a simulação. O volume  $V_l$  da rede é definido a partir da quantidade de sítios em cada uma das 3 direções:  $N_x$ ,  $N_y$  e  $N_z$ . Dessa forma, o volume da rede em número total de sítios é calculado como  $V_l = N_x N_y N_z$ , e o volume da rede em  $nm^3$  é  $V_l = (N_x r)(N_y r)(N_z r)$  com  $r = 1 \text{ nm}$ . Assim, o número inicial de éxcitons é  $N_{exc0} = \rho_0 \cdot V_l$ .

Vale ressaltar que todas as morfologias, possuem a mesma quantidade de sítios em  $x$  e  $z$ , de tal forma que a área por interface é  $N_x \cdot N_z = 1 \cdot 10^4$  e o que distingue uma morfologia da outra é a área total de interface ( $N_x \cdot N_z \cdot N_{interface}$ ) entre os dois materiais constituintes da rede. Então, definimos cada uma das morfologias, variando-se o número de interfaces  $N_{interface}$ . A primeira morfologia estudada, foi definida como  $N_x = 100$ ,  $N_y = 100$  e  $N_z = 100$ , com  $N_x N_y N_z = V_l = 1 \cdot 10^6$  e  $N_{interface} = 50$ . Já a segunda, foi definida como  $N_x = 100$ ,  $N_y = 100$  e  $N_z = 100$ , com  $V_l = 1 \cdot 10^6$  e  $N_{interface} = 40$ . Note que, a área por interface da primeira morfologia foi de  $N_x N_z = 100$ , enquanto a segunda foi  $N_x N_z = 100$  também — o que também

Tabela 3.1: Especificações de algumas morfologias construídas e implementadas..

Parâmetros	Morf. 1	Morf. 6	Morf. 8	Morf. 12	Morf. 16	Morf. 20	Morf. 25	Morf. 30
$N_x$	100	100	100	100	100	100	100	100
$N_z$	100	100	100	100	100	100	100	100
$N_y$	100	100	160	160	120	200	450	900
$N_{interf}$	50	10	8	4	2	2	2	2
$Esp_{dom}$	2	10	20	40	60	100	225	450

foi mantido para todas as demais morfologias escolhidas. Mantendo-se a área por interface constante, construímos as demais morfologias, aumentando-se (quando preciso) a altura  $N_y$  da rede, com o intuito de construir morfologias com uma menor quantidade de interfaces, ou seja, com espessuras de camada, cada vez maiores. Nosso intuito com isso foi estudar como a variação dessa espessura de camada influencia o efeito de aniquilação de éxcitons. Explicitamos na tabela 3.1 as dimensões de algumas morfologias construídas, bem como seus respectivos números de interfaces  $N_{interf}$  e espessura da camada  $Esp_{dom}$ .

Nesse trabalho, não implementamos cálculo de absorção para determinação da posição inicial dos éxcitons. Aqui a escolha da posição inicial dos éxcitons é feita de maneira randômica, com base em uma geração de números aleatórios, seguindo uma distribuição homogênea. Além disso, podemos observar na Figura 3.3 as 6 diferentes direções (primeiros vizinhos) para as quais um éxciton qualquer pode difundir-se ao longo da simulação.

Em um algoritmo para apenas um material, essas taxas são idênticas, pois não existe direção privilegiada para o éxciton difundir. Tais taxas são regidas pela equação 2.1. Entretanto, ao se trabalhar com dois materiais, as taxas de transferência serão diferentes. A taxa de difu-

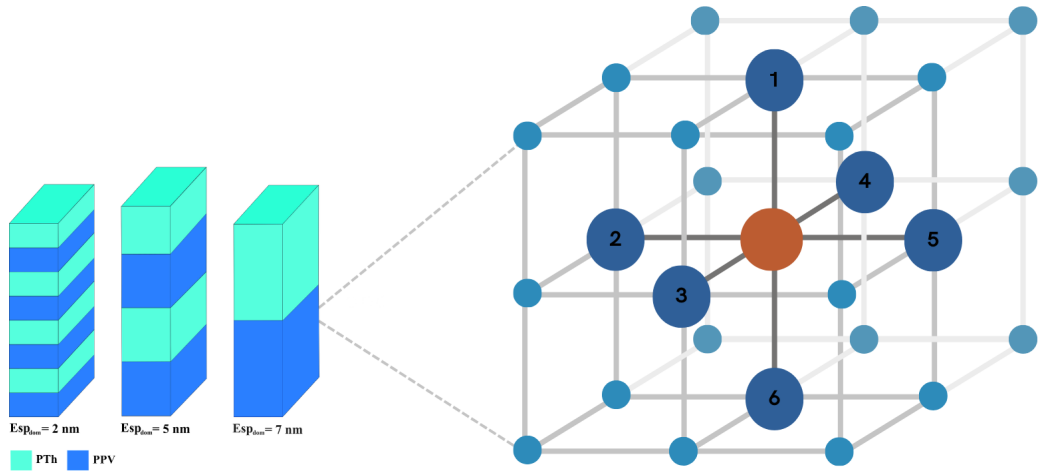


Figura 3.3: Direções de transferência de um éxciton para primeiros vizinhos, em uma rede 3D.

são no material 1 é diferente da taxa no material 2, que são diferentes das taxas de difusão nas redondezas da interface entre as duas moléculas. Efetivamente, existem quatro taxas de transferência quando implementamos dois materiais: duas taxas de difusão intramaterial e outras duas intermaterial. Assim, no que se refere à transferência de energia, quatro taxas regem a dinâmica de éxcitons em morfologias constituídas por dois materiais.

O vetor  $K_{pm}$  que contém todas as taxas de possíveis eventos elementares é definido como

$$K_{pm} = (6k_{F1}, 6k_{F2}, 5k_{F1} + k_{F3}, 5k_{F2} + k_{F4}, 1/\tau_1, 1/\tau_2), \quad (3.1)$$

onde os termos correspondem, respectivamente, às taxas totais de transferência no material 1, transferência no material 2, transferência na interface a partir do material 1, transferência na interface a partir do material 2, decaimento radiativo no material 1 e decaimento radiativo no material 2.

Assim, a dinâmica temporal é descrita a partir de um passo de tempo fixo  $dt$ , que

---

representa o tempo médio associado a cada evento, seguindo a equação

$$dt = \frac{1}{\sum [N_d(1 : 4) \cdot K_{pm}(1 : 4)] + [N_d(1) + N_d(3)] \cdot K_{pm}(5) + [N_d(2) + N_d(4)] \cdot K_{pm}(6)}, \quad (3.2)$$

onde  $N_d$  é o vetor que armazena o número de éxcitons, de tal forma que  $N_d(1) + N_d(3)$  é o número total de éxcitons no material 1, com  $N_d(3)$  sendo o número de éxcitons na interface do material 1 com o material 2 e  $N_d(2) + N_d(4)$  o número de éxcitons no material 2, com  $N_d(4)$  o número de portadores de energia na interface do material 2 com o material 1.

Dessa forma, as probabilidades  $P_i$  associadas a cada evento são obtidas por meio da relação:

$$P_i = K_{pm,i} dt, \quad (3.3)$$

de modo que cada  $P_i$  representa a probabilidade de ocorrência do evento  $i$  durante um passo temporal.

A simulação da dinâmica (Figura 3.4) consiste em um laço iterativo no tempo. A cada iteração, sorteia-se inicialmente o tipo de evento a ser executado, de acordo com o conjunto de probabilidades  $P_i$ . Em seguida, seleciona-se um éxciton ativo na rede e avaliam-se as condições locais do sítio ocupado, tais como o material ao qual pertence e a eventual proximidade de uma interface.

Caso o evento sorteado corresponda ao decaimento radiativo, o éxciton é removido da

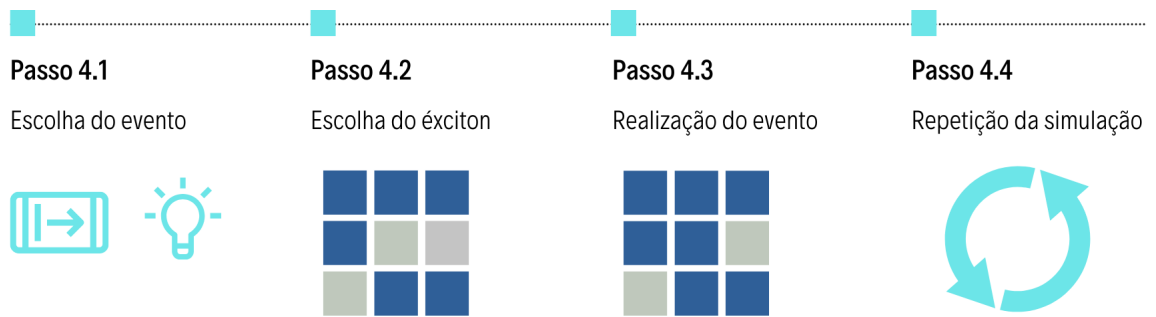


Figura 3.4: Principais etapas da dinâmica de éxcitons no algoritmo de KMC.

simulação. Se o evento sorteado corresponder a um salto para um sítio vizinho, verifica-se a ocupação do sítio de destino. Se o sítio estiver vazio, o éxciton é transferido para essa nova posição e continua participando da dinâmica. Caso o sítio já esteja ocupado por outro éxciton, ocorre um processo de aniquilação de éxcitons, no qual apenas um dos portadores de energia permanece ativo na rede.

Após a execução do evento, o tempo físico da simulação é incrementado de uma quantidade  $dt$ , isto é,  $t \rightarrow t + dt$ . Esse procedimento é repetido iterativamente até que não restem éxcitons ativos na rede, caracterizando o fim de uma realização do algoritmo. O processo completo é então repetido  $N_{rounds}$  vezes para fins estatísticos.

## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 Parâmetros de Estrutura Eletrônica

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das simulações de Monte Carlo Cinético, descritas no Capítulo 3, aplicadas a morfologias tridimensionais construídas com dímeros de PTh e PPV, conforme exemplificado na Figura 3.2. A análise concentra-se na investigação de como a variação sistemática da espessura dos domínios morfológicos influencia a dinâmica de difusão de éxcitons, com ênfase no processo de aniquilação de éxcitons singleto–singleto, discutido na Seção 2.2.

As propriedades de estrutura eletrônica associadas ao dímeros de PTh e PPV já foram investigadas em trabalhos anteriores [29], empregando uma metodologia análoga àquela descrita no Apêndice A. Os principais parâmetros extraídos desses estudos (tempos de vida ra-

Tabela 4.1: Parâmetros relevantes no estudo da estrutura eletrônica dos dímeros de PTh e PPV.

Difusão	$\tau_E$ (ns)	$r$ (Å)	$R_F$ (Å)	$k_F$ (1/ns)
PTh $\rightarrow$ PTh	2,26	10,0	28,6	$0,24 \times 10^{12}$
PTh $\rightarrow$ PPV	2,26	10,0	43,5	$3,00 \times 10^{12}$
PPV $\rightarrow$ PTh	0,85	10,0	25,7	$0,34 \times 10^{12}$
PPV $\rightarrow$ PPV	0,85	10,0	42,0	$6,55 \times 10^{12}$

diativo  $\tau_E$ , raios de Förster  $R_F$  e taxas de transferência de energia por ressonância Förster  $k_F$ ) são apresentados na Tabela 4.1 para uma distância intermolecular fixa de  $r = 10$  Å — distância intermolecular característica para sistemas orgânicos. Esses parâmetros foram utilizados como dados de entrada nas simulações de KMC, permitindo a modelagem da dinâmica de éxcitons.

A partir desse conjunto de parâmetros e das diferentes morfologias (espessuras de camada) implementadas, os resultados a seguir exploram, de forma sistemática, a dependência da aniquilação de éxcitons com a espessura dos domínios moleculares, bem como suas implicações para o transporte de energia nos sistemas considerados.

## 4.2 Amplitudes Relativas e Concentração Crítica

A partir das simulações de Monte Carlo Cinético descritas no Capítulo de Metodologia, foi possível analisar de forma sistemática os processos de aniquilação e fluorescência para cada espessura de camada considerada. Com esse objetivo, calculamos as amplitudes relativas de éxcitons fluorescidos e aniquilados, definidas, respectivamente, por

---

$$AR_F = \frac{N_F}{N_F + N_A}, \quad (4.1)$$

$$AR_A = \frac{N_A}{N_F + N_A}, \quad (4.2)$$

em que  $AR_F$  representa a fração populacional de éxcitons que decaem por fluorescência, enquanto  $AR_A$  corresponde à fração de éxcitons aniquilados. As quantidades  $N_F$  e  $N_A$  denotam, respectivamente, o número de eventos de fluorescência e de aniquilação observados ao longo da simulação.

Essas definições permitem investigar como as amplitudes relativas (frações populacionais) evoluem com o aumento da concentração inicial de éxcitons, para cada morfologia considerada. Esse comportamento é ilustrado na Figura 4.1 para as morfologias, com espessuras de domínios  $Esp_{dom} = 2$  nm em (a),  $Esp_{dom} = 10$  nm em (b),  $Esp_{dom} = 100$  nm e (c) e  $Esp_{dom} = 225$  nm em (d).

Na figura, as curvas em azul representam as amplitudes relativas de fluorescência, enquanto as curvas em vermelho correspondem às amplitudes relativas de aniquilação, ambas em função da concentração inicial de éxcitons. Observa-se, nos quatro gráficos, uma clara competição entre os dois processos, evidenciada pela evolução oposta das frações populacionais à medida que a concentração aumenta.

Em particular, identifica-se um ponto no qual as curvas de fluorescência e aniquilação se cruzam. Esse ponto define a chamada concentração crítica, que corresponde à concentração para a qual o processo de aniquilação passa a ser tão relevante quanto a fluorescência [31].

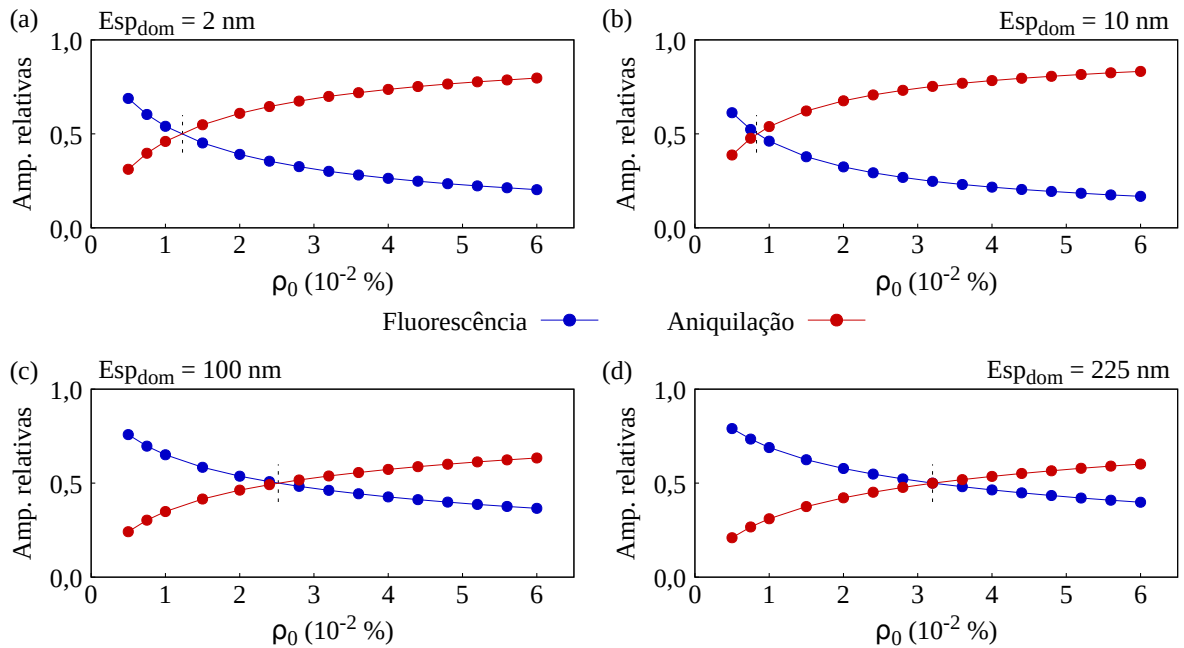


Figura 4.1: Amplitudes relativas de fluorescência e aniquilação como função da concentração para espessuras de domínios de 2 nm, 10 nm, 100 nm e 225 nm.

Portanto, para uma dada espessura de domínios, a concentração crítica fornece um critério quantitativo para distinguir regimes nos quais o transporte de energia é predominantemente limitado pela fluorescência daqueles em que a aniquilação de éxcitons exerce papel dominante.

A determinação dessa quantidade é central para o presente trabalho, pois concentrações iniciais abaixo da concentração crítica favorecem o transporte de energia com perdas por fluorescência, enquanto concentrações superiores intensificam as perdas associadas à aniquilação de éxcitons.

Antes de discutir os resultados, apresentamos inicialmente um teste de consistência do modelo (presente no Apêndice B desse trabalho), no qual avaliamos a invariância da concentração crítica de éxcitons em sistemas com diferentes números de interfaces, mas com mesma espessura de domínios. Esse procedimento permite validar que a espessura dos domínios é o

---

parâmetro geométrico relevante para as simulações discutidas a seguir.

Ao comparar os resultados para  $E_{sp_{dom}} = 2$  nm e  $E_{sp_{dom}} = 10$  nm (Figuras 4.1(a) e 4.1(b)), observa-se que o aumento da espessura dos domínios — e, conseqüentemente, a redução do número de interfaces entre domínios —, leva a uma diminuição da concentração crítica. Isso indica que, nesse intervalo de espessuras, a aniquilação passa a se tornar relevante em concentrações progressivamente menores, conforme aumentamos a espessura dos domínios moleculares.

Essa tendência poderia sugerir que morfologias com domínios mais espessos e menor densidade de interfaces favorecem a aniquilação de éxcitons. Entretanto, essa interpretação se mostra incompleta quando se estende a análise para espessuras de camada maiores. As Figuras 4.1(c) e 4.1(d) apresentam os resultados obtidos para morfologias com  $E_{sp_{dom}} = 100$  nm e 225 nm, respectivamente.

A análise desses casos revela um comportamento distinto: para essas maiores espessuras de domínios, a concentração crítica começa a aumentar, em contraste com a tendência observada para espessuras menores. Esse resultado evidencia que a dependência da concentração crítica com a espessura da camada não é monótona e não pode ser inferida a partir de um conjunto restrito de morfologias.

Dessa forma, a partir das simulações para cada morfologia, reunimos todos os valores de concentração crítica como função da espessura da camada, com o objetivo de realizar uma análise global e mais abrangente da influência da espessura da camada na aniquilação e na dinâmica de transporte de éxcitons.

### 4.3 Concentração Crítica vs Espessura da Camada

A partir dos gráficos de amplitudes relativas apresentados na seção anterior, foi possível extrair os valores da concentração crítica para cada uma das morfologias simuladas, caracterizadas pela espessura dos domínios moleculares. Com base nesse valores, construiu-se o gráfico da Figura 4.2, no qual a concentração crítica é apresentada em função da espessura.

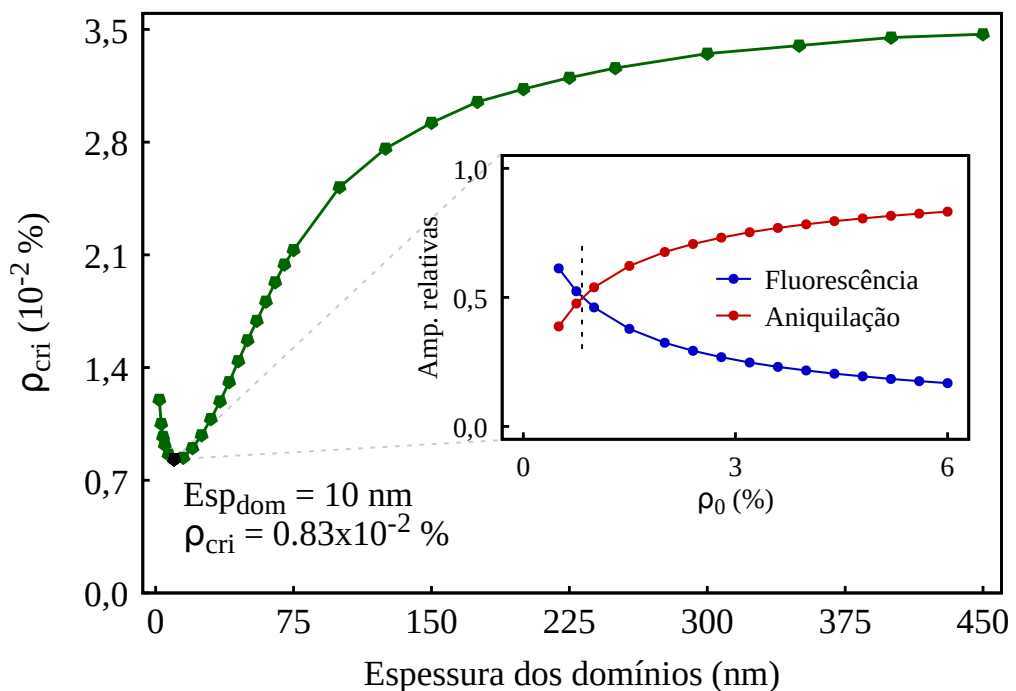


Figura 4.2: Concentração crítica como função da espessura dos domínios.

Esse gráfico fornece uma visão global da influência da organização morfológica sobre a relevância do processo de aniquilação éxciton-éxciton. Observa-se que a concentração crítica apresenta um comportamento claramente não monotônico com a variação da espessura da camada, exibindo um valor mínimo para  $Esp_{dom} = 10$  nm. Esse resultado indica que, para essa espessura específica, o regime no qual a aniquilação passa a dominar o decaimento de éxcitons

---

é alcançado em concentrações relativamente mais baixas.

Do ponto de vista físico, esse comportamento sugere que a dinâmica de éxcitons associada a essa espessura de camada é particularmente suscetível aos efeitos da aniquilação, quando comparada às demais configurações analisadas. Consequentemente, nesse regime, a difusão de éxcitons torna-se mais fortemente limitada por processos bimoleculares, tornando o transporte de energia menos favorável sob as condições consideradas neste estudo.

Para morfologias com espessuras de camada menores que 10 nm, observa-se um aumento da concentração crítica à medida que a espessura diminui. Esse comportamento indica que, para domínios mais finos e maior densidade interfacial, a aniquilação torna-se relevante apenas em concentrações um pouco mais elevadas, sugerindo uma mitigação parcial dos efeitos de aniquilação em uma faixa mais ampla de concentrações.

Por outro lado, ao considerar morfologias com  $E_{sp_{dom}} > 10$  nm, verifica-se um crescimento acentuado da concentração crítica. A variação é suficientemente expressiva ao ponto de que, entre o valor mínimo observado e o platô atingido para maiores espessuras, a concentração crítica atinge valores superiores a quatro vezes o valor mínimo. Esse resultado indica que, em morfologias com domínios mais espessos, os efeitos de aniquilação são suprimidos até concentrações significativamente mais elevadas, favorecendo regimes nos quais o transporte de energia via éxcitons ocorre com menor impacto de perdas associadas à aniquilação.

Nossa hipótese física para o comportamento não trivial da curva apresentada na Figura 4.2 é que o sistema não é governado apenas pela competição entre os processos de fluorescência e aniquilação, mas também pela transferência intermaterial de éxcitons. Dessa maneira, foram realizadas simulações das mesmas configurações morfológicas, mantendo-se todos os demais

parâmetros constantes, porém suprimindo o fluxo de éxcitons entre os materiais. Nesse caso, os raios de Förster intermateriais foram fixados em zero, de modo que os éxcitons gerados em um determinado domínio permanecem confinados nesse mesmo material, recombinando-se por fluorescência ou aniquilação, sem possibilidade de transferência entre domínios distintos.

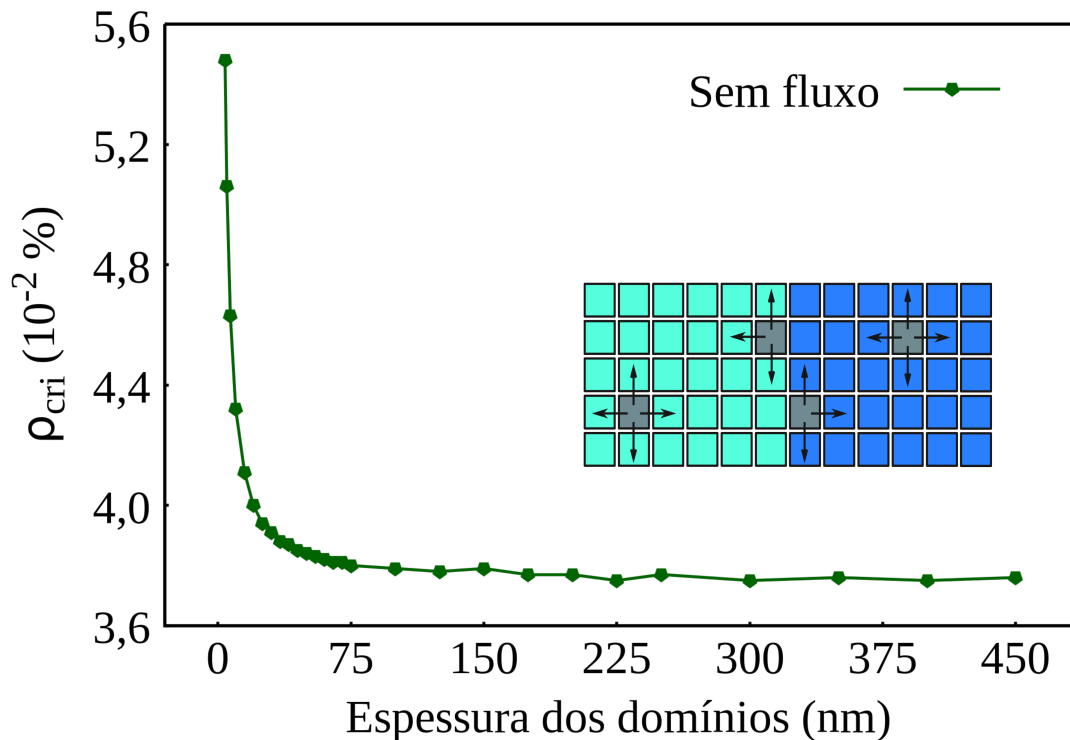


Figura 4.3: Concentração crítica ( $\rho_{cri}$ ) como função da espessura da camada sem fluxo entre materiais.

O gráfico da Figura 4.3 evidencia um comportamento qualitativamente distinto daquele observado no caso com fluxo. Inicialmente, observa-se um decaimento acentuado da concentração crítica com o aumento da espessura da camada, com valores elevados para pequenas espessuras — em contraste com o caso com fluxo, no qual os maiores valores de concentração crítica são observados para espessuras maiores.

A comparação entre os dois cenários revela dois aspectos fundamentais. Primeiramente, na ausência de fluxo entre materiais, a redução da espessura resulta em um aumento

---

significativo da concentração crítica. Fisicamente, isso ocorre porque a limitação das possibilidades de transferência torna a difusão de éxcitons menos eficiente, reduzindo o caminho livre médio dos éxcitons e, conseqüentemente, a probabilidade de aniquilação.

Por outro lado, à medida que a espessura aumenta, os valores de concentração crítica diminuem e tendem ao platô observado no caso com fluxo. Isso se deve ao fato de que, um maior número de possíveis transferências permite que os éxcitons explorem uma região mais extensa da morfologia, aumentando o caminho médio percorrido. Como consequência, maior será a probabilidade de que os éxcitons ocupem o mesmo sítio, favorecendo eventos de aniquilação.

Por fim, vale ressaltar que, para maiores espessuras de camada, o sistema se aproxima de um regime em que o tamanho dos domínios passa a suprimir os efeitos de fluxo entre materiais. Assim, os valores de concentração crítica no caso sem fluxo convergem para aqueles obtidos no cenário com fluxo.

Esses resultados evidenciam que a presença de fluxo entre materiais altera de maneira substancial a dinâmica de difusão de éxcitons, modificando o regime no qual a aniquilação se torna relevante. Esse efeito torna-se ainda mais evidente quando calculamos as concentrações críticas para sistemas constituídos por apenas um dos materiais. Para tanto, seguimos o procedimento adotado na seção anterior para a determinação da concentração crítica. Dessa forma, obtivemos os seguintes valores:  $\rho_{cri} = 0,11\%$  para o PTh e  $\rho_{cri} = 0,011\%$  para o PPV.

Ao compararmos esses valores intrínsecos com aqueles obtidos para os sistemas com morfologias de domínios intercalados (Figura 4.4), observa-se que o menor valor de concentração crítica,  $\rho_{cri} = 0,0083\%$ , obtido para  $Esp_{dom} = 10$  nm, é inferior inclusive à concentração crítica do PPV, que já apresenta, isoladamente, um regime de alta aniquilação. Esse resultado

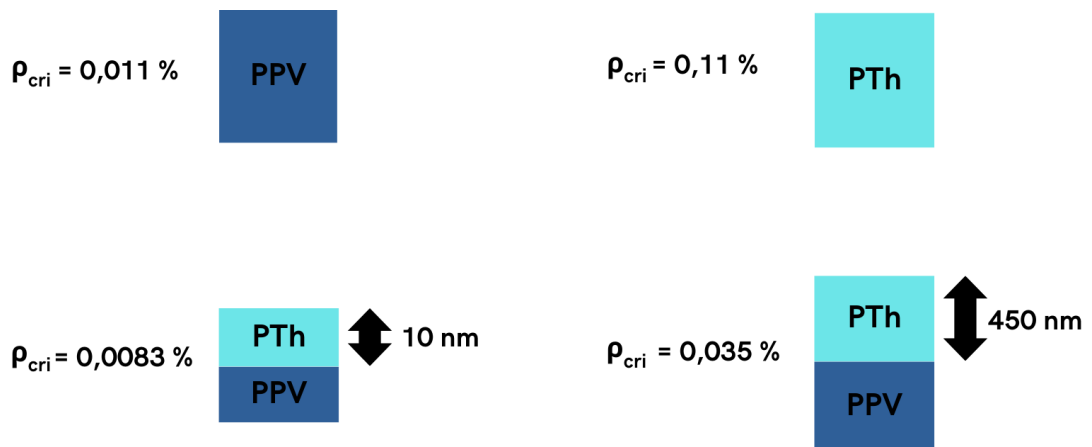


Figura 4.4: Concentração crítica ( $\rho_{cri}$ ) para morfologias puras de PPV (0,011%) e PTh (0,11%) e para morfologias intercaladas PTh/PPV. A espessura de 10 nm apresenta o menor valor (0,0083%), enquanto 450 nm resulta no maior (0,035%).

indica que a simples combinação dos dois materiais, quando organizada em domínios suficientemente pequenos, dá origem a um regime coletivo no qual a aniquilação éxciton–éxciton é ainda mais suprimida do que em qualquer um dos materiais puros. Nesse contexto, o sistema com  $E_{sp_{dom}} = 10\text{ nm}$  pode ser entendido como um material efetivo, no qual as propriedades de transporte e recombinação emergem da organização morfológica e da interação dinâmica entre os domínios, não podendo ser descritas como uma simples combinação das propriedades individuais de PTh e PPV.

Por outro lado, o maior valor de concentração crítica observado nos sistemas intercalados,  $\rho_{cri} = 0,035\%$ , permanece significativamente inferior à concentração crítica do PTh puro, embora seja superior à do PPV. Esse resultado indica que, a variação de intercalação entre PTh e PPV atua no sentido de reduzir a dominância dos processos de aniquilação quando comparada a um sistema constituído exclusivamente por PPV. Assim, os valores superiores de concentração crítica obtidos, pertencem a um intervalo controlado pela espessura dos domínios moleculares, no qual a dinâmica de éxcitons pode ser modulada entre regimes próximos ao comportamento

---

do PPV puro e regimes consideravelmente mais eficientes com a mitigação da aniquilação.

De maneira geral, os resultados apresentados na Figura 4.2 demonstram que a espessura dos domínios moleculares desempenha um papel central na dinâmica de éxcitons em sistemas heterogêneos baseados em PTh e PPV. Observa-se a existência de um regime intermediário de espessura, no qual os efeitos de aniquilação são intensificados ( $0 < E_{sp_{dom}} < 10$  nm), e regimes associados a domínios mais espessos, nos quais tais efeitos são progressivamente mitigados ( $E_{sp_{dom}} > 10$  nm), conforme aumentamos a espessura da camada nesses intervalos.

Essa análise reforça a relevância do controle morfológico como uma estratégia fundamental para modular a dinâmica de éxcitons em materiais orgânicos (constituintes da camada doadora) e mitigar perdas associadas à aniquilação éxciton-éxciton, com implicações diretas para o desempenho de dispositivos optoeletrônicos.

## 4.4 Fração de aniquilados por Espessura

Com o objetivo de aprofundar a análise dos efeitos morfológicos sobre o processo de aniquilação, investigamos como a fração de éxcitons aniquilados se distribui entre os dois materiais em função da espessura da camada. Para isso, comparamos os percentuais de éxcitons aniquilados nos domínios de politiofeno (PTh) e poli(p-fenileno vinileno) (PPV), considerando uma mesma concentração inicial de éxcitons, escolhida como  $\rho_0 = 0,04\%$  — concentração para a qual o processo de aniquilação é dominante em todas as morfologias.

A partir dos resultados das simulações de Monte Carlo Cinético, construímos o histograma apresentado na Figura 4.5, no qual é mostrado o percentual de éxcitons aniquilados em

---

cada material como função da espessura da camada.

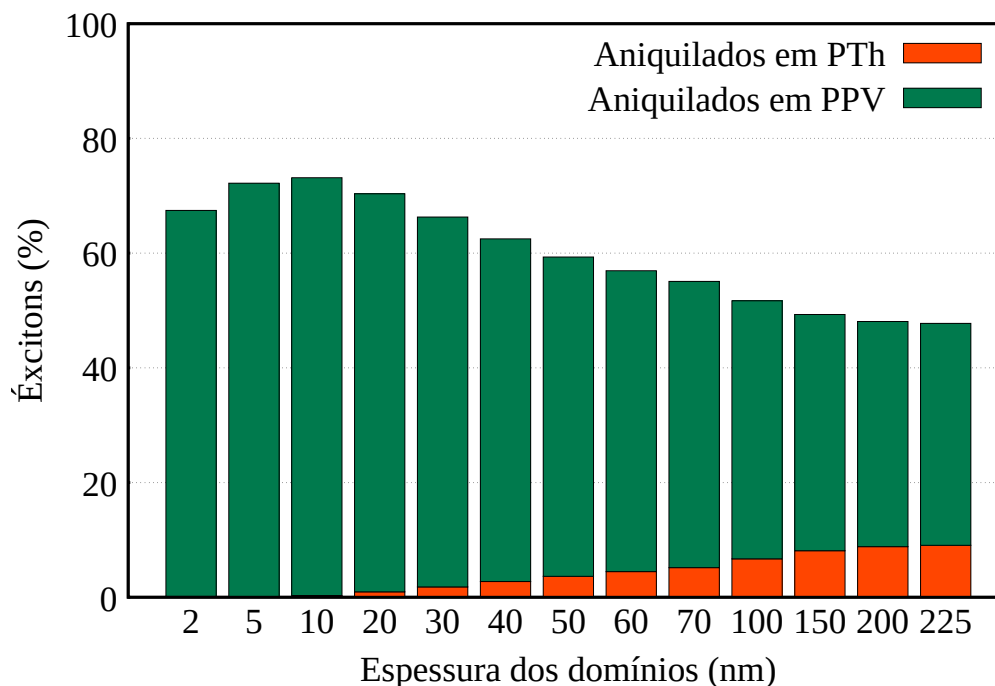


Figura 4.5: Percentual de éxcitons aniquilados nos domínios de PTh e PPV como função da espessura da camada, para uma mesma concentração inicial  $\rho_0 = 0.04\%$ .

Observa-se que o comportamento da fração total de éxcitons aniquilados reproduz qualitativamente a tendência identificada na análise da concentração crítica (Seção 4.3). Em particular, a espessura de camada para a qual a concentração crítica é mínima ( $E_{sp_{dom}} = 10$  nm) corresponde também ao regime em que se observa o maior percentual total de éxcitons aniquilados. De maneira complementar, para espessuras maiores que 10 nm (associadas a concentrações críticas mais elevadas) verifica-se uma redução sistemática da fração de éxcitons aniquilados.

Além disso, o histograma revela uma redistribuição da aniquilação entre os dois materiais à medida que a espessura da camada aumenta. Em particular, observa-se um crescimento da fração de éxcitons aniquilados nos domínios de PTh, acompanhado por uma redução da

---

aniquilação nos domínios de PPV. Esse comportamento indica que a modificação da espessura dos domínios altera de forma significativa o fluxo de éxcitons entre os materiais, impactando diretamente os locais onde a aniquilação ocorre preferencialmente.

Essa tendência pode ser compreendida à luz dos parâmetros de difusão apresentados na Tabela 4.1. As maiores taxas de transferência de energia estão associadas aos processos  $PTh \rightarrow PPV$  e  $PPV \rightarrow PPV$ , indicando um caráter direcional do transporte de éxcitons em direção aos domínios de PPV, os quais possuem uma alta taxa de difusão associada — o que pode ser observado comparando-se os raios de Förster das possíveis difusões. Como consequência, para menores espessuras de camada (caracterizadas por maior densidade interfacial) os éxcitons tendem a migrar mais eficientemente para o PPV, onde se acumulam e apresentam maior probabilidade de aniquilação, favorecida pela elevada taxa de difusão intramaterial.

Por outro lado, à medida que a espessura da camada aumenta, os éxcitons passam a permanecer por tempos mais longos nos domínios de PTh, reduzindo o fluxo efetivo em direção ao PPV. Esse confinamento parcial no PTh explica o crescimento observado da fração de éxcitons aniquilados nesse material para maiores espessuras, embora a aniquilação no PPV continue predominante em todo o intervalo analisado.

De forma análoga, investigamos a distribuição da fluorescência entre os dois materiais, mantendo a mesma concentração inicial  $\rho_0 = 0,04\%$ . Dessa maneira, entendemos um pouco melhor como a mudança morfológica impacta na relação entre os processos de aniquilação, fluorescência e fluxo entre materiais. O histograma correspondente é apresentado na Figura 4.6.

A partir desse histograma, observa-se que, para menores espessuras de camada, a fluorescência ocorre predominantemente nos domínios de PPV, em consonância com o fluxo fa-

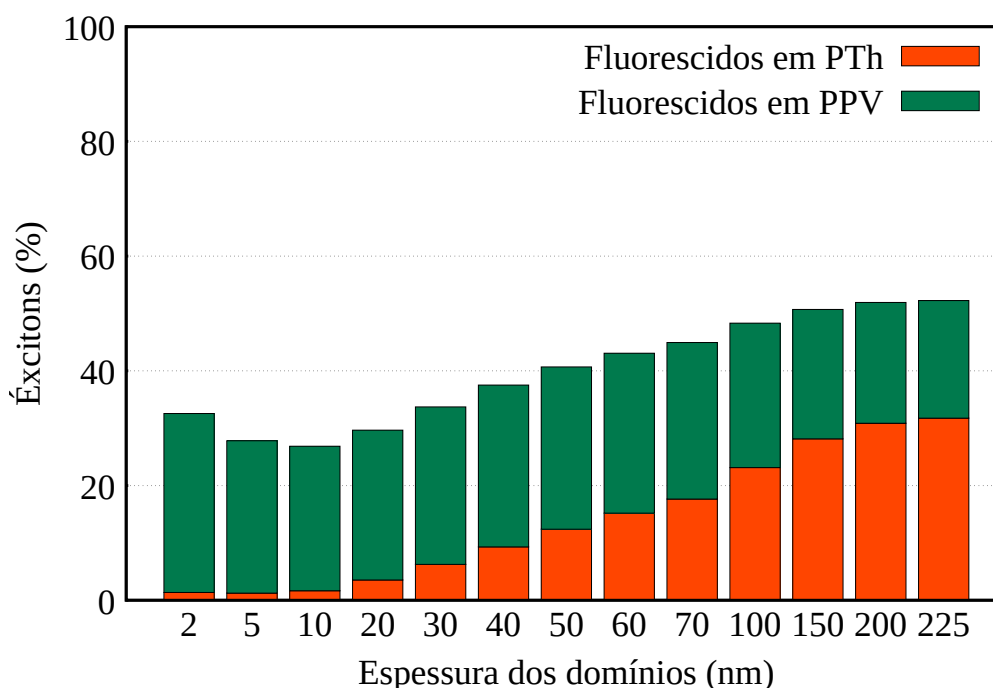


Figura 4.6: Percentual de éxcitons fluorescidos nos domínios de PTh e PPV como função da espessura da camada, para uma mesma concentração inicial  $\rho_0 = 0.04\%$ .

vorecido de éxcitons em direção a esse material. Conforme a espessura da camada aumenta, a fluorescência no PTh torna-se progressivamente mais relevante, refletindo a maior permanência dos éxcitons nesse domínio e a redução do fluxo intermaterial. Esse efeito contribui diretamente para o aumento da concentração crítica observado para maiores espessuras, uma vez que a fluorescência passa a competir de forma mais eficaz com os processos de aniquilação.

Com o intuito de expandir essa análise para todo o conjunto de concentrações iniciais, construímos o mapa de calor apresentado na Figura 4.7, no qual o percentual total de éxcitons aniquilados é representado como função da espessura dos domínios da concentração inicial.

Esse gráfico confirma de forma global que regimes de menor espessura de camada favorecem maiores taxas de aniquilação, especialmente à medida que a concentração inicial de

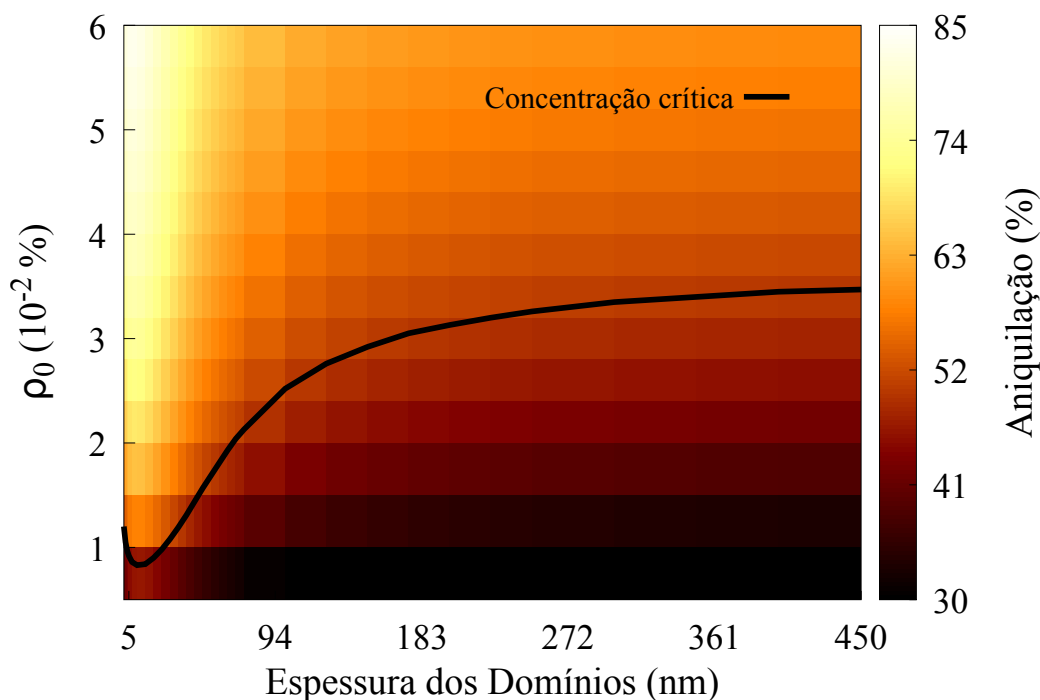


Figura 4.7: Percentual total de éxcitons aniquilados como função da espessura da camada e da concentração inicial de éxcitons  $\rho_0$ .

éxcitons ( $\rho_0$ ) aumenta. Observa-se um crescimento pronunciado da aniquilação tanto com o aumento de  $\rho_0$  quanto com a redução da espessura da camada, em plena concordância com as análises de concentração crítica e de fluxo de éxcitons interdomínios realizadas anteriormente.

Por fim, o mapa de calor correspondente à fluorescência, apresentado na Figura 4.8, complementa essa interpretação ao evidenciar que o aumento da concentração inicial conduz a uma redução da fluorescência, devido à intensificação do processo de aniquilação. Adicionalmente, verifica-se que maiores espessuras de camada favorecem a fluorescência, reforçando o papel da morfologia como um fator determinante na modulação da dinâmica de éxcitons.

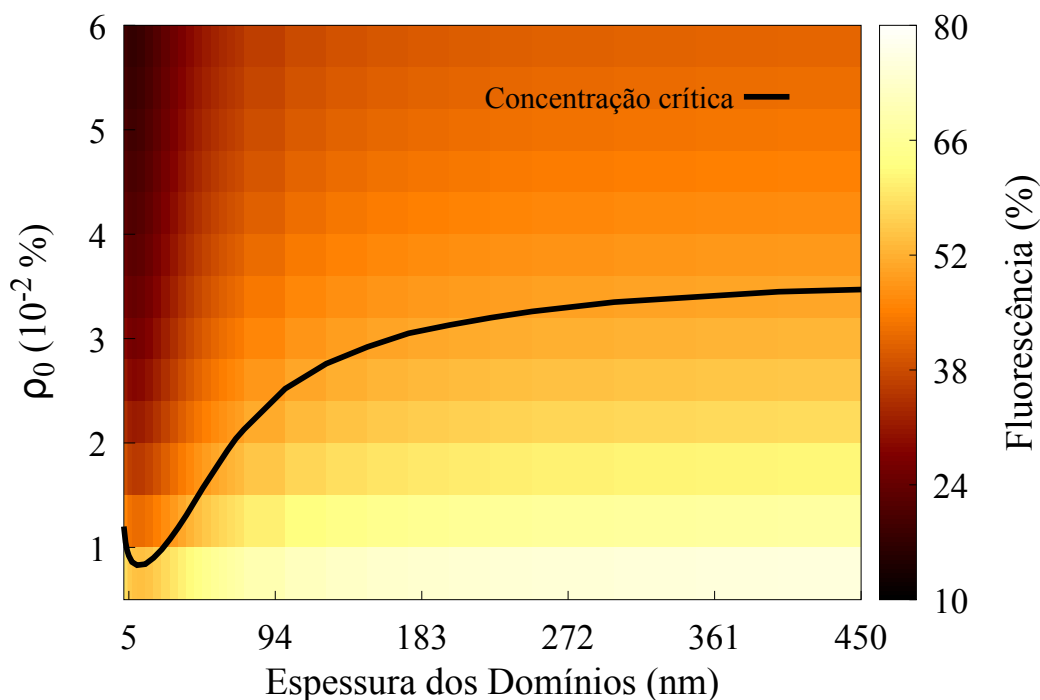


Figura 4.8: Percentual total de éxcitons fluorescidos como função da espessura da camada e da concentração inicial de éxcitons  $\rho_0$ .

## 4.5 Distribuição Espacial da Aniquilação

Com o objetivo de investigar como a organização morfológica influencia não apenas a magnitude global, mas também a localização espacial dos processos de decaimento de éxcitons, analisou-se a distribuição espacial dos eventos de aniquilação e fluorescência ao longo da direção  $y$ , perpendicular ao plano das interfaces ( $xz$ ). Essa análise permite identificar regiões preferenciais para a ocorrência desses processos e compreender de que forma a variação da espessura dos domínios moleculares modula a dinâmica espacial dos processos de recombinação de éxcitons.

Para garantir uma comparação consistente entre as diferentes morfologias, as distribu-

ições espaciais foram obtidas considerando, para cada espessura de camada, uma concentração inicial de éxcitons igual à respectiva concentração crítica  $\rho_0 = \rho_{cri}$ . Dessa forma, a análise espacial é realizada em um regime no qual os processos de aniquilação e fluorescência competem de maneira equivalente em termos globais, permitindo isolar os efeitos puramente morfológicos.

A Figura 4.9 mostra as distribuições espaciais dos éxcitons aniquilados (vermelho) e fluorescidos (azul) ao longo da coordenada  $y$  para espessuras de domínio de 10 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c) e 200 nm (d). Em cada caso, os valores correspondem ao percentual de eventos em cada posição, normalizado pelo total de aniquilações ou de fluorescências observadas na respectiva morfologia.

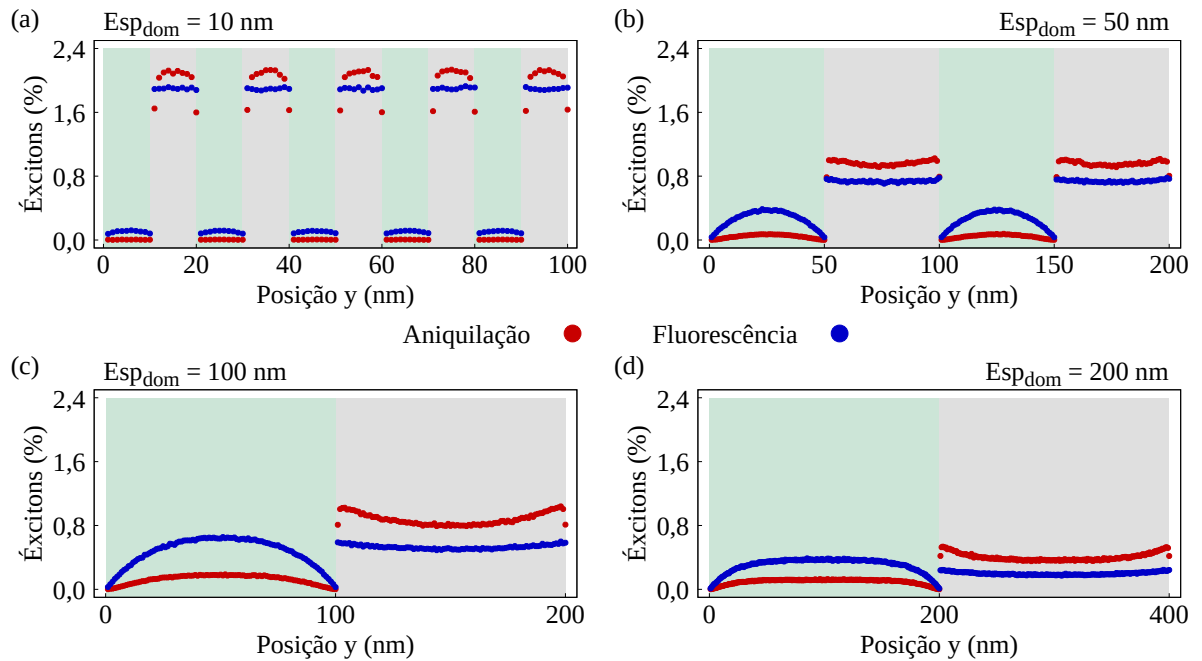


Figura 4.9: Percentual de éxcitons fluorescidos e aniquilados em função da posição na direção  $y$  e para espessuras de camada de 10 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c) e 200 nm (d). As regiões sombreadas em verde correspondem aos domínios de PTh, enquanto as regiões em cinza representam os domínios de PPV.

Para as menores espessuras de domínios, como no caso de  $E_{sp_{dom}} = 10$  nm, observa-se que tanto a aniquilação quanto a fluorescência apresentam distribuições relativamente homo-

---

gêneas ao longo da direção  $y$ . Esse comportamento está associado à elevada densidade interfacial presente nessa morfologia, que promove uma forte mistura espacial dos domínios de PTh e PPV. Nesse regime, os éxcitons que começaram a simulação no volume de PTh fluem eficientemente para o volume de PPV antes de recombinar, resultando em uma distribuição espacial bem localizada dos eventos de aniquilação e fluorescência.

Para essa morfologia com  $E_{sp_{dom}} = 10$  nm, observa-se que os eventos de aniquilação nos domínios de PPV exibem uma distribuição com concavidade voltada para baixo, indicando uma maior probabilidade de aniquilação nas regiões centrais desses domínios. Em contraste, a fluorescência no PPV apresenta um comportamento aproximadamente plano ao longo da direção  $y$ , sugerindo uma distribuição espacial mais homogênea desse processo. Nos domínios caracterizados por PTh, tanto os eventos de aniquilação quanto os de fluorescência apresentam baixa intensidade ao longo de toda a espessura, refletindo o forte caráter direcional do transporte de éxcitons para o PPV, conforme discutido nas seções anteriores.

Ao considerar a morfologia com  $E_{sp_{dom}} = 50$  nm, observa-se uma mudança qualitativa na distribuição espacial dos eventos. No domínio de PTh, a fluorescência passa a apresentar uma concavidade voltada para baixo ao longo da coordenada  $y$ , indicando um aumento da probabilidade de recombinação radiativa nas regiões centrais desses domínios. Paralelamente, a aniquilação começa a se manifestar no PTh com um perfil semelhante ao da fluorescência, porém ainda com baixa intensidade. Esse comportamento decorre do fato de que éxcitons gerados em regiões próximas à interface com o PPV apresentam maior probabilidade de difundir-se para o PPV do que de permanecer no PTh. Como consequência, no domínio de PPV, a aniquilação passa a exibir o início de um perfil parabólico com concavidade voltada para cima, evidenciando

---

uma maior probabilidade de aniquilação nas interfaces PPV–PTh. Por fim, a fluorescência nos domínios de PPV permanece significativa, refletindo o fluxo líquido de éxcitons direcionado para esse material.

Por fim, para  $E_{sp_{dom}} = 100$  nm e  $E_{sp_{dom}} = 200$  nm, essas tendências tornam-se ainda mais pronunciadas. No domínio de PTh, tanto a aniquilação quanto a fluorescência apresentam claramente concavidade voltada para baixo, caracterizando um regime em que os processos de decaimento são mais prováveis nas regiões centrais dos domínios. Em contrapartida, no domínio de PPV, os perfis de aniquilação e fluorescência passam a exibir concavidade voltada para cima, indicando maior ocorrência desses processos nas regiões próximas às interfaces. Esse comportamento reflete um regime no qual o transporte de éxcitons para o PPV ainda persiste, embora em menor intensidade, passando a ser fortemente condicionado pela difusão intradomínio.

Vale ressaltar, ainda, que se observa uma descontinuidade na distribuição da aniquilação na interface PPV–PTh em cada um dos quatro gráficos. Esse comportamento ocorre porque o éxciton localizado no sítio de interface entre PPV e PTh apresenta um menor caminho livre médio, uma vez que possui menor probabilidade de retornar ao PTh, devido ao menor raio de Förster de PPV para PTh. Como consequência, a probabilidade de aniquilação no primeiro sítio de PPV adjacente ao PTh é inferior à observada no sítio subsequente, no qual todos os vizinhos pertencem ao PPV e, portanto, o caminho livre médio do éxciton é maior.

Para aprofundar a análise de distribuição espacial da aniquilação, apresentamos um mapa de calor (Figura 4.10) da porcentagem de éxcitons aniquilados em função da posição  $y$  e da concentração inicial  $\rho_0$ , considerando a morfologia com  $E_{sp_{dom}} = 10$  nm. O gráfico eviden-

cia que, mesmo com a variação da concentração inicial, os eventos de aniquilação permanecem espacialmente localizados em regiões específicas do sistema (nos domínios caracterizados por PPV), reforçando o papel central da organização morfológica na definição das regiões com maior aniquilação.

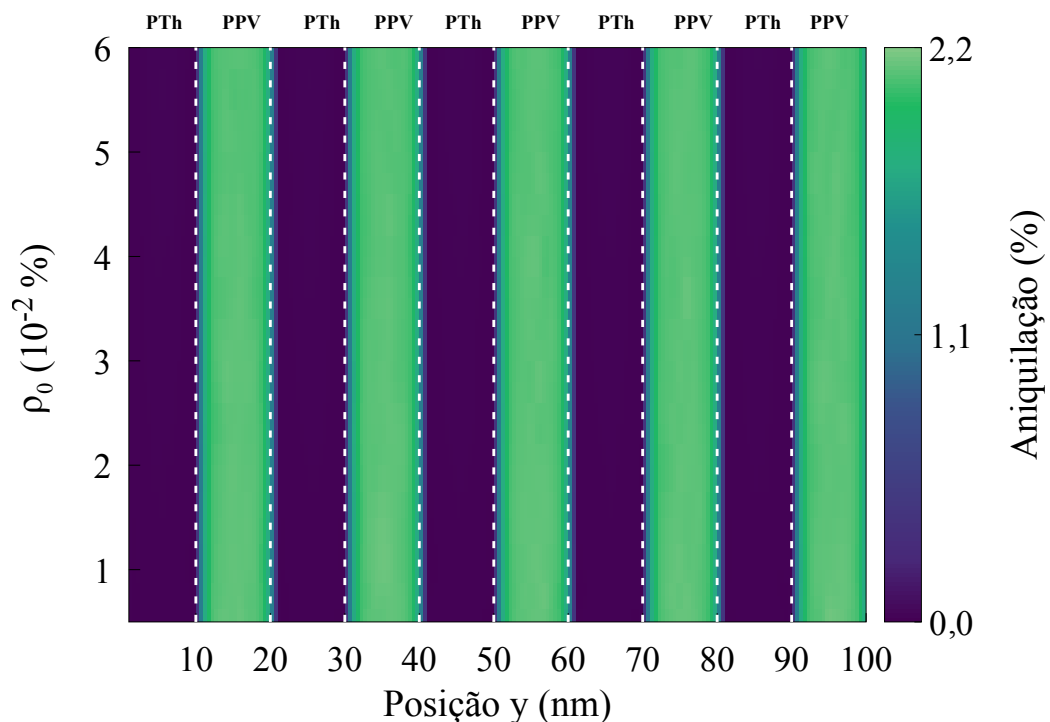


Figura 4.10: Percentual total de éxcitons aniquilados em função da posição  $y$  na rede, para as diferentes concentrações iniciais  $\rho_0$  simuladas. Os resultados correspondem a morfologia cuja espessura de camada é de 10 nm e  $\rho_{cri} = 0.0083$  %.

Observamos ainda, que o aumento da concentração inicial intensifica a aniquilação (como visto na Figura 4.7), mas sem alterar substancialmente sua distribuição espacial (como explicitado pela Figura 4.10), indicando que a morfologia atua como o principal fator determinante da localização dos eventos, enquanto a concentração controla a intensidade do processo.

De maneira geral, os resultados apresentados nesta seção demonstram que a espessura

---

dos domínios moleculares controla não apenas a intensidade global dos processos de aniquilação e fluorescência, mas também sua distribuição espacial ao longo do sistema. A transição observada entre regimes dominados por efeitos interfaciais (pequenas espessuras) e regimes de confinamento parcial de éxcitons (maiores espessuras) evidencia o papel fundamental da configuração morfológica na modulação da dinâmica de éxcitons em materiais orgânicos, com implicações diretas para a otimização do transporte de energia em dispositivos optoeletrônicos.

## 4.6 Transferência Intermaterial de Éxcitons

Com o intuito de aprofundar a compreensão dos efeitos morfológicos sobre a dinâmica de éxcitons, estudou-se a transferência de éxcitons entre os dois materiais constituintes das morfologias simuladas, considerando como concentração inicial a concentração crítica de cada espessura.

A Figura 4.11 apresenta  $\phi$  (Equação 4.3) do material 1 para o material 2 (PTh  $\rightarrow$  PPV), indicado em verde, e do material 2 para o material 1 (PPV  $\rightarrow$  PTh), indicado em azul, em função da espessura dos domínios morfológicos. Essa quantidade é calculada a partir do número de eventos de transferência de éxcitons ( $N_{exc}$ ) entre os dois materiais durante a simulação de KMC, para cada espessura de camada, normalizado pela concentração inicial  $\rho_0 = \rho_{cri}$  e pelo número de interfaces  $N_i$ .

$$\phi = \frac{N_{exc}}{N_i \cdot \rho_0}. \quad (4.3)$$

Observa-se que, para pequenas espessuras de camada, a transferência de éxcitons entre

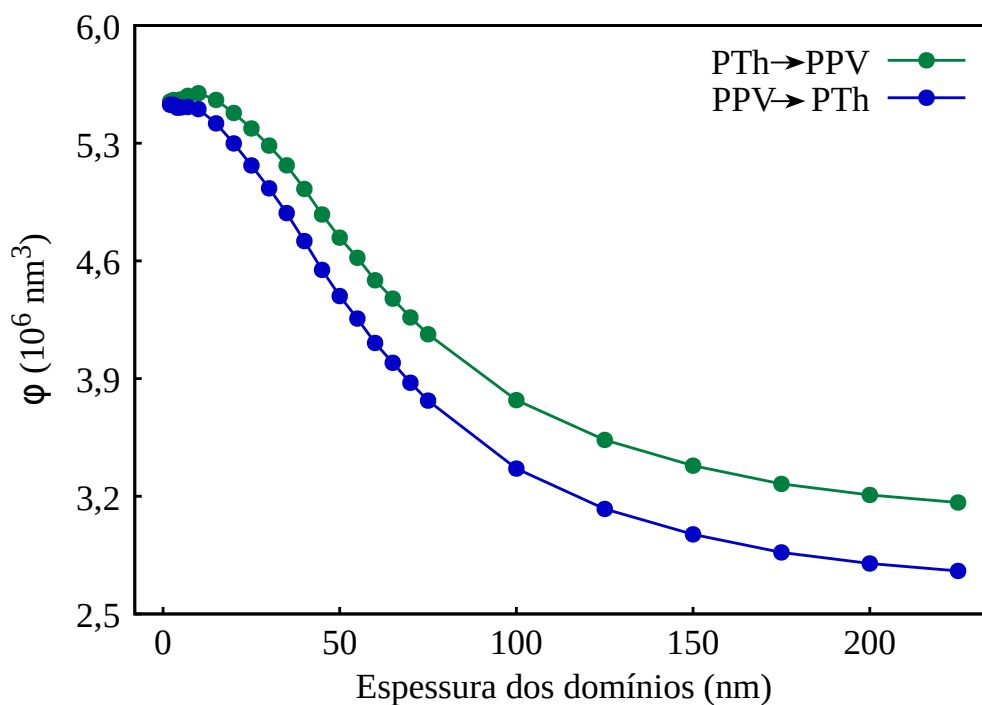


Figura 4.11: Densidade de fluxo de éxcitons como função da espessura da camada.

os materiais é relativamente elevada em ambas as direções, refletindo a alta densidade de interfaces presente nessas morfologias. Nesse regime, a proximidade espacial entre os domínios moleculares favorece eventos frequentes de transferência de éxcitons, intensificando o acoplamento entre os materiais, que por sua vez, também contribui para fluxos intermateriais mais próximos em magnitude.

À medida que a espessura da camada aumenta, verifica-se uma redução progressiva da transferência intermaterial em ambas as direções, indicando que a diminuição do número de interfaces atua como um fator limitante para fluxo de éxcitons entre domínios. Esse comportamento é consistente com interpretação de que, em morfologias com domínios mais extensos, os éxcitons permanecem por mais tempo dentro de um mesmo material antes de atingir uma interface molecular.

Em especial, ao ampliarmos a região inicial do gráfico, observa-se na Figura 4.12 que dentre os maiores valores de transferência intermaterial para as menores espessuras de domínio, o valor máximo acontece em  $Esp_{dom} = 10$  nm. Esse comportamento reforça a hipótese física de que a transferência de éxcitons entre os materiais impacta diretamente o processo de aniquilação, pois para esse valor de espessura observamos uma aniquilação máxima.

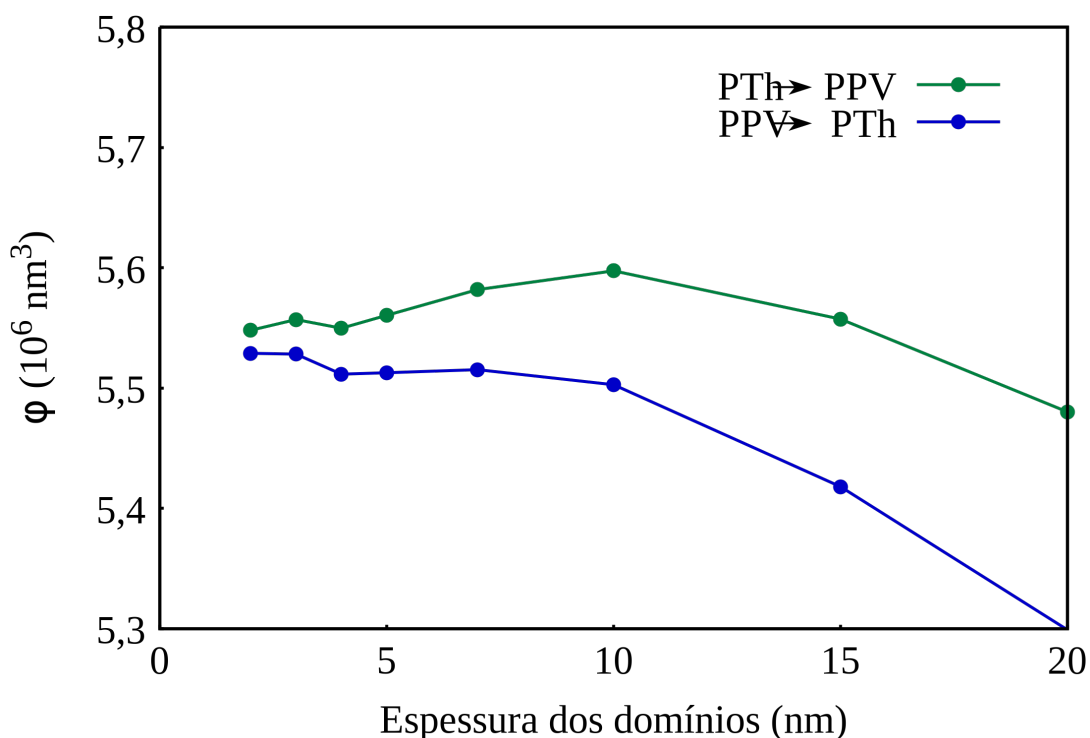


Figura 4.12: Densidade de fluxo de éxcitons como função da espessura da camada.

Ademais, observa-se uma assimetria entre os transportes PTh  $\rightarrow$  PPV e PPV  $\rightarrow$  PTh, especificamente para espessuras de camada intermediárias e maiores. Essa assimetria sugere diferenças na eficiência de transporte de éxcitons entre os materiais, as quais estão ligadas a assimetrias nos parâmetros advindos dos cálculos de estrutura eletrônica, mais especificamente, às taxas de transferência Förster que regem a dinâmica de éxcitons no sistema.

É importante ainda, destacar que essa análise é realizada no regime de concentração

---

crítica, no qual o processo de aniquilação se torna relevante. Nesse cenário, o fluxo de éxcitons não reflete apenas a conectividade entre materiais, mas também a competição entre processos de transferência, fluorescência e aniquilação. Dessa forma, a redução da transferência observada para maiores espessuras de camada está diretamente relacionada à redução da influência da aniquilação, conforme foi explicado nas seções anteriores.

Esses resultados reforçam que a espessura de domínios moleculares exerce papel central na modulação da transferência de éxcitons entre os materiais distintos, evidenciando a relevância do controle morfológico como estratégia para otimizar a dinâmica do transporte de energia em sistemas orgânicos. Dessa maneira, ao analisarmos a variação da transferência intermaterial para diferentes espessuras de domínio, torna-se possível compreender também as mudanças observadas no processo de aniquilação.

## CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigou-se de forma sistemática a influência da organização morfológica sobre a dinâmica de éxcitons em materiais orgânicos, com ênfase no processo de aniquilação éxciton-éxciton. Para isso, foi empregado um algoritmo de Monte Carlo Cinético (KMC), no qual os cálculos de estrutura eletrônica servem como parâmetros de entrada. A partir do algoritmo, foi possível tratar os processos de aniquilação explicitamente como função da estrutura do sistema.

As simulações foram realizadas em morfologias tridimensionais compostas por dois materiais orgânicos distintos, dímeros de PTh e PPV, organizados em domínios alternados cuja espessura foi sistematicamente variada. Esse procedimento permitiu investigar como a presença de interfaces, que por sua vez implica um grau de confinamento espacial e fluxo de éxcitons entre materiais, afetam a competição entre processos unimoleculares (fluorescência)

---

e bimoleculares (aniquilação).

A partir da análise das amplitudes relativas de fluorescência e aniquilação em função da concentração inicial de éxcitons, foi possível definir e extrair a concentração crítica para cada morfologia simulada. Observou-se que essa grandeza apresenta um comportamento fortemente dependente da espessura dos domínios, exibindo uma dependência não monotônica. Em particular, identificou-se um regime intermediário de espessura, em torno de  $Esp_{dom} = 10$  nm, no qual a concentração crítica atinge um valor mínimo, indicando que a aniquilação passa a dominar a dinâmica de éxcitons já em baixas concentrações. Para espessuras maiores, a concentração crítica aumenta significativamente, sugerindo a mitigação dos efeitos de aniquilação e favorecendo regimes de transporte de energia mais eficientes. Nesse sentido, a análise desses regimes permite identificar faixas morfológicas que devem ser evitadas, uma vez que promovem a maximização dos processos de aniquilação de éxcitons, resultando na limitação do transporte de éxcitons.

A análise comparativa entre simulações com e sem fluxo de éxcitons entre materiais evidenciou o papel central da transferência intermaterial na modulação da dinâmica de éxcitons. A simples supressão do fluxo foi suficiente para alterar drasticamente o comportamento da concentração crítica, demonstrando que a conectividade entre domínios constitui um fator determinante para a relevância dos processos de aniquilação.

Adicionalmente, a investigação das frações de éxcitons aniquilados e fluorescidos em cada material revelou uma redistribuição progressiva dos eventos de decaimento com o aumento da espessura da camada. Para domínios mais finos, observou-se uma predominância de aniquilação e fluorescência no PPV, associada às maiores taxas de difusão e à direcionalidade

---

do transporte de energia. À medida que a espessura aumenta, os éxcitons permanecem tempos maiores nos domínios de PTh, resultando em um aumento relativo da fluorescência nesse material e em uma redução da aniquilação total, em consonância com os valores mais elevados da concentração crítica observados nesse regime.

O uso de mapas de calor permitiu ainda uma visão global da dependência simultânea da aniquilação e da fluorescência com a espessura da camada e com a concentração inicial de éxcitons. Esses resultados confirmam que regimes de alta densidade de éxcitons intensificam fortemente os processos de aniquilação, e que morfologias com domínios mais espessos tendem a favorecer a fluorescência e a reduzir perdas não radiativas. Além disso, observa-se que a variação da concentração inicial, embora altere a magnitude da aniquilação no sistema como um todo, preserva o mesmo comportamento qualitativo da aniquilação para as diferentes concentrações de éxcitons.

A análise da distribuição espacial dos eventos de aniquilação e fluorescência ao longo da direção perpendicular às interfaces evidenciou que a morfologia não apenas controla a magnitude desses processos, mas também sua localização espacial. Observou-se que a forma das distribuições varia de maneira significativa com a espessura da camada, refletindo a competição entre confinamento e transferência intermaterial. Esses resultados reforçam a ideia de que a configuração morfológica pode ser utilizada como uma estratégia eficaz para controlar tanto a intensidade quanto a localização espacial das perdas de éxcitons em sistemas orgânicos.

Por fim, os resultados indicam que a maximização dos processos de aniquilação está diretamente associada a transferência de éxcitons intermaterial. Esse mecanismo intensifica o encontro entre éxcitons, favorecendo processos de aniquilação e impactando a dinâmica glo-

---

bal. Dessa forma, o transporte entre materiais deve ser analisado com cuidado no projeto morfológico desses materiais, uma vez que seu controle pode contribuir para reduzir perdas não radiativas e favorecer regimes mais eficientes de transporte de energia.

De maneira geral, os resultados apresentados neste trabalho evidenciam que o controle da morfologia exerce um papel central na dinâmica de éxcitons em materiais orgânicos. A compreensão detalhada dessa relação fornece elementos importantes para o projeto de dispositivos optoeletrônicos, nos quais a mitigação de perdas por aniquilação éxciton-éxciton é essencial para a otimização do transporte de energia e da eficiência global do dispositivo.

# APÊNDICE A

## ESTUDO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

### A.1 Problema de Muitos Corpos

O problema molecular [32] constituído por  $N$  elétrons e  $m$  núcleos pode ser resolvido a partir da equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}), \quad (\text{A.1})$$

em que,  $\Psi$  representa a função de onda total do sistema. Aqui  $\{\vec{r}\}$  denota o conjunto das posições dos elétrons,  $\{\vec{R}\}$  o conjunto das posições dos núcleos,  $E$  a energia do sistema e  $\hat{H}$  o operador Hamiltoniano. Este último possui a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}, \quad (\text{A.2})$$

onde  $\hat{T}_e$  é o operador que descreve a energia cinética dos elétrons e  $\hat{T}_N$  o operador energia cinética dos núcleos, que são dados, respectivamente, por:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2}{M_A}, \quad (\text{A.4})$$

onde "i" e "A", referem-se, respectivamente, às coordenadas dos elétrons e dos núcleos. Além disso,  $\hat{V}_{NN}$  é o operador que descreve a energia potencial de interação núcleo-núcleo,  $\hat{V}_{eN}$  a energia potencial de interação dos elétrons com os núcleos, e por fim,  $\hat{V}_{ee}$  descreve a energia potencial de interação entre os elétrons. Tais operadores são dados pelas seguintes equações:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^{N-1} \frac{K_e e^2}{r_{ij}}, \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^m \sum_{B>A}^{m-1} \frac{K_e Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}, \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{V}_{eN} = -\sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{K_e Z_A e^2}{R_{Ai}}. \quad (\text{A.7})$$

Dessa forma, reescrevendo os operadores no sistema de unidades atômicas ( $\hbar = e = M_e = K_e = 1$ ) e levando as equações A.3-A.7 à equação A.8, obtemos:

---


$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^m \sum_{B=1}^{m-1} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}}. \quad (\text{A.8})$$

### A.1.1 Expansão Adiabática

Como a velocidade com que os elétrons se movem é bem maior que a velocidade com que os núcleos se movimentam, é possível realizar uma separação de variáveis na função de onda com a seguinte dependência:

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = \Phi_E(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) \mathcal{X}_N(\{\vec{R}\}), \quad (\text{A.9})$$

onde  $\mathcal{X}_N$  é a parte nuclear da função de onda e  $\Phi_E$  a parte eletrônica dependente da posição dos elétrons ( $\{\vec{r}\}$ ) e da posição dos núcleos ( $\{\vec{R}\}$ ) como parâmetro. Ou seja, para a parte eletrônica, a variação de  $\{\vec{R}\}$  tem pouca influência. As equações A.8 e A.9 conduzem a equação de Schrödinger à:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2 (\Phi_E \mathcal{X}_N)}{M_A} - \mathcal{X}_N \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 (\Phi_E) + \mathcal{X}_N \Phi_E \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} + \mathcal{X}_N \Phi_E \sum_{A>B}^m \sum_{B=1}^{m-1} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \\ & - \mathcal{X}_N \Phi_E \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} = E \mathcal{X}_N \Phi_E. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

---

## A.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

O próximo passo para resolução desse problema molecular consiste em analisar o primeiro termo da equação A.10. Ao expandirmos  $\nabla_A^2(\mathcal{X}_N\Phi_E)$ , obtemos:

$$\nabla_A^2(\mathcal{X}_N\Phi_E) = \mathcal{X}_N\nabla_A^2\Phi_E + 2(\vec{\nabla}_A\Phi_E) \cdot (\vec{\nabla}_A\mathcal{X}_N) + \Phi_E\nabla_A^2\mathcal{X}_N. \quad (\text{A.11})$$

A aproximação de Born-Oppenheimer [32] consiste em zerar os dois primeiros termos da equação A.11 com a justificativa de que a parte eletrônica  $\Phi_E$  depende apenas parametricamente da posição dos núcleos. Logo,  $\vec{\nabla}_A\Phi_E = 0$ , e, assim:

$$\nabla_A^2(\mathcal{X}_N\Phi_E) = \Phi_E\nabla_A^2\mathcal{X}_N. \quad (\text{A.12})$$

Dessa maneira, aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer segundo a equação A.12 e dividindo a equação A.10 por  $\mathcal{X}_N\Phi_E$ , desacopla-se a função eletrônica da função nuclear e obtém-se

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\Phi_E} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2(\Phi_E) + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} \\ & = E + \frac{1}{\mathcal{X}_N} \frac{1}{2} \sum_{A=1}^m \frac{\nabla_A^2(\mathcal{X}_N)}{M_A} - \sum_{A>B}^m \sum_{B=1}^{m-1} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Segundo A.13, temos uma equação que de um lado depende apenas de  $\mathcal{X}_N$  e do outro somente de  $\Phi_E$ . Assim, igualando esta a  $\mathcal{E}(\{\vec{R}\})$ , obtém-se uma equação eletrônica e outra nuclear. Grande parte das propriedades de estrutura eletrônica de interesse deste projeto são oriundas da equação eletrônica.

---

Neste sentido, vamos nos concentrar na solução de  $\hat{H}_{el}$ . Multiplicando a parte eletrônica por  $\Phi_E$ , obtém-se:

$$\hat{H}_{el}\Phi_E(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}) = \mathcal{E}(\{\vec{R}\})\Phi_E(\{\vec{r}\}; \{\vec{R}\}), \quad (\text{A.14})$$

com a hamiltoniana eletrônica dada, em unidades atômicas, por:

$$\hat{H}_{el} = \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} \right]. \quad (\text{A.15})$$

A equação de Schrödinger eletrônica fornece o cálculo da energia eletrônica, momento de dipolo, densidade eletrônica, dentre outras características.

## A.2 Teoria do Funcional Densidade

Daqui em diante chamaremos  $\Phi_E \rightarrow \Phi$  e  $\hat{H}_{el} \rightarrow \hat{H}$ . Além disso, dada uma certa organização dos núcleos  $\{\vec{R}\}$ , denotamos a função de onda por  $\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \{\vec{R}\}) = \Phi(\{\vec{x}\})$ . Onde  $\{\vec{x}\} = \{\vec{x}(\vec{r}, \omega)\}$ , sendo  $\vec{r}$  e  $\omega$  as coordenadas espacial e de spin, do elétron, respectivamente. Multiplicando ambos os lados da equação A.14 por  $\Phi^*$  e integrando em todas as coordenadas espaciais  $\{\vec{r}\}$  e de spin  $\{\omega\}$  teremos,

$$\mathcal{E}[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \int \Phi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \hat{H} \Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N. \quad (\text{A.16})$$

Isto é, a energia eletrônica pode ser vista como um funcional da função de onda  $\Phi(\vec{x}_1 \vec{x}_2 \dots \vec{x}_N)$

---

e pode ser obtida como o valor esperado da hamiltoniana eletrônica.

Entretanto, dada uma função de onda  $\Phi(\vec{x}_1\vec{x}_2\dots\vec{x}_N)$ , a solução da equação A.14 será uma função de  $4N$  coordenadas ( $3N$  coordenadas espaciais e  $N$  coordenadas de spin). Tal equação não possui solução analítica e tem soluções numéricas complicadas.

Neste contexto, P. Hohenberg e W.Kohn [33] mostraram que não é preciso lidar com a função de onda. Ou seja, existe uma alternativa ao problema de  $N$  elétrons, chamada de Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A partir da equação para a hamiltoniana eletrônica A.15, podemos introduzir os operadores a uma e a duas partículas,  $\hat{O}_1$  e  $\hat{O}_2$ , respectivamente, e reescrever a equação como

$$\hat{H}_{el} = \hat{O}_1 + \hat{O}_2, \quad (\text{A.17})$$

onde,

$$\hat{O}_1 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}}, \quad (\text{A.18})$$

$$\hat{O}_2 = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A.19})$$

Pode-se observar que a hamiltoniana eletrônica depende apenas das posições e número atômico dos núcleos e do número total de elétrons. Essa dependência sugere a introdução do operador densidade eletrônica  $\rho$ , com a qual podemos investigar várias propriedades eletrônicas, sem saber necessariamente a forma da função de onda. Dessa maneira, quando integrada em

---

todo o espaço, a função deve fornecer o número total de elétrons  $N$ :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{A.20})$$

A partir daqui, teremos por objetivo mostrar que a energia como funcional da função de onda

$$\mathcal{E}[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{O}_1 + \hat{O}_2 | \Phi \rangle, \quad (\text{A.21})$$

pode ser reescrita como um funcional da densidade eletrônica.

Para tal, precisamos introduzir alguns conceitos da Mecânica Estatística. Segundo essa teoria, o operador densidade  $\gamma$  representado pelos elementos de matriz, assume a seguinte forma,

$$\langle \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N | \gamma | \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N \rangle = \gamma(\vec{x}_1, \vec{x}'_1, \dots, \vec{x}_N, \vec{x}'_N) = \psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \quad (\text{A.22})$$

Caso tenhamos  $\vec{x}_i = \vec{x}'_i$ , essa representação resulta em  $|\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2$ .

Assumindo que as primeiras  $k$  partículas não estão no espaço do operador densidade e integrando sobre todas as partículas nesse espaço, ou seja, de  $(k + 1)$  em diante, temos

---


$$\gamma_k(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_k, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_k) = \binom{N}{k} \int d\vec{x}'_{k+1} \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_{k+1} \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_k, \vec{x}'_{k+1}, \dots, \vec{x}'_N) \times$$

$$\psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_k, \vec{x}_{k+1}, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{A.23})$$

Essa integral, define o elemento de matriz reduzido do operador densidade de ordem  $k$ . Na Teoria do Funcional Denisdade, nosso interesse está em  $k = 1$  e  $k = 2$ . Para  $k = 1$

$$\gamma_1(\vec{x}'_1, \vec{x}_1) = \frac{N!}{1!(N-1)!} \int d\vec{x}'_2 \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{A.24})$$

E integrando sobre a parte de spin, obtemos

$$\int d\omega_1 d\omega'_1 \gamma_1(\vec{x}'_1, \vec{x}_1) = N \int d\omega_1 d\omega'_1 d\vec{x}'_2 \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$$

$$= \rho(\vec{r}'_1, \vec{r}_1), \quad (\text{A.25})$$

que para o caso em que  $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$ , obtém-se a densidade eletrônica já conhecida,

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int d\omega_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{A.26})$$

que quando integrada em  $\vec{r}_1$ , fornece o número de elétrons:  $N = \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1)$

Efetuando o mesmo procedimento detalhado acima para  $k = 2$ , temos

---


$$\gamma_2(\vec{x}'_1, \vec{x}'_2, \vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{N!}{2!(N-2)!} \int d\vec{x}'_3 \dots d\vec{x}'_N d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}'_1, \dots, \vec{x}'_N) \psi^*(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{A.27})$$

Integrando novamente sobre a parte de spin e fazendo  $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$  e  $\vec{r}'_2 = \vec{r}_2$ , obtemos

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\vec{x}_3 \dots d\vec{x}_N \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{A.28})$$

A partir desses resultados é possível mostrar que os valores esperados de  $\hat{O}_1$  e  $\hat{O}_2$  dependem explicitamente da densidade eletrônica. Sendo assim, conclui-se que a energia também é um funcional da densidade, levando esses resultados na equação A.21. Tal conclusão é mais amplamente entendida, por meio dos teoremas de Hohenberg e Kohn, que nos asseguram que a densidade eletrônica de um sistema é suficiente para caracterizá-lo e descrevê-lo. Para o cálculo da energia, precisamos recorrer à metodologia desenvolvida por Kohn e Sham [34]. Primeiramente, reescrevemos a equação A.21, como

$$\mathcal{E}[\rho] = T_{ni}[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}(\rho) + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho], \quad (\text{A.29})$$

em que, o primeiro termo representa o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem entre si, o segundo termo a interação núcleo-elétron, o terceiro termo a interação elétron-elétron, o quarto termo, a correção da energia cinética a partir da interação dos elétrons e, por fim, o termo que caracteriza as correções não clássicas da energia de repulsão

---

entre os elétrons. Os últimos dois termos da equação acima, constituem o funcional de energia de troca e correlação [35].

O prosseguimento do trabalho de Kohn e Sham conduz a uma equação para uma única partícula, sujeita a um potencial  $V_{ef}$ . Com efeito, resolve-se as  $N$  equações de Schrödinger de um elétron e determina-se os orbitais de spin  $\beta_i(\vec{r})$ , que por sua vez, caracterizam a densidade eletrônica do sistema estudado. A equação intitulada de equação de Kohn-Sham é dada por

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})\right) \beta_i(\vec{r}) = \epsilon_i \beta_i(\vec{r}), \quad (\text{A.30})$$

ou ainda, escrito de outra maneira:

$$\hat{K}_i \beta_i(\vec{r}) = \epsilon_i \beta_i(\vec{r}), \quad (\text{A.31})$$

onde  $\hat{K}_i$  é o operador de Kohn-Sham e  $\epsilon_i$  são as autoenergias dos respectivos orbitais  $\beta_i(\vec{r})$ .

Para solucionar o problema eletrônico a partir da formulação de Kohn-Sham faz-se necessário a determinação da densidade eletrônica do sistema, que assume a forma:

$$\rho = \sum_i^N \langle \beta_i | \beta_i \rangle. \quad (\text{A.32})$$

As soluções das equações de Kohn-Sham são os orbitais  $\beta_i$ . Por fim, é possível escrever os  $\beta_i$  como uma combinação linear dos orbitais atômicos  $\xi_j$ . Assim,

$$\beta_i = \sum_j c_{ij} \xi_j. \quad (\text{A.33})$$

---

Para resolver a equação de Khon-Sham A.30, é escolhido um conjunto de funções de base  $\xi$ . Posteriormente, inicializa-se o funcional de troca e correlação a ser utilizado ( $V_{ef}$ ). Com isso em mãos, é possível construir a matriz densidade  $\rho$ , a partir dos coeficientes  $c_{ij}$  determinados a partir de  $\langle \xi_i | \xi_j \rangle$ . A partir disso, resolvemos as equações de Khon-Sham. Com a solução, constrói-se uma nova matriz  $\rho_n$  e por fim, um teste de convergência é realizado. Se  $\rho$  e  $\rho_n$  convergirem dentro de um valor estipulado, obtém-se a solução do problema e suas propriedades. Caso não haja convergência, os passos citados são realizados novamente até que o critério de convergência seja obedecido.

### A.3 Método dos Ensembles nucleares

Os métodos mais usuais para a simulação dos espectros de absorção e emissão baseiam-se na aproximação de Franck-Condon (FC). Tal metodologia faz uma aproximação limitada para casos em que as geometrias otimizadas da molécula escolhida não são consideravelmente distintas nos estados fundamental e primeiro estado excitado. No entanto, o método FC não mostra-se preciso para moléculas orgânicas flexíveis, pois essa diferença entre os estados é considerável. Alternativamente, o Método dos Ensembles Nucleares mostra-se mais apropriado para moléculas orgânicas, pois considera as diferentes conformações nucleares e os diferentes modos normais de vibração de um sistema [36], [37].

Essa metodologia faz uso dos modos normais de frequência, obtidos por meio das geometrias otimizadas em um estado eletrônico de uma molécula. Aproxima-se a molécula por um conjunto de osciladores harmônicos independentes, cujas frequências são os modos

---

normais de vibração [38]. Assim, por meio de uma distribuição de Wigner (fazendo uma série de fotografias da molécula nos diferentes modos normais), gera-se o ensemble de geometrias em torno da geometria otimizada.

Os cálculos feitos via DFT fornecem as energias verticais de transição  $\Delta E$  (que são calculadas como gaussianas de largura  $K_B T$ ) e força de oscilador  $f$ . E por meio da convolução de 500 gaussianas  $G$ , centradas nas energias verticais de transição, obtém-se o espectro de absorção, a partir da secção de choque de absorção  $\sigma$  em função da energia  $E$  [36, 29],

$$\sigma(E) = \frac{\pi e^2 \hbar}{2mc\epsilon_0} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i G(E - \Delta E_i, \delta), \quad (\text{A.34})$$

utilizando-se os modos normais de vibração do estado fundamental ( $S_0$ ). Onde  $e$  é a carga do elétron,  $m$  é sua massa,  $\hbar$  é a razão da constante de Planck  $h$  por  $2\pi$ ,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $N$  é o número de configurações moleculares,  $f_i$  e  $\Delta E_i$ , a força de oscilador e a energia vertical de transição de cada configuração molecular, respectivamente, e  $\delta$  é o desvio padrão da gaussiana.

Ademais, a partir do mesmo procedimento, utilizando-se os modos normais de vibração do primeiro estado excitado ( $S_1$ ) obtém-se o espectro de emissão por meio da taxa diferencial de emissão  $I$ , em função da energia  $E$  [36, 29],

$$I(E) = \frac{e^2}{2\pi\hbar mc^3 \epsilon_0} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta E_i^2 f_i G(E - \Delta E_i, \delta). \quad (\text{A.35})$$

## APÊNDICE B

### TESTES DE ALGORITMO

#### B.1 Teste de equivalência morfológica

Com o objetivo de verificar a equivalência entre sistemas que apresentam a mesma espessura de domínios, mas diferentes números de interfaces, foram realizados testes adicionais, cujos resultados são apresentados a seguir. Esses testes fornecem respaldo metodológico para a simulação de morfologias com números distintos de interfaces, indicando que, no regime analisado, a variável geométrica relevante para a dinâmica de éxcitons é a espessura dos domínios, e não o número absoluto de interfaces. Para isso, analisamos a invariância da concentração crítica, extraída a partir das amplitudes relativas de fluorescência e aniquilação, conforme mostrado na Figura B.1, para sistemas com espessura fixa  $E_{sp_{dom}} = 10$  nm e números de interfaces iguais a 10, 20, 30 e 40.

Em todos os quatro casos analisados na Figura, a concentração crítica determinada é

a mesma, assumindo o valor de 0,0083%, independentemente do número de interfaces. Esse resultado reforça a equivalência dos sistemas considerados.

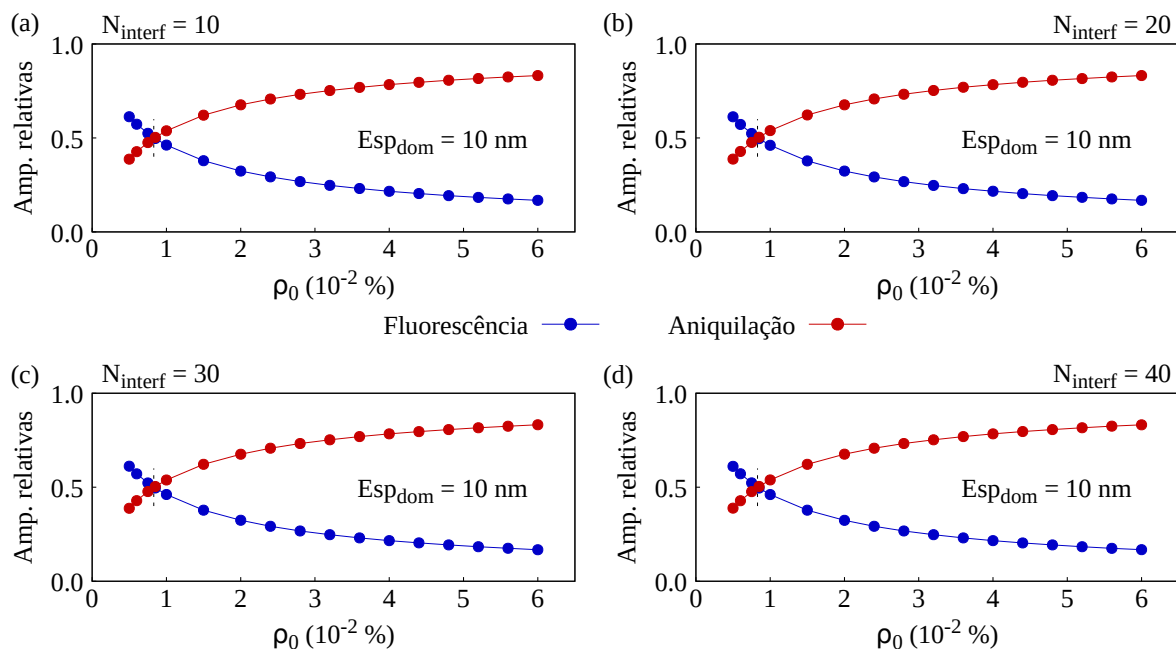


Figura B.1: Amplitudes relativas de fluorescência e aniquilação em função da concentração para morfologias com mesma espessura de domínios e números de interfaces iguais a 10, 20, 30 e 40.

---

## Referências Bibliográficas

- [1] Luiz A Ribeiro, Pedro H Oliveira Neto, Wiliam F da Cunha, Luiz F Roncaratti, Ricardo Gargano, Demétrio A da Silva Filho, and Geraldo M e Silva. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. The Journal of chemical physics, 135(22):12B602, 2011.
- [2] Bernard Kippelen and Jean-Luc Brédas. Organic photovoltaics. Energy & Environmental Science, 2(3):251–261, 2009.
- [3] R. S. Knox. Theory of Excitons. Academic Press, 1963.
- [4] E. A. Silinsh. Organic Molecular Crystals. Springer, 1980.
- [5] S. R. Forrest. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. Nature, 428:911–918, 2004.
- [6] M. Pope and C. E. Swenberg. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. Oxford University Press, 1999.
- [7] C. Deibel and V. Dyakonov. Organic Solar Cells: Principles, Devices, and Materials. Wiley-VCH, 2010.
- [8] Maksudul M Alam and Samson A Jenekhe. Efficient solar cells from layered nanostructures of donor and acceptor conjugated polymers. Chemistry of Materials, 16(23):4647–4656, 2004.

- 
- [9] Zhiyong Liu. Enhancing the photovoltaic performance with two similar structure polymers as donors by broadening the absorption spectrum and optimizing the molecular arrangement. Organic Electronics, 93:106153, 2021.
- [10] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Plastic solar cells. Advanced Functional Materials, 11(1):15–26, 2001.
- [11] Jean-Luc Brédas, Joseph E Norton, Jérôme Cornil, and Veaceslav Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. Accounts of chemical research, 42(11):1691–1699, 2009.
- [12] I. Hwang, C. R. McNeill, and N. C. Greenham. Interfacial engineering for high-performance organic solar cells. Journal of Applied Physics, 111:074514, 2012.
- [13] M. A. Baldo and S. R. Forrest. Exciton annihilation in organic thin films. Physical Review B, 62:10967–10977, 2000.
- [14] Volkhard May and Oliver Kühn. Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems. Wiley-VCH, 2008.
- [15] Th Förster. 10th spiels memorial lecture. transfer mechanisms of electronic excitation. Discussions of the Faraday Society, 27:7–17, 1959.
- [16] Leonardo Evaristo de Sousa, Demétrio Antônio da Silva Filho, Rafael Timóteo de Sousa, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Exciton diffusion in organic nanofibers: A monte carlo study on the effects of temperature and dimensionality. Scientific reports, 8(1):1–7, 2018.

- 
- [17] AJ Lewis, A Ruseckas, OPM Gaudin, GR Webster, PL Burn, and IDW Samuel. Singlet exciton diffusion in meh-ppv films studied by exciton–exciton annihilation. Organic Electronics, 7(6):452–456, 2006.
- [18] Thuc-Quyen Nguyen, Ignacio B Martini, Jei Liu, and Benjamin J Schwartz. Controlling interchain interactions in conjugated polymers: the effects of chain morphology on exciton- exciton annihilation and aggregation in meh- ppv films. The Journal of Physical Chemistry B, 104(2):237–255, 2000.
- [19] Paul E Shaw, Arvydas Ruseckas, Jeffrey Peet, Guillermo C Bazan, and Ifor DW Samuel. Exciton–exciton annihilation in mixed-phase polyfluorene films. Advanced Functional Materials, 20(1):155–161, 2010.
- [20] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci. Conjugated polymer-based organic solar cells. Chemical Reviews, 107:1324–1338, 2007.
- [21] Th Förster. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. Annalen der physik, 437(1-2):55–75, 1948.
- [22] Anna Köhler and Heinz Bässler. Electronic processes in organic semiconductors: An introduction. John Wiley & Sons, 2015.
- [23] Joseph R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, 3 edition, 2006.
- [24] Eran Rabani Uddin, Shiekh Zia and Ali Javey. Universal inverse scaling of exciton–exciton annihilation coefficient with exciton lifetime. Nano Letters, 21(1):424–429, 2020.

- 
- [25] et al. Born, Larissa dos Santos. Electronic-structure effects on the exciton annihilation radius in organic materials. The Journal of Physical Chemistry C, –(–):–, 2025.
- [26] et al. Firdaus, Yuliar. Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors. Nature communications, 11(1):5220, 2020.
- [27] Chunyi Zhi and Liming Dai. Flexible energy conversion and storage devices. John Wiley & Sons, 2018.
- [28] Umer Mehmood, Amir Al-Ahmed, and Ibelwaleed A Hussein. Review on recent advances in polythiophene based photovoltaic devices. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57:550–561, 2016.
- [29] Leonardo Evaristo de Sousa, Laura Simonassi Raso de Paiva, Demétrio Antônio da Silva Filho, Gjergji Sini, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Assessing the effects of increasing conjugation length on exciton diffusion: from small molecules to the polymeric limit. Physical Chemistry Chemical Physics, 23(29):15635–15644, 2021.
- [30] Emmanuelle Hennebicq, Geoffrey Pourtois, Gregory D Scholes, Laura M Herz, David M Russell, Carlos Silva, Sepas Setayesh, Andrew C Grimsdale, Klaus Müllen, Jean-Luc Brédas, et al. Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: an improved förster model. Journal of the American Chemical Society, 127(13):4744–4762, 2005.
- [31] Leonardo Evaristo de Sousa, Fernando Teixeira Bueno, Luciano Ribeiro, Luiz Antônio Ribeiro Junior, Demétrio Antônio da Silva Filho, and Pedro Henrique de Oliveira Neto.

- 
- Role of exciton density in organic materials: Diffusion length, lifetime, and quantum efficiency. Chemistry of Materials, 31(17):6818–6823, 2019.
- [32] Attila Szabo and Neil S Ostlund. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 2012.
- [33] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [34] W Kohn and LJ Sham. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas. Physical review, 137(6A):A1697, 1965.
- [35] 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.
- [36] 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, 2014.
- [37] Antonio Luciano de Almeida Fonseca Leonardo Evaristo de Sousa, Luiz Antonio Ribeiro 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.
- [38] Fábris Kossoski and Mario Barbatti. Nuclear ensemble approach with importance sam-

---

pling. journal of chemical theory and computation. Journal of chemical theory and computation, 14(6):3173–3183, 2018.