

2. ASPECTOS TEÓRICOS

Como foi discutido na introdução, a utilização de técnicas de deposição, assim como a dopagem dos filmes finos de moléculas orgânicas, são parâmetros-chaves no aumento da eficiência dos dispositivos orgânicos. De forma geral, quando um sistema molecular orgânico, por exemplo, um filme fino, é dopado, a resposta do sistema, ao ser perturbado, vai depender da interação entre as moléculas presentes no filme. Para entender esta idéia considere as moléculas **A** e **B**, as quais constituem dois sistemas moleculares independentes, que ao serem excitados, respondem de formas diferentes. Assim, se $E\{\dots\}$, é uma função que descreve o sistema **A** e $J\{\dots\}$ a função que descreve o sistema **B**, então as respostas $H\{\dots\}$ e $M\{\dots\}$ destes sistemas, a uma perturbação $S(\vec{r}, t)$, são obtidas pelas expressões:

$$\begin{aligned} H(\vec{r}, t) &= E\{S(\vec{r}, t)\} \\ M(\vec{r}, t) &= J\{S(\vec{r}, t)\} \end{aligned} \quad (2-1)$$

Quando o sistema molecular é dopado usando a molécula **A** como matriz e a molécula **B** como dopante, surge uma nova função $D\{\dots\}$, cujas propriedades dependem das características dos sistemas iniciais. Assim, a resposta deste novo sistema à perturbação $S(\vec{r}, t)$ escreve-se como:

$$G(\vec{r}, t) = D\{S(\vec{r}, t)\} \quad (2-2)$$

A forma de $G(\vec{r}, t)$ vai depender do tipo de interações internas que aconteçam no sistema $D\{\dots\}$. Por exemplo, a resposta do novo sistema pode ser escrita como uma combinação linear das respostas dos sistemas independentes, onde as características de cada um dos subsistemas são preservadas. Mas pode acontecer que a resposta $G(\vec{r}, t)$ não possa ser escrita como uma combinação linear, ou seja, que o novo sistema, além de possuir as características dos sistemas iniciais, apresente também características próprias.

A estrutura da função $D\{\dots\}$ depende então, das interações que possam surgir entre as moléculas que formam o sistema molecular. Enfim, a função $D\{\dots\}$ também pode ser influenciada por variações nas condições iniciais do sistema. Por exemplo, se o sistema molecular consiste de um filme fino dopado, é possível que pequenas mudanças formadas no momento de se depositar o filme (variações na rugosidade e homogeneidade do filme) propiciem mudanças na resposta do sistema.

Estes possíveis comportamentos dos sistemas físicos, em especial sistemas formados por filmes finos orgânicos dopados, vão ser essenciais para este trabalho, onde a idéia principal é comparar, através da análise de processos físicos intermoleculares, as diferentes técnicas de fabricação de filmes finos orgânicos, fabricados com os mesmos parâmetros de deposição.

Este capítulo pretende apresentar os principais aspectos teóricos envolvidos no estudo de filmes finos dopados. Inicia-se com uma breve descrição do fenômeno de luminescência em moléculas orgânicas, dando ênfase na fotoluminescência e na eletroluminescência. Na seqüência, é realizado um resumo de alguns processos de transferência de energia entre moléculas orgânicas, os quais são fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Também se apresenta informação sobre os complexos de terras-raras, que são usados na fabricação do sistema molecular 2.

2.1. Luminescência em moléculas orgânicas

A luminescência é a emissão de fótons (radiação UV, visível ou infravermelha) em um sistema, como resposta a uma perturbação induzida por diferentes meios. Esta perturbação faz com que o sistema absorva energia e efetue uma transição, do estado fundamental para um dos seus estados eletrônicos excitados. A emissão de radiação é produzida quando o sistema decai de novo para seu estado fundamental, liberando fótons no processo. Dependendo da forma como acontece a excitação do sistema, a luminescência é classificada segundo a Tabela 1.

Nesta dissertação, os sistemas moleculares (filmes finos orgânicos) estudados, são excitados através de fótons (fotoluminescência) ou mediante um campo elétrico (eletroluminescência). As principais características destes processos são descritas a seguir.

Tabela 1. Tipos de luminescência

MODO DE EXCITAÇÃO	FENÔMENO
Fótons	Fotoluminescência
Radiação Ionizante	Radioluminescência
Raios Catódicos	Catodoluminescência
Calor	Termoluminescência
Processos Químicos	Quimioluminescência
Processos Bioquímicos	Bioluminescência
Força de Fricção	Triboluminescência
Ultra-som	Sonoluminescência
Campo Elétrico	Eletroluminescência

2.2. Fotoluminescência

Um filme fino é uma camada fina de material sólido da ordem dos nanômetros até os micrometros, depositado sobre um substrato específico [6]. A camada fina pode ser constituída por materiais metálicos, semicondutores, polímeros, moléculas orgânicas, etc. No caso desta dissertação, a camada fina está formada por moléculas orgânicas depositadas sobre substratos de vidro, quartzo ou silício, e vai ser usada posteriormente para analisar o processo de fotoluminescência, quando o filme é excitado mediante fótons. Assim, ao incidir o feixe de luz sobre as moléculas do filme, ocorre o processo de absorção, que é governado pela lei de Beer-Lambert (1-3)¹. A absorbância A e a transmitância T que caracterizam um meio são definidas a partir das intensidades da luz incidente (I_{λ}^0) e transmitidas (I_{λ}) no sistema, para um determinado comprimento de onda:

$$A(\lambda) = -\log(T) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \quad (2-3)$$

$$A(\lambda) = \xi(\lambda) d C$$

¹ No caso de baixas concentrações e moléculas de cromóforos que não interagem entre se, a absorção é proporcional à concentração.

Onde ξ é o coeficiente de absorção molar, C a concentração do meio e d a espessura do filme fino. Dividindo a absorvância A , pela espessura do filme, é obtido o coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$, que está dado por:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} \quad (2-4)$$

Utilizando a equação (1-4), a intensidade da luz transmitida através do filme pode ser escrita como:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 \exp[-\alpha(\lambda)d] \quad (2-5)$$

Antes que a molécula seja excitada, os elétrons que estão no estado fundamental ocupam, segundo o princípio de exclusão de Pauli, alguns dos orbitais moleculares, como por exemplo, os orbitais σ , π ou n , onde o último orbital ocupado é chamado de HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia). Quando ocorre a absorção de energia, os elétrons são transferidos para um dos orbitais σ^* , π^* , dos quais o LUMO é orbital não ocupado de menor energia. No momento em que acontece a transição eletrônica, o spin do elétron, de acordo a regra de Hund, não muda, e o número total de spin $S = \sum s_i$ com $s_i = \pm \frac{1}{2}$, permanece igual a zero. A multiplicidade dos estados envolvidos ($M = 2S + 1$) torna-se igual a 1 (estados singleto), e a transição é conhecida como **singleto-singleto**. Mas é possível que o elétron sofra uma mudança no seu spin, devido ao acoplamento spin-órbita, de tal forma que o número total de spin S seja 1, tomando a multiplicidade (M) igual a 3. Tal estado é chamado **estado tripleto** e a transição é conhecida como **singleto-tripletto**.

Existem diversos processos (trajetórias) por meio das quais uma molécula excitada pode retornar ao seu estado fundamental, liberando energia de forma radiativa (mediante a emissão de fótons), ou de forma não radiativa (fônons, por exemplo).

Estes processos podem ser visualizados usando o diagrama de Perrin-Jablonsky [7], onde são representados os estados singleto (S) e tripleto (T) da molécula, assim como as possíveis trajetórias de desexcitação (Figura 1). Nesta figura, as linhas sólidas e tracejadas representam os processos radiativos, enquanto que as linhas pontilhadas são as transições não radiativas.

Algumas características destes processos são descritas a seguir:

Processos radiativos:

- *Fluorescência*: É a emissão de fótons que acompanha a relaxação de S_1 para S_0 .
- *Fosforescência*: A emissão de fótons, quando o sistema relaxa do estado T_1 para o estado S_0 . Esta transição é proibida, mas pode ser observada, devido, por exemplo, ao acoplamento spin – órbita.

Processos não radiativos:

- *Conversão interna*: Transição não radiativa entre dois estados eletrônicos da mesma multiplicidade.
- *Cruzamento intersistema*: Transição não-radiativa entre os dois níveis vibracionais isoenergéticos, e que pertencem a estados eletrônicos de diferente multiplicidade.
- *Aniquilação Triplete-Tripleto*: Quando acontece uma colisão entre duas moléculas que estão num estado T_1 , pode-se fornecer energia ao sistema, para permitir que uma delas retorne ao estado S_1 , levando a uma emissão de fluorescência com retardo.
- *Transições Triplete – Tripleto*: Uma vez que a molécula esteja num estado excitado T_1 , ela pode absorver um fóton de comprimento de onda diferente, e levar a uma transição entre os estados triplete, já que estas são permitidas pelo spin.

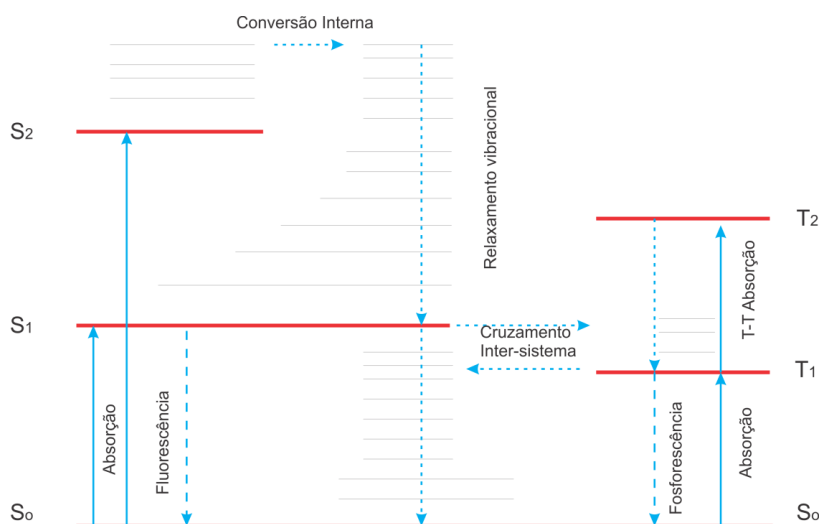


Figura 1. Diagrama de Perrin-Jablonsky ^[7]. S_i e T_i representam os estados de singlete e triplete da molécula ($i=0,1,2\dots$).

Estas trajetórias ou processos de relaxação na molécula apresentam uma dinâmica de desativação que é descrita por uma série de parâmetros, conhecidos como os tempos de vida radiativo (τ_r), não-radiativo (τ_{nr}), e as taxas de decaimento k_r e k_{nr} , as quais proporcionam informação de como o sistema libera energia, e quais são as trajetórias mais prováveis. Assim, a relação entre τ e k é:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (2-6)$$

a qual é válida para termos radiativos e não-radiativos.

A Figura 2 esquematiza as diferentes taxas de decaimento tanto radiativas como não radiativas, onde:

1. k_r^s é a taxa de decaimento radiativo de $S_1 \rightarrow S_0$ com emissão de fluorescência.
2. k_{ic}^s é a taxa de decaimento para conversão interna de energia.
3. k_{isc} é a taxa de decaimento para o cruzamento inter-sistema.
4. k_r^T é a taxa de decaimento radiativo $T_1 \rightarrow S_0$ com emissão de fosforescência.
5. k_{nr}^T é a taxa de decaimento não radiativo $T_1 \rightarrow S_0$.

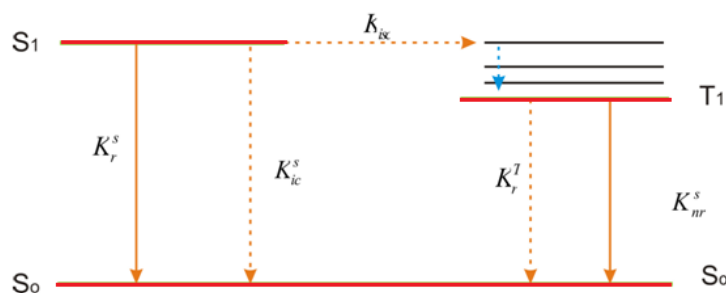


Figura 2. Esquema das diferentes taxas constantes de decaimento.

Para calcular o tempo de vida da molécula, no estado excitado singlete, é necessário conhecer a taxa total de decaimento para este estado. Se

$k_{Tot}^s = k_r^s + k_{nr}^s$, pode-se calcular o tempo de vida total τ_{Tot}^s como:

$$\tau_{Tot}^S = \frac{1}{k_{Tot}^S} = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (2-7)$$

Da mesma forma que para a equação (1-7), pode-se obter o tempo de vida total para o estado tripleto:

$$\tau_{Tot}^T = \frac{1}{k_{Tot}^T} = \frac{1}{k_r^T + k_{nr}^T} \quad (2-8)$$

A intensidade de fluorescência i_f é definida pela quantidade de fótons emitidos por unidade de tempo. Se A e A^* representam a molécula no estado fundamental e em um dos seus estados excitados respectivamente, a trajetória de desativação radiativa pode ser representada como $A^* \xrightarrow{k_r^S} A + h\nu$, e a intensidade de fluorescência por ser dada pela expressão:

$$i_f(t) = k_r^S [{}^1A^*] = k_r^S [{}^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (2-9)$$

Onde $[{}^1A^*]$ é a molécula excitada no primeiro estado de singleto (S_1) e $[{}^1A^*]_0$ é o número de moléculas excitadas em $t = 0$. Na equação (1-9) pode-se observar que a intensidade de fluorescência num instante t , após excitar o sistema com um pulso de luz no tempo $t = 0$, é proporcional ao número de moléculas excitadas, e decai exponencialmente no tempo.

2.3. Eletroluminescência em moléculas orgânicas

De forma geral, a eletroluminescência (EL) é a conversão direta de energia elétrica em radiação ^[8] por qualquer meio, seja sólido, líquido, gás ou plasma. No caso desta dissertação, a EL é produzida em sólidos, mais especificamente, em filmes finos de moléculas orgânicas. A EL foi descrita pela primeira vez por G. Destriau no ano de 1936 ^[9], e o artigo original descreveu a EL num composto de ZnS em forma de pó inserido numa matriz dielétrica. Na década de 1960, devido ao surgimento de novos materiais e técnicas experimentais, foi possível produzir dispositivos baseados na EL em níveis industriais, e que foram aplicados principalmente à iluminação. A primeira observação da eletroluminescência em materiais orgânicos foi reportada por A. Bernanose e colaboradores ^[10,11] na década de 1950. Em 1960, um grupo de

pesquisadores da Universidade de New York dirigidos por M. Pope, desenvolveu os primeiros contatos ôhmicos para injetar portadores de carga em cristais orgânicos, conseguindo assim, observar a EL em cristais orgânicos em ausência de um campo elétrico externo ^{[12][13]}. No ano de 1975, Roger Partridge conseguiu observar a EL em materiais poliméricos e no ano de 1987, Ching W. Tang e Steven Van Slyke ^{[14][15]} reportaram o desenvolvimento do primeiro diodo orgânico emissor de luz. A partir do trabalho de Tang e Van Slyke, a EL em materiais orgânicos tem sido objeto de muito interesse, tanto no âmbito acadêmico como industrial. A fabricação de dispositivos orgânicos abriu as portas para o surgimento de novas tecnologias em iluminação, painéis solares e display de alta resolução. Uma destas aplicações é o dispositivo orgânico emissor de luz (OLED), o qual é construído a partir da sobreposição em camadas de uma série de filmes finos, depositados seqüencialmente em sistemas de alto vácuo o mediante a utilização de métodos úmidos. O OLED nesta dissertação não é considerado somente um dispositivo emissor de luz, mas vai cumprir a função de um “nano - laboratório” mediante o qual, serão caracterizados diversos filmes finos orgânicos. Assim, o “nano - laboratório” pode ser definido como uma estrutura padrão com uma configuração específica de camadas, onde só é mudada a camada que vai ser testada.

Na seguinte seção, serão explicados alguns aspectos básicos dos OLEDs e se descreverá melhor o conceito de “nano – laboratório”.

2.3.1. Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

Como foi dito nos parágrafos anteriores, um OLED é um dispositivo orgânico emissor de luz que funciona devido ao processo de eletroluminescência, e que é construído a partir da sobreposição de camadas de diferentes filmes orgânicos crescidos por diferentes técnicas de deposição (ver seção 3.3). A Figura 3 apresenta duas arquiteturas típicas de um OLED: uma tipo monocamada (Figura 3.a) e outra tipo multicamada (Figura 3.b). Na primeira, a camada emissora (CE), está inserida entre os dois eletrodos, assim que ela deve cumprir o papel de camada transportadora de cargas e de camada eletroluminescente. Desta forma, e devido à diferença de mobilidade dos portadores nas camadas, obtém-se uma baixa eficiência quântica do dispositivo (conversão de energia em luz). Para solucionar o problema da mobilidade, foi proposta a arquitetura tipo multicamada, na qual cada uma das camadas possui, dependendo da sua

posição no dispositivo em relação aos eletrodos, uma função específica. Por exemplo, existem certas camadas que são usadas para transportar cargas (elétrons ou buracos), e que são chamadas de Camadas Transportadoras de Elétrons (CTE) ou Buracos (CTB). Outras camadas têm a função de bloquear portadores, isto é, evitar que certo tipo de cargas seja transportada através dela. Estas camadas são conhecidas como Camadas Bloqueadoras de Elétrons (CBB) ou Buracos (CBB).

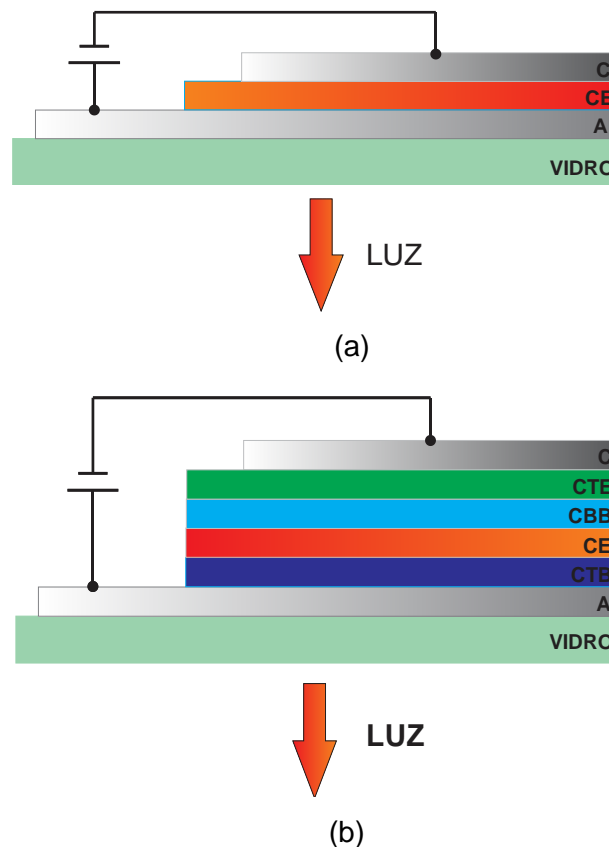


Figura 3. Diferentes arquiteturas na fabricação de OLED: (a) monocamada; (b) multicamada. A nomenclatura inserida na figura é a seguinte: A: Ânodo; C: Cátodo; CTB: Camada Transportadora de Buracos; CE: Camada Emissora; CBB: Camada Bloqueadora de Buracos; CTE: Camada Transportadora de Elétrons.

Desta forma, consegue-se fabricar uma quantidade ilimitada de dispositivos visto que para cada arquitetura pode-se variar: (1) o número de camadas, (2) a espessura de cada camada, (3) os materiais usados em cada uma delas.

2.3.2. Funcionamento de um OLED.

O processo de eletroluminescência em um OLED acontece em 4 etapas como mostra a Figura 4, onde se esquematiza um OLED multicamada, igual ao da Figura 3.(a), e que servirá como modelo para explicar cada um dos processos.

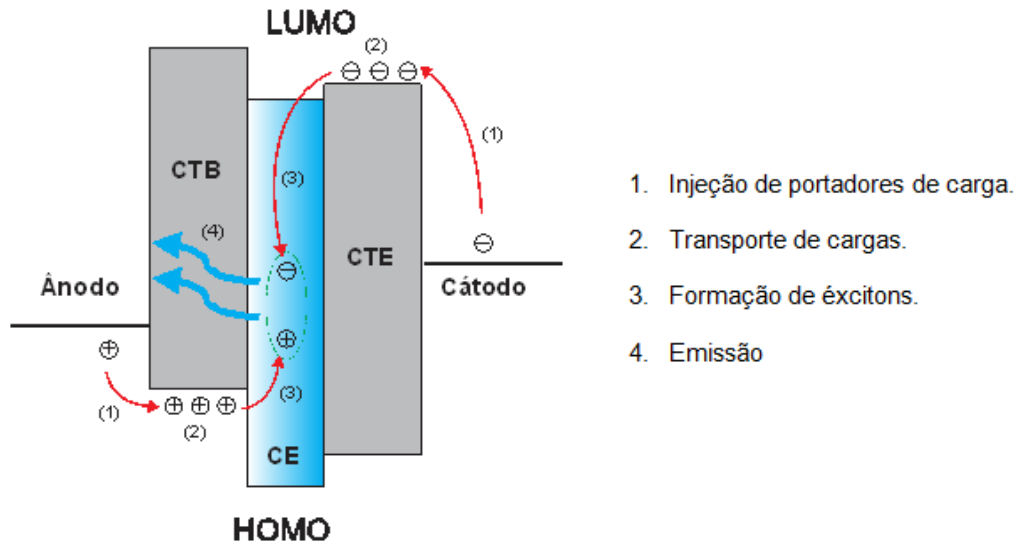


Figura 4. Representação do processo de eletroluminescência nos OLEDs.

Etapa 1. Injeção de portadores de carga.

Ao aplicar uma diferença de potencial, são injetados elétrons no dispositivo pelo eletrodo de menor função trabalho ou cátodo (C), enquanto que do ânodo (A) ou eletrodo com maior função trabalho, são injetados buracos. Alguns modelos teóricos têm sido utilizados para descrever o mecanismo de injeção de cargas em um OLED. Entre esses modelos podem ser destacados os mecanismos de injeção por tunelamento tipo Fowler-Nordeim e o mecanismo de emissão termiônica ^[16].

Em ausência de injeção de cargas e de campo elétrico, o nível de Fermi dos eletrodos metálicos possui uma energia negativa Δ com respeito ao nível de LUMO da camada orgânica (Figura 5). Uma vez estabelecido o contato entre o eletrodo e o material orgânico, as cargas começam a ser injetadas, provavelmente em armadilhas da interface orgânico/metal. Ao migrar, por exemplo, elétrons do metal, aparece um potencial “imaginário” Φ_i devido à interação Coulombiana entre os elétrons e os buracos que ficam no metal depois

da injeção de carga. Este potencial “imaginário” reduz a energia dos estados da interface, facilitando assim, o salto dos elétrons do nível de Fermi do metal para o LUMO do composto orgânico. No entanto este potencial decresce com o incremento da distância à interface, fazendo com que os estados mais internos do material orgânico possuam energias maiores do que aquelas dos elétrons injetados, diminuindo o transporte de cargas.

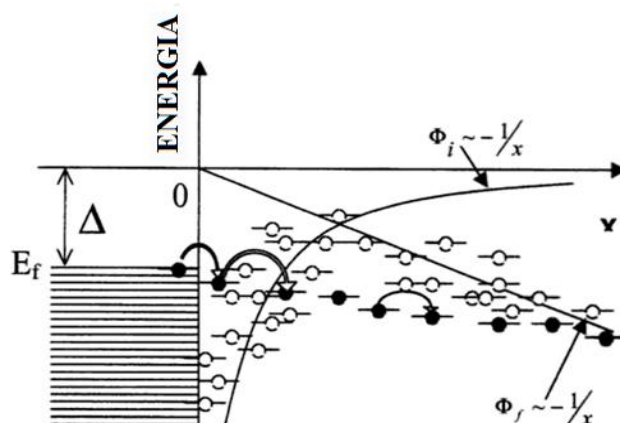


Figura 5. Esquema de injeção de cargas, onde E_f é o nível de Fermi, Φ_i é o potencial “imaginário” e Δ é a diferença de energia respeito ao LUMO da molécula orgânica.

Ao aplicar um campo elétrico no dispositivo, a energia destes estados diminui, facilitando o salto dos elétrons para os estados disponíveis (injeção de cargas).

Na maioria dos casos, para o ânodo é utilizado o Óxido de Índio dopado com estanho (ITO) o qual apresenta uma função trabalho^[17] de aproximadamente 4,6 eV. Este material, além de ter ótimas propriedades elétricas, possui uma alta transmitância no visível, necessária para que a luz produzida no dispositivo seja transmitida para o exterior. Isto implica também em que o substrato no qual é depositada a camada de ITO deva ser igualmente transparente. O cátodo é formado por um metal com uma baixa função trabalho tal como o Al (4,3 eV), Mg (3,7 eV) ou Ca (2,9 eV).

Etapa 2. Transporte de cargas:

Ao serem injetados os portadores de carga (elétrons e buracos), eles precisam-se movimentar pelo HOMO e o LUMO das camadas orgânicas. Os

buracos são transportados pelo HOMO, através da camada transportadora de buracos (CTB), e os elétrons transportam-se pelo LUMO da camada transportadora de elétrons (CTE). Dependendo da posição das camadas intermediárias e do seu valor de HOMO e LUMO é possível construir um diagrama rígido de níveis de energia (Figura 6), onde são mostrados o nível de vácuo, as funções trabalho ϕ dos eletrodos, e a altura da barreira de potencial ΔV . Este diagrama permite descrever de maneira aproximada o transporte de carga no dispositivo.

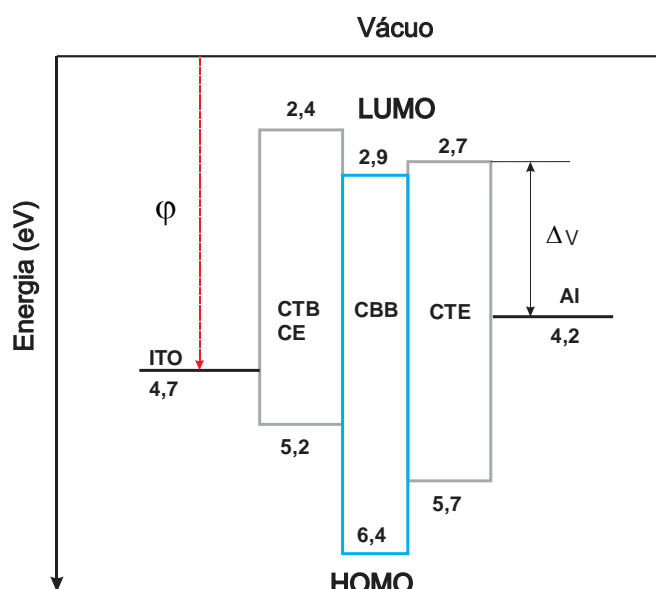


Figura 6. Esquema de um diagrama de energia para um dispositivo OLED, com alguns valores típicos de HOMO e LUMO.

Por exemplo, no diagrama da Figura 6, pode se observar a função da camada bloqueadora de buracos (CBB). De fato, quando os buracos são injetados no dispositivo através do ITO, movimentam-se através da CTB, até a interface CTB/CBB. Nesse ponto, eles devem superar uma barreira de potencial da ordem de 1.2 eV, para chegar nos níveis HOMO da CBB. É por esta razão que os buracos permanecem nessa interface, até que a energia fornecida pelo campo elétrico aplicado ao dispositivo seja a suficiente para superar a barreira de potencial. Durante o tempo que os buracos estão sendo bloqueados, os elétrons injetados pelo cátodo chegam até a CTB, já que as barreiras de potencial que precisam superar não requerem energias muito grandes. Assim, elétrons e

buracos podem recombinar-se na CTB, a qual será também emissora como descrito na próxima etapa.

Etapa 3. Formação do éxciton:

Os elétrons e os buracos se encontram numa zona conhecida como zona de recombinação, localizada tipicamente na camada emissora. Nesta região, a recombinação das duas cargas produz uma quase-partícula neutra chamada de éxciton (estado ligado elétron – buraco), que não possui carga, mas que pode transportar energia no composto molecular. Em sólidos que apresentam uma forte interação intermolecular, os éxcitons podem estar não – localizados em diferentes moléculas e, dependendo do grau de deslocalização, podem ser definidos como éxcitons de Frenkel, Transferência de Carga (CT) ou Wannier-Mott (WM) (Figura 7).

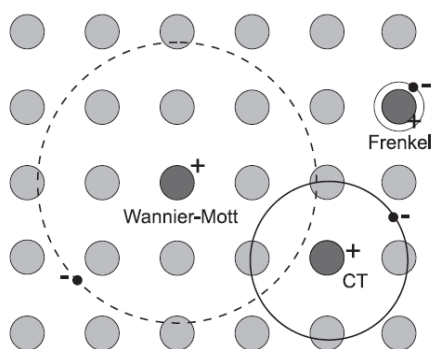


Figura 7. Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos.

Devido ao alto grau de desordem o tipo de éxciton que prevalece nos semicondutores orgânicos é o éxciton de Frenkel, que corresponde ao par elétron – buraco localizado em uma mesma molécula. Este éxciton é considerado uma partícula neutra que pode se difundir de um sítio para outro, e seu raio de interação é comparado ao tamanho da molécula (1 nm aproximadamente), com uma energia de ligação da ordem de 1 eV.

Etapa 4. Emissão:

Uma vez formado, o éxciton pode transferir a sua energia à molécula, a qual é excitada promovendo os elétrons do estado fundamental para estados excitados, seja de singleto ou tripleto. No estado excitado, a molécula relaxa para seu

estado fundamental de forma radiativa ou não radiativa, emitindo fótons no primeiro caso, ou fônons no segundo.

A idéia final na fabricação de um dispositivo orgânico é encontrar uma arquitetura que permita obter a maior eficiência possível, isto é, uma alta razão entre a quantidade de luz emitida por unidade de área por unidade tempo e a quantidade de corrente por unidade de área por unidade de tempo injetada no dispositivo. Para isso, devem ser testadas diferentes arquiteturas, sendo possível escolher uma que sirva como arquitetura “padrão”. Esta arquitetura é otimizada para que a formação dos éxcitons aconteça sempre na mesma camada (camada emissora), independentemente do material que constitui o filme. Sendo assim, esta camada pode ser formada por qualquer material sobre o qual seja preciso ter alguma informação de eletroluminescência, obtendo então um método para a caracterização de diferentes materiais. Esta é a idéia na qual está baseado o conceito de “nano-laboratório” proposto ao início da seção.

A Figura 8 é um esquema do processo de eletroluminescência em OLED onde se mostram as diferentes trajetórias de desativação radiativas e não radiativas presentes na molécula que forma a camada emissora. Assim uma vez os éxcitons são formados, devido as regras da mecânica quântica, 25% deles possuem spin anti-simétricos com $S=0$ e multiplicidade 1^[18] e são chamados éxcitons de singleto. Já os outros 75% têm spin total $S=1$, são simétricos e chamados éxcitons de tripleto. Destes éxcitons, só os de singleto podem ser usados na emissão de fluorescência, devido a que o estado fundamental tem spin anti-simétrico com spin total $S=0$. Isto implica que o decaimento dos éxcitons de singleto é permitido, enquanto que o decaimento $S=1$ é proibido pelas regras de seleção. Assim, a energia dos éxcitons de tripleto não pode ser, teoricamente, utilizada para a luminescência do material, o que mostra que a eficiência máxima num OLED é de 25%. Porém, existem algumas interações, como o acoplamento spin - órbita ou acoplamento entre estados vibracionais, que permitem relaxar as regras de seleção e realizar transições do estado tripleto para o estado fundamental. Desta forma, é possível obter emissão radiativa ou fosforescência, que em princípio pode levar o dispositivo a possuir uma eficiência do 100%.

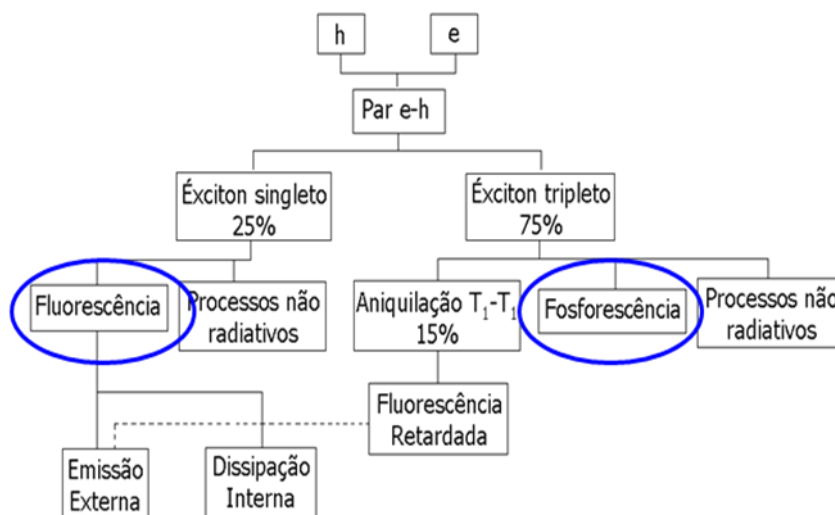


Figura 8. Diagrama esquemático do processo de eletroluminescência em um OLED.

2.4. Processos de Transferência de energia em moléculas orgânicas.

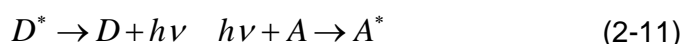
Seguindo a linha de raciocínio apresentada na Introdução, quando um sistema molecular é dopado, pode haver uma interação entre as moléculas da matriz e as moléculas do dopante, ocorrendo, após a interação, uma transferência de energia de uma molécula para a outra. Geralmente, uma das moléculas envolvidas neste processo está excitada, enquanto que a outra permanece no estado fundamental. Esta molécula excitada é chamada de “doadora” e representa-se por D^* . A molécula no estado fundamental é conhecida como “aceitadora” e é representada por A . Estes processos estão esquematizados da seguinte maneira:



Aqui, pode-se entender que a molécula doadora, no estado excitado (D^*), transfere sua energia para a molécula aceitadora, que está no estado fundamental (A). Ao receber esta energia a molécula A fica excitada (A^*), enquanto que a molécula doadora retorna para seu estado de menor energia (D). Se as duas moléculas são quimicamente diferentes, o processo de transferência de energia é chamado de hetero-transferência, e de homo-transferência quando as duas moléculas são iguais.

De acordo com o exposto na seção 0, uma molécula no estado excitado, pode retornar a seu estado fundamental, liberando energia de forma radiativa ou não radiativa. Dependendo então das condições nas quais se encontram as moléculas que vão interagir, podem existir dois tipos de transferência de energia:

- 1. Transferência de energia radiativa.** Esta transferência de energia acontece via fótons, da seguinte maneira: D^* ao decair para seu estado fundamental, libera energia de forma radiativa e emite um fóton. Este fóton é absorvido pela molécula aceitadora, a qual sofre uma transição para um dos seus estados excitados (A^*).



Este processo requer que os espectros de emissão da molécula doadora, e de absorção da molécula aceitadora, estejam sobrepostos.

- 2. Transferência de energia não radiativa.** Neste caso, a transferência de energia requer certa interação entre as duas moléculas, diferentemente do primeiro caso, onde o único requerimento era que os fótons emitidos pela molécula doadora, fossem absorvidos pela aceitadora. Aqui, a transferência de energia também vai acontecer se os espectros de emissão da molécula doadora, e de absorção da aceitadora estiverem sobrepostos, mas além disso é necessário haver certas condições quanto à separação entre elas ^[19].

Na Figura 9 são apresentadas as diferentes interações envolvidas no processo de transferência de energia não-radiativa. Observa-se que a interação coulombiana ocorre quando a transferência de energia entre as moléculas doadora e aceitadora acontece entre estados singleto. Neste caso, as interações podem ser tipo dipolo-dipolo (Förster), ou devido à superposição de orbitais moleculares (multipolar). Interações entre estados tripleto, e ainda entre estados singleto (multipolar) são de curto alcance, devido principalmente à superposição de orbitais moleculares. Estas interações incluem intercâmbio de elétrons, que é também conhecido como mecanismo de Dexter, assim como interações de ressonância de carga ^[7].

Nas seções a seguir, serão descritos dois processos de transferência de energia, que serão usados ao longo deste trabalho: o mecanismo de transferência de Förster e o “Efeito Antena”, que é o processo de transferência de energia que acontece em complexos de terras raras.

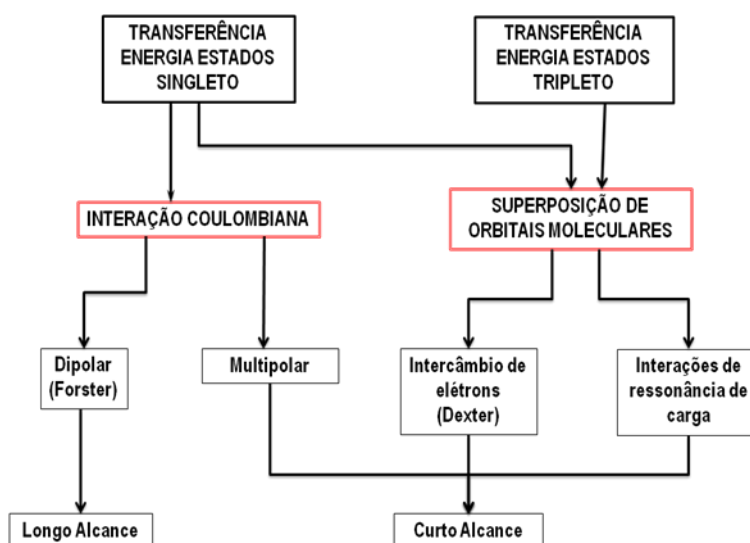


Figura 9. Interações envolvidas no processo de transferência de energia não-radiativa.

2.4.1. Transferência de energia de Förster em moléculas orgânicas

A transferência de energia tipo Förster ^[19] (FET) ocorre quando as interações entre a molécula doadora e a aceitadora são dipolo-dipolo de longo alcance. Na FET, durante o processo de absorção, a molécula doadora é excitada para um dos estados vibracionais de seu primeiro estado eletrônico excitado (Figura 10) e devido a uma troca de calor com os arredores o sistema alcança o equilíbrio térmico, levando o elétron para o nível vibracional mais baixo desse mesmo estado eletrônico. Ali, a molécula permanece ao redor de 10^{-8} segundos e decai para seu estado fundamental de forma radiativa ou não-radiativa. Porém, se a diferença de energia de decaimento possui um valor similar à energia necessária para que a molécula aceitadora faça uma transição para seu primeiro estado excitado, acontecerá uma transferência de energia que depende da magnitude do acoplamento entre elas.

Estes processos podem ser representados por:



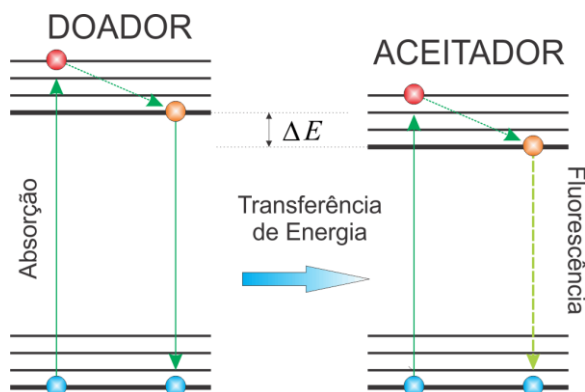


Figura 10. Diagrama de Jablonsky para processos de transferência de energia tipo Förster.

Onde D é a molécula doadora, A é a molécula aceitadora e $\hbar\omega$ é a energia do fóton emitido.

Alguns critérios que devem ser satisfeitos para obter uma eficiente transferência de energia tipo Förster são:

1. O espectro de emissão da molécula doadora deve se sobrepor pelo menos parcialmente ao espectro de absorção da molécula aceitadora.
2. Ambas as moléculas, doadora e aceitadora, devem estar próximas uma da outra (menos de 10 nm, aproximadamente).
3. O momento de transição dipolar da molécula doadora e da aceitadora deve ser paralelo.

A eficiência deste processo pode ser medida utilizando a expressão para a taxa de transferência de energia devido à interação dipolo-dipolo, entre o doador e o aceitador, os quais estão separados por uma distância R ^[19]:

$$k_{ET} = \frac{8.8 \times 10^{26} \kappa^2 \Phi_D}{n^4 \tau_D R^6} \int_0^\infty F_D(\gamma) \varepsilon_A(\gamma) \frac{d\gamma}{\gamma^4} \quad (2-13)$$

Aqui, Φ_D é a eficiência na fluorescência do doador, na ausência da transferência de energia, τ_D é o tempo de vida do doador, R é a distância entre a molécula doadora e a molécula aceitadora, $F_D(\gamma)$ é o espectro de fluorescência normalizado, $\varepsilon_A(\gamma)$ é o coeficiente de absorção molar do aceitador, n é o índice de refração da molécula doadora, γ é o número de onda e $\kappa^2 = \cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cdot \cos \theta_A$.

Aqui θ_{DA} é o ângulo entre os momentos de dipolo de transição da molécula doadora e da aceitadora, enquanto que θ_D e θ_A são os ângulos entre os respectivos vetores e a direção na qual ocorre o processo de transferência de energia $D \rightarrow A$.

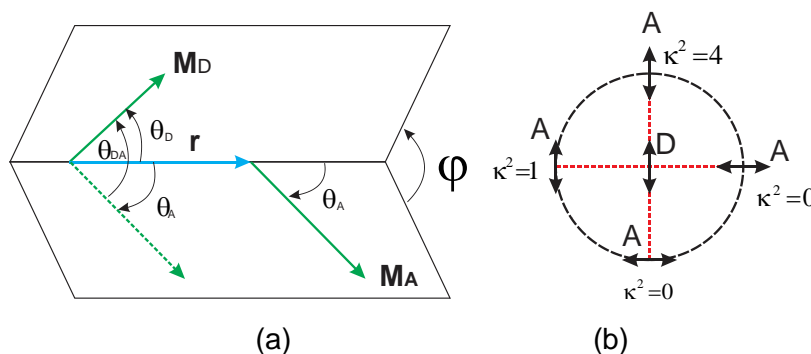


Figura 11. (a) Ângulos envolvidos na definição do fator de orientação κ^2 e (b) alguns exemplos de valores de κ^2 .

Na Figura 11, são apresentados os ângulos usados na definição do fator de orientação. Observa-se que κ^2 pode tomar diferentes valores, dependendo da direção dos momentos de transição da molécula aceitadora (A) e doadora (D) (Figura 11.(b)). Assim, quando os momentos são perpendiculares entre si, então, $\kappa^2 = 0$. Se eles são paralelos $\kappa^2 = 1$, e se eles são colineares o valor do fator de orientação é $\kappa^2 = 4$.

A dependência da transferência de energia tipo Förster com a separação entre as moléculas pode ser escrita em termos da integral da equação (1-13), onde R_0 é o raio efetivo de Förster, com um valor que geralmente está no intervalo entre 1.5 até 6 nm, e que pode ser descrito por ^[20]:

$$R_0 = \left(\frac{8.8 \times 10^{26} \kappa^2 \Phi_D}{n^4} \int_0^\infty F_D(\gamma) \varepsilon_A(\gamma) \frac{d\gamma}{\gamma^4} \right)^{1/6} \quad (2-14)$$

Usando as equações (1-13) e (1-14), obtém-se uma expressão para a taxa de transferência de energia k_{ET} em função da separação entre as moléculas, que é:

$$k_{ET} = k_D \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (2-15)$$

Onde $k_D = \frac{1}{\tau_D}$ é a taxa de emissão da molécula doadora.

Uma característica importante, que resulta da dependência de k_{ET} com a separação entre as moléculas, pode ser observada na equação (1-15). Quando a quantidade de moléculas aceitadoras aumenta no sistema (aumenta a concentração), a probabilidade que aconteça uma transferência de energia do doador para o aceitador aumenta e assim a k_{ET} .

Porém, o processo de transferência de energia comporta-se como um canal adicional, pelo qual a energia da molécula doadora pode fluir, produzindo assim uma diminuição na probabilidade de decaimento radiativo do doador $k_r^{(D)} / (k_r^{(D)} + k_{nr}^{(D)})$. Ou seja, se a taxa de transferência de energia k_{ET} aumenta, é provável que tanto a emissão radiativa k_r^s do estado singlete, como do tripleto k_r^T diminuam, já que k_{nr} aumenta ^[91].

Um dos principais parâmetros que são usados para descrever o processo de transferência de energia é a eficiência na transferência de energia de Förster (η), representada por ^[21]:

$$\eta = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + \frac{1}{\tau_D}} = \frac{k_{ET}}{k_{ET} + \kappa_D} \quad (2-16)$$

Assim, usando as equações (1-14) e (1-15), obtém-se:

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0} \right)^6} \quad (2-17)$$

2.4.2. Mecanismo de transferência de energia em complexos TR³⁺

2.4.2.1. Íons de terras raras (TR³⁺)

De acordo com a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC as terras raras são um grupo de elementos químicos com número atômico (Z) entre 57 e 71 (série do Lantanídeo), mais os elementos Ítrio e Escândio.

Tabela 2. Elementos químicos da série dos lantanídeos.

ELEMENTO	Z	CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA	
		IDEAL	REAL
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3 6s^2$
Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4 6s^2$
Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5 6s^2$
Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6 6s^2$
Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7 6s^2$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9 6s^2$
Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$
Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$
Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$
Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$
Yb	70	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

A configuração eletrônica dos lantanídeos esta baseada na configuração eletrônica do Xenônio (Xe), e pode ser escrita como $(Xe) 6s^2 5d^1 4f^y$ onde y varia de 0 até 14. Esta configuração eletrônica é chamada de “ideal”, mas quando são observados os espectros de emissão dos lantanídeos, surge uma configuração ligeiramente diferente, onde se pode notar um intercâmbio fácil dos elétrons entre os níveis $5d$ e $4f$, os quais possuem energias parecidas. Na Tabela 2 são apresentadas as configurações eletrônicas ideais e reais, dos íons de terras raras.

Na sua estrutura eletrônica, os lantanídeos possuem três elétrons nos seus orbitais $6s$ e $5d$, os quais são os mais afetados pelas influências exteriores e participarão sempre nas ligações químicas. Este fato vai implicar que a valência dos lantanídeos seja +3, com algumas exceções, onde as valências +2 e +4 são também encontradas.

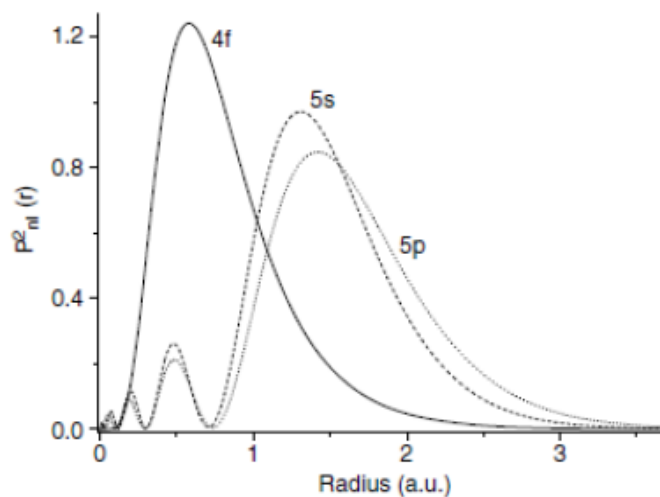


Figura 12. Distribuição de probabilidade para os elétrons nos orbitais $4f$, $5s$ e $5p$ ^[22].

Ao contrário do que acontece nestes níveis, o orbital $4f$ possui uma menor extensão espacial, o que faz com que os seus elétrons possam escapar da influência dos átomos vizinhos, e assim, permanecer blindados pela camada $5s^2 5p^6$, como é mostrado na Figura 12.

Na Figura 13, são apresentados os níveis de energia dos íons lantanídeos (valência +3). As transições que ocorrem entre estes estados muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico, produzem linhas espectrais muito finas, o que é refletido numa alta pureza de cor. Experimentalmente, as transições entre os estados $4f$ foram explicadas como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$ e $5d$ ^[23,24], a qual dá origem ao conceito de dipolo elétrico forçado. Estas transições são governadas pelas regras de seleção de Laporte e de spin, onde a primeira permite transições entre diferentes subníveis, enquanto que transições dentro do mesmo sub nível não podem acontecer. A segunda permite transições entre estados da mesma multiplicidade.

O fato de que as transições nos lantanídeos ocorrem entre subníveis $f \rightarrow f$, implica que elas são proibidas tanto pela regra de Laporte como a regra de spin, o que faz com que eles possuam uma baixa absorção molar e, portanto uma intensidade de emissão também baixa.

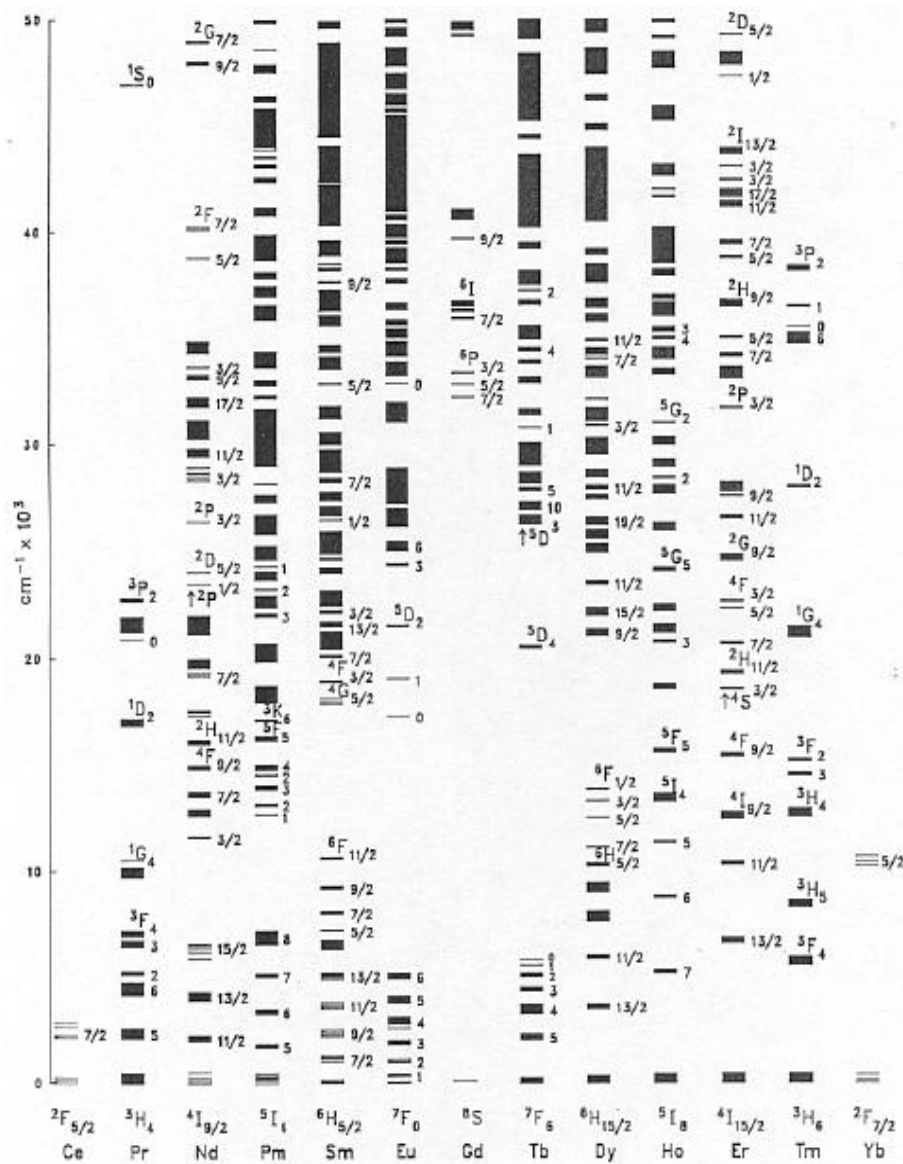


Figura 13. Níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes [25].

2.4.2.2. Complexos de terras raras e transferência de energia (efeito antena)

O problema dos íons terras raras de possuir uma baixa intensidade de emissão, devido ao fato de ter uma baixa absorção, é solucionado quando estes

são complexados com ligantes orgânicos que possuem altos coeficientes de absorção. Weissman em 1942 ^[26] mostrou que após a excitação do ligante orgânico de um complexo de európio com radiação UV, era possível observar as linhas de emissão do íon Eu^{3+} . Assim, o processo de transferência de energia, neste caso, é descrito da seguinte maneira: os ligantes orgânicos absorvem a energia fornecida pelo meio, e ela é transferida não radiativamente para o íon TR^{3+} , mediante relaxação cruzada. Este processo de transferência de energia é chamado também de **efeito antena** ^[26,27].

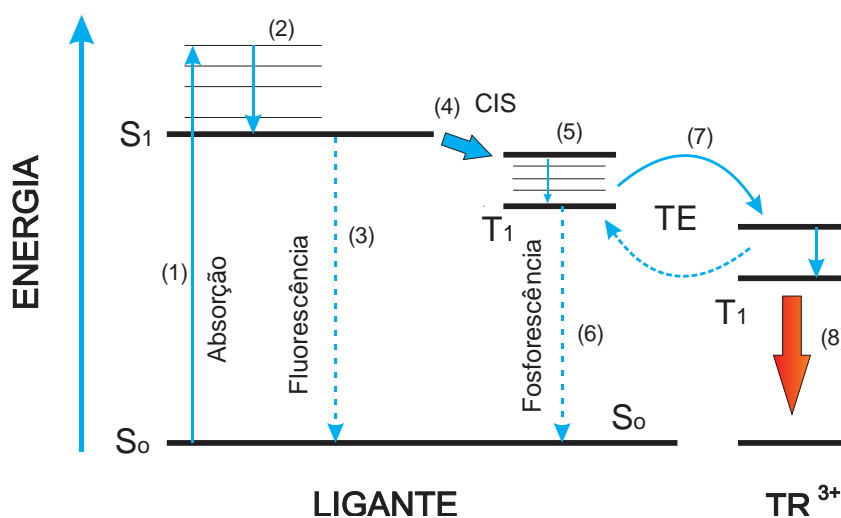


Figura 14. Esquema do processo de transferência de energia do ligante orgânico para o íon trivalente TR^{3+} .

A Figura 14 é uma representação do processo de transferência de energia ou efeito antena em complexos de TR^{3+} , o qual acontece na seguinte ordem ^[28]:

1. O ligante orgânico absorve radiação UV, e realiza uma transição do seu estado fundamental (S_0) para o primeiro estado excitado de singleto (S_1) [$S_0 \rightarrow S_1$].
2. Decaimento vibracional no estado excitado de singleto (S_1).
3. Decaimento do estado (S_1) para o estado fundamental (S_0), [$S_1 \rightarrow S_0$] (fluorescência do ligante).
4. Cruzamento inter-sistema (CIS) entre o estado excitado de singleto (S_1) e o primeiro estado excitado de tripleto (T_1), [$S_1 \rightarrow T_1$].
5. Decaimento vibracional no estado tripleto do ligante (T_1).

6. Decaimento do estado excitado tripleto (T_1) para o estado fundamental no ligante (S_0), [$T_1 \rightarrow S_0$] (fosforescência do ligante).
7. Transferência de energia do estado tripleto (T_1) do ligante para o estado excitado do íon.
8. Decaimento radiativo do íon lantanídeo.

Como se pode observar, a posição em energia do estado tripleto do ligante, desempenha um papel crucial para obter uma eficiente transferência de energia no complexo. Assim, este estado deve estar um pouco acima do estado tripleto emissor do íon TR^{3+} , para garantir que exista a transferência de energia. Contudo se estes estados estiverem próximos um do outro, ou em ressonância ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$), pode ser favorecido o processo de retro-transferência de energia (tracejado na Figura 14), que na maioria das vezes, não é muito conveniente. Alguns ligantes orgânicos que podem ser utilizados para complexar os íons de terras raras são, por exemplo, as piridinas^[29], bipyridinas^[30], ciclodextrinas^[31], e as beta-dicetonas^[32-34]. Estas últimas serão tratadas na seção 3.1.3.

2.5. Efeito solvatocrômico em filmes orgânicos amorfos

Em soluções químicas, a interação entre as moléculas do solvente e do soluto que resultem em mudanças das propriedades ópticas, recebe o nome de “efeito do solvente”. Essas interações, produzidas principalmente pelos momentos dipolares das moléculas do solvente, são o resultado de forças intermoleculares, tais como forças dipolo-dipolo ou dipolo-dipolo induzido, as quais tendem a alterar a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado do soluto. O resultado final destas interações reflete-se num deslocamento na banda de emissão do soluto^[35]. Além da interação entre os momentos dipolares permanentes do solvente e do soluto, é possível que também a polarizabilidade do sistema, contribua ao “efeito do solvente”.

Quando é assim, o efeito é conhecido como solvatocrômico e depende da polaridade do solvente, o que produz um deslocamento nos espectros de absorção ou emissão do sistema, para o azul (hipsocrômico) ou vermelho (batocrômico)^[7].

Como exemplo, na Figura 15, mostra-se o deslocamento para o vermelho que sofre a banda de emissão da molécula de DCM2, que é altamente polar (11.3 D) quando dissolvida em solventes com diferentes composições e polaridades ^[36].

Neste caso, quanto mais polar o ambiente químico que envolve as moléculas do soluto, maior o deslocamento batocrômico, no espectro de emissão.

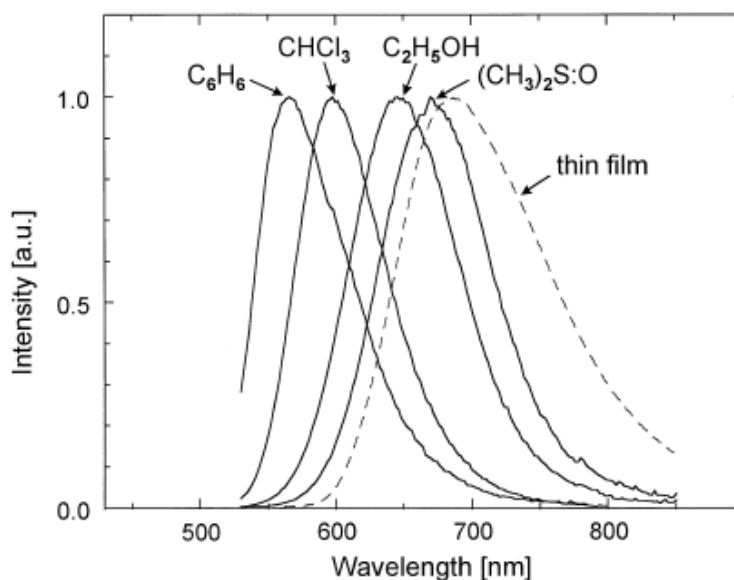


Figura 15. Espectros de fotoluminescência de DCM2 dissolvida em solventes com diferentes polaridades. Tracejado o espectro de fotoluminescência de um filme fino de DCM2 (Bulovic et al. ^[36]).

Até este ponto, o efeito solvatocrômico foi considerado em soluções onde tanto o solvente como o soluto estão em estado líquido. Contudo, certas características obtidas nos espectros de eletroluminescência de vários dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), nos quais a camada emissora é formada por um filme fino dopado, levam à idéia de que é possível ter o mesmo efeito em materiais no estado sólido ^[35]. Na Figura 16, é apresentado o resultado obtido por Bulovic et al. ^[36], para o espectro de eletroluminescência de um OLED, onde a camada ativa ou emissora é formada pelas moléculas (ambas orgânicas) *tris(8-hydroxyquinolato)aluminium* (Alq₃) dopada com diferentes percentagens de *[4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran* (DCM2)². Nesta figura, o espectro de eletroluminescência sofre um

² Para mais informações sobre estes materiais, ver capítulo **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

deslocamento para o vermelho, na medida em que a percentagem de DCM2, ou seja, do dopante, é incrementada na matriz (Alq_3).

Assim, se a matriz é relacionada com o solvente, e a molécula dopante com o soluto, é possível pensar que o efeito solvatocrômico possa acontecer também, em sistemas sólidos. O mesmo efeito também ocorre no caso da fotoluminescência.

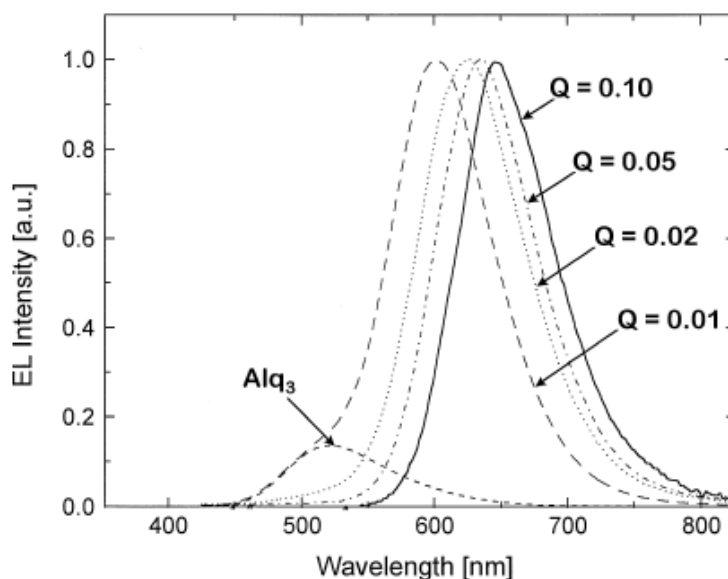


Figura 16. Espectro de eletroluminescência normalizado para um OLEDs com camada ativa de Alq_3 dopado com DCM2 em concentrações diferentes ^[36].

A abordagem teórica deste efeito envolve as variações observadas nos espectros de emissão e absorção de um soluto, com a permissividade elétrica do solvente. A teoria considera os seguintes fatores ^[38]:

1. A resposta das moléculas do solvente a variações na distribuição de cargas do soluto $\rho(\vec{r})$ depois da absorção e emissão de fótons.
2. Interação do soluto com o campo elétrico local \vec{E}^{loc} produzido pelas moléculas do solvente.

Desta forma, uma transição eletrônica no soluto produz uma mudança na sua distribuição de carga o que faz com que as moléculas do solvente experimentem um novo campo elétrico, induzido pelo soluto. As moléculas respondem a esse campo de duas formas: organizando sua nuvem eletrônica, ou seja, mudando sua polaridade, ou fazendo uma translação ou rotação. Estes dois processos podem alterar o campo elétrico local \vec{E}^{loc} e modificar os níveis de energia do

soluto. Uma situação parecida acontece em sistemas sólidos imersos em ambientes altamente polares, onde além da interação entre a matriz e as moléculas dopantes, também deve ser analisada a interação entre estas últimas. Isto porque as distâncias entre as moléculas no sistema sólido são menores que numa solução líquida. O fato de que as moléculas do dopante sejam altamente polares vai implicar que, no sistema, aconteça o fenômeno de auto-polarização, que aumenta com o aumento da concentração. Assim, ao aumentar a concentração do dopante, as distâncias entre as moléculas diminuem, o que vai aumentar o campo elétrico local e, conseqüentemente será produzida uma mudança nos níveis de energia da molécula dopante.

2.5.1. Ordenamento local em filmes finos orgânicos.

Quando o sistema sólido consiste de um filme fino formado por moléculas orgânicas polares, a assimetria que elas adquirem, durante o crescimento do filme, resulta num momento dipolar permanente na molécula, que vai acrescentar o deslocamento produzido pelo próprio efeito solvatocrômico mencionado na seção anterior. Esta forte interação intermolecular do tipo dipolo-dipolo é ligada à formação de um “ordenamento local” no filme que apresenta as seguintes características ^[39]:

1. Filmes amorfos contêm domínios ordenados que possuem m moléculas polares, onde m é determinado pelas condições de crescimento do filme e do momento dipolar permanente.
2. Em condições similares de crescimento, filmes dopados com uma fração molar f de moléculas polares contêm pequenos domínios com um número de moléculas de $\langle n \rangle = mf$. Para o caso específico, filmes dopados são obtidos co-depositando ao mesmo tempo a matriz e o dopante sobre o mesmo substrato (ver seção 2.3.3).

Levando em conta essa descrição, é possível propor um modelo para representar o deslocamento em energia do espectro de emissão de filmes finos, de moléculas orgânicas polares, no qual, uma molécula é a matriz e outra é a dopante. A Figura 17 é uma representação simplificada deste modelo. Nele são representados os domínios para o doador (matriz) e o aceitador (dopante). Além disso, assume-se que os dipolos estão correlacionados num raio máximo R_c e

que o domínio do dopante, possui um raio R_D . Assume-se, também que a fração de moléculas dopantes num filme fino dopado (co-depositado) é f , e que o tamanho médio do domínio é $\langle n \rangle = mf$.

Assim, considere-se o efeito dos dipolos vizinhos ao domínio de correlação, sobre o espectro de emissão (fluorescência) das moléculas polares, as quais possuem diferentes momentos de transição dipolar para o estado fundamental e para o estado excitado. A energia de interação entre dipolos, que estão separados uma distância r_{dip} , será dada por ^[40]:

$$e_n = \frac{\Delta p^* p_n}{4\pi\kappa_e\epsilon_0 r_{dip}^3} (\Delta \hat{p} \cdot \hat{p}_n - 3(\hat{n} \cdot \Delta \hat{p}^*)(\hat{n} \cdot \hat{p}_n)) \quad (2-18)$$

Onde Δp^* é a diferença entre os momentos de transição dipolares do estado fundamental e o estado excitado, ou seja $\Delta p^* = |p^* - p|$, \hat{p}_n são os dipolos que estão ao redor do domínio, ϵ_0 é a permissividade elétrica no espaço livre e κ_e é a constante dielétrica relativa.

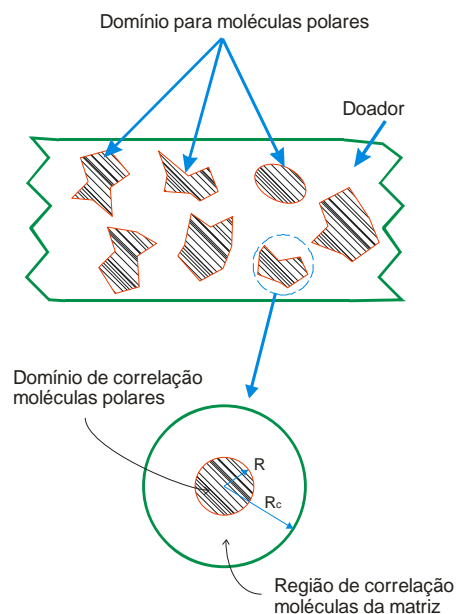


Figura 17. Modelo da formação do domínio num filme co-depositado.

Para calcular o deslocamento espectral no domínio, é necessário somar todas as interações dipolo-dipolo numa região compreendida entre o raio da molécula

aceitadora R_A e o raio $R_c = R_A(m)^{\frac{1}{3}}$ a partir do qual se espera que a correlação se perca. Dentro do domínio do aceitador é possível definir dois parâmetros médios: um de correlação dipolo-dipolo $-\gamma_g = \langle \Delta\hat{p} \cdot \hat{p}_n - 3(\hat{n} \cdot \Delta\hat{p}^*)(\hat{n} \cdot \hat{p}_n) \rangle$; e outro de distância de ordenamento $\zeta = R_A(mf)^{\frac{1}{3}}$. Supondo que os dipolos estão alinhados com a molécula central, obtém-se que o máximo de correlação dipolo-dipolo é $\gamma_{g \text{ max}} = 1.38$ e como o domínio é não-cristalino então a correlação dipolo-dipolo varia entre $0 < \gamma_g < 1.38$ [39]. Da mesma maneira, γ_h é o parâmetro de correlação dipolo-dipolo na região compreendida entre a molécula central e R_c .

Assim, a expressão para o deslocamento na energia no sistema é:

$$E = -\frac{(\Delta p^*)}{4\pi \kappa_e \epsilon_0} \left[\gamma_g p_g \int_{R_0}^R \frac{1}{r^3} \rho(r) dr + \gamma_h p_h \int_{R_0}^R \frac{1}{r^3} \rho(r) dr \right] \quad (2-19)$$

Resolvendo esta equação, obtém-se:

$$E = -\left(\frac{\Delta p^*}{4\pi \kappa_e \epsilon_0 R_A^3} \right) \left[(\gamma_g p_g - \gamma_h p_h) \log(mf) + \gamma_h p_h \log(m) \right] \quad (2-20)$$

onde p_g e p_h são os momentos dipolares permanentes das moléculas aceitadora e doadora respectivamente.

Pode-se observar que o deslocamento da energia E é uma função logarítmica que depende do tamanho médio do domínio $\langle n \rangle = mf$. Para certo valor abaixo de uma fração crítica, f_0 , quando o número de moléculas no domínio for $\langle n \rangle = 1$, apenas os momentos dipolares das moléculas do doador vão determinar os deslocamentos na energia.