

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-graduação em Física

Pablo Batista Pinto

**OPTIMIZAÇÃO DE BLENDA DE MATRIZES ORGÂNICAS CONDUTORAS  
INERTES OPTICAMENTE E MOLÉCULAS DE FENAZINA PARA FABRICAÇÃO  
DE CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS ELETRO-ÓPTICOS FOSFORESCENTES**

**Belo Horizonte**

**2021**

Pablo Batista Pinto

**OPTIMIZAÇÃO DE BLENDA DE MATRIZES ORGÂNICAS CONDUTORAS  
INERTES OPTICAMENTE E MOLÉCULAS DE FENAZINA PARA FABRICAÇÃO  
DE CAMADA ATIVA EM DISPOSITIVOS ELETRO-ÓPTICOS FOSFORESCENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Luiz Alberto Cury

Belo Horizonte

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P659o Pinto, Pablo Batista.

Optimização de blendas de matrizes orgânicas condutoras inertes opticamente e moléculas de fenazina para fabricação de camada ativa em dispositivos eletro-ópticos fosforescentes / Pablo Batista Pinto. – 2021. 50f., enc. : il.

Orientador: Luiz Alberto Cury.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

Bibliografia: f. 48-50.

1. Moléculas orgânicas. 2. Propriedades ópticas. 3. Filmes finos.  
I. Título. II. Cury, Luiz Alberto. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.216 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 661ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR PABLO BATISTA PINTO**, orientado pelo professor Luiz Alberto Cury para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 09:00 horas de quinze de julho de 2021, por videoconferência, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Luiz Alberto Cury** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Paulo Sérgio Soares Guimarães** (Departamento de Física/UFMG), **Roberto Luiz Moreira** (Departamento de Física/UFMG) e **Ricardo Wagner Nunes** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **PABLO BATISTA PINTO** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **“Otimização de blendas de matrizes orgânicas condutoras inertes opticamente e moléculas de fenazina para fabricação de camada ativa em dispositivos eletro-ópticos fosforescentes”**. O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 15 de Julho de 2021.

Prof. Luiz Alberto Cury

Orientador do estudante

Departamento de Física/UFMG

Prof. Paulo Sérgio Soares Guimarães

Departamento de Física/UFMG

Prof. Roberto Luiz Moreira

Departamento de Física/UFMG

Prof. Ricardo Wagner Nunes

Departamento de Física/UFMG

**Candidato:** Pablo Batista Pinto

---



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Luiz Moreira, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2021, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Pablo Batista Pinto, Usuário Externo**, em 16/07/2021, às 12:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Paulo Sergio Soares Guimaraes, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2021, às 13:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Wagner Nunes, Professor do Magistério Superior**, em 16/07/2021, às 13:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Alberto Cury, Professor do Magistério Superior**, em 17/07/2021, às 09:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0840304** e o código CRC **19873A58**.

---

# Agradecimentos

À minha mãe Cátia e ao meu pai Antônio que sempre me incentivaram e deram grande suporte em minha trajetória, sempre com muita humildade e com muitos conselhos, muito obrigado por todo apoio.

Aos meus irmãos Vinícius e Camila que sempre estiveram presentes. Camila, obrigado por me receber na cidade, ajudar na instalação e por responder todas as dúvidas relacionadas à Química. Vinícius, obrigado por todas as trocas que muito me ensinaram a enxergar a vida de um jeito mais leve.

Ao meu companheiro Thiago, que me deu grande suporte emocional, um grande amigo que levarei para a vida. Obrigado pelas distrações, pela companhia e por me entender tão bem.

À minha antiga orientadora da Graduação, Andreza Germana da Silva, que me concedeu a primeira oportunidade para iniciar no universo da pesquisa científica e reconheceu meu potencial.

Ao meu orientador Luiz Alberto Cury, que nunca se recusou a ensinar. Foi uma honra realizar este trabalho, obrigado por todo aprendizado em que obtive nesta jornada.

À todos os professores e funcionários do departamento, pela contribuição e todo ensinamento.

Às instituições de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelos auxílios e financiamentos substanciais para a realização deste projeto e para grande parte das pesquisas brasileiras.

# Resumo

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades ópticas de filmes finos de Fenazina 1,2,3-triazol dispersas em mCP (1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene), uma matriz inerte opticamente e condutora de corrente elétrica. O objetivo geral do trabalho foi o estudo das propriedades ópticas em um regime de poucas moléculas interagentes de modo a contribuir com o conhecimento de estados monoméricos, estados agregados de dímeros e de estados tripletos desse material. Para isso, a fabricação das blendas se deu a partir de diluições consecutivas da molécula emissora em relação à matriz e os filmes foram produzidos pelo método *dropcasting*. A caracterização óptica foi feita a partir de medidas de absorção, fotoluminescência no estado estacionário, fotoluminescência dinâmica e microluminescência. A análise dos resultados experimentais mostrou que o método de fabricação causa uma grande heterogeneidade na dispersão das moléculas emissoras, revelando diferentes conformações moleculares existindo no filme. Foi observado intensa fosforescência à temperatura ambiente e também a correlação dos estados tripletos com os estados agregados de dímeros. Os estados agregados estiveram presentes mesmo nas amostras de menores concentrações e não se apresentaram de forma completamente isolada, sempre se manifestando em conjunto com os estados monoméricos e/ou estados tripletos, exibindo conformações moleculares complexas. Em conclusão, os materiais analisados se mostraram capacitados para serem utilizados como camada ativa em dispositivos eletro-ópticos fosforescentes, sendo observado, inclusive, emissão de luz branca.

**Palavras-chave:** Moléculas orgânicas, propriedades ópticas, filmes finos.

# Abstract

In the present work, the optical properties of phenazine-based 1,2,3-triazole thin films dispersed in mCP (1,3-Bis (N-carbazolyl) benzene), an optically inert matrix and electric current conductor, were studied. The general goal of this work was the study of the optical properties in a regime of few interacting molecules in order to contribute to the knowledge of monomeric states, aggregate dimer states and triplet states of the material. In order to do so, the blends were fabricated from consecutive dilutions of the emitting molecule in relation to the matrix, and the films were produced through the dropcasting method. The optical characterization was performed through measurements of absorption, steady state photoluminescence, time resolved photoluminescence spectroscopy and microluminescence. The analysis of the experimental results showed that the fabrication method causes a high heterogeneity in the dispersion of the emitting molecules, revealing the existence of different molecular conformations in the film. It was also observed intense room temperature phosphorescence and the correlation of the triplet states with the aggregated states of dimers. The aggregate states were present even in the samples with the lowest concentrations and were not presented in a completely isolated way, always manifesting together with the monomeric states and/or triplet states, exhibiting complex molecular conformations. In conclusion, the analyzed materials have shown to be capable of being used as an active layer in phosphorescent electro-optical devices, being observed even the emission of white light.

**Keywords:** Organic molecules, optical properties, thin films.

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>9</b>
<b>1.1</b>	<b>Desenvolvimento dos estudos de fluorescência molecular</b>	<b>9</b>
<b>1.2</b>	<b>Fotofísica de dispositivos emissores de luz</b>	<b>10</b>
<b>1.3</b>	<b>Propriedades de moléculas conjugadas</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Processos intramoleculares</b>	<b>14</b>
2.1.1	Absorção óptica	14
2.1.2	Processos não-radiativos	16
2.1.3	Emissão luminescente	17
<b>2.2</b>	<b>Processos intermoleculares</b>	<b>19</b>
2.2.1	Transferência de energia excitônica	19
2.2.2	Migração hopping	20
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>22</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação das amostras</b>	<b>22</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização óptica</b>	<b>24</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Espectros de absorção</b>	<b>27</b>
<b>4.2</b>	<b>Espectros de fotoluminescência no estado estacionário</b>	<b>28</b>
4.2.1	Transferência de energia excitônica	33
4.2.2	Diagrama de cromaticidade e emissão de luz branca	36
<b>4.3</b>	<b>Espectros de fotoluminescência dinâmica</b>	<b>38</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectros de microluminescência</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>47</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>48</b>

# 1 Introdução

## 1.1 Desenvolvimento dos estudos de fluorescência molecular

Historicamente, o termo *phosphorescence* (fosforescência) vêm do grego e significa "que contém luz". Esse termo tem sido atribuído desde a Idade Média para materiais que brilham no escuro após a exposição à luz. [1] Já o termo fluorescência foi atribuído pelo físico Gabriel Stokes em meados do século XIX, cuja origem vem da palavra *fluorspar*, nome dado à minerais contendo fluoreto de cálcio (fluorita), hoje sabemos que a fluorita em si não é fluorescente. [1]

David Brewster, em 1833, reportou que um feixe de luz branca passando através de um extrato alcoólico de folhas parece avermelhado quando observado de lado. O fenômeno foi estudado por Stokes, o qual publicou um artigo em 1852 demonstrando que o fenômeno era uma emissão de luz após uma absorção da luz incidida. [1]

Já no século passado, o estudo de macromoléculas teve seu início, e após três décadas de pesquisa, Staudinger obteve um Prêmio Nobel de Química por suas descobertas no campo de química macromolecular. [2, 3] Em 1977, as pesquisas utilizando polímeros semicondutores tiveram início. O físico Alan J. Heeger e os químicos Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa ganharam o Prêmio Nobel de Química de 2000 pela descoberta e pelo desenvolvimento de polímeros condutores. [4–7]

Na década de 80, os polímeros orgânicos conjugados começaram a atrair o interesse científico e tecnológico devido às suas vantagens econômicas e sustentáveis, os permitindo de serem utilizados em dispositivos. [5] Em 1990, Burroughes e sua equipe da Universidade de Cambridge descobriram que um polímero conjugado também poderia exibir eletroluminescência. [7, 8] Com isso, dispositivos antes feitos somente com materiais inorgânicos, passam a ter materiais orgânicos semicondutores em sua composição.

As moléculas orgânicas luminescentes possuem grande potencial para utilização em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como os OLEDs (diodos orgânicos emissores de luz). Isso devido às grandes vantagens sobre os dispositivos emissores de luz incandescentes e fluorescentes tradicionais. Dentre suas vantagens, destaca-se o aumento significativo na intensidade, qualidade de cor, baixo custo de produção e menor impacto ambiental. [5, 9, 10]

Do ponto de vista comercial, os OLEDs são dispositivos promissores na confecção de telas mais finas, mais leves e de maior resolução para televisores, computadores e livros eletrônicos, visto que possuem grandes vantagens como, por exemplo, a capacidade de recobrimento de substratos flexíveis via filmes finos, a alta eficiência luminosa e o baixo custo de produção. [5, 6, 11] Atualmente também é possível encontrar materiais

orgânicos luminescentes em sensores biológicos e químicos de alta sensibilidade e em células solares. [7, 9]

## 1.2 Fotofísica de dispositivos emissores de luz

Em OLEDs, transições singleto-singleto contribuem 25% para a emissão de luz, os 75% restantes envolve transições de éxcitons nos estados tripletos que são pouco eficientes devido às grandes perdas por transições não-radiativas. [12–14] O fenômeno de fosforescência em compostos orgânicos sempre foi observado apenas em fase gasosa, em meios rígidos e principalmente em temperaturas criogênicas. [13] Com isso, existem muitas estratégias para se aprimorar a interação spin-órbita, possibilitando um cruzamento intersistema mais eficiente em sistemas orgânicos fosforescentes. Isto pode ocorrer com maior probabilidade com a inclusão de átomos pesados na estrutura molecular, e, também, via utilização de uma matriz orgânica opticamente inerte, misturada à solução do composto fosforescente, para se aumentar a rigidez molecular do sistema, diminuindo-se, conseqüentemente e consideravelmente, as vibrações moleculares termicamente ativadas. Assim, perdas não-radiativas por emissão de modos vibracionais da molécula fosforescente são evitadas, aprimorando sua propriedade de emissão radiativa. [12, 13]

Para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes, há a possibilidade de utilizar materiais fosforescentes que funcionam em temperatura ambiente, materiais RTP (*Room temperature phosphorescence*), com uma maior percentagem de contribuição de estados tripletos para o aumento da intensidade luminosa. Desse modo, o aprimoramento da eficiência de OLEDs é geralmente alcançado pela tentativa de manter forte eficiência de emissão, aumentando-se a contribuição de estados tripletos para a produção de eletroluminescência. [14] A investigação de materiais fosforescentes ativos em temperatura ambiente e o aprimoramento de suas emissões fosforescentes para a utilização em dispositivos é o tema central dessa dissertação de Mestrado.

Recentemente, materiais orgânicos apresentando RTP tem atraído interesse devido ao fato de que éxcitons tanto tripletos quanto singletos, gerados durante uma injeção elétrica, poderia levar dispositivos emissores de luz a uma eficiência quântica interna teórica máxima de até 100%. [13] Materiais RTP possuem uma grande gama de aplicações, como por exemplo, mapeamento, detecção de oxigênio e OLEDs. [14]

Contudo, RTP é difícil de se alcançar em compostos livres de metal, devido ao carácter de spin proibido da fosforescência, que faz com que o estado tripleto seja provável de sofrer desativação não-radiativa causada por vibrações térmicas, transferência de energia para o oxigênio, entre outros processos de extinção. [14] Uma possível estratégia, seria a inclusão de heteroátomos, como nitrogênio e enxofre, na estrutura molecular. Os elétrons não ligantes presentes nesses átomos permitem um eficiente cruzamento intersistema

segundo a Regra de El-Sayed. [14, 15]

A ocorrência de RTP requer uma baixa extinção de luminescência por relaxação vibracional. [12] Há exemplos onde RTP foi observada em moléculas únicas isoladas, quando dispersas em uma matriz adequada. [16, 17] Esta é, portanto, a estratégia seguida neste trabalho.

Um maior efeito deletério nas emissões fosforescentes, entretanto, pode ocorrer na fabricação de filmes via o gotejamento da solução do material sobre um substrato. O solvente, ao evaporar, aumenta o empacotamento molecular se a concentração das moléculas fosforescentes na solução for relativamente grande. Novas características fotofísicas de materiais RTP seriam esperadas, entretanto, devido a estes efeitos de agregação. De fato, uma emissão fosforescente relativamente mais longa e deslocada para o vermelho foi observada em uma série de materiais orgânicos luminescentes quando ocorreu uma estabilização efetiva de tripletos através de forte acoplamento intermolecular em agregados H. [18]

Materiais orgânicos possuem estruturas moleculares muito complexas onde a morfologia, estrutura molecular, condições de empacotamento e a presença de espécies agregadas, além de outros efeitos, têm uma forte influência nas propriedades ópticas e de transporte. [14] Além disso, para o estudo das propriedades físicas e químicas, é necessário um entendimento das interações intra e intermolecular, do acoplamento spin-órbita e da presença de defeitos. [14]

Os efeitos de agregação podem ocorrer como resultado dessa complexidade molecular. [19] Podem ser formados domínios agregados e não agregados coexistindo no mesmo filme, de mesma ou de diferentes espécies, que ainda podem estar separados um do outro por distâncias que permite a transferência de energia excitônica ou de carga. [19]

Um estudo feito com relativamente poucos domínios de moléculas de derivados de fenazina em filmes *dropcast*, apresentando fosforescência em temperatura ambiente, tem indicado a formação de estados agregados, mostrando ser sensível ao método de fabricação do filme. [13] Este estudo mostra a possibilidade de explorar novas propriedades ópticas, o que aprimora ainda mais o conhecimento sobre a aplicabilidade de estados tripletos.

Os dois heteroátomos de nitrogênio presentes na estrutura da fenazina, fazem com que seus derivados possuam propriedades físicas interessantes, quando dispersos em uma matriz inerte. Observa-se uma emissão fosforescente relativamente intensa em temperatura ambiente, com a presença de picos vibrônicos. [12] Desse modo, os derivados de fenazina são materiais promissores para a utilização em ambientes biológicos, como marcadores e sensores. [20]

Como o objetivo principal é otimizar a construção de uma camada ativa e estudar uma emissão fosforescente mais pura, evitando a formação de estruturas morfológicas

complexas, o estudo foi iniciado com soluções de baixa concentração da molécula ativa fosforescente dentro da matriz orgânica inerte opticamente. Os filmes fabricados por gotejamento contêm uma distribuição de conjuntos de poucas moléculas fosforescentes interagentes, cujas propriedades ópticas não são afetadas pelos efeitos de uma maior interação molecular. Dessa forma, há uma maior oportunidade de estudar sistemas de monômeros e mesmo de dímeros moleculares pouco interagentes ou quase-isolados.

### 1.3 Propriedades de moléculas conjugadas

Os monômeros de moléculas orgânicas são formados por átomos de carbono e hidrogênio, onde é comum encontrar outros elementos ligados. [21] Os materiais orgânicos possuem estruturas e interações complexas, onde pequenas modificações na estrutura alteram suas propriedades físicas e químicas.

Na molécula de fenazina básica há dois átomos de nitrogênio, como pode ser visto na Figura 1. Esses átomos de nitrogênio permitem um eficiente cruzamento intersistema. [21] Conseqüentemente, nos derivados de fenazina, se observa emissão fosforescente com facilidade, inclusive em temperatura ambiente.

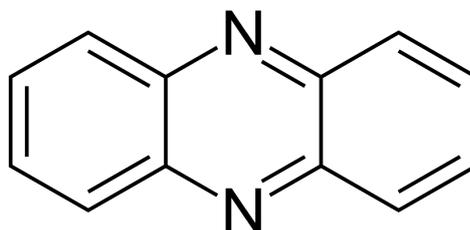


Figura 1 – Estrutura molecular da fenazina básica, onde é possível observar os dois átomos de nitrogênio e a alternância entre ligações simples e duplas.

Ainda na Figura 1, é possível observar que há uma alternância de ligações simples e duplas; a cadeia é dita ser conjugada. Em materiais conjugados, a ocorrência de hibridização do átomo de carbono é comum. O átomo de carbono apresenta quatro elétrons disponíveis para participarem de ligações químicas, podendo ocorrer hibridização do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Em monômeros de moléculas orgânicas conjugadas ocorre, em geral, a hibridização  $sp^2$ , em que é formado três orbitais híbridos  $sp^2$  e um dos orbitais  $p_z$  permanece inalterado (Fig 2). [22]

A sobreposição entre os orbitais  $p_z$  de átomos vizinhos dá origem a uma ligação  $\pi$ , e as outras três sobreposições dão origem às ligações  $\sigma$ , como pode ser visto na Figura 3. As ligações  $\sigma$  são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes, enquanto as ligações  $\pi$  são fracas e delocalizadas. [21]

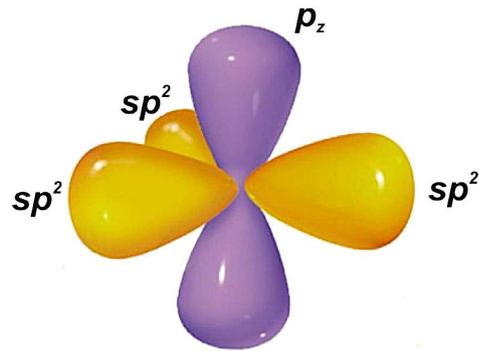


Figura 2 – Ilustração da hibridização  $sp^2$ , com a formação de três orbitais híbridos e o orbital  $p_z$ . Figura adaptada de [22].

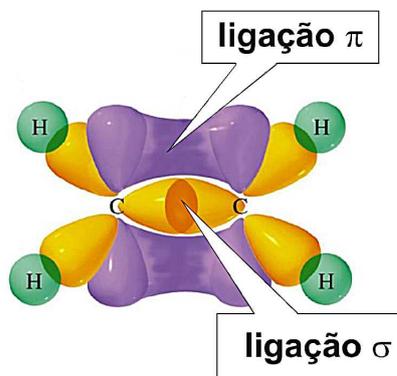


Figura 3 – Ilustração da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Figura adaptada de [22].

Na molécula, onde há uma interação de muitos elétrons, a densidade de estados se apresenta na forma de orbitais moleculares que se comportam como bandas de energia, o gap de energia, chamado de banda de energia proibida, separa os estados de valência (orbital  $\pi$ ) e os estados de condução (orbital  $\pi^*$ ). [2] O orbital molecular ocupado de maior energia é chamado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular não-ocupado de menor energia é chamado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). As moléculas derivadas de Fenazina, possuem gaps entre 2 eV e 3 eV, isso lhes conferem a classificação de material semiconductor. [21]

## 2 Fundamentação Teórica

Ao incidir luz em um material, haverá interação entre a luz de excitação e a matéria que constitui o mesmo; a luz pode ser absorvida, transmitida ou espalhada. O processo de absorção de luz se dá pela promoção de um elétron de um orbital molecular no estado fundamental para um orbital não ocupado, nesse caso a molécula é dita estar em um estado excitado. [1]

Após a excitação eletrônica, seja ela por absorção ou por outro meio, a molécula excitada pode interagir com outra molécula por meios de processos radiativos (processos que apresentam emissão de luz) e não-radiativos (processos que não apresentam emissão de luz). O entendimento dos processos intra e intermolecular se faz necessário para o estudo das propriedades ópticas e eletrônicas das amostras.

### 2.1 Processos intramoleculares

Os processos intramoleculares ocorrem na mesma molécula em que ocorreu a excitação. Os principais processos para o trabalho em questão são: absorção, emissão luminescente, relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema.

#### 2.1.1 Absorção óptica

Um dos possíveis processos físicos resultantes da interação da luz com a matéria é a absorção, ou seja, a matéria absorve a luz e acumula sua energia, o qual resulta em uma transição eletrônica do estado fundamental ( $S_{0,0}$ ) para o estado excitado de maior energia ( $S_{n,m}; n \geq 1$ ), processo conhecido como salto quântico, onde os índices  $n$  e  $m$ , são, respectivamente, os níveis energéticos eletrônico e vibracional.

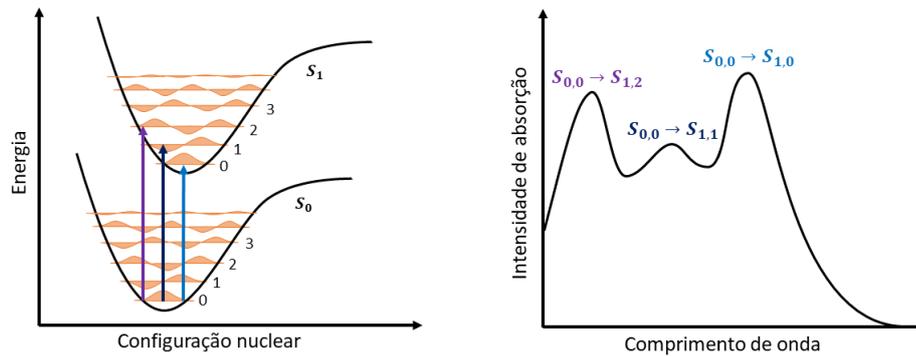
Por regra de seleção, a transição de absorção não inverte os spins dos elétrons. Desse modo, a absorção óptica caracteriza a densidade eletrônica de estados singletos, o qual apresentam os spins emparelhados, ou seja, possuem uma multiplicidade única de spin.

Devido ao fato das moléculas possuírem grau de liberdade de vibração, níveis de energia de vibração estão acoplados aos níveis de energia eletrônicos. A excitação pode ocorrer para níveis energéticos vibrônicos de estados eletrônicos excitados.

Para o entendimento da física no processo de absorção, se faz necessário a utilização do princípio de Franck-Condon: uma transição eletrônica é mais provável de ocorrer sem mudanças nas posições dos núcleos na entidade molecular. [1] O princípio possui como base

a aproximação de Born-Oppenheimer, que estabelece a independência dos movimentos eletrônicos e nucleares devido ao fato da massa do elétron ser de escala muito inferior à do núcleo e, desse modo, o elétron rapidamente se rearranja em resposta ao movimento periódico lento do núcleo em vibrações moleculares. [23]

O princípio de Franck-Condon pode ser esquematizado em um diagrama, Figura 4(a), onde é representado os níveis de energia de vibração acoplados aos níveis de energia eletrônicos, que são descritos por um potencial de Morse.



(a) Diagrama de Franck-Condon representando transições eletrônicas do estado fundamental  $S_{0,0}$  para os estados  $S_{1,0}$ ,  $S_{1,1}$  e  $S_{1,2}$ , as áreas sombreadas representam as funções de onda vibracionais  $\chi$ .

(b) Espectro de absorção óptica com os picos de intensidade representadas pelas transições no diagrama de Franck-Condon.

Figura 4 – Relação entre diagrama de Franck-Condon e espectro de absorção.

Na descrição da mecânica quântica, a função de onda pode ser descrita por um produto da função de onda eletrônica  $\Psi$  e uma função de onda vibracional  $\chi$ . A probabilidade de transição entre um estado inicial  $\Psi_1\chi_A$  e um estado final  $\Psi_2\chi_B$  é dado pela equação:

$$P_{1,A \rightarrow 2,B} = A |\langle \Psi_1 | \mathbf{M} | \Psi_2 \rangle|^2 |\langle \chi_A | \chi_B \rangle|^2, \quad (2.1)$$

onde o termo  $\mathbf{M}$  é o operador momento de transição, característica de cada molécula associada a transição entre os dois estados, e  $A$  é uma constante de normalização. [1] A transição é mais provável de ocorrer do menor estado vibracional do estado fundamental para o estado vibracional do estado excitado que mais se assemelha em termos da função de onda  $\chi$ , relação dada pelo fator de Franck-Condon,  $|\langle \chi_A | \chi_B \rangle|^2$ . [1]

O espectro de absorção, Figura 4(b), é composto por um conjunto de bandas associadas às transições eletrônicas. Na figura, podemos observar a transição puramente eletrônica  $S_{0,0} \rightarrow S_{1,0}$ , assim como as transições envolvendo os modos vibracionais, como por exemplo a transição  $S_{0,0} \rightarrow S_{1,2}$ , indicada também no diagrama de Franck-Condon. Os picos dependem da posição relativa e da forma da curva de energia potencial, e suas intensidades estão relacionados às probabilidades de transição, dadas pela equação (2.1).

Os espectros de absorção costumam ser relativamente largos devido à existência de um conjunto quase contínuo de subníveis vibracionais em cada estado eletrônico. [1]

### 2.1.2 Processos não-radiativos

Após a absorção, a molécula no estado excitado singleto pode sofrer uma série de processos radiativos ou não-radiativos. Os processos não-radiativos levam a perdas de energia da molécula, originando em um deslocamento do espectro de emissão.

Se a excitação levar a molécula para um estado excitado singleto com energia vibracional, a molécula pode se relaxar vibracionalmente até chegar ao estado excitado singleto puramente eletrônico, definindo uma transição do tipo  $S_{n,m} \rightarrow S_{n,0}$ . A relaxação vibracional é uma das causas na extinção de fosforescência, que será melhor discutido na próxima seção.

A partir do estado puramente eletrônico, a molécula pode sofrer processos de conversão interna, que são transições não-radiativas de estados eletrônicos em que a multiplicidade de spin é conservada, ou seja, transições do tipo  $S_{n,0} \rightarrow S_{n-1,m}$ .

Outro processo não-radiativo passível de ocorrer dentro dos estados singletos excitados é o cruzamento intersistema, processo que inverte o spin do elétron, o levando para os estados tripletos, sendo uma transição do tipo  $S_{n,m} \rightarrow T_{n',m'}$ . A inversão de spin em uma transição é proibida por regras de seleção, sendo apenas possível a ocorrência em sistemas com forte interação spin-órbita. Essa interação varia com a quarta potência do número atômico, ou seja, moléculas que possuem átomos pesados aumentam a probabilidade de ocorrência.

Por conter spins paralelos, os estados tripletos são caracterizados pela tripla multiplicidade de spin. Os estados tripletos possuem energia menor que os correspondentes singletos, pois segundo a regra de Hund, o termo de menor energia é aquele que possui a maior multiplicidade de spin. [23]

Dos estados tripletos, outro processo possível de ocorrer é o cruzamento intersistema reverso, em que a molécula volta para o estado excitado singleto ( $T_{n',m'} \rightarrow S_{n,m}$ ) e pode originar fluorescência atrasada. O cruzamento intersistema reverso ocorre devido aos processos de aniquilação tripleto-tripletto (ATT) e mecanismo termicamente ativado (TADF - *Thermally Activated Delayed Fluorescence*).

O processo ATT ocorre quando o tempo de vida dos estados tripletos é longo o suficiente para que haja uma interação entre dois éxcitons, ocorrendo, assim, uma colisão seguida de uma aniquilação desses estados tripletos, originando em estados singletos excitados. [2]

Já o TADF é inversamente proporcional à diferença de energia entre os estados

singlete  $S_1$  e tripleto  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ), energia essa governada pela energia de troca de elétron. [15] Além disso, o processo TADF se relaciona com a temperatura da amostra, pois quanto maior a temperatura maior a ocupação de estados tripletos de maior energia, dessa forma, maior será a probabilidade de reconversão para os estados singletos excitados. [2]

### 2.1.3 Emissão luminescente

A molécula no estado excitado pode sofrer processos não-radiativos consecutivos até chegar ao estado  $S_{1,0}$ . Deste estado, além da transição não-radiativa, a molécula pode emitir um fóton e transitar para o estado fundamental. A transição radiativa  $S_{1,0} \rightarrow S_{0,m}$  é chamada de emissão fluorescente.

Já a transição radiativa do estado tripleto para o estado fundamental,  $T_{1,0} \rightarrow S_{0,m}$ , é chamada de emissão fosforescente. Devido à perda de energia ocasionada pela mudança na multiplicidade, o espectro da emissão fosforescente ocorre para comprimentos de onda maiores que a emissão de estados singletos (fluorescência).

Além disso, o tempo de vida do estado excitado tripleto é, geralmente, maior que o tempo de vida do estado excitado singlete (Tabela 1). Isso devido ao fato dos elétrons nos estados singletos excitados sofrerem uma inversão de spin e migrarem para o estados tripletos, permanecendo no estados tripletos antes de recombinarem. [21]

A fluorescência atrasada é uma transição do tipo  $S_{1,0} \rightarrow S_{0,m}$ , desse modo, o espectro possui a mesma forma que o espectro da emissão fluorescente, pois a emissão origina dos mesmos estados singletos, diferenciando apenas na intensidade que é relativamente menor. Outra característica é o longo tempo de vida dos éxcitons, isso devido ao fato dos elétrons nos estados singletos excitados sofrerem um cruzamento intersistema, permanecendo nos estados tripletos por um período de tempo antes de retornarem aos estados singletos excitados via um processo CIS reverso, para, em seguida, se recombinarem originando a fluorescência atrasada. [2]

O diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 5) ilustra os principais processos intramoleculares radiativos e não-radiativos que ocorrem em moléculas. Podemos observar as transições eletrônicas de absorção e emissão, e processos não-radiativos. Cada processo possui um tempo característico que pode ser visto na Tabela 1.

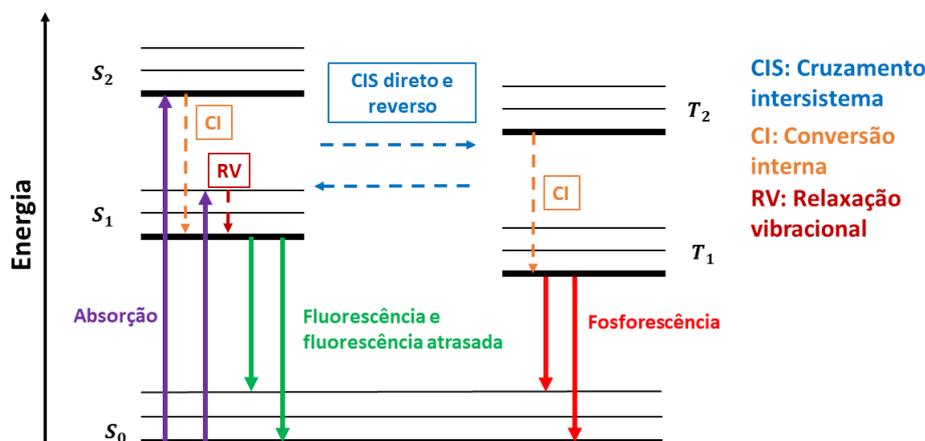


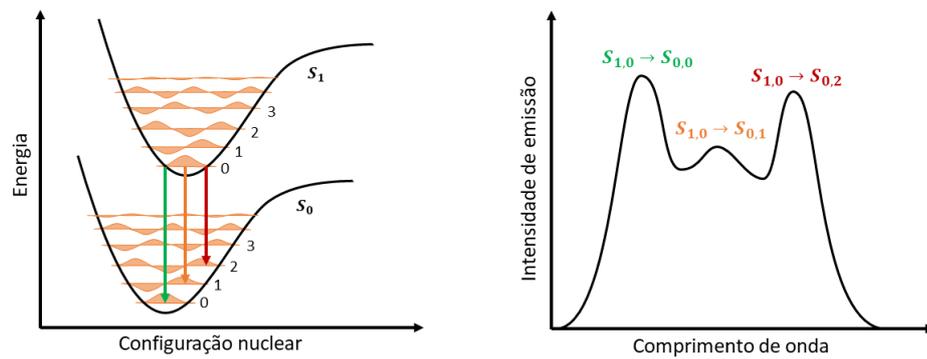
Figura 5 – Diagrama de Perrin-Jablonski ilustrando os principais processos ópticos intracadeia. As linhas mais espessas representam os estados puramente eletrônicos, e as linhas mais finas representam os estados vibracionais. As transições radiativas são representadas por setas sólidas, enquanto as transições não-radiativas são representadas por setas tracejadas.

Processo	Tempo (s)
Absorção	$10^{-15}$
Relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$
Tempo de vida estado $S_1$ (fluorescência)	$10^{-10} - 10^{-7}$
Cruzamento intersistema	$10^{-10} - 10^{-8}$
Conversão interna	$10^{-11} - 10^{-9}$
Tempo de vida estado $T_1$ (fosforescência)	$10^{-6} - 1$

Tabela 1 – Tempos característicos dos processos intramoleculares. [1]

Do mesmo modo que a absorção, o espectro de emissão pode ser entendido a partir do diagrama de Franck-Condon, Figura 6. Onde cada pico de intensidade de emissão está relacionado com uma transição eletrônica envolvendo diferentes modos vibracionais da molécula. Assim como na absorção, a intensidade do pico se relaciona com a probabilidade de ocorrer a transição eletrônica, sendo mais plausível sua ocorrência em estados em que as funções de onda envolvidas mais se assemelham.

A diferença de energia entre o pico puramente eletrônico de absorção e o de emissão é chamado de Deslocamento Stokes, ilustrado na Figura 7. Esse deslocamento é devido às perdas de energia durante processos não-radiativos.



(a) Diagrama de Franck-Condon representando transições eletrônicas do estado excitado  $S_{1,0}$  para os estados  $S_{0,2}$ ,  $S_{0,1}$  e  $S_{0,0}$ . As áreas sombreadas representam as funções de onda vibracionais  $\chi$ .

(b) Espectro de emissão com os picos de intensidade representadas pelas transições no diagrama de Franck-Condon.

Figura 6 – Relação entre diagrama de Franck-Condon e espectro de emissão.

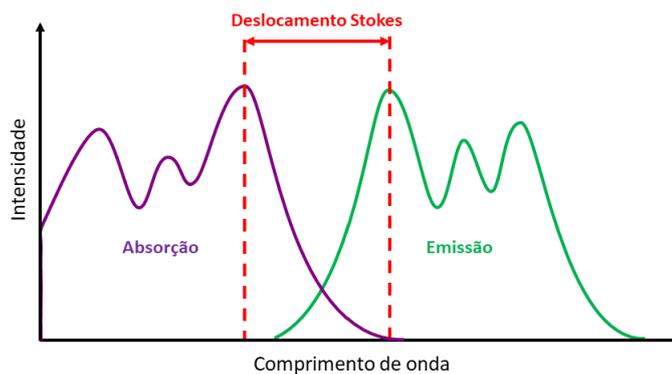


Figura 7 – Deslocamento Stokes entre os picos dos espectros de absorção e emissão.

## 2.2 Processos intermoleculares

Os processos intermoleculares ocorrem a partir da interação de moléculas distintas. De todos os processos ópticos intermoleculares, podemos destacar o processo de transferência de energia descrita pelo mecanismo Förster e a migração hopping, ambos descritos a seguir.

### 2.2.1 Transferência de energia excitônica

O mecanismo Förster descreve uma transferência de energia excitônica (TEE) que ocorre entre uma molécula doadora no estado excitado e uma molécula aceitadora no estado fundamental, [24] de acordo com a interação representada pela equação:



onde  $D$  e  $D^*$  ( $A$  e  $A^*$ ) representam a espécie doadora (aceitadora) no estado fundamental e no estado excitado, respectivamente. Ou seja, a molécula aceitadora no estado fundamental absorve a energia e transita para o estado excitado, ao passo que a molécula doadora no estado excitado doa energia e transita para o estado fundamental.

A transferência de energia excitônica se dá pelo resultado de interações de longo alcance do tipo dipolo-dipolo, onde uma molécula se comporta como dipolo oscilante e troca energia com outro dipolo que possui frequência de ressonância similar, é um processo não-radiativo, ou seja, sem a existência de um fóton mediador. [24, 25] O mecanismo de Förster diz que a transferência de energia ocorre se a distância entre as espécies doadora e aceitadora for da ordem do raio de Förster e se as propriedades espectrais são suscetíveis, ou seja, se há uma sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do aceitador. [24]

A Figura 8 esquematiza o processo TEE, que ocorre de segmentos de menor comprimento de conjugação (maior energia), para segmentos de maior conjugação (menor energia) entre diferentes moléculas, o processo pode ocorrer consecutivamente, até que a probabilidade de transferência de energia seja menor do que a probabilidade de recombinação radiativa ou não-radiativa. [26]

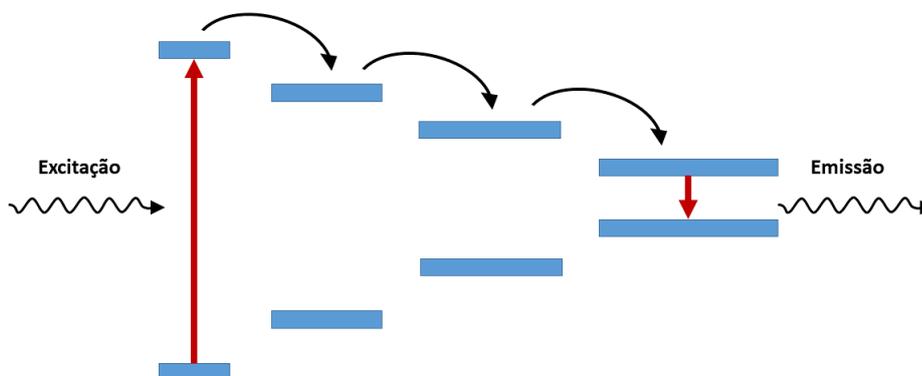


Figura 8 – Representação da transferência de energia pelo mecanismo Förster entre segmentos de diferentes comprimentos de conjugação. Adaptado de [22].

### 2.2.2 Migração hopping

Já o outro processo citado, migração hopping, é uma transferência de carga que ocorre em moléculas vizinhas. O mecanismo se dá pela sobreposição das funções de onda das moléculas, ocorrendo principalmente em estados agregados devido à proximidade das moléculas. [27]

As propriedades de transporte de carga em materiais conjugados dependem criticamente das agregações das cadeias e da ordenação no estado sólido, dependem também da densidade de impurezas e defeitos estruturais. [28]

O transporte opera através de um regime de saltos, assistidos termicamente, onde os portadores de carga localizados pulam entre cadeias adjacentes, assim como descrito por Wu e Conwell em 1997. [29] O regime de hopping geralmente se aplica na presença de significantes desordem estáticas, flutuações dinâmicas e/ou impureza. [28]

## 3 Metodologia

### 3.1 Preparação das amostras

Para a realização do trabalho, as amostras utilizadas foram moléculas de fenazina 1,2,3-triazol (chamada molécula de Probe), que foram sintetizadas a partir do lapachol (para maiores detalhes ler a referência [30]). A estrutura molecular pode ser vista na Figura 9 abaixo, onde é possível observar a presença de heteroátomos de nitrogênio no anel benzênico na parte central conjugada da molécula (ver indicação oval na figura), responsáveis pelo aprimoramento do cruzamento intersistema e necessários para povoar os estados tripletos.

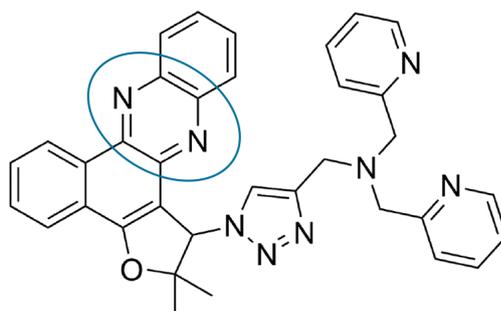


Figura 9 – Estrutura molecular da Fenazina 1,2,3-triazol. Adaptado de [30]

Em trabalhos anteriores, utilizando as moléculas de Probe, foram feitas medidas de fluorescência atrasada para diferentes potências médias do laser. As intensidades integradas das bandas de emissões singletas em função da potência de excitação, apresentaram um ajuste linear com coeficiente angular aproximando do valor 2. [20] Segundo a literatura científica, esta inclinação é atribuída ao processo de aniquilação tripleto-tripletto, ocorrendo em um regime de baixa potência média do laser de excitação. [31] Foi concluído que a aniquilação tripleto-tripletto é o principal processo que resulta em fluorescência atrasada das moléculas de Probe.

Filmes *dropcast* fabricados a partir de soluções de moléculas de Probe contendo uma matriz inerte de Zeonex<sup>®</sup> também foram investigados em trabalhos anteriores do grupo. [12–14] A concentração da molécula de fenazina na solução final era relativamente baixa, favorecendo uma distribuição de domínios com poucas moléculas de fenazina interagentes, distribuídos aleatoriamente em seu volume. Embora poucos, esses domínios apresentaram efeitos de agregação molecular, como a formação de dímeros. [21]

Neste trabalho foi investigado filmes *dropcast* fabricados a partir de soluções de

moléculas de Probe dispersas na matriz mCP (1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene). O Zeonex<sup>®</sup> tem um caráter isolante e não permitiria a fabricação de camadas condutoras de filmes ativos em dispositivos OLEDs. Já a matriz mCP, é uma matriz orgânica semicondutora, ou seja, permite a condução de corrente, além de possuir as mesmas propriedades ópticas de forma a não impedir a emissão luminescente e/ou fosforescente da fenazina.

A estrutura molecular do mCP pode ser vista na Figura 10, onde é possível observar a presença de dois carbazóis. Materiais contendo carbazol em sua estrutura exibem, predominantemente, habilidade de transportar buracos, e são intensivamente utilizados como hospedeiros para emissores fosforescentes. [10] Já foi demonstrado que o par de elétrons solitários do átomo de nitrogênio faz com que a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto desses materiais seja pequena. [10] O mCP com gap de energia tripleto de  $(2,90 \pm 0,10)$  eV foi introduzido como um hospedeiro fosforescente azul pelo grupo de Forrest. [32]

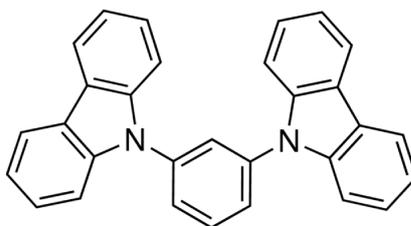


Figura 10 – Estrutura molecular da matriz mCP. Figura retirada de [33].

Foram produzidas soluções com as moléculas de fenazina 1,2,3-triazol e o solvente clorofórmio ( $CHCl_3$ ). A matriz orgânica inerte mCP foi adicionada à solução, com o intuito de dispersar as moléculas e, além disso, providenciar uma maior rigidez, limitando os graus de liberdades de vibrações moleculares. Desse modo, diminui-se a relaxação vibracional, e, conseqüentemente, a emissão não-radiativa de estados tripletos.

Utilizando uma solução de Probe e uma de mCP, ambas diluídas em  $CHCl_3$  e com respectivas concentrações de 0,085 mg/mL e 0,675 mg/mL, foi feita a primeira blenda Probe:mCP, com uma razão entre as massas de Probe/mCP igual a 0,126. A partir desta primeira solução, foram feitas diluições subseqüentes para se obter razões entre as massas de Probe e de mCP cada vez menores.

Uma maior diluição das moléculas fosforescentes dentro da solução de uma matriz orgânica opera no sentido de diminuir as interações de contato, evitando-se efeitos de agregação molecular que podem, em algumas condições, diminuir suas emissões fosforescentes.

Com as soluções, foram produzidos os filmes finos por *dropcast*. O método *dropcast* constitui no gotejamento da solução em um substrato, seguido da evaporação do solvente, restando apenas o soluto em estado sólido. O método produz filmes finos relativamente mais espessos que outros métodos de produção, dessa forma, espera-se obter maiores efeitos

de agregação e uma maior heterogeneidade na dispersão dos domínios de poucas moléculas interagentes.

Para a produção dos filmes, os substratos de vidro foram limpos com acetona em um agitador ultrassônico por 10 minutos e secos com um jato de nitrogênio. Foram, então, gotejados aproximadamente  $100\mu\text{L}$  das soluções sob os substratos e deixados para que o solvente evapore. Os filmes foram guardados em uma dissecadora à vácuo, para evitar que ocorra fotooxidação. Os detalhes das amostras produzidas estão resumidos na Tabela 2 abaixo:

Amostras	Razão das massas Probe/mCP
Filme S3	$5,74 \times 10^{-5}$
Filme S4	$2,87 \times 10^{-6}$
Filme S5	$1,43 \times 10^{-7}$
Filme S6	$7,18 \times 10^{-9}$
Filme S7	$3,60 \times 10^{-12}$

Tabela 2 – Filmes produzidos com diferentes razões entre as massas de Probe e mCP.

## 3.2 Caracterização óptica

A caracterização óptica das amostras foi feita através de medidas de absorção, microluminescência, fluorescência em estado estacionário e fluorescência dinâmica.

Experimentalmente, a eficiência da absorção de luz em um comprimento de onda  $\lambda$  é dado pela absorbância  $A(\lambda)$  definida como:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}}, \quad (3.1)$$

onde  $I_{\lambda}^0$  e  $I_{\lambda}$  são as intensidades dos feixes de luz entrando e deixando a amostra, respectivamente. [34]

A lei de Beer-Lambert relaciona o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura  $l$  e concentração  $c$ , dada pela equação:

$$I_{\lambda}(\lambda) = I_{\lambda}^0(\lambda)e^{-\varepsilon(\lambda)lc}, \quad (3.2)$$

onde  $\varepsilon(\lambda)$  é o coeficiente de absorção molar. [2, 34] A lei é válida para regimes de concentrações relativamente baixas; em amostras com maiores concentrações a ocorrência de agregados é mais provável de ocorrer, levando a espalhamentos de luz. [24] As medidas de absorção óptica foram feitas no espectrofotômetro modelo VIS-723G da marca Rayleigh.

Para a realização das medidas ópticas de fotoluminescência foi utilizado o aparato experimental esquematizado na Figura 11. Nas medidas de fotoluminescência de estado

estacionário, os filmes foram excitados por um laser CW de estado sólido, que emite em 371 nm, e com a utilização de filtros de densidade, foi possível variar a potência de excitação.

Após a incidência, a luz emitida pela amostra tem dois destinos distintos, definidos pelo espelho removível que, quando retirado, permite que a luz seja focada no monocromador ANDOR 303i, onde possui acoplado uma CCD iDus para a detecção dos fótons, e este, conectado ao computador onde se observa o espectro de emissão de estado estacionário.

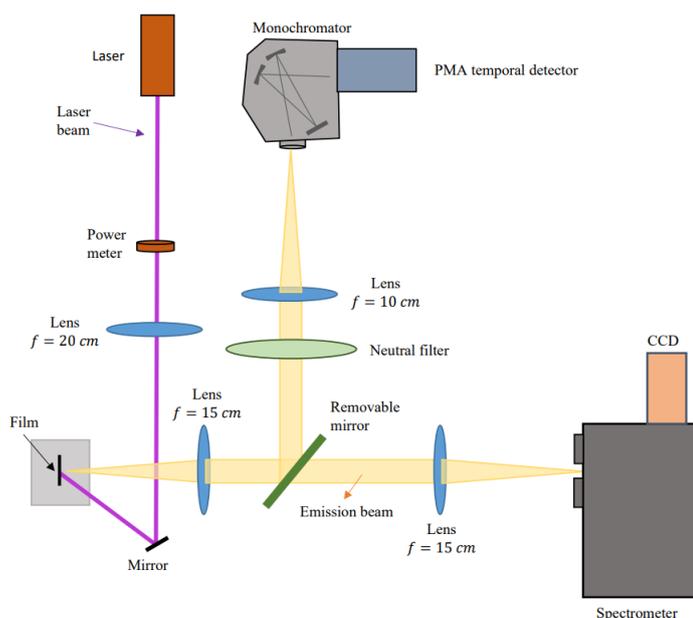


Figura 11 – Esquema da montagem experimental para as medidas de fotoluminescência no estado estacionário e para as medidas de decaimento temporal.

Já para as medidas de fotoluminescência dinâmica, foi utilizado a técnica de contagem de fótons TCSPC (*Time Correlating Single Photon Counting*), com a excitação proveniente de um laser pulsado da PicoQuant, emitindo num comprimento de onda de 375 nm, numa taxa de 80 MHz. Para as medidas temporais o espelho móvel é utilizado, colocado no caminho óptico do feixe colimado de emissão da amostra, deslocando o feixe emitido na direção do monocromador Newport, onde encontra-se acoplada uma fotomultiplicadora ultra-rápida PMA-M da PicoQuant.

Nessa montagem, o sinal de emissão do pulso laser, proveniente da fonte do laser pulsado, e o sinal de recepção do fóton emitido pela amostra, detectado pela PMA, estão conectados a um correlacionador temporal, que efetua a correlação de cada fóton emitido pela amostra com o devido fóton efetivamente emitido pelo laser. O intervalo de tempo entre a excitação e a detecção do fóton emitido pela amostra corresponde ao tempo em que a molécula esteve excitada. Desse modo, é composto um histograma com a contagem dos tempos de decaimento temporal.

Por fim, o esquema do aparato experimental para as medidas de microluminescência é mostrado na Figura 12. Para essa montagem é utilizado um espelho dicróico, que possui a função de transmitir comprimentos de onda menores que 425 nm e refletir comprimentos de onda maiores. Dessa forma, o feixe do laser é transmitido e o feixe de emissão é refletido para o monocromador, assim como representado na figura. A lente objetiva é utilizada para focar o laser em um ponto da amostra, restringindo ainda mais os domínios de moléculas excitadas.

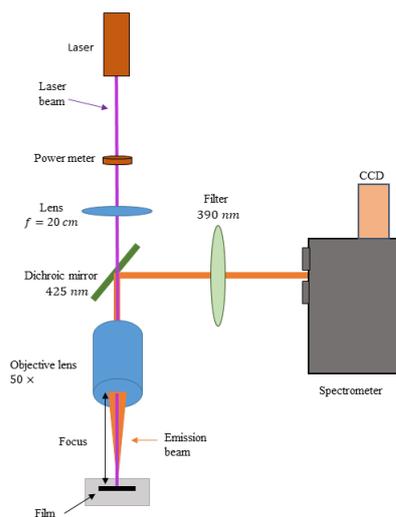


Figura 12 – Esquema do aparato experimental para as medidas de microluminescência.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Espectros de absorção

As medidas de absorção óptica podem ser vistas na Figura 13 abaixo. É possível observar uma banda de absorção em torno de 381 nm em todas as medidas. Contudo, devido ao fato da concentração de moléculas de Probe das amostras decrescer de S3 para S7, sendo S3 a amostra mais concentrada e S7 a menos concentrada, (Tabela 2), seria esperado uma diminuição da banda de absorção em função da concentração, característica essa que não esteve presente nos espectros.

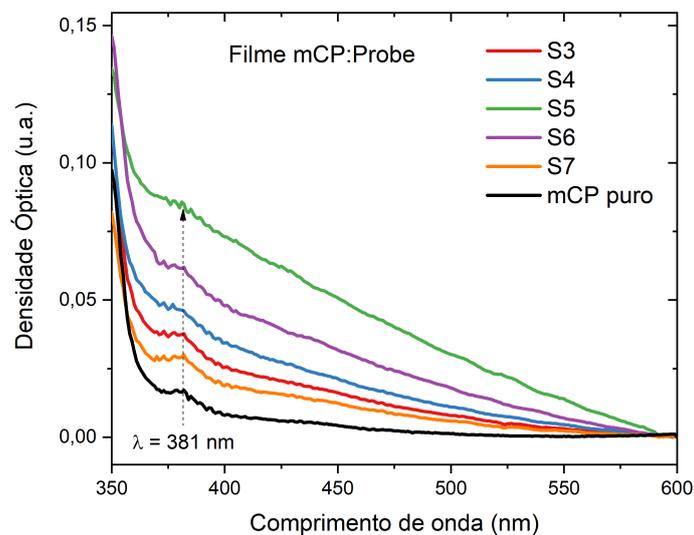


Figura 13 – Espectros de absorção dos filmes finos de mCP:Probe e do filme contendo apenas a matriz mCP.

Ainda na Figura 13, está presente o espectro de absorção de um filme contendo apenas a matriz mCP, sem a presença das moléculas de Probe. O espectro de absorção é semelhante aos espectros das blendas, com a mesma banda de absorção centrada em 381 nm. É plausível considerar que as absorções medidas dos filmes de blenda foram devidas apenas à matriz mCP, em concordância com o fato das concentrações de moléculas de Probe serem relativamente pequenas. Fisicamente, é possível que uma parte da excitação das moléculas de Probe se dê pela transferência de energia da matriz mCP para a Probe. Contudo, as moléculas de Probe são majoritariamente excitadas diretamente pelo laser de excitação, este tópico será melhor discutido na próxima seção.

Sabendo que o mCP é a espécie absorvente predominante nos filmes, pode-se dizer

que a aleatoriedade das intensidades da densidade óptica se dá pela heterogeneidade da dispersão das moléculas nos filmes, é provável que as medidas tenham sido feitas em regiões com diferentes quantidades de material.

Devido às limitações dos equipamentos, não foi possível medir a absorbância das amostras na região do ultravioleta, para comprimentos de onda menores que 350 nm.

## 4.2 Espectros de fotoluminescência no estado estacionário

As medidas de fotoluminescência no estado estacionário das amostras foram feitas todas em mesmas condições experimentais, são elas: no ar, em temperatura ambiente, tempo de integração de 2 segundos, fenda de coleta do monocromador de 100  $\mu\text{m}$  e a potência do laser de excitação variando entre 50  $\mu\text{W}$  e 800  $\mu\text{W}$ . As variações dos valores da potência do laser de excitação foram, principalmente, por motivos de saturação do espectro em emissões muito intensas, sendo necessário diminuir a potência do laser. Também foi posicionado um filtro na entrada do monocromador que transmite apenas comprimentos de onda maiores que 390 nm, dessa forma, o sinal do laser não está presente nos espectros, havendo apenas as emissões provenientes das amostras.

Os espectros de fotoluminescência no estado estacionário para todas as amostras podem ser vistos na Figura 14, com a indicação dos principais picos de emissão. O laser de excitação foi posicionado em diversas posições do filme, de modo a obter a emissão de diferentes domínios de moléculas de Probe. Os espectros estão apresentados normalizados e deslocados em intensidade, a fim de comparação entre as intensidades relativas e entre as posições dos picos de emissão nas diversas posições de incidência do laser e para as diversas amostras.

Para as diversas posições de incidência do laser, se observa espectros variados com picos de intensidade cobrindo toda a região visível do espectro eletromagnético. Em todas as amostras, se observa emissões predominantes desde a cor azul (por volta de 400 nm), passando pela cor verde (por volta de 550 nm) e indo até a cor vermelha (por volta de 700 nm), e se observa emissões esbranquiçadas em que há contribuições comparáveis de mais de uma cor. Esta grande diversidade de espectros indica uma clara heterogeneidade da dispersão das moléculas de Probe no volume de mCP, evidenciando a presença de diversas conformações moleculares, assim como esperado, devido ao método de fabricação. [13]

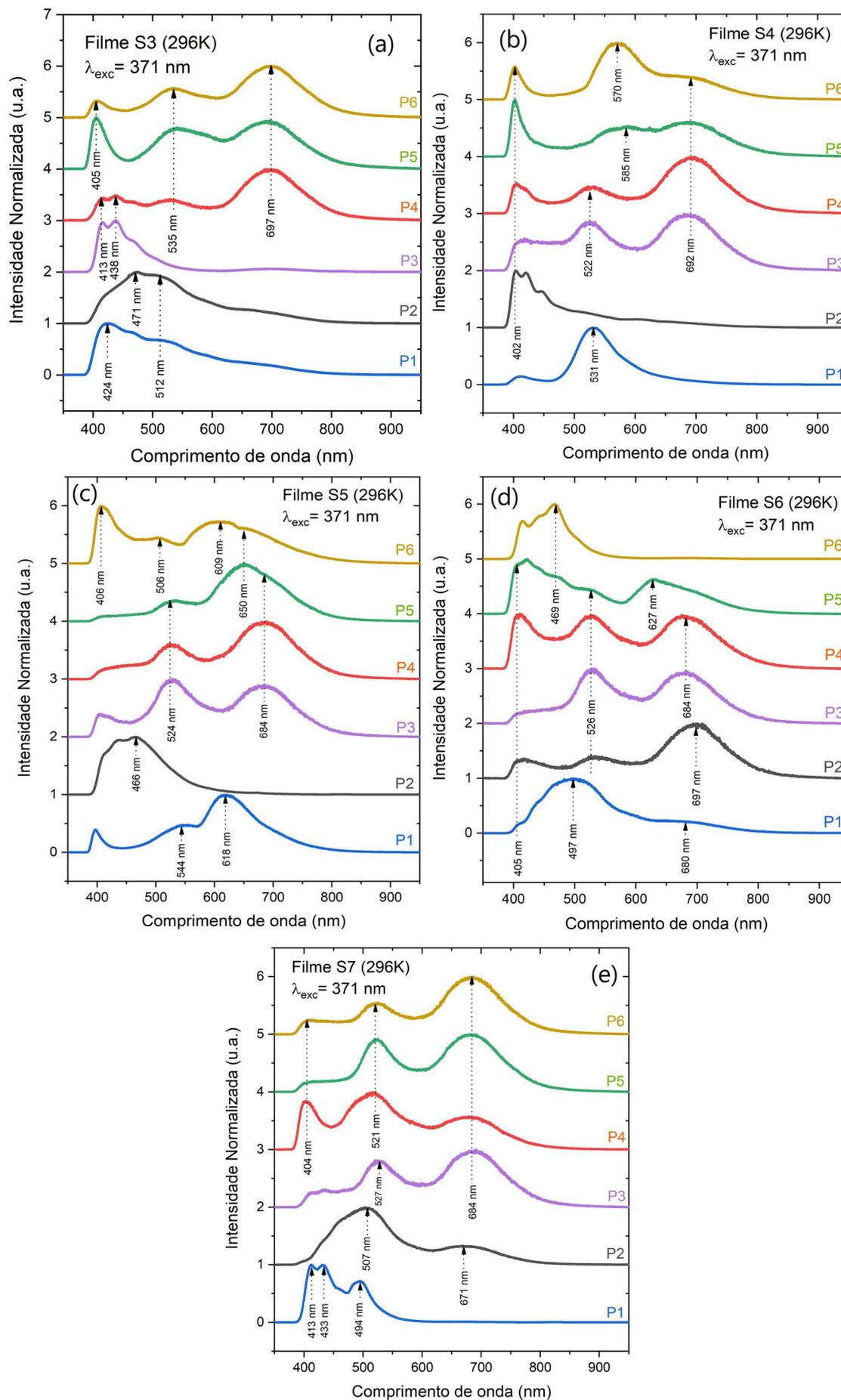


Figura 14 – Espectros de fotoluminescência no estado estacionário, medidos no ar, para diversas posições de incidência do laser nas amostras (a) S3, (b) S4, (c) S5, (d) S6 e (e) S7.

Em trabalhos anteriores do grupo, utilizando medidas de fluorescência atrasada em conjunto com resultados obtidos via Teoria do Funcional da Densidade, em amostras de filmes *dropcast* de blendas Probe:Zeonex, foram identificadas as bandas de emissões em torno de 430 nm como sendo emissões da espécie monomérica da Probe, ao passo que as emissões por volta de 540 nm são emissões de estados de dímeros, sendo ambas emissões provenientes de recombinações singletas. [14] Dímeros são estados agregados presentes no estado excitado que são formados a partir do empilhamento de duas unidades monoméricas. Já as emissões por volta de 600 nm e 700 nm são associadas às emissões do estados tripletos, ou seja, emissões fosforescentes. [12]

Dessa forma, os picos de intensidade na região azul (400 nm - 470 nm) dos espectros apresentados na Figura 14, foram atribuídos como emissões de diferentes conformações da espécie monomérica da Probe. Já os picos na região verde (500 nm - 550 nm) foram atribuídos como emissões de estados de dímeros. Os pequenos deslocamentos dos picos das emissões apresentadas aqui em relação aos obtidos em trabalhos anteriores citado acima, podem ser atribuídos às diferentes conformações moleculares causadas pela interação Probe e mCP, que certamente não serão as mesmas interações entre as moléculas de Probe e de Zeonex<sup>®</sup>, estudadas nas referências [12] e [14]. A matriz, ao enrijecer as moléculas de Probe, pode causar torções e/ou dobramentos das moléculas de Probe. Logo, ao mudar a matriz, é esperado que ocorram diferentes conformações moleculares.

As emissões entre 600 nm e 700 nm foram atribuídas como sendo recombinações de estados tripletos. É importante ressaltar a presença de emissão fosforescente relativamente intensa em temperatura ambiente. Só foi possível observar tamanha intensidade devido à matriz, que enrijece a molécula de Probe e limita as perdas não radiativas devido à inibição das vibrações moleculares, favorecendo a emissão fosforescente. A matriz mCP tem também como função isolar as moléculas de Probe, separando-as umas das outras. Entretanto, mesmo nas soluções de mais baixas concentrações ainda encontramos evidências da formação de dímeros e, possivelmente de conformações mais complexas. Ou seja, não temos um controle morfológico das possíveis conformações estruturais com a diluição da solução e posterior produção de filmes por *dropcast*. Isso, entretanto, nos permite ter acesso a essas conformações moleculares diversas e seus espectros de emissão, como pode ser evidenciado na Fig. 14. Além disso, a presença de uma matriz inerte separando as moléculas de Probe, minimiza a ocorrência de aniquilação tripleto-tripletto, que iria competir com a emissão fosforescente. [14]

O estudo das propriedades de emissão da blenda Probe:Zeonex<sup>®</sup> obteve o resultado da forte correlação entre a banda de fosforescência, em torno de 700 nm, e a emissão de dímeros, banda em torno de 540 nm, enquanto a banda de emissão fosforescente em torno de 600 nm estaria correlacionada apenas com estados monoméricos. [13] De fato, este fenômeno da correlação entre as bandas fosforescentes e a formação de dímeros

e/ou monômeros é observado neste presente trabalho. As bandas fosforescentes de maior comprimento de onda surgem concomitantemente com as bandas de emissão de dímeros, nunca se apresentando completamente isoladas. Portanto, é conveniente considerar que estas emissões fosforescentes estão fortemente correlacionadas com a presença dos estados agregados de dímeros.

Ao comparar as bandas fosforescentes de maior comprimento de onda para as amostras em função da concentração, observa-se que há um pequeno *redshift* gradual do pico de intensidade com o aumento da concentração. A amostra menos concentrada, S7, possui o pico de emissão fosforescente centrado em 684 nm, já a amostra mais concentrada, S3, o pico está centrado em 697 nm. Veja na Figura 15, onde foi destacada a banda fosforescente de alguns espectros. Nota-se que o deslocamento para maiores comprimentos de onda ocorre, principalmente, na transição de concentração das amostras S5 e S4.

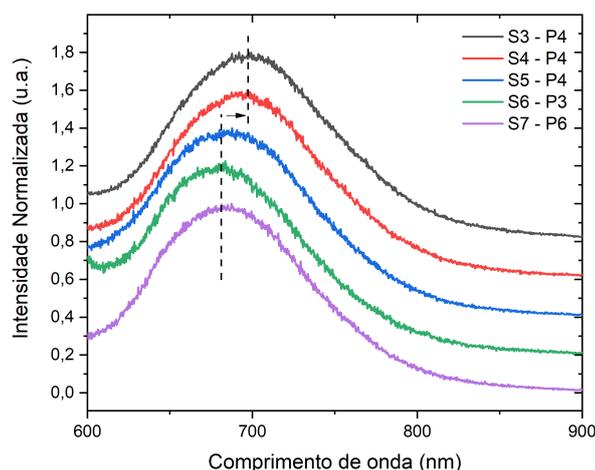


Figura 15 – *Redshift* da banda fosforescente de maior comprimento de onda em função da concentração. Os espectros foram deslocados no eixo das intensidades para melhor visualização.

Contudo, o espectro do filme S6, na posição P2 (Fig. 14d), apresenta uma banda fosforescente centrada em 697 nm, divergindo do comportamento observado. Este resultado, em particular, pode ter sido consequência da heterogeneidade causada no método de fabricação dos filmes. Poderia ser, por exemplo, um domínio de moléculas de Probe que não foi tão bem diluído quanto os outros domínios. Contudo, é possível dizer que a tendência é que ocorra este *redshift*, visto que acontece para todos os outros espectros de todas as amostras.

Este deslocamento para maiores comprimentos de onda é, possivelmente, uma manifestação de estados agregados excitados. É conhecido que a presença de estados agregados causam um *redshift* nos espectros de absorção e também nos espectros de emissão. [12] No presente trabalho, a absorção não apresenta este comportamento, pois a

espécie absorvente majoritária, como já dito, é a matriz mCP. Já as emissões, apresentam um *redshift* da banda fosforescente relativamente pequeno, portanto, se este deslocamento for devido aos estados agregados, os efeitos não variam muito nesta gama de concentração analisada, mas estariam em concordância, visto que a amostra com o maior deslocamento da banda fosforescente é a amostra mais concentrada, que apresentaria maiores estados de agregados moleculares.

Já os espectros com bandas fosforescentes de menores comprimentos de ondas, foram destacados na Figura 16. É possível observar que nestes espectros a emissão proveniente dos estados de dímeros são menores, à proporção que as emissões de estados monoméricos se tornam mais evidentes. É interessante notar também que as bandas próximas à 600 nm apresentam sempre um ombro em maiores comprimentos de onda, mesmo que pequeno e não definido como o espectro S5-P1 (Fig. 16), ficando evidente que as origens das emissões em 600 nm e 700 nm não estão completamente desconectadas.

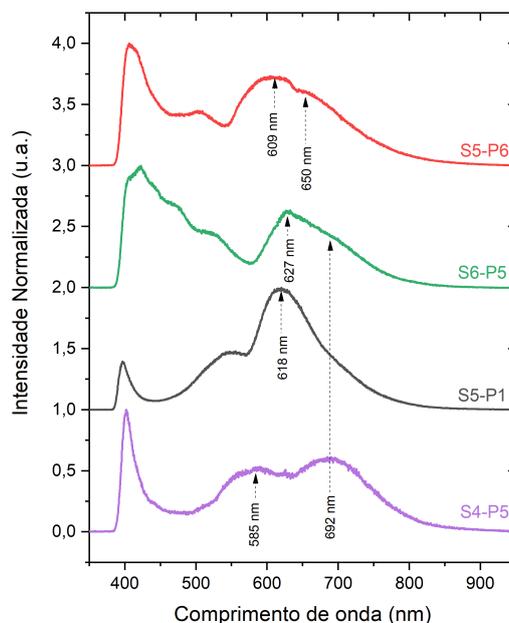


Figura 16 – Espectros de fotoluminescência das amostras em que apresentaram picos de emissão centrados próximos à 600 nm.

Um estudo em função da temperatura poderia trazer resultados que confirmariam as discussões acima, contudo, devido às limitações de equipamento e por forças maiores, não foi possível fazer tais medidas. Dessa forma, o estudo se limita à estes resultados apresentados em conjunto com os resultados obtidos em trabalhos anteriores.

Apesar de nossa tentativa de consecutivas diluições das soluções de blendas Probe:mCP, verificamos experimentalmente que há uma maior incidência das emissões fosforescentes para comprimentos de onda da ordem de 700 nm. Isto é visivelmente perceptível pelo maior número de espectros nessas condições mostrados na série de Figuras 14a, 14b, 14c, 14d e 14e para os filmes *dropcast* produzidos, respectivamente, para concentrações

das moléculas de Probe na matriz de mCP cada vez menores. Essas emissões fosforescentes em torno de 700 nm, correlacionadas à uma maior conformação de espécies de dímeros da molécula de Probe, parecem ser estatisticamente mais prováveis, um fato contraditório, pois aumentando-se a diluição das soluções esperaríamos uma maior incidência da formação de monômeros da molécula de Probe. No entanto, emissões fosforescentes em torno de 600 nm (Fig. 16), estando mais correlacionadas à formação de espécies monoméricas das moléculas de Probe, também foram observadas, demonstrando que de certa forma o procedimento de diluição serviu ao propósito de investigarmos o maior número de conformações moleculares e seus desdobramentos quanto aos efeitos nas propriedades de emissão de estados tripletos. Nesse contexto, vale a pena destacar que não observamos a incidência de picos réplicas vibrônicas nas bandas fosforescentes (ver Fig. 14), tanto nas emissões de menores como de maiores comprimentos de onda. O aparecimento de picos réplicas vibrônicas, devido às interações spin-órbita vibrônicas, foram observados em temperatura ambiente somente em amostras [12] cuja concentração das moléculas de Probe eram relativamente bem maiores que nos filmes aqui estudados. A não observação desses picos vibrônicos nos espectros fosforescentes é a prova de que estamos lidando com sistemas de muito poucas moléculas interagentes.

#### 4.2.1 Transferência de energia excitônica

Um espectro de emissão fluorescente de um filme contendo apenas a matriz mCP foi feito em um fluorímetro, com a lâmpada de excitação emitindo em 300 nm, à temperatura ambiente e no ar. O fluorímetro permite definir o comprimento de onda de excitação, sendo mais conveniente para medir a fotoluminescência do mCP. O espectro obtido pode ser observado na Figura 17. Nota-se que a emissão do mCP ocorre principalmente na região ultravioleta, com picos de emissão em comprimentos de onda menores que 400 nm e de baixa intensidade, apresentando um espectro ruidoso. Desse modo, é possível garantir que todos os resultados apresentados e discutidos das emissões dos filmes de blenda (Fig 14), são emissões provenientes apenas das moléculas de Probe.

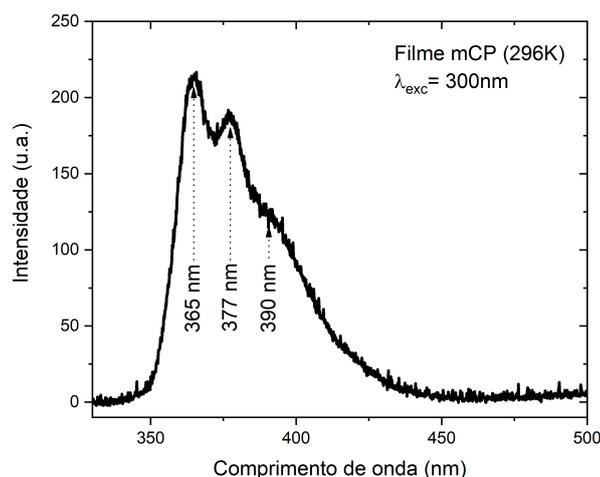


Figura 17 – Espectro de fotoluminescência do filme puro de mCP medido no espectrofluorímetro modelo Fluorolog-3 da marca Horiba. A medida foi feita à temperatura ambiente e no ar.

A emissão do mCP em temperatura ambiente é uma recombinação, sobretudo, de estados singletos, pois a emissão tripleta originária em uma banda de emissão com o primeiro pico próximo a 427 nm, assim como foi observado pelo grupo de Forrest quando mediu a fotoluminescência do mCP à temperatura de 10 K. [32] Uma comparação qualitativa dos espectros de emissão das blendas e do mCP revela que o estado singlete do mCP possui gap de energia maior que do estado singlete da Probe, já que sua emissão está presente em uma região mais energética do espectro eletromagnético, enquanto o gap de energia tripleto do mCP é inferior ao gap de energia do estado singlete da Probe.

A transferência de energia excitônica é um mecanismo baseado na interação eletrostática entre dois dipolos oscilantes, não sendo afetada pelos números quânticos de spin envolvidos, ou seja, uma transferência de energia tripleto para singlete entre duas espécies é possível de ocorrer, mesmo não sendo comum, e já foi observada (ver ref. [35]). Contudo, como a TEE exige que a espécie doadora excitada relaxe para o estado fundamental, se o nível de energia puramente eletrônico desta espécie for inferior ao nível de energia puramente eletrônico da espécie aceitadora, a TEE não ocorrerá. Dessa forma, é admissível dizer que a TEE é uma transição singlete-singlete entre as moléculas de mCP e de Probe. A Figura 18 apresenta um diagrama de Jablonski do mecanismo.

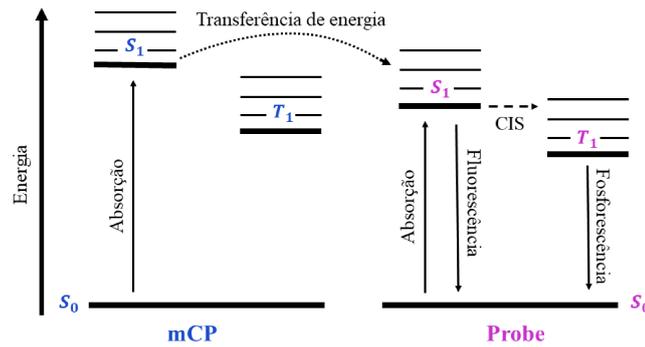


Figura 18 – Diagrama de Jablonski esquematizando os processos radiativos e a transferência de energia da matriz mCP para as moléculas de Probe.

Apesar dos resultados de absorção expostos anteriormente não apresentarem resultados consideráveis de absorção das moléculas de Probe devido suas baixíssimas concentrações, apresentando apenas absorções das moléculas de mCP, os trabalhos anteriores indicam as bandas de absorção da Probe como estando subtendida nas regiões ultravioleta e azul do espectro eletromagnético. [12,13,30] Na Figura 19, estão presentes os espectros de absorção das moléculas de Probe estudadas em trabalhos anteriores e o espectro de emissão do mCP. Na legenda da figura descrevemos os detalhes destas amostras estudadas anteriormente. Nota-se que há uma sobreposição espectral nítida da emissão do mCP com a absorção da Probe, sendo este mais um fator que corrobora com a hipótese da transferência de energia entre os dois materiais, visto que esta sobreposição espectral é uma das condições descritas por Förster para que ocorra TEE. Vale a pena comentar que em todos os filmes das blendas Probe:mCP investigados, as moléculas de mCP majoritárias circundam as moléculas de Probe, de forma que a distância média entre as moléculas de mCP e de Probe deve estar dentro do alcance do raio de Förster. Este fato também favorece nossa premissa da ocorrência de TEE.

É importante salientar que a excitação das moléculas de Probe ocorre majoritariamente devido uma absorção direta dos fótons do feixe de excitação. Isto porque o mCP absorve pouco no comprimento de onda de 371 nm (Figura 13). Além disso, o espectro de emissão do mCP foi medido com a luz de excitação emitindo em 300 nm, enquanto as medidas de fotoluminescência das blendas foram feitas por uma excitação em 371 nm. Dessa forma, a Figura 19 serve para mostrar que a sobreposição espectral é esperada de ocorrer apenas na faixa de comprimento de onda 371 nm a 425 nm, onde é esperado que haja uma pequena emissão da matriz mCP ao ser excitada pelo laser 371 nm. Assim, podemos concluir que apenas uma pequena parte da excitação das moléculas de Probe se daria pela TEE e a predominância seria uma absorção direta. Medidas de fotoluminescência em estado estacionário com laser de excitação emitindo em 300 nm poderiam trazer novas confirmações da discussão acima, pela falta do equipamento não foi possível fazer tais medidas.

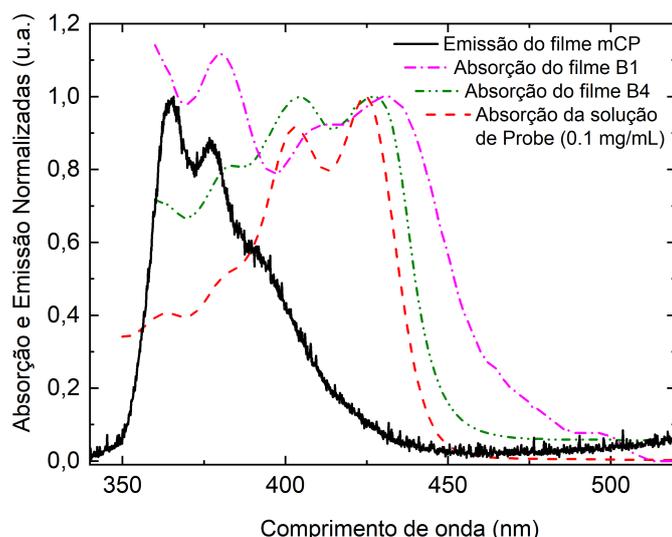


Figura 19 – Espectros normalizados de absorção UV-Vis da molécula de Probe em solução e em estado sólido, onde incluímos o espectro normalizado de emissão do filme de mCP (linha cheia em cor preta). A solução de Probe foi feita a partir da diluição em  $CHCl_3$  e possui concentração de 0.1 mg/mL. O filme B1 foi produzido a partir de solução da Probe diluída apenas em  $CHCl_3$  e com concentração de 0.1 mg/mL. Já o filme B4 é uma blenda produzida a partir da junção das soluções de Probe e de Zeonex<sup>®</sup>, obtendo uma concentração final das moléculas de Probe de 0.6 mg/mL. Figura adaptada da referência [12].

#### 4.2.2 Diagrama de cromaticidade e emissão de luz branca

Em adição aos resultados apresentados, foi feito um diagrama de cromaticidade para alguns espectros de fotoluminescência. O diagrama de cromaticidade é uma ferramenta obtida experimentalmente pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE – *Commission Internationale de l'Éclairage*), com o intuito de quantificar os estímulos visuais, independentemente das particularidades do observador. [36, 37]

Este sistema de cores permite definir a cromaticidade de uma determinada cor a partir de duas coordenadas independentes ( $x; y$ ). Os comprimentos de onda das cores monocromáticas são encontrados percorrendo o contorno do diagrama em sentido horário e, no interior, estão as cores menos puras. O diagrama abrange todas as cores visíveis ao olho humano, assim, todos os sistemas de cores, como RGB por exemplo, estão inseridos em seu interior. [36] No centro do diagrama temos a cor branca, cuja coordenada é  $(1/3; 1/3)$ .

Na Figura 20 está presente o diagrama com a indicação da cor resultante de alguns espectros de emissão das amostras. Nota-se, novamente, a grande variação de cor emitida pelas moléculas de Probe causadas pela heterogeneidade da dispersão dos domínios no volume de mCP. Há cores intensas nas regiões azul (S3-P3), verde (S4-P1) e vermelho (S5-P1).

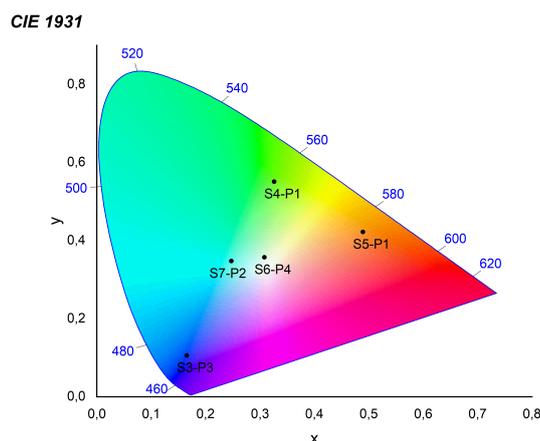


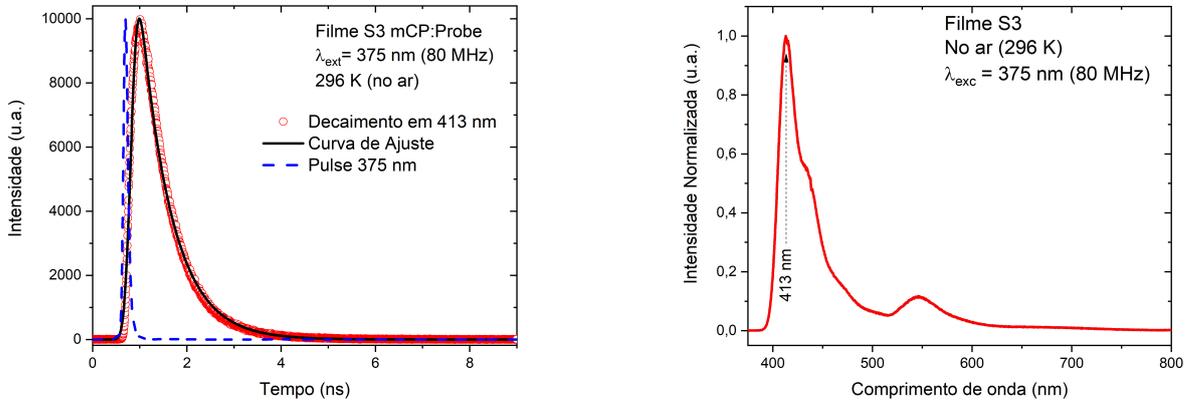
Figura 20 – Diagrama de cromaticidade para alguns espectros de emissão.

A cor emitida pela amostra S6, na posição P4, é fisicamente interessante, pois apresenta uma emissão bastante esbranquiçada, as coordenadas do ponto são  $(0,31; 0,36)$ , estando muito próximo da coordenada  $(1/3; 1/3)$  que é o ponto central do diagrama representando a cor branca. Este resultado merece atenção pois o domínio de moléculas de Probe que foi excitado apresentou contribuições com intensidades muito próximas de emissão monomérica (azul), dimérica (verde) e de estados tripletos (vermelho). De fato, o espectro presente na Figura 14 para esta amostra e esta posição é uma emissão com bandas de intensidade comparáveis nestas regiões.

Este resultado prova a capacidade do material de ser utilizado em dispositivos de iluminação e OLEDs, uma vez que a emissão de luz branca é um fator bastante procurado pela indústria. Geralmente, os dispositivos emissores de luz branca utilizam a combinação de 2 ou 3 materiais para se obter esta cor. É notável como pode ser atrativo um único material emissor possuir capacidade para apresentar luz branca.

### 4.3 Espectros de fotoluminescência dinâmica

As curvas de decaimentos temporais foram obtidas via medidas de TCSPC detalhadas no capítulo 3 e foram todas feitas no ar e à temperatura ambiente. Na Figura 21 está um exemplo do decaimento obtido para o filme S3 em conjunto com a curva de ajuste. Também está presente o espectro de fotoluminescência do filme na posição em que o decaimento temporal foi coletado, a amostra foi excitada com um laser pulsado em 80 MHz e  $\lambda_{exc} = 375$  nm, o mesmo utilizado para a coleta do decaimento. Nesta amostra, o decaimento temporal foi coletado no comprimento de onda de 413 nm, sendo o pico principal de emissão, como pode ser visto na Figura 21(b).



(a) Curva de decaimento temporal do filme S3 para o comprimento de onda de coleta  $\lambda = 413$  nm e curva de ajuste. A curva do Pulse, de referência do laser, é mostrada pela linha tracejada em azul.

(b) Espectro de fotoluminescência da posição em que o decaimento foi obtido.

Figura 21 – Decaimento temporal da amostra S3.

Para a realização do ajuste de curva, foi utilizado a função Gaussiana Exponencialmente Modificada, chamada de função EMG (*Exponentially Modified Gaussian*), equação (4.1). A equação, assim como o significado de seus termos, foram retirados da referência [38]. O ajuste da curva de decaimento usando a função EMG é um método recente, sem a necessidade de aplicar deconvolução do decaimento do laser como é feito pelo método de ajuste utilizando apenas funções exponenciais. A curva tracejada em azul (Pulse), de decaimento do laser, é mostrada na Figura 21(a) somente para evidenciar que temos a resolução temporal exigida.

$$F(t) = \frac{A}{2T_1} e^{\left(\frac{t_m}{T_1} + \frac{t_\sigma^2}{2T_1^2} - \frac{t}{T_1}\right)} \operatorname{erfc}(t^*), \quad (4.1)$$

onde  $A = ht_\sigma\sqrt{2\pi}$ . O argumento  $t^*$  da função  $\operatorname{erfc}$  é dado por

$$t^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{t_m}{t_\sigma} + \frac{t_\sigma}{T_1} - \frac{t}{t_\sigma} \right), \quad (4.2)$$

e  $erfc$  é a função erro complementar definida como

$$erfc(t^*) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t^*}^{\infty} \exp(-x^2) dx. \quad (4.3)$$

Matematicamente, a função EMG é o resultado do processo de convolução das funções de densidade de probabilidade Gaussiana e exponencial. Os parâmetros correspondentes à distribuição Gaussiana são: sua amplitude  $h$ , seu valor médio  $t_m$ , e seu desvio padrão  $t_\sigma$ .

A função EMG é interpretada como a distribuição de probabilidade no qual o valor médio da distribuição Gaussiana ( $t_m$ ) varia aleatoriamente como uma distribuição exponencial deslocada. Então,  $t_m$  pode ser entendido como uma estimativa do “tempo de subida” antes de começar o comportamento de decaimento exponencial. Logo,  $t_m$ , depende da escala de tempo das medidas de TCSPC e, em ordem de fazer seus valores comparáveis, é necessário que a rampa inicial crescente de todas as curvas de decaimento estejam na mesma posição de tempo.

A dispersão ( $t_\sigma$ ) representaria um tempo de propagação envolvido no evento de absorção devido à ocupação aleatória de diferentes estados de conformações moleculares. Então seria esperado que  $t_m$  seja relativamente maior que  $t_\sigma$ . Já os valores  $T_1$  representam os tempos de vida de recombinação da correspondente parte exponencial das curvas de decaimentos, ou seja, é o tempo médio em que as moléculas permanecem no estado excitado.

Na Tabela 3 pode ser visto os valores obtidos para estes parâmetros a partir dos ajustes das curvas de decaimentos de estados monoméricos, ou seja, o comprimento de onda de coleta está contido na faixa 400 nm - 470 nm. Já na Figura 22 estão presentes os espectros de fotoluminescência em estado estacionário das amostras nas posições de incidência do laser de excitação em que os decaimentos temporais foram coletados.

Filme	S3	S4	S5	S6	S7
$\lambda_{\text{coletado}}(nm)$	413	413	464	415	466
$h$	33366	31084	28667	22800	33270
$T_1(ns)$	0,66	0,67	0,68	0,68	0,67
$t_\sigma(ns)$	0,11	0,12	0,06	0,10	0,11
$t_m(ns)$	0,82	0,85	0,78	0,82	0,88

Tabela 3 – Parâmetros obtidos nos ajustes das curvas de decaimentos temporais de estados monoméricos da Probe.

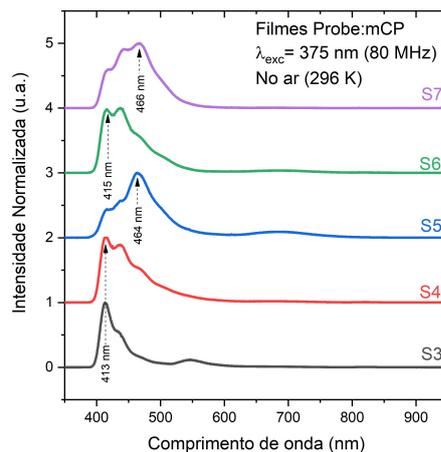


Figura 22 – Espectros de fotoluminescência dos filmes nas posições em que os decaimentos temporais detalhados na Tabela 3 foram coletados. Os espectros estão normalizados e deslocados em intensidade.

Veja que, de fato, o tempo  $t_m$  é maior que a dispersão  $t_\sigma$ , e as variações destes parâmetros seriam esperadas devido aos diferentes estados de conformações moleculares em cada medida. É importante observar que o tempo de decaimento,  $T_1$ , apresentou pouca variação, permanecendo entre 0,66 ns e 0,68 ns. Ou seja, estes correspondentes estados conformacionais monoméricos, possivelmente pouco diferenciados entre si, apresentam tempos de vida muito similares.

As medidas de TCSPC para estados monoméricos utilizando a matriz Zeonex<sup>®</sup> nos trabalhos anteriores apresentaram resultados de tempos de decaimentos médios por volta de 0,40 ns. [21] Como a gama de concentrações analisadas nos trabalhos anteriores não difere muito das apresentadas aqui, é possível que o valor relativamente maior obtido no presente trabalho tenha origem na dispersão dos domínios de Probe no volume da matriz mCP.

Em domínios com interações intermoleculares mais efetivas, é mais provável que ocorra efeitos de espalhamento de éxcitons, o que levaria a tempos médios de vida maiores. [21] Portanto, uma explicação para a observação de tempos maiores nas blendas feitas com mCP seria que esta matriz apresentaria uma menor diluição das moléculas de Probe em comparação ao Zeonex<sup>®</sup>, manifestando interações intermoleculares moderadamente mais intensas.

Já os decaimentos temporais da espécie de dímeros, ou seja, na região verde do espectro eletromagnético, tiveram resultados fisicamente interessantes que corroboram com as hipóteses da seção anterior. Cabe salientar que os ajustes das curvas de decaimentos de estados de dímeros para alguns filmes *dropcast* fabricados não puderam ser precisamente ajustados considerando apenas uma componente exponencial. A saber, para os filmes S3, S4 e S6, as melhores curvas de ajuste foram obtidas ao considerarmos duas componentes exponenciais (ver Tabela 4). Isto é descrito em nosso modelo de ajuste utilizando uma

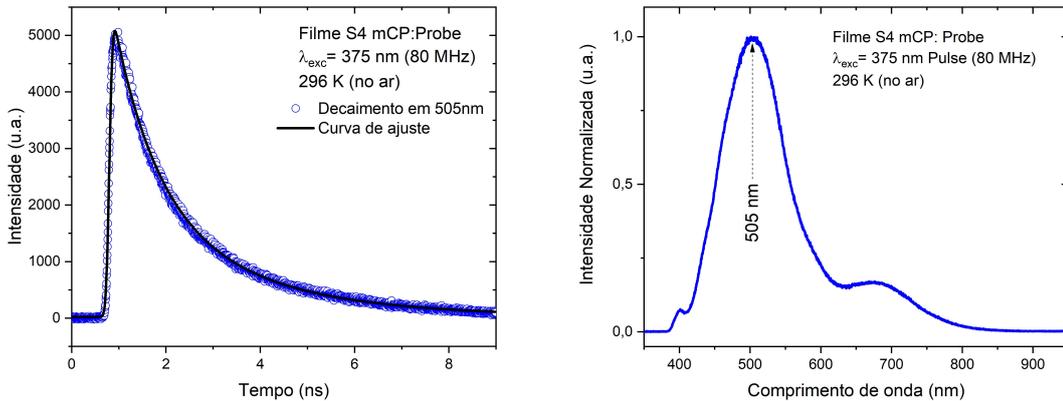
somatória de duas funções EMG, como mostrado na equação (4.4) abaixo, sendo o sub-índice  $i$  associado somente aos termos  $A_i$ 's de amplitudes e aos termos  $T_i$ 's de tempos de vida de decaimentos. Note que o sub-índice  $i$  não foi utilizado para os termos  $t_m$  e  $t_\sigma$ . Considerar este sub-índice em todos os termos temporais da equação (4.4) seria uma generalização desse nosso modelo de ajuste. No presente caso, a inclusão apenas dos termos  $A_2$  e  $T_2$  significa que nestas amostras há a contribuição de dois tipos de domínios de estados de dímeros, com estruturas de agregações diferentes (do tipo J ou H, por exemplo), levando possivelmente à diferentes condições de estados de conjugação, ou ainda, que haja a contribuição de estados de monômeros e de dímeros coexistindo no mesmo domínio. Esta última possibilidade, da coexistência de monômeros e dímeros, foi assumida pois obtivemos valores de  $T_1$  relativamente maiores, correspondendo aos dímeros, e valores de  $T_2$  relativamente menores, correspondendo aos monômeros (ver Tabela 4), de acordo com o observado em trabalhos anteriores. [14, 21]

$$F(t) = \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{2T_i} e^{\left(\frac{t_m}{T_i} + \frac{t_\sigma^2}{2T_i^2} - \frac{t}{T_i}\right)} \operatorname{erfc}(t_i^*), \quad (4.4)$$

onde  $t_i^*$  agora é dado por:

$$t_i^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{t_m}{t_\sigma} + \frac{t_\sigma}{T_i} - \frac{t}{t_\sigma} \right). \quad (4.5)$$

Como exemplo, na Figura 23 está presente uma curva de decaimento temporal em conjunto com a curva de ajuste da amostra S4, para uma emissão proveniente de estados de dímeros. O espectro de emissão na posição de coleta também é apresentado.



(a) Curva de decaimento temporal do filme S4 para o comprimento de onda de coleta  $\lambda = 505$  nm e curva de ajuste.

(b) Espectro de fotoluminescência da posição em que o decaimento foi obtido.

Figura 23 – Decaimento temporal da amostra S4.

Na Tabela 4 pode ser visto os parâmetros obtidos com os ajustes de curva com dois tempos e duas amplitudes para cada componente exponencial.

Filme	S3	S4	S6
$\lambda_{\text{coletado}}(nm)$	497	505	520
$h_1$	42347	44578	53688
$T_1(ns)$	1,94	2,55	2,22
$h_2$	16486	25149	16287
$T_2(ns)$	0,42	0,90	0,48
$t_\sigma(ns)$	0,04	0,05	0,04
$t_m(ns)$	0,75	0,80	0,78

Tabela 4 – Parâmetros obtidos nos ajustes das curvas dos decaimentos temporais de estados diméricos da Probe.

Note que a dispersão  $t_\sigma$  possui valores menores que àquelas das emissões monoméricas. Esta dispersão representa o tempo médio para ocupação de estados de diferentes conformações moleculares antes da recombinação. Pode-se assumir aqui que em estruturas moleculares de dímeros a função de onda se espalha num volume maior, dando um acesso ágil e mais rápido à ocupação de estados diméricos pelos portadores excitados, explicando a diminuição do tempo  $t_\sigma$  observado pelo processo de ajuste da curva de decaimento baseado nas funções EMG, equação (4.4). Note, entretanto, que tempos  $t_\sigma$ , relativamente curtos, não são uma prerrogativa somente de estados de dímeros. Na Tabela 3, para o filme S5, a emissão predominante de estados de monômeros apresenta o tempo  $t_\sigma$  de 0,06 ns relativamente menor. A explicação para este valor seria a pequena contribuição de estados de dímeros e de estados fosforescentes presentes no espectro de emissão do domínio excitado (ver Fig.22).

Este fato demonstra que os termos temporais possuem também uma forte dependência com a conformação molecular específica dos domínios e, portanto, que o modelo de ajuste utilizando funções EMG se mostra maleável o suficiente para uma interpretação física razoável dos decaimentos experimentais.

De acordo com os resultados na Tabela 4, um padrão pode ser identificado: há uma amplitude relativamente grande relacionada aos tempos de decaimentos relativamente maiores ( $h_1$  e  $T_1$ ), enquanto a segunda amplitude e o segundo tempo de decaimento ( $h_2$  e  $T_2$ ) são relativamente menores. Os tempos de decaimentos menores estão relacionados com as emissões de estados monoméricos, não estando muito distantes dos valores apresentados na Tabela 3. Já os tempos de decaimentos maiores estão relacionados aos estados de dímeros, pois em estados agregados, como já foi dito, é provável que ocorra efeitos de espalhamento de éxcitons, o que resultaria em tempos médios de vida maiores desta espécie. O maior grau de delocalização do portador devido à maior conjugação do domínio certamente favorece essa premissa.

Na Figura 24 foram destacados os espectros de emissão de dímeros na posição de coleta do decaimento temporal. Veja que o pico principal de emissão é na região verde, contudo, também há uma contribuição por volta de 457 nm que, como já foi mencionado, é a emissão proveniente de estados monoméricos. Em particular, o espectro da amostra S4, apesar de não apresentar um ombro definido, o pico principal possui uma largura à meia altura relativamente grande, cobrindo, inclusive, comprimentos de onda provenientes da emissão de monômeros. Esta análise está em concordância com os valores apresentados na Tabela 4 acima. De fato, a contribuição monomérica é pequena, o que levou a valores de amplitudes menores no ajuste de curva, enquanto as emissões de dímeros, que são predominantes, possui amplitudes maiores.

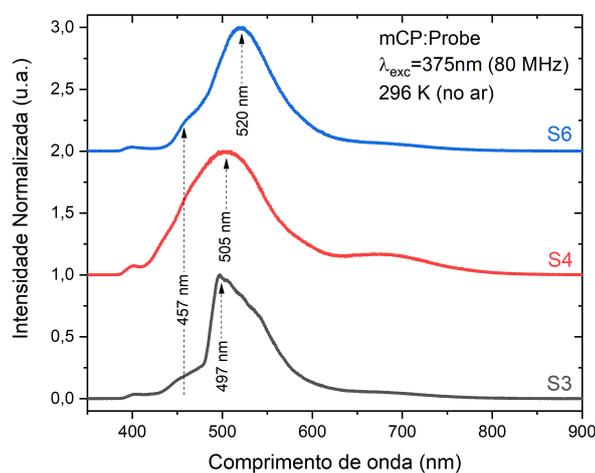


Figura 24 – Espectros de fotoluminescência das amostras S3, S4 e S6 na posição em que os decaimentos foram obtidos. Os espectros estão normalizados e deslocados em intensidades para melhor visualização.

Dessa forma, estes resultados indicam a presença de estados de monômeros e de dímeros coexistentes nos domínios de moléculas de Probe. A amostra S4 possui maiores tempos de decaimentos  $T_1$  e  $T_2$ . A origem destes tempos maiores poderia ser alguma pequena interação dos estados tripleto com os estados de dímeros, pois o espectro de emissão da amostra S4 apresenta um pico fosforescente um pouco mais acentuado que das outras (veja Fig. 24).

Apesar dos resultados apresentados acima, grande parte das medidas de TCSPC de emissões de dímeros resultaram em decaimentos longos o suficientes de modo a impossibilitar o equipamento de medir com precisão. Pelo motivo do equipamento possuir ciclos de medidas de 12 ns, tempos de decaimentos que ultrapassam este limite acabam tornando as medidas imprecisas, pois o fóton seria detectado em um ciclo de outro decaimento posterior, gerando um histograma sem precisão. Com isso, não foi possível obter resultados

precisos para o decaimento temporal da espécie dimérica das amostras S5 e S7. Assim como também não foi possível obter o decaimento temporal da emissão fosforescente.

Todavia, por completeza, na Figura 25 estão apresentados os espectros de emissões para os quais não foram possíveis obter o decaimento temporal. A explicação para o decaimento longo o suficiente de modo a impedir a medição, seria a presença de estados tripletos que, como discutido na seção anterior, interagem de alguma forma com os estados de dímeros. Na Figura 25, de fato, há presente ombros que seriam de emissões fosforescentes.

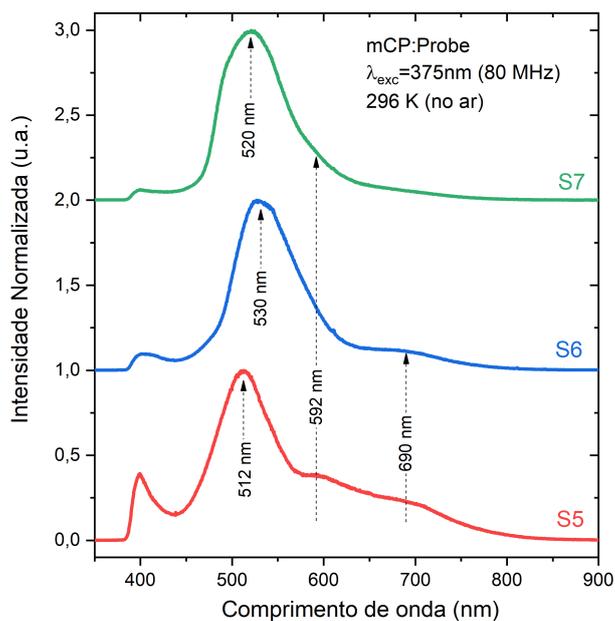


Figura 25 – Espectros de fotoluminescência no estado estacionário das amostras que apresentaram decaimentos extremamente lentos.

Porém, o fato de existir a banda fosforescente não é uma regra para que o decaimento temporal do estado de dímero seja completamente afetado, pois a emissão do S4 (Figura 23(b)), há uma banda de emissão tripleta, mas o decaimento temporal não foi afetado ao ponto de impossibilitar a medida. Como já dito, é provável que esta emissão tripleta tenha uma pequena influência na emissão de dímeros que resultou em um tempo de decaimento mais elevado do que as amostras S3 e S6.

Por outro lado, as medidas de decaimento temporal apresentadas na Tabela 4 indicam que há estados de dímeros presentes correlacionados com estados monoméricos. Em conclusão, os estados de dímeros se mostraram afetados pelos estados singletos monoméricos e/ou pelos estados tripletos. Esta correlação esteve presente em todos os resultados; os estados de dímeros não se apresentaram completamente isolados. Mesmo em emissões majoritariamente de estados de dímeros, como S7 na Figura 25, onde a emissão tripleta é relativamente bem fraca, apresentando apenas na forma de um ombro pouco definido em torno de 592 nm, há uma aparente interação dos estados tripletos com os estados de dímeros que impossibilitou a medida de decaimento temporal.

A confirmação destas hipóteses poderiam ser feitas através de medidas de fluorescência atrasada, que, por limitações, não foi possível realizar. Porém, os resultados aqui apresentados estão coerentes e são um forte indicativo da existência da correlação entre os estados de dímeros e os estados monoméricos e/ou tripletos.

Por fim, os resultados não apresentaram grandes variações em função da concentração, os tempos médios de decaimentos não seguem um padrão explícito que poderia abrir uma discussão sobre as concentrações. Entretanto, a estratégia de investigar filmes *dropcast* feitos a partir de soluções cada vez mais diluídas nos permitiu ter acesso às diversas conformações monoméricas e diméricas e verificar as propriedades ópticas associadas aos estados singletos e tripletos com suas respectivas interações intra- e intermoleculares.

## 4.4 Espectros de microluminescência

Para finalizar a discussão dos resultados, na Figura 26 estão dispostos alguns espectros obtidos nas medidas de microluminescência para a amostra S6, em diferentes posições de incidência do laser de excitação. Vale a pena lembrar que, na montagem de microluminescência, o diâmetro do feixe laser excitador é da ordem de 1,5 micron. Devido a esse nível espacial mais preciso nas medições de microluminescência, as medidas são feitas em domínios relativamente pequenos ou regiões muito delimitadas dentro dos domínios das moléculas de Probe. [13]

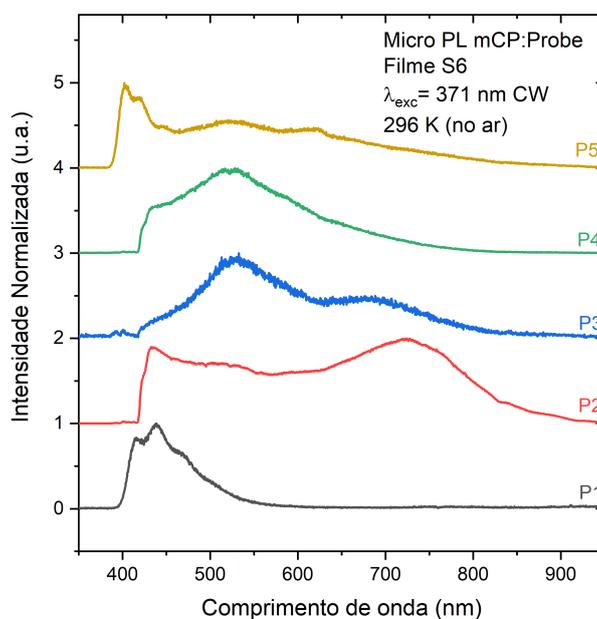


Figura 26 – Espectros de microluminescência da amostra S6 em diferentes posições de incidência do laser de excitação. Os espectros estão normalizados e deslocados em intensidade.

É perceptível, novamente, o carácter heterogêneo da dispersão das moléculas de

Probe no volume de mCP. Há uma grande variação de emissões em função da posição de incidência do laser de excitação, revelando diferentes conformações moleculares. Nota-se, também, uma predominância de bandas relativamente largas, com um carácter emissivo esbranquiçado.

Do mesmo modo que nas medidas de fotoluminescência no estado estacionário, apenas os estados de monômeros se apresentaram de forma isolada (Fig. 26 - P1). As emissões predominantes de estados de dímeros e de estados tripletos, sempre apresentam bandas possuindo uma largura à meia altura relativamente grande e nunca apresentando emissões isoladas. Contudo, já foi observado, em medidas de microluminescência, um espectro de emissão com um pico relativamente estreito de estados de dímeros das moléculas de Probe quando dispersas em Zeonex<sup>®</sup> (ref. [13]). Esta observação corrobora com a discussão da seção 4.3, é provável que a dispersão das moléculas de Probe na matriz mCP apresente domínios com interações intermoleculares moderadamente mais intensas, ou seja, com estados agregados mais robustos do que quando dispersos em Zeonex<sup>®</sup>.

Os espectros obtidos por microluminescência para as outras amostras não serão apresentados devido à grande semelhança entre eles, os resultados não mostraram qualquer comportamento significativo com a variação da concentração.

## 5 Conclusões

Filmes finos *dropcast* de blendas de moléculas de Probe (Fenazina 1,2,3-triazol) dispersas na matriz mCP (1,3-Bis(N-carbazolyl)benzene) foram fabricados e caracterizados opticamente por medidas de absorção, fotoluminescência no estado estacionário, fotoluminescência dinâmica e microluminescência. O objetivo de estudar sistemas de muitas poucas moléculas interagentes foi alcançado, devido à ausência de picos vibrônicos nos espectros de emissão. Contudo, evidências de estados agregados complexos estiveram presentes mesmo em amostras de baixíssimas concentrações, mostrando que a matriz mCP apresenta uma menor diluição das moléculas de Probe em comparação com a matriz Zeonex<sup>®</sup>, estudada em trabalhos anteriores. Em uma vasta gama de concentrações, foi observado uma grande heterogeneidade na dispersão das moléculas de Probe, revelando diversas conformações moleculares, incluindo a manifestação de fosforescência à temperatura ambiente com emissões relativamente intensas. As medidas de decaimento temporal fortaleceram a hipótese da correlação entre os estados de dímeros e estados monoméricos e/ou tripletos. A ocorrência do mecanismo de transferência de energia, apesar de ser parcialmente viável em nossos filmes, não foi observada experimentalmente de maneira incisiva, sendo que o mecanismo de excitação das moléculas de Probe via absorção direta do feixe laser é a conclusão mais acertada a se considerar. Assim, a inclusão de uma matriz condutora diferenciou o trabalho atual dos trabalhos anteriores do grupo, significando um passo a frente muito importante, dando vazão a novas e importantes perspectivas de utilização destas blendas Probe:mCP no desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos totalmente orgânicos.

Em conclusão, o estudo das propriedades ópticas das moléculas de Probe, dispersas em mCP, revelou a capacidade destas blendas de serem utilizadas em dispositivos eletro-ópticos fosforescentes. Há uma grande variação de cores nas emissões, incluindo emissões de luz branca. É notável, de fato, como pequenas quantidades deste material emissor, tamanha pequenez além da nossa capacidade de abstração, são capazes de apresentar emissões relativamente intensas.

## Referências

- [1] Valeur, Bernard: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2002. Citado 5 vezes nas páginas 9, 14, 15, 16 e 18.
- [2] Santos, Paloma Lays dos: *Mecanismos de Fluorescência Atrasada em Polímeros Conjugados*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, set. 2014. Citado 5 vezes nas páginas 9, 13, 16, 17 e 24.
- [3] Nobel: *Nobel Prizes and Laureates*, 1953. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1953/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1953/). Citado na página 9.
- [4] Nobel: *Nobel Prizes and Laureates*, 2000. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/). Citado na página 9.
- [5] AlSalhi, M. S., J. Alam an L. A. Dass e M. Raja. *Int. J. Mol. Sci.*, 12:2036–2054, 2011. Citado na página 9.
- [6] Rocha-Filho, R. C. *Química Nova na Escola*, 12:11–14, 2000. Citado na página 9.
- [7] Braun, David. *Materials Today*, 5:32–39, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.
- [8] J. H. Burroughes, et al. *Nature*, 347:539–541, 1990. Citado na página 9.
- [9] Al-Attar, H. A. e A. P. Monkman. *Advanced Functional Materials*, 22:3824–3832, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.
- [10] Mi, BaoXiu, ZhiQiang Gao, ZhangJin Liao, Wei Huang e Chin Hsin Chen. *Science China Chemistry*, 53:1679–1694, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 23.
- [11] Choi, M. C., Y. Kim e C. S. Ha. *Progress in Polymer Science*, 33:581–630, 2008. Citado na página 9.
- [12] Costa, Bárbara B. A. et al. *Chemical Physics Letters*, 695:176–182, 2018. Citado 8 vezes nas páginas 10, 11, 22, 30, 31, 33, 35 e 36.
- [13] Soares, Gustavo Henrique Rocha, Guilherme A. M. Jardim, Eufrânio N. da Silva Júnior e Luiz A. Cury. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:21966, 2019. Citado 8 vezes nas páginas 10, 11, 22, 28, 30, 35, 45 e 46.
- [14] Santos, Paloma Lays dos et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:3814, 2019. Citado 5 vezes nas páginas 10, 11, 22, 30 e 41.

- [15] Dias, Fernando B., Konstantinos N. Bourdakos, Vygintas Jankus, Kathryn C. Moss, Kiran T. Kamtekar, Vandana Bhalla, José Santos, Martin R. Bryce e Andrew P. Monkman. *Advanced Materials*, 25:3707–3714, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 17.
- [16] D. Lee, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 135:6325, 2013. Citado na página 11.
- [17] Mukherjee e P. Thilagar. *Chem. Commun.*, 51:10988, 2015. Citado na página 11.
- [18] C. Z. An, et al. *Nat. Mater.*, 14:685, 2015. Citado na página 11.
- [19] Bárbara B. A. Costa, et al. *Chemical Physics Letters*, 614:67–71, 2014. Citado na página 11.
- [20] Bárbara B. A. Costa, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:3417–4140, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 22.
- [21] Soares, Gustavo Henrique Rocha: *Estados Estacionários Múltiplos de Fluorescência e Fosforescência em Pequenos Domínios de Moléculas Orgânicas Derivados de Fenazina*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Citado 6 vezes nas páginas 12, 13, 17, 22, 40 e 41.
- [22] Magalhães Pereira, Marcelo Valadares de: *Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, dez. 2008. Citado 3 vezes nas páginas 12, 13 e 20.
- [23] Engel, Thomas e Philip Reid: *Physical Chemistry*. Pearson, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- [24] Lackowicz, Joseph R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 24.
- [25] Yu, Jae Woong, Jai Kyeong Kim, Dong Young Kim, Chulhee Kim, Nam Woong Song e Dongho Kim. *Current Applied Physics*, 6:59–65, 2006. Citado na página 20.
- [26] Almeida Costa, Bárbara Brenda de: *Efeitos de Estados Agregados nas Propriedades Ópticas de Filmes Finos Poliméricos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, fev. 2014. Citado na página 20.
- [27] Yamagata, Hajime, Chris M. Pochas e Frank C. Spano. *J. Phys. Chem. B*, 116:14494–14503, 2012. Citado na página 20.
- [28] Brédas, Jean Luc, David Beljonne, Veaceslav Coropceanu e Jérôme Cornil. *Chem. Rev.*, 104:4971–5003, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

- [29] Wu, M. W. e E. M. Conwell. *Chemical Physical Letters*, 266:363–367, 1997. Citado na página 21.
- [30] Jardim, Guilherme A. M., Hállem D. R. Calado, Luiz A. Cury e Eufrânio N. da S. Júnior. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015:703–709, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 35.
- [31] Jankus, Vygintas, Edward W. Snedden, Daniel W. Bright, Victoria L. Whittle, J. A. G. Williams e Andy Monkman. *Advanced Functional Materials*, 23:384–393, 2013. Citado na página 22.
- [32] Holmes, R. J., S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon e M. E. Thompson. *Appl. Phys. Lett*, 82:2422, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 34.
- [33] <http://www.sigmaaldrich.com>. Citado na página 23.
- [34] Bassi, Adalberto B. M. S. *Revista Chemkeys*, 9:1–14, 2001. Citado na página 24.
- [35] Cravcenco, A., M. Hertzog, C. Ye, M. N. Iqbal, U. Mueller, L. Eriksson e K. Börjesson. *Science Advances*, 5:1–5, 2019. Citado na página 34.
- [36] Pinto, Pablo Batista: *Filmes filmes de pontos quânticos coloidais semicondutores, polímeros semicondutores luminescentes e nanocompósitos: transferência de energia e emissão de luz branca*, 2019. Monografia (Licenciatura em Física), UFV (Universidade Federal de Viçosa), Minas Gerais, Brasil. Citado na página 36.
- [37] Santos, Lucas Fugikawa e Clayton José Pereira. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 35:2314, 2013. Citado na página 36.
- [38] Dias, Gleiston G., Renada G. Almeida, Eufrânio N. da Silva Júnior e Luiz A. Cury. *Materials Chemistry and Physics*, mar 2021. Citado na página 38.