

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Gustavo Henrique Rocha Soares

Estados Estacionários Múltiplos de Fluorescência e Fosforescência
em Pequenos Domínios de Moléculas Orgânicas Derivados de Fenazina

BELO HORIZONTE
2019

Gustavo Henrique Rocha Soares

**Estados Estacionários Múltiplos de Fluorescência e
Fosforescência em Pequenos Domínios de Moléculas
Orgânicas Derivados de Fenazina**

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

Orientador: Luiz Alberto Cury

Belo Horizonte

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S676e Soares, Gustavo Henrique Rocha.
Estados estacionários múltiplos de fluorescência em pequenos domínios de moléculas orgânicas derivados de fenazina / Gustavo Henrique Rocha Soares. – 2019.
56f. il.

Orientador: Luiz Alberto Cury.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Física.
Bibliografia: f. 47-49.

1. Fenazina. 2. Física atômica. 3. Física molecular. 4. Fluorescência. 5. Fosforescência. I. Título. II. Cury, Luiz Alberto. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2(043)



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3499 5637
(xx) (31) 3499 5633
Fax (xx) (31) 3499 5688
(xx) (31) 3499 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 627ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR GUSTAVO HENRIQUE ROCHA SOARES, orientado pelo professor Luiz Alberto Cury para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA. Às 09:00 horas de treze de agosto de 2019, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Luiz Alberto Cury (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Franklin Massami Matinaga** (Departamento de Física/UFMG) e pelo doutor **Luiz Cláudio de Carvalho** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **GUSTAVO HENRIQUE ROCHA SOARES** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de “**Estados Estacionários Múltiplos de Fluorescência e Fosforescência em Pequenos Domínios de Moléculas Orgânicas Derivados de Fenazina**”. Às 14:00 horas do mesmo dia 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, 13 de agosto de 2019.

Prof. Luiz Alberto Cury
Orientador do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Franklin Massami Matinaga
Departamento de Física/UFMG

Dr. Luiz Cláudio de Carvalho
Departamento de Física/UFMG

Candidato *Gustavo H. R. Soares*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais Adilson e Maria de Fátima, que têm um amor incondicional por mim e tiveram que batalhar muito para me propiciar oportunidades que levaram às escolhas que fiz até chegar aqui. Obrigado por me darem força, persistência e por comemorarem cada vitória ao meu lado.

As minhas tias Tita e Nena, que sempre estavam presentes e conto com muito carinho. Com olhares atentos e felizes enquanto explicava tudo o que tinha aprendido e serem um dos fatores que desencadeou meu desejo pelos estudos. Obrigado por sempre torcerem por meu sucesso.

A minha avó Ester, que sempre foi muito cuidadosa e disponibilizava um espaço no seu coração para me acolher. A minha madrinha Tia Tânia, apoiando e dando força em todos os estágios. A todos da minha família, tios e primos, por fazerem parte das minhas conquistas.

A minha namorada Débora, por todas as risadas, a compreensão nos momentos difíceis e a companhia que sempre acalma meu coração. Aos pais dela Valdemar e Cida (mom n.2), que abriram sua casa e coração para mim, deram suporte para que pudesse iniciar os meus estudos aqui em Belo Horizonte.

Agradeço ao meu orientador Luiz Cury, por me orientar nesse trabalho. Foi uma honra ter acompanhado um pesquisador como você. Obrigado por todos os ensinamentos e esclarecimentos durante esse período.

Para a turma de Viçosa (Luana, Monalisa, Zé, Filó, Tiago, Ronaldo e Bacon). E aos que conheci depois, mas que são tão parte desse grupo quanto quaisquer outros, os famosos “agregados”: Leo, Ana e Dani. Obrigado por todas as conversas e momentos de descontração na “sala dos meninos”, por elucidar quando estava com problemas nos estudos ou no laboratório e o mais importante por proporcionar um ambiente de trabalho tão prazeroso.

E a todos os outros alunos e professores da pós-graduação da UFMG, agradeço imensamente por conselhos e discussões que provavelmente foram muito produtivas para a obtenção desse título.

As instituições de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPQ pelos auxílios e financiamento sem os quais esse projeto não seria possível.

*“There is nothing like looking, if you want to find something.
You certainly usually find something, if you look,
but it is not always quite the something you were after.”*
— J.R.R. Tolkien, *The Hobbit*

Resumo

Neste plano de mestrado apresentamos uma proposta para um estudo das propriedades ópticas de filmes orgânicos contendo um conjunto de poucas moléculas orgânicas interagentes e/ou um conjunto de moléculas isoladas, derivadas de Fenazina, distribuídas numa matriz opticamente inerte de Zeonex.

Medidas espectroscópicas neste tipo de sistema de poucas moléculas e/ou um conjunto de moléculas isoladas [1] permite a obtenção de informações diferenciadas, cuja a principal característica do espectro de emissão contém apenas contribuições de poucas conformações moleculares e não mais uma soma mediada de emissões de muitas conformações moleculares.

Filmes dropcast contendo poucas moléculas interagentes se constrói a partir de uma solução com concentrações moleculares relativamente baixas. A diluição de poucas moléculas orgânicas numa matriz polimérica envolve interações estéricas dessas moléculas orgânicas com moléculas da matriz. Assim, é esperado que a distribuição das moléculas orgânicas na matriz ocorra de maneira heterogênea, com a possível formação de diferentes conformações moleculares, distribuídas aleatoriamente no volume do filme. Esta configuração é esperada após a secagem do solvente no processo de deposição da solução de blenda de moléculas orgânicas em Zeonex.

É bem sabido que em moléculas de fenazinas, em particular para a fenazina (9,10-diazaantraceno), a fluorescência é muito fraca e sua fosforescência relativamente forte. [2] Trabalhos relativamente antigos reportaram a forte emissão fosforescente das fenazinas e suas derivadas. [3–6] Este fato mostra que os estados singletos S_n excitados nas fenazinas, relaxam para algum outro estado eletrônico em tempos mais curtos que aqueles relativos aos decaimentos radiativos ($S_n \rightarrow S_0$) naturais, sendo o caminho principal dessa conversão os estados tripletos. Decaimentos não radiativos, envolvendo perda de energia via excitação de modos vibracionais, ocorrem entre os estados tripletos e prejudicam a intensidade de emissão fosforescente nestes compostos, principalmente em altas temperaturas.

Nesse sentido, nosso trabalho se insere na possibilidade de produzirmos filmes de blendas de derivada de fenazinas em uma matriz de Zeonex em concentrações relativamente baixas. O Zeonex, um polímero ciclo-olefin (ZEON Corporation), é um material opticamente inerte e foi usado como uma matriz hospedeira para impor uma dispersão das moléculas orgânicas derivadas de fenazina, limitando as interações intermoleculares, e, ao mesmo

tempo, impor uma maior rigidez molecular a elas. Ou seja, as propriedades de absorção e de emissão das moléculas derivadas de fenazina não são modificadas pela presença da matriz de Zeonex e a maior rigidez matricial impede o decaimento não-radiativo, evitando a perda de energia via excitação de modos vibracionais mesmo em temperatura ambiente, como discutiremos em nossos resultados mais adiante. As concentrações baixas das moléculas nos permitirão observar observar emissões fluorescentes e fosforescentes de diferentes conformações moleculares e poderemos explorá-las no estado estacionário, via medidas de decaimento temporal, em temperatura ambiente e em baixas temperaturas.

Palavras-chave: Fenazina, Estados Estacionários de Moléculas Orgânicas, Fosforescência em Temperatura Ambiente, Pequenos Domínios de Moléculas.

Abstract

In this M.Sc. in Physics is presented the experimental results of our study of the optical properties of dropcast films containing a set of few domains of organic interacting derivative molecules of Phenazine, which were distributed randomly in an optically inert matrix of Zeonex.

Low concentration of organic molecules in a host matrix involves steric interactions of them with the Zeonex molecules. Small domains of these few organic molecules at different molecular conformations would be created and would be randomly distribute in the matrix, originating a heterogeneous system. Spectroscopic measurements in this type of system [1] allow the acquisition of new information about the molecular conformations of few interacting molecules and no more an average contribution of the sum of emissions from many molecular conformations.

It is well known that phenazine compounds, in particular the phenazine (9,10-diazaanthracene), present very weak fluorescence and relatively strong phosphorescence. [2–6] This fact shows that singlet states S_n excited in phenazines relax to some other electronic state at shorter times than those related to natural radiative decays ($S_n \rightarrow S_0$). The main path of such conversion is the intersystem crossing to triplet states. In addition, non-radiative decays, involving energy loss through excitation of vibrational modes, occur between triplet states which harm the intensity of phosphorescent emission in these compounds, especially at high temperatures.

This work will discern about optical steady-state emission properties at room and at low temperatures of dropcast films of phenazine derivative blends in a Zeonex matrix at relatively low concentrations. Zeonex, a cycloolefin polymer (ZEON Corporation), is an optically inert material and it has been used as a host to induce a dispersion of derivative phenazine organic molecules, limiting their intermolecular interactions, and, at the same time, imposing greater molecular stiffness to them. The absorption and emission properties of the derivative phenazine molecules will not be modified by the presence of the Zeonex matrix. The higher matrix rigidity will prevent non-radiative decays, avoiding the loss of energy by excitation of vibrational modes even at room temperature, which will favor the phosphorescent emissions. fluorescent and phosphorescent emissions from different molecular conformations will be discussed in this work.

Keywords: Phenazine, Steady-States in Organic Molecules, Room Temperature Phosphorescence, Small Domains of Molecules.

Sumário

1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
1.1	Estrutura Molecular da Fenazina	11
1.2	Interações moleculares	13
1.2.1	Processos Intracadeias	13
1.2.2	Processos Intercadeia	17
1.3	Fotoluminescência	19
1.4	Fluorescência resolvida no tempo	20
2	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS	22
2.1	Preparação de amostras	22
2.2	Aparato Experimental	23
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
3.1	Espectros de Fluorescência no estado estacionário e obtidos via fluorescência atrasada	27
3.2	Curvas de decaimento temporal obtidas por contagem de fóton único	38
3.3	Espectros de emissão no estado estacionário em baixas temperaturas	42
4	CONCLUSÕES	48
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO	53

1 Fundamentação Teórica

1.1 Estrutura Molecular da Fenazina

Os monômeros de moléculas orgânicas são formados, basicamente, por átomos de carbono e hidrogênio, o que lhes confere a classificação de materiais orgânicos. É comum encontrar também, com certa frequência, outros elementos como nitrogênio, oxigênio e halogênios (flúor, cloro, iodo e bromo) ligados aos monômeros.

A riqueza desta classe de materiais vem do fato de que pequenas alterações nas estruturas de seus monômeros podem resultar em grandes alterações de suas propriedades físicas e químicas. Os dois átomos de Nitrogênio, pertencentes à cadeia central do monômero da molécula de Fenazina básica (Figura 1), permitem, por exemplo, uma maior interação spin-órbita e conversão de níveis singlete para níveis tripleto.

A interação spin-órbita tem natureza magnética e ocorre devido a presença de dois dipolos magnéticos dentro de um átomo. O movimento relativo do elétron em torno do núcleo gera um momento de dipolo orbital o qual interage com o momento magnético intrínseco do elétron que denominamos de spin.

As moléculas de Fenazina pertencem a classe dos materiais orgânicos conjugados, caracterizados pela alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia principal. Essa alternância caracteriza a conjugação e pode ser observada na Figura 1,

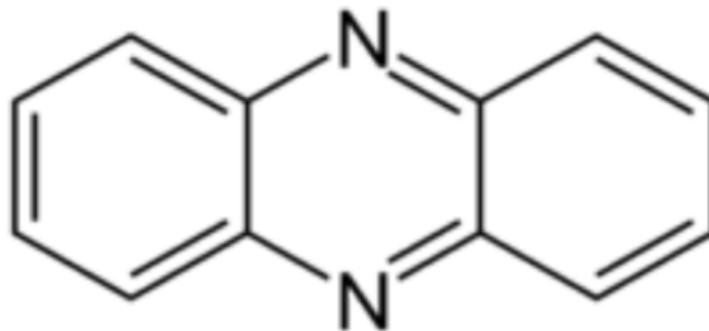


Figura 1 – Estrutura molecular da Fenazina básica.

Todos os materiais podem ser classificados por meio do seu comportamento eletrônico através do diagrama de bandas de energia conforme a Figura 2, onde se encontram 3 classes de materiais:

- Condutores: em que não há separação entre as bandas de valência e de condução.
- Isolantes: quando o *gap* (separação entre bandas) é maior que 3 eV.
- Semicondutores: em que o *gap* é de no máximo, 3 eV.

As moléculas derivadas de Fenazina, possuem *gaps* entre 2 eV e 3 eV. Isso lhes conferem a classificação de material semicondutor.

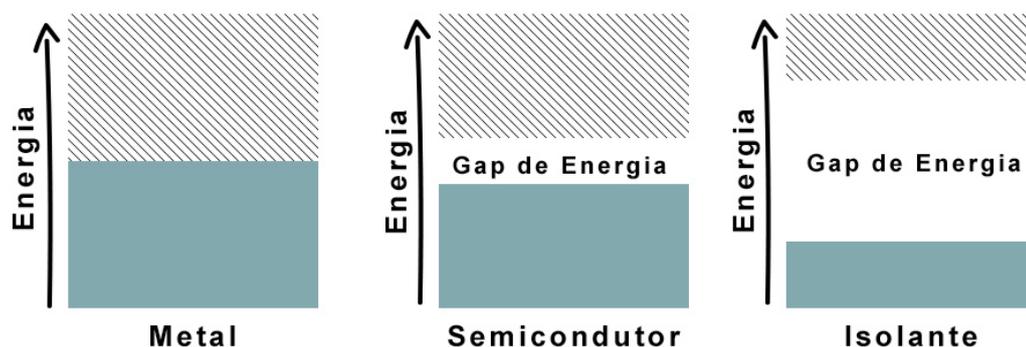


Figura 2 – Diagrama de bandas de energia, ilustrando o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução para materiais: (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes.

A estrutura eletrônica desses materiais e seu comportamento semicondutor se deve aos átomos de carbono, que apresentam quatro elétrons disponíveis para participar de ligações químicas e sofrem um processo denominado de hibridização do átomo de carbono.

Em geral, nos monômeros de moléculas conjugadas, ocorre a hibridização sp_2 , logo há a formação de três orbitais híbridos sp_2 e um dos orbitais p_z , permanece inalterado (Figura 3). A sobreposição entre os orbitais p_z de átomos vizinhos dá origem a uma ligação π . As outras ligações ocorrem a outros três átomos por meio de ligações sigma (σ).

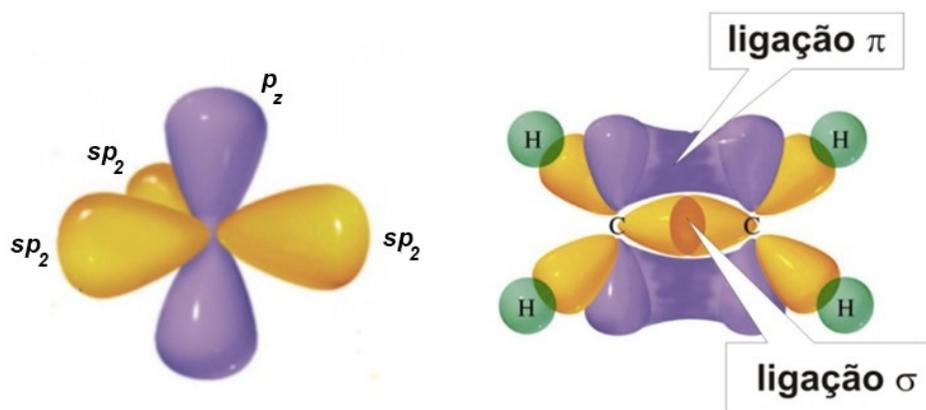


Figura 3 – (a) Ilustração da hibridização do tipo sp_2 , um tipo de hibridização possível no átomo de Carbono. Existe a formação de três orbitais híbridos e a permanência de um orbital inalterado p_z , disponível para formação de ligação π [7].(b) Ilustração da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de Carbono, uma ligação π e uma ligação σ [7].

Os elétrons da ligação sigma são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e estão localizados entre os núcleos adjacentes. Os elétrons π , interagem entre si, constituindo uma densidade de estados que, em princípio, formam ligações fracas e delocalizadas, se estendendo por toda a cadeia.

Os orbitais moleculares comportam-se como se fossem bandas de energia, com uma região de energia não acessível (proibidas) denominada *gap*. O *gap* (E_g) separa os estados de valência (banda π) e os estados de condução (banda π^*). A formação de bandas confere aos elétrons π um caráter mais delocalizado, permitindo maior mobilidade.

Denominamos HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), o orbital molecular ocupado de máxima energia possível da banda π de valência e de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) o orbital molecular da banda π^* não ocupado de menor energia.

1.2 Interações moleculares

Nas moléculas de Fenazina há uma forte correlação entre a conformação espacial e sua distribuição eletrônica, a fim de entendermos suas propriedades óticas e eletrônicas faz-se necessário analisar seus processos intra e intercadeias.

1.2.1 Processos Intracadeias

Dentro de uma mesma cadeia ocorrem vários processos óticos. Primeiramente ocorre a excitação, na qual os elétrons do estado singlete S_0 , estado no qual todos os

elétrons estão emparelhados, é o estado fundamental de quase todas as moléculas. Após os fótons atingirem os elétrons, os mesmos podem ser absorvidos, transferindo os elétrons para estados singletos excitados (éxcitons S_1, S_2, \dots, S_n), ocorrendo em seguida processos de emissão radiativa ou não radiativa.

Por leis de conservação de transições óticas, uma excitação ótica dentro de estados singletos não envolve troca de spin [8,9]. Logo, a excitação direta do estado S_0 para estados tripletos (T_n), no qual os elétrons encontram-se desemparelhados, através da absorção de um fóton é uma transição proibida ($\Delta S = 0$).

Os estados tripletos são populados via a mudança de spin dos elétrons localizados nos estados singletos excitados S_n , por isso, faz-se necessário uma forte interação spin-órbita dentro da cadeia molecular. Denominamos essa transição de cruzamento inter-sistema (CIS). Esse processo é induzido pelos átomos de nitrogênio localizados no anel central do monômero de fenazina (Figura 1). O átomo de nitrogênio apresenta-se no estado de hibridização sp_2 . Dois dos seus orbitais atômicos sp_2 são ligações σ e o último é um orbital não ligado (n) e contém um par isolado de elétrons, possibilitando transições $n \rightarrow \pi^*$.

Os elétrons que participam da transição eletrônica, localizados no orbital n , ficam muito mais próximos dos núcleos do que no caso dos elétrons localizados no orbital π , o processo de acoplamento spin-órbita ocorre por causa dessa proximidade ao campo elétrico do núcleo de um átomo [10]. É importante citar aqui que essa peculiaridade da molécula de Fenazina e de suas moléculas derivadas, nos permite observar experimentalmente a emissão fosforescente, seja no estado estacionário ou via medidas resolvidas no tempo, como serão discutidas na continuação dessa dissertação de mestrado. A fosforescência é observada mesmo em temperatura ambiente, indicando que os processos CIS nas fenazinas são relativamente eficientes. Medidas no estado estacionário, em baixas temperaturas, em filmes dropcast de blendas de derivados de fenazina em matrizes de Zeonex permitem ainda observarmos a emissão fosforescente envolvendo modos vibracionais.

Após ocorrido o processo de cruzamento inter-sistema (CIS) para os estados tripletos excitados (T_2, T_3, \dots, T_n), os elétrons podem sofrer processos de relaxação (radiativos ou não) para o nível fundamental (T_1). É importante atentar que o estado tripleto T_1 possui energia mais baixa que seu correspondente S_1 nos estados singletos. Essa diferença de energia ocorre porque a parte espacial da função de onda do estado tripleto é antissimétrica. Devido a isso, existe uma baixa probabilidade dos elétrons estarem espacialmente próximos fazendo com que a distancia media entre eles aumente, o que gera uma redução na repulsão eletrostática [11].

Se a emissão da energia excedente (em relação ao estado fundamental S_0) ocorrer com geração de fótons chamamos de mecanismos radiativos, são eles: a fluorescência, fluorescência atrasada e a fosforescência. Caso ocorra sem geração de fótons designamos de mecanismos não radiativos, são eles a relaxação vibracional, cruzamento inter-sistema e

cruzamento inter-sistema reverso.

Os mecanismos seguem ilustrados no diagrama de Jablonski, Figura 4:

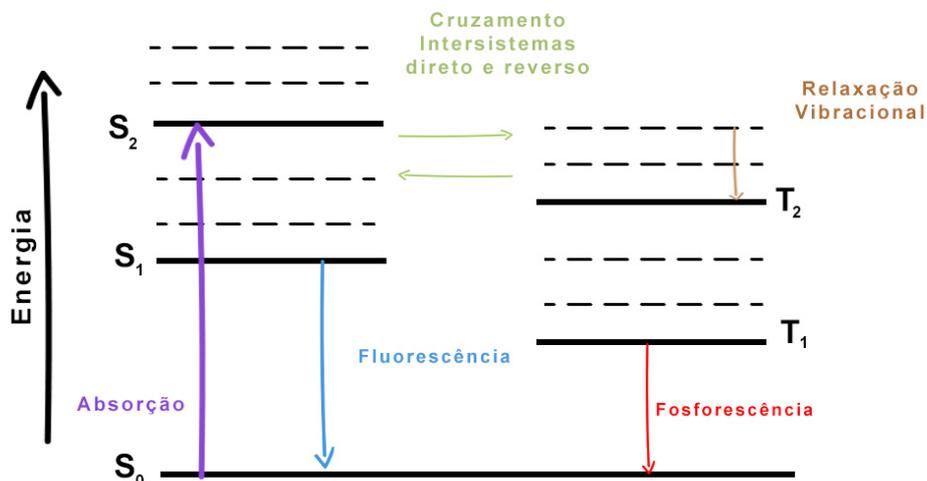


Figura 4 – Diagrama de Jablonski no qual as linhas espessas (escuras) representam os níveis eletrônicos enquanto as linhas finas (tracejadas) os modos vibracionais.

A fosforescência é uma transição radiativa entre o primeiro estado tripleto (T_1) e o estado fundamental singlete (S_0). Esse processo só é passível de ocorrer após um cruzamento inter-sistema (CIS) realizado pelos elétrons, processo no qual seus spins são invertidos devido ao acoplamento spin-órbita, permitindo assim, a migração dos elétrons para os estados tripletos.

Outra característica da fosforescência é o longo tempo de recombinação dos éxcitons quando comparado com o tempo de vida dos éxcitons da fluorescência regular. Um dos motivos desse tempo de vida longo dos éxcitons na fosforescência é devido primeiramente ao fato dos elétrons nos estados singletos excitados sofrerem uma inversão de spin e migrarem para os estados tripletos através de um cruzamento inter-sistema (CIS) direto, permanecendo em estados tripletos excitados antes de recombinarem radiativamente ou vias não radiativas. Os elétrons podem alternativamente permanecer nesses estados tripletos excitados por um período de tempo e retornarem a estados singletos excitados, via um processo CIS reverso. Após reconverterem-se aos estados singletos estes elétrons irão se recombinar emitindo fótons, caracterizando o processo de fluorescência atrasada (do inglês *Delayed Fluorescence* - DF). Cabe ressaltar que os formatos dos espectros de emissão oriundos da fluorescência atrasada são semelhantes aos espectros de emissão oriundos de processos absorção-emissão envolvendo somente estados singletos. A principal diferença é que a intensidade de emissão via fluorescência atrasada é relativamente menor. Processos de fluorescência atrasada foram observados neste trabalho e serão relatados mais adiante.

Nas moléculas de Fenazina, existem graus de liberdade espacial e seus estados

eletrônicos são fortemente acoplados aos modos vibracionais. Podemos representar os processos de absorção e emissão envolvendo múltiplos e diferentes modos vibracionais por meio do diagrama de Franck-Condon (Figura 5),

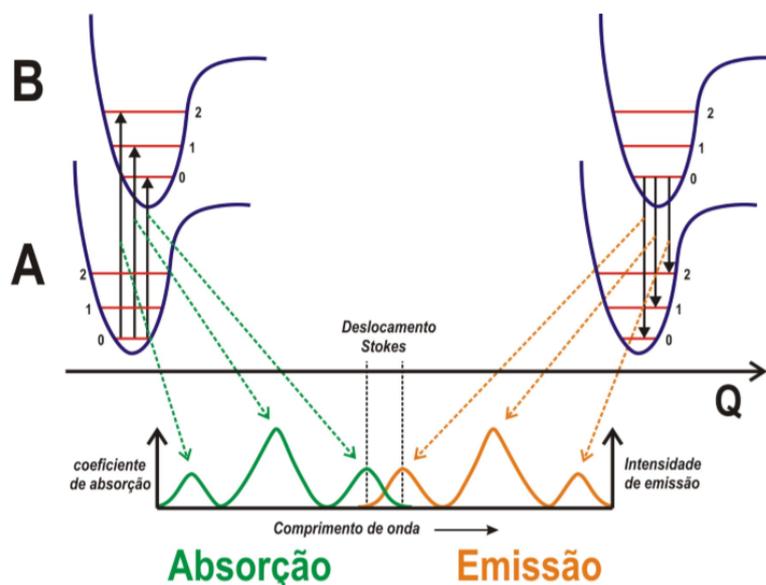


Figura 5 – Ilustração dos processos de absorção e emissão de moléculas de Fenazina. Os rótulos A e B representam o estado fundamental e o primeiro estado excitado, respectivamente.

No diagrama da Figura 5 estão representados o estado fundamental (A) e o primeiro estado excitado (B) de uma molécula em um sistema de coordenadas normais do sistema (Q). Em ambos, as linhas vermelhas horizontais representam os modos vibracionais, indexados com números de 0 a 2 (estes podendo ser representados por pequenos osciladores harmônicos [9]). As transições óticas (absorção e emissão) entre os dois estados são indicadas pelas linhas solidas verticais e ocorrem conservando o valor de Q.

No estado fundamental (nível 0 em A) se encontram os elétrons. Processos de absorção de fótons, com energias iguais ou superiores ao *gap* do material, correspondem a processo de excitação das moléculas. Com isso esses elétrons são promovidos aos estados excitados, representados pelas transições à esquerda 0-0, 0-1 e 0-2, no qual o primeiro algarismo indica o nível vibracional inicial em A e o segundo o nível vibracional final em B.

Uma vez no estado excitado, os elétrons são levados para o nível de menor energia desse estado, o nível 0 em B, por meio de processos de relaxação (não radiativos). É característico do fato do tempo de vida do estado excitado ser muito maior que os tempos dos movimentos dos núcleos. Os éxcitons podem se aniquilar e os elétrons retornam ao estado fundamental, emitindo fótons no processo. A diferença de energia entre as transições de absorção e emissão eletrônicas é denominada deslocamento Stokes.

Assim como na excitação (Absorção), os elétrons sentem os modos vibracionais no processo de recombinação (Emissão). Logo, além de transições para o nível 0, existe transições para os níveis 1 e 2 do estado fundamental A. Portanto, para cada recombinação envolvendo um modo vibracional, há uma perda de energia em relação à transição puramente eletrônica, isso gera um deslocamento para maiores comprimentos de onda no espectro de emissão, evidenciando emissões vibrônicas (picos réplicas que indicam a interação com os diferentes modos vibracionais da molécula).

Essa característica de emissão vibrônica é também, observada na emissão fosforescente. Espectros de fosforescência apresentando picos vibrônicos nitidamente observáveis é uma indicação de que as moléculas de Fenazina, que vamos referir nesse trabalho como moléculas de Sonda, possuem uma fraca interação intermolecular entre si. Conseqüentemente, efeitos de agregação molecular não se manifestam ou não ocorrem efetivamente. No entanto, para outros filmes *dropcast*, relativamente mais concentrados, e/ou foram produzidos sem a matriz de Zeonex, a formação de dímeros moleculares de fenazina, e/ou efeitos de agregações mais complexos, podem ocorrer. Nesse caso, como discutiremos adiante, não foi observada a presença de picos vibrônicos. Assim, dependendo de como os filmes são fabricados, pode-se observar emissões diferenciadas de estados singletos e de estados tripletos. Maiores detalhes serão apresentados e discutidos na sessão de Resultados e Discussões.

Na Tabela 1 [12] abaixo, estão descritos os tempos característicos dos principais processos radiativos e não-radiativos que se aplicam à dinâmica de estruturas moleculares.

Processo	Tempo
Absorção (A)	$\sim 10^{-15}\text{s}$
Conversão Interna (CI)	10^{-14} a 10^{-10}s
Cruzamento Inter-sistema (CIS)	$\sim 10^{-9}\text{s}$
Fluorescência (F)	10^{-9} a 10^{-7}s
Fosforescência (FOS)	$\sim 10^{-3}\text{s}$

Tabela 1 – Tempos típicos dos processos intra-moleculares [12]

1.2.2 Processos Intercadeia

Em geral as moléculas são mantidas próximas por forças de Van der Waals, no entanto, dependendo de sua conformação há surgimento de novas interações e processos intercadeia são permitidos. Dentre os processos intercadeia, os que mais se destacam são a interação dipolo-dipolo, descrita pelo mecanismo de Förster [13] e a migração Hopping, descritos a seguir.

O mecanismo Förster é um processo em que a energia excitônica é transferida via um efeito antena entre moléculas. O que ocorre é que após a formação de um éxciton surge uma interação do tipo dipolo-dipolo entre duas moléculas próximas, e esse éxciton

pode ser transferido da molécula inicial doadora para a molécula final aceitadora, de maior comprimento de conjugação (menor energia); a distância máxima entre as moléculas é delimitada pelo raio de Förster (próximo ao alcance efetivo da interação dipolo-dipolo).

Logo temos uma interação do tipo,



onde D^* e D representam, respectivamente, as moléculas doadoras no estado excitado e no estado fundamental e A^* e A , as moléculas aceitadoras no estado excitado e no estado fundamental, respectivamente. Esse processo de redistribuição espectral (esquematizado na Figura 6) pode ocorrer subsequentemente até que em uma cadeia a probabilidade de transição radiativa seja maior que a de transição Förster não-radiativa, e, conseqüentemente, a emissão do fóton ocorre.

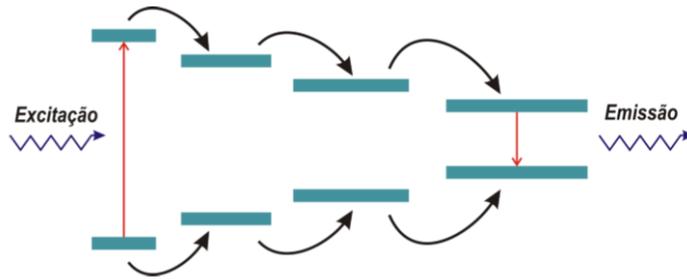


Figura 6 – Esquema do processo de redistribuição espectral pelo mecanismo Förster.

O outro processo mencionado é o transporte Hopping (Ilustrado na Figura 7) no qual os portadores de carga podem sofrer tunelamento, devido a saltos termicamente prováveis, passando a se mover de uma molécula para outra, tunelando as barreiras de energia entre os estados localizados no interior das cadeias. Fatores decisivos na ocorrência de “hopping” são a distância e a diferença de energia entre os estados inicial e final.

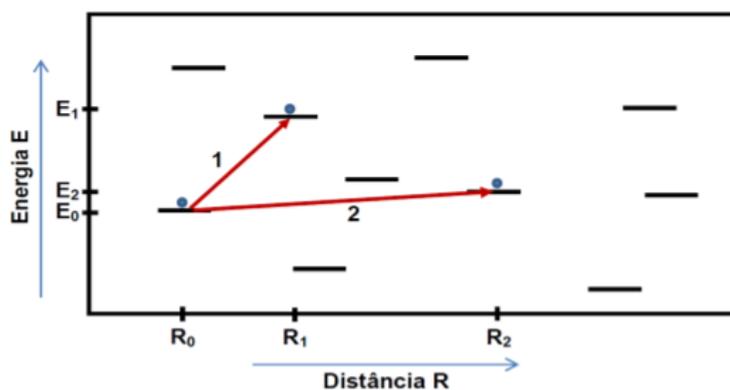


Figura 7 – Esquema do processo “hopping”. Os saltos ocorrem entre estados localizados de energia distribuídos aleatoriamente em função de posição e energia.

1.3 Fotoluminescência

A técnica de Fluorescência (FL) e/ou de Fotoluminescência (PL), consiste na análise da luz emitida por um material ao ser excitado por uma fonte de luz externa de maior energia (de menor comprimento de onda) que a da luz emitida. Usa-se um espectrômetro, equipamento capaz de decompor a luz emitida, dando como resultado uma contagem de fótons em função do comprimento de onda, proporcional à intensidade de luz emitida, que denominamos de espectro de fluorescência ou espectro de emissão. A análise desse espectro é feita baseada no diagrama de Franck-Condon (Figura 8), permitindo relacionar os picos com as transições eletrônicas e modos vibracionais relativos ao material estudado.

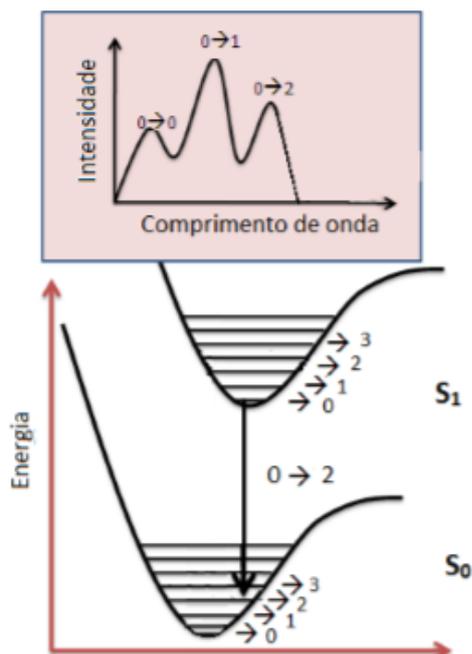


Figura 8 – Diagrama de Franck-Condon. Na parte superior da figura observamos um espectro de emissão e na parte inferior, com o intuito de exemplificar, uma transição envolvendo um nível vibracional ($S_{0 \rightarrow 1} \rightarrow S_{0 \rightarrow 2}$).

1.4 Fluorescência resolvida no tempo

Nesse trabalho foram realizadas também medidas de fluorescência resolvida no tempo, no qual o tempo de decaimento de cada fóton é contabilizado individualmente conforme a Figura 9.

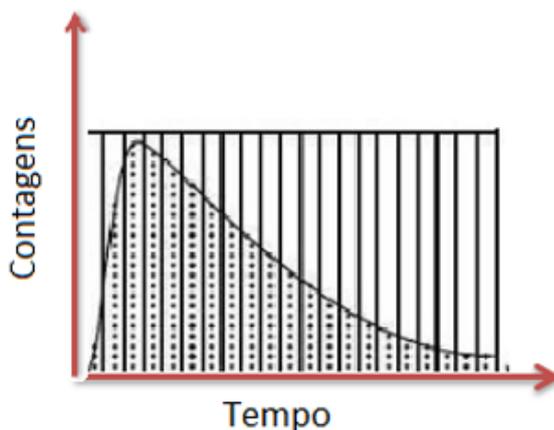


Figura 9 – Histograma dos fótons detectados após um grande número de eventos de excitação-deteção.

O tempo de decaimento de uma molécula é dado pelo tempo médio que essa molécula permanece no estado excitado até recombinar-se radiativamente, retornando ao

estado fundamental. A taxa de recombinação de portadores no estado excitado para o estado fundamental em processos temporais pode ser descrita pela equação [14]:

$$\frac{dn}{dt} = -(K_r + K_{nr}) n(t), \quad (1.2)$$

onde $n(t)$ é o número de moléculas excitadas no tempo t , K_r é a taxa de emissão radiativa e K_{nr} é a taxa de emissão não-radiativa. Integrando a equação 1.2 obtemos a evolução no tempo do número de moléculas no estado excitado $n(t)$.

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.3)$$

onde n_0 é a população inicial de moléculas excitadas e τ o tempo de vida característico da espécie emissiva. Experimentalmente não observamos o número de moléculas excitadas $n(t)$, mas sabemos que esse número é proporcional à intensidade da fluorescência, $I(t)$.

Consequentemente, o tempo de vida de uma molécula será obtido ajustando a equação 1.4 abaixo à curva de decaimento temporal obtida experimentalmente.

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.4)$$

onde I_0 é a intensidade inicial da fluorescência. A equação 1.4 representa o caso de um decaimento mono exponencial, ou seja, onde há somente um processo radiativo responsável pela emissão. Entretanto, o mais provável de se observar em filmes e soluções de material orgânico e/ou polimérico são casos multi-exponenciais, onde o ajuste da curva de decaimento é dado pela soma de duas ou mais componentes temporais. Para um decaimento multi-exponencial com n componentes a intensidade de fluorescência é representada pela equação,

$$I(t) = \sum_{n=1}^N I_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right), \quad (1.5)$$

2 Fabricação e Caracterização de Amostras

2.1 Preparação de amostras

As moléculas de Fenazina 1,2,3-triazol foram sintetizadas a partir do material lapachol. Maiores detalhes do processo de síntese podem ser encontrados na referência [15]. Uma solução em clorofórmio (CHCl_3) de moléculas de Fenazina 1,2,3-triazol e moléculas de Zeonex, um polímero ciclo-olefin (ZEON Corporation) foi inicialmente produzida. Cada ml dessa solução continha 0.09 mg de molécula de Fenazina 1,2,3-triazol e 71 mg de moléculas de Zeonex. Por meio de múltiplas diluições feitas a partir dessa solução inicial obtivemos soluções para diferentes razões entre a massa das moléculas de Fenazina 1,2,3-triazol (denominada de molécula de sonda) e a massa das moléculas da matriz de Zeonex. Filmes *dropcast* das blendas Sonda:Zeonex, não homogêneos, apresentando a formação de domínios de moléculas de Sonda cada vez mais isolados dentro da matriz de Zeonex foram produzidos e estão resumidos na Tabela 2 abaixo:

Amostras	Razão (massa de sonda/massa de Zeonex)
Filme P1	1.26×10^{-3}
Filme F7	1.26×10^{-5}
Filme F00	1.26×10^{-7}
Filme F5	1.26×10^{-9}
Filme P1-4	1.26×10^{-11}
Filme P1-3	1.26×10^{-13}

Tabela 2 – Filmes produzidos para as diferentes razões das massas de moléculas da sonda e da matriz de Zeonex.

As amostras da Tabela 2 constituem-se de filmes feitos sobre substrato de vidro pela técnica *dropcast*. Nessa técnica utilizamos uma pipeta de 200 μl para gotejar a solução Sonda:Zeonex sobre o substrato. Visando evitar efeitos prejudiciais de foto oxidação, todo o processo dos filmes foi realizado no interior de uma câmara-seca com atmosfera de nitrogênio, como ilustrado na Figura 10. As lâminas de vidro foram previamente colocadas em clorofórmio em um agitador ultrassônico durante 5 minutos para limpeza. Em seguida foram “enxaguadas” com clorofórmio e secadas com um jato de nitrogênio.



Figura 10 – Foto ilustrando a câmara-seca e seu interior onde os filmes dropcast de blendas de Sonda:Zeonex com baixas concentrações foram produzidos.

Ao entrar em contato com a atmosfera de nitrogênio dentro da câmara-seca, o clorofórmio presente na solução inicia um processo de evaporação. Devido à baixa concentração das moléculas de sonda em relação às da matriz de Zeonex, é esperado que a distribuição das moléculas orgânicas ocorra de maneira heterogênea no interior da matriz de Zeonex, com a possível formação de diferentes conformações moleculares, aleatoriamente espalhadas dentro do fino volume do filme, representativamente indicado na Figura 11:

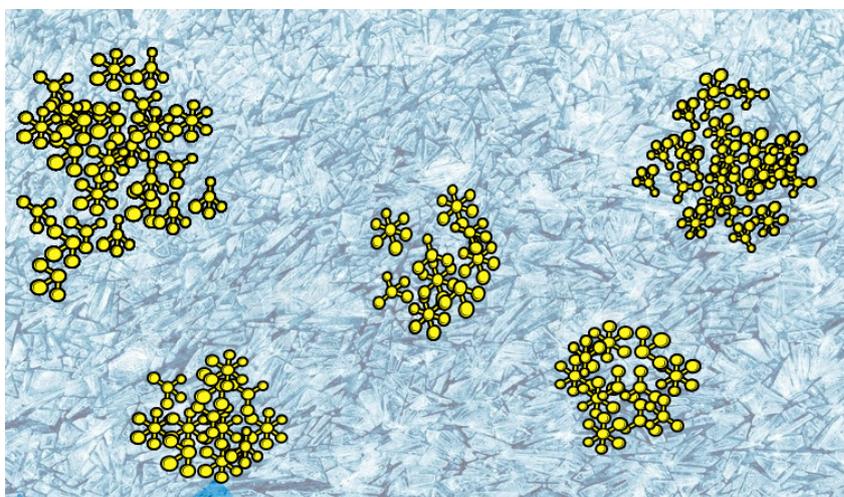


Figura 11 – Representação de domínios de moléculas de Fenazina 1,2,3-triazol (em amarelo) em meio a uma matriz de Zeonex (em azul).

2.2 Aparato Experimental

Para a realização das medidas ópticas de fluorescência em temperatura ambiente os filmes *dropcast* foram colocados em um criostato de fluxo e mantidos sob vácuo, evitando efeitos de foto-oxidação. Para as medidas em baixas temperaturas os filmes foram resfriados pelo contato direto com o fluxo de gás hélio frio que circulava na câmara da amostra. Nesse caso, a presença do gás de Hélio na câmara da amostra impediu processos de

foto-oxidação. Em nossa montagem experimental o criostato foi acoplado a uma sólida base móvel tridimensional (XYZ). Assim, pequenas variações no posicionamento do criostato permitiam o deslocamento do filme com relação ao feixe laser excitante.

Nas medidas de fluorescência no estado estacionário, em temperatura ambiente e/ou em baixas temperaturas, utilizamos para excitação dos filmes um laser CW de estado sólido, emitindo em 371 nm. Para a realização das medidas de decaimento temporal utilizamos uma excitação com um laser pulsado em 80 MHz da PicoQuant, emitindo pulsos da ordem de centenas de picosegundos em 375 nm. As montagens ópticas para as medidas acima descritas estão esquematizadas de maneira simplificada na Figura 12.

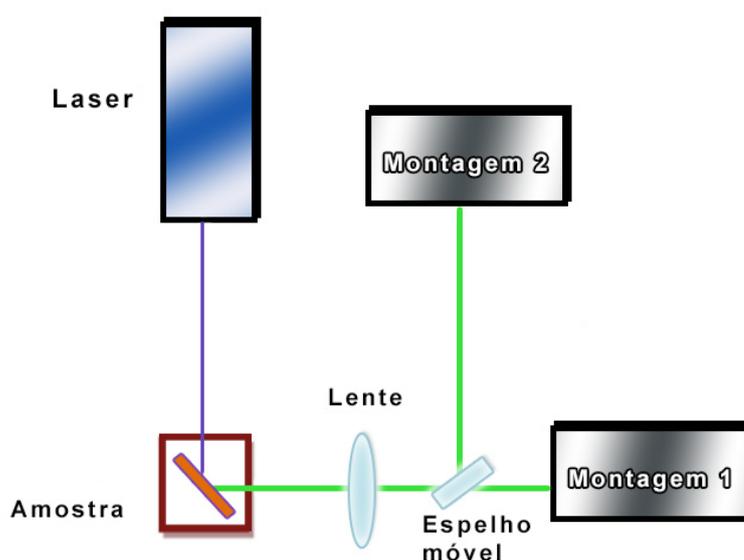


Figura 12 – Esquema simplificado das montagens experimentais para as medidas de fluorescência no estado estacionário e para as medidas de decaimento temporal. O quadrado vermelho, dentro do qual encontra-se a amostra, representa o criostato.

A Montagem 1 da Figura 12, mostra o caminho óptico para as medidas de fluorescência (FL) no estado estacionário, realizadas com a focalização do feixe emitido pelos filmes para dentro de um sistema monocromador ANDOR 303i onde está acoplada uma CCD iDus. Detalhes da montagem 1 são mostrados na Figura 13.

MONTAGEM 1

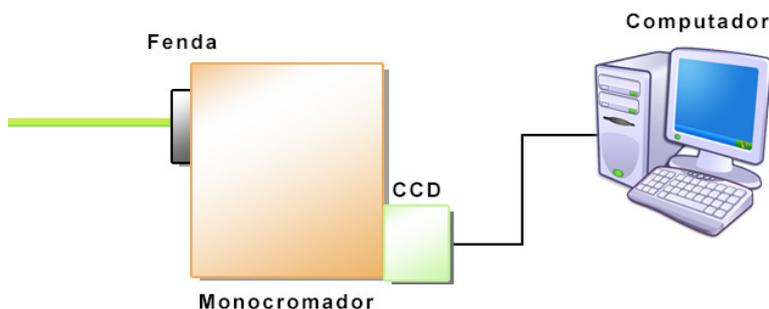


Figura 13 – Montagem 1, com o feixe de fluorescência emitido e direcionado a um sistema constituído do monocromador, que promove a separação dos comprimentos de onda, e uma CCD para detecção dos fótons.

Para as medidas em baixa temperatura o sistema do criostato (representado pelo quadrado vermelho na Figura 13) permite que os filmes fiquem em contato direto com o gás frio de hélio dentro da câmara do criostato. A temperatura final dos filmes se dá pelo balanceamento do fluxo de gás de hélio frio que circula na câmara do criostato e o fluxo de calor proveniente do sistema aquecedor resistivo, posicionado na base de suporte da amostra, igualmente dentro da câmara do criostato.

As medidas de decaimento temporal por contagem de fótons únicos (do inglês, *Time Correlation Single Foton Counting* - TCSPC) foram realizadas deslocando-se o feixe emitido fotoluminescente colimado para a Montagem 2, via o reposicionamento do espelho móvel (Figura 12). Considerando que o laser pulsado excitante utilizado possui uma taxa de repetição de 80 MHz, o tempo entre dois pulsos é de aproximadamente 12 ns, sendo essa a janela temporal disponível para realizarmos as medidas de TCSPC. Na montagem 2 utilizamos um segundo monocromador Newport de 15 cm, onde acoplamos uma fotomultiplicadora ultra-rápida PMA-M da PicoQuant. Detalhes da montagem 2 são mostrados na Figura 14:

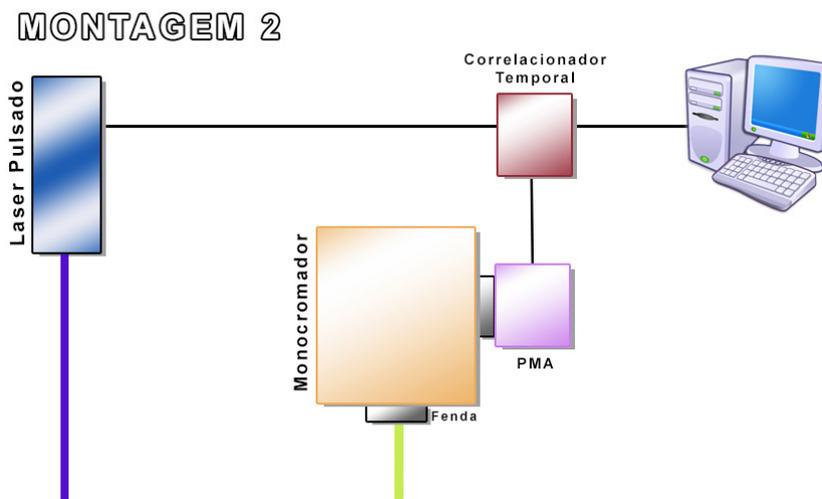


Figura 14 – Montagem 2, medidas de TCSPC onde o feixe de emissão fluorescente (de cor verde) passa por um segundo monocromador que realiza a separação e a seleção do comprimento de onda de interesse, com a posterior detecção dos fótons pela PMA e cujo controle temporal entre o fóton do laser excitador (feixe azul) e o fóton de luz emitida (feixe verde) é feito pelo correlacionador temporal.

Nessa montagem 2, o laser e a PMA estão conectados a um correlacionador temporal, respectivamente no Input 0 e 1, que efetuará a correlação de cada fóton emitido pela amostra com os devidos fótons efetivamente emitidos pelo laser.

Em todas as medidas de fluorescência e de decaimento temporal utilizamos um filtro passa-banda em 390 nm para eliminar o feixe do laser espalhado pelas amostras (371 ou 375 nm). A exposição da CCD iDus ou da fotomultiplicadora PMA ao laser excitante causaria sérios danos a esses equipamentos.

3 Resultados e Discussões

3.1 Espectros de Fluorescência no estado estacionário e obtidos via fluorescência atrasada

Os filmes de Sonda:Zeonex foram caracterizados primeiramente por fluorescência (FL) no estado estacionário em temperatura ambiente. Ao se fabricar filmes *dropcast* utilizando solução de Sonda:Zeonex, com concentrações relativamente baixas, era esperado que obtivéssemos diferentes espectros de emissão, devido principalmente à heterogeneidade na distribuição dos domínios de moléculas de Sonda dentro da matriz de Zeonex e às diversas conformações moleculares envolvidas. Isto foi observado em diferentes filmes, Figura 15(a) e mais efetivamente em diferentes posições nos filmes P1-4 e P1-3, como mostrado, respectivamente, nas Figuras 15(b) e 15(c).

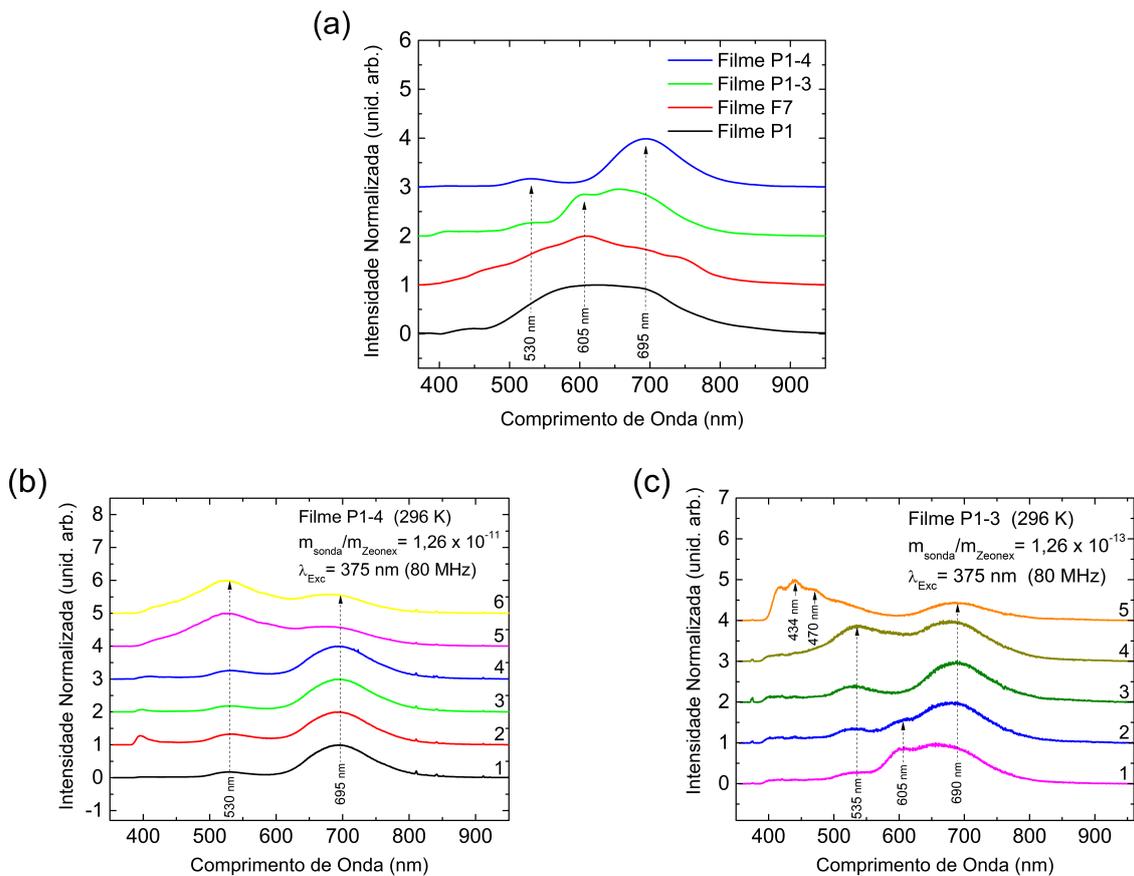


Figura 15 – (a) Espectros de fluorescência em diferentes filmes de Sonda:Zeonex. Em diferentes posições dos filmes P1-4 (b) e P1-3 (c) observa-se diferentes espectros de emissão, indicando a existência de domínios com conformações distintas, caracterizando a heterogeneidade dos filmes.

Observamos em diferentes pontos da amostra espectros de emissão diferenciados, que variavam no formato e na intensidade, correspondendo a uma grande variação de cor emitida, passando de azul, para esbranquiçado e chegando até o vermelho intenso. Com base em estudos anteriores [16, 17], esse fenômeno foi associado a domínios de moléculas de Sonda com diferentes conformações, demonstrando a heterogeneidade dos filmes.

Múltiplas conformações moleculares podem ocorrer às moléculas de Sonda se considerarmos suas possíveis interações de proximidade (interações estéricas) com as moléculas de Zeonex da matriz. Torções, dobramentos, de moléculas de sonda isoladas ou pouco interagentes causariam essas diferentes conformações, além da possibilidade dessas moléculas de sonda formarem dímeros e estarem igualmente submetidas às interações estéricas com as moléculas de Zeonex da matriz.

Estudos em colaboração com o grupo teórico do Prof. Mário Sérgio Mazzoni (Depto. de Física - UFMG) utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT) demonstraram a possibilidade de haver a formação de dímeros da molécula de Sonda. As estruturas tridimensionais (3D) do monômero e do dímero da molécula de fenazina 1,2,3-triazol estão mostradas na Figura 16.

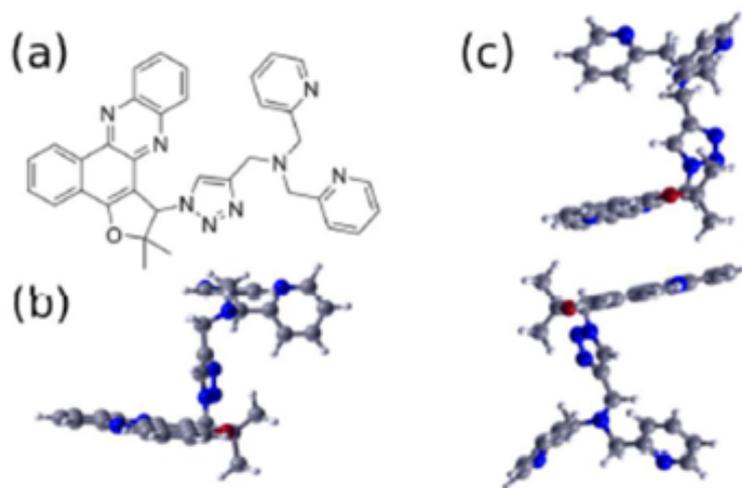


Figura 16 – (a) Esquema planar da molécula de fenazina 1,2,3-triazol. Em (b) e em (c) temos, respectivamente, as estruturas tridimensionais (3D) do monômero e do dímero da molécula de fenazina 1,2,3-triazol geradas pelo método DFT (*Density Functional Theory*). Para a estrutura 3D do dímero em (c) as duas faces planas principais de cada molécula ficam numa configuração paralela. (As figuras em (a), (b) e (c) foram retiradas de [16].)

Foram igualmente calculados os espectros teóricos de absorção [16] considerando-se somente a presença de monômeros e/ou somente a presença de dímeros da molécula de

fenazina 1,2,3-triazol, conforme mostrado na Figura 17, via os diferentes funcionais B3LYP e PBE0.

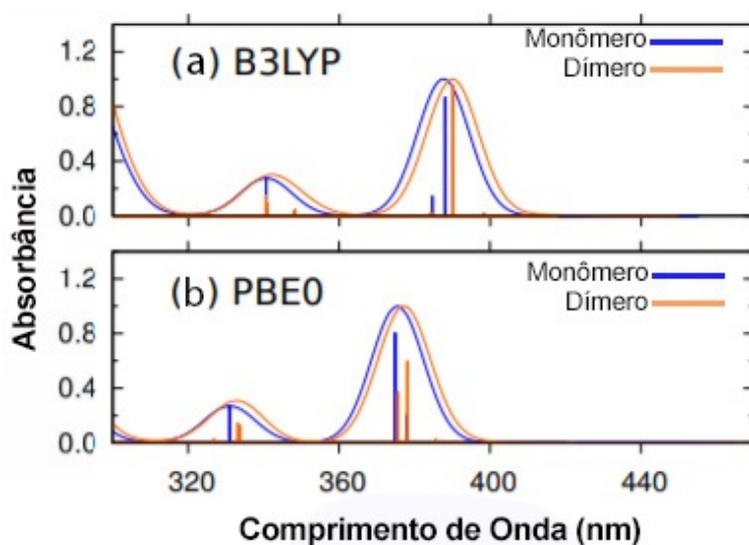


Figura 17 – Espectros teóricos de absorção dos monômeros e dímeros da molécula de fenazina 1,2,3-triazol calculados via os funcionais B3LYP (a) e PBE0 (b), respectivamente. Figura adaptada de [16]

Experimentalmente, a emissão de dímeros foi observada num dos trabalhos recentes do nosso grupo de pesquisa via medidas de fluorescência atrasada [16]. A nova distribuição eletrônica dos estados de dímeros resulta em níveis energéticos diferentes dos registrados para a conformação monomérica. É importante ressaltar que as dinâmicas de emissão nos filmes de blenda Sonda:Zeonex possuem uma forte dependência com as interações intermoleculares e/ou as conformações moleculares do sistema [18,19]. Assim, medidas de fluorescência atrasada em função da concentração das moléculas de sonda podem trazer inúmeras e novas informações.

Nos experimentos de fluorescência atrasada o feixe do laser pulsado é dividido por um semi-espelho. Um dos feixes, direcionado a um fotodiodo, age como gatilho informando ao sistema controlador da iCCD (*intensified Charge-Coupled Device*) o início do processo de excitação da amostra. O outro feixe excita a amostra quase que simultaneamente. A iCCD é munida de um *shutter* (controle de abertura) que se abre de maneira programável após um tempo de atraso (*Time Delay - TD*) previamente determinado. O tempo de atraso TD, para abertura da leitura da emissão da amostra pela iCCD, deve ser maior que o tempo do pulso do laser e menor que a taxa de repetição do laser pulsado. Isto garante que a contagem de fótons emitidos pela amostra esteja devidamente correlacionada com a emissão dos fótons do laser excitante.

Dependendo de quão grande é o tempo de atraso TD poderemos estar envolvendo processos CIS diretos e/ou CIS reversos entre estados singletos e tripleto. Processos CIS

diretos dariam vazão à população de estados tripletos e possível emissão de fosforescência. Processos CIS reversos promoveriam a reconversão de estados tripletos em estados singletos. Dependendo do caso, os tempos desses processos, o formato e a intensidade do espectro de emissão variam, impondo análises que devem ser bem efetuadas para se evitar má interpretação. Um exemplo de processo CIS reverso envolveria uma população de estados tripletos relativamente grande, cujos efeitos de aniquilação tripleto-tripletto, (do inglês *triplet-triplet annihilation* - TTA), resultam na reconversão de dois estados tripletos para um estado singlete. Evidentemente a intensidade dessa emissão singlete resultante seria menor pois ao invés da recombinação radiativa de dois fótons tripletos teríamos a recombinação de somente um fóton singlete. Entretanto, como já mencionado anteriormente, o formato do espectro de emissão proveniente de um processo CIS reverso seria semelhante a de um processo originário de um processo absorção-emissão envolvendo somente estados singletos. A intensidade, porém, seria relativamente bem menor. A emissão de fótons via processo de absorção-emissão envolvendo estados singletos é conhecida pelo termo em inglês de *Prompt fluorescence* (PF) e os tempos de vida são bem menores se comparados aos tempos de vida de processos CIS reversos ou de CIS diretos. Cabe salientar que na montagem de fluorescência atrasada emissões do tipo *Prompt fluorescence*, além das emissões provenientes de processos CIS diretos e reversos podem ser observadas, diferentemente da montagem de *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC) onde observa-se somente a *Prompt fluorescence*. Assim, diferentes tempos de atraso (TD) na montagem de fluorescência atrasada, podem corresponder a espectros de emissão distintos com relação ao tempo de vida e/ou com relação ao formato e intensidade dos espectros de emissão. Podemos observar emissões de *Prompt fluorescence*, relativamente rápidas e mais intensas até emissões fosforescentes (processos CIS diretos), relativamente mais lentas e menos intensas, passando por emissões devido a processos CIS reversos [16]. A interpretação de medidas de fluorescência atrasada, portanto, devem levar estes fatos em conta.

Outro parâmetro importante na medida da fluorescência atrasada é o tempo de integração (do inglês *integration Time* - IT), também pré-programável, e relaciona-se com o tempo que a iCCD permanece coletando os fótons emitidos pela amostra. O tempo IT, pelas mesmas razões anteriores não deve ultrapassar a taxa de repetição do laser pulsado.

A seguir discutiremos os formatos dos espectros de emissão em medidas de fluorescência atrasada nos filmes *dropcast* B_2 e B_4 mostrados, respectivamente, nas Figuras 18(a) e 18(b). As informações relativas às soluções utilizadas para a fabricação desses filmes estão descritas na legenda da Figura 18. Note que os tempos TD de atraso nas Figuras 18(a) e 18(b) são todos relativamente curtos, da ordem de nanosegundos. Estes tempos TD caracterizam recombinações de *Prompt fluorescence*, como devidamente informados dentro das respectivas figuras.

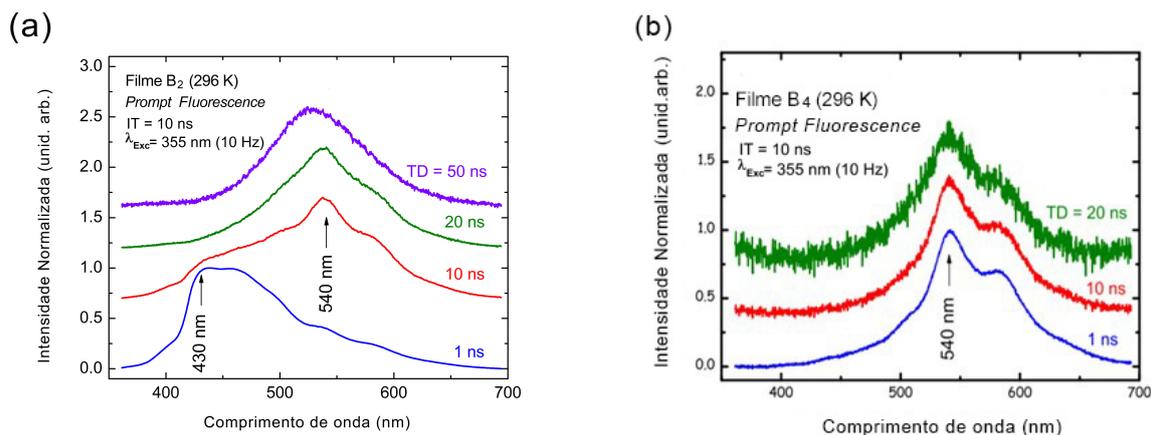


Figura 18 – Espectros de fluorescência atrasada normalizados do Filme B_2 (a) e do filme B_4 (b) para diferentes tempos TD de atraso. O filme B_2 foi produzido de uma solução de 366 mg de Zeonex e 0.5 mg de fenazina 1,2,3-triazol em 5 mL de clorofórmio (CHCl_3). O filme B_4 foi produzido de uma solução de 284 mg de Zeonex e 3 mg de fenazina 1,2,3-triazol em 5 mL de CHCl_3 . Assim, as concentrações finais da molécula de fenazina 1,2,3-triazol nos filmes B_2 (a) e B_4 (b) foram 0.1 mg/mL e 0.6 mg/mL, respectivamente. Os espectros foram deslocados em intensidade para maior clareza. (Figuras tiradas de [16].)

No espectro de fluorescência atrasada do filme B_2 , com TD = 1 ns [Figura 18 (a)], foi detectado uma emissão espectral com um máximo de intensidade em 430 nm. Essa emissão é devida a um processo de *Prompt fluorescence*, com um caráter predominantemente monomérico, relativa a uma conformação molecular e um comprimento de conjugação médio relativamente curto. Além das características de emissão em 430 nm, observa-se o aparecimento de um ombro espectral em torno de 540 nm, demonstrando que mesmo para tempos de atraso relativamente curtos de 1 ns já há a contribuição de outras possíveis espécies monoméricas na emissão da amostra.

Ainda na Figura 18(a), com o aumento do tempo de atraso, os subsequentes espectros mudam o formato, caracterizando um deslocamento da posição de máximo para maiores comprimentos de onda, da região do azul em 430 nm para uma predominância de emissão no verde, em torno de 540 nm. Para o espectro correspondente a TD = 10 ns observa-se ainda a presença de um ombro em torno de 430 nm que tende a desaparecer para TD's maiores. Estas características de emissão atrasada na Figura 18(a) foram observadas para o filme B_2 , de menor concentração das moléculas de Sonda dispersas randomicamente na matriz de Zeonex. Estes resultados foram interpretados com base em emissões singlete monoméricas (em torno de 430 nm) e contribuições de emissões de estados singletos de dímeros, predominantemente ocorrendo em torno de 540 nm para TD's maiores. Os espectros nas Figuras 18(a) e 18(b) foram normalizados e deslocados em intensidade para maior clareza de comparação. Quanto maior é o tempo TD de atraso menor a intensidade de emissão, correspondendo a um maior nível de ruído do sinal, nitidamente observado

nas Figuras 18(a) e 18(b) com o aumento de TD.

Já na Figura 18(b), observamos imediatamente o aparecimento do máximo de emissão na região do verde, em torno de 540 nm, mantendo-se nesta posição independentemente do aumento do tempo de atraso. Nota-se também que na Figura 18(b) os espectros de fluorescência atrasada apresentam o mesmo formato, correspondendo à predominância da emissão de estados singletos de dímeros, centrados em 540 nm. Neste caso estamos caracterizando o filme B₄, de maior concentração das moléculas de Sonda dispersas randomicamente na matriz de Zeonex. A maior concentração no Filme B₄ induz a um maior efeito de agregação, ou seja, a uma maior probabilidade de formação de estados de dímeros, ou mesmo de outros estados agregados mais complexos, correspondendo a maiores interações intermoleculares e, conseqüentemente, a uma maior conjugação molecular e a uma redistribuição espectral envolvendo emissões de maiores comprimentos de onda.

Considerando-se, entretanto, as características ópticas de emissão no estado estacionário dos filmes *dropcast* P1-4 e P1-3, Figuras 15(a) e 15(b), respectivamente, produzidos com concentrações da molécula de sonda bastante reduzidas, percebemos que ocorrem emissões fluorescentes na faixa do azul, de 430 a 480 nm, advindas de emissões de estados singletos monoméricos com conformações moleculares diferenciadas das conformações contidas nos filmes B₂ e B₄, que possuem concentrações da molécula de sonda relativamente superiores.

Além das emissões na faixa de comprimentos de onda no azul, observamos nas Figuras 15(a) e 15(b), emissões no estado estacionário em torno de 540 nm, no verde, e em torno de 600 e 700 nm, já na faixa do vermelho, se estendendo ao infravermelho próximo.

Associamos os picos e ombros em torno de 540 nm às emissões de estados singletos de dímeros, em consonância com os resultados obtidos nas medidas de fluorescência atrasada, mostrados nas Figuras 18(a) e 18(b) para os filmes B₂ e B₄, respectivamente.

Como já mencionamos na introdução dessa dissertação, há trabalhos na literatura científica relativamente antigos [3–6] onde foi observado que elétrons em estados singletos S_n excitados nas fenazinas relaxam para estados tripletos T_n excitados via um cruzamento intersistema (CIS) direto. Além da possibilidade de recombinações radiativas $T_n \rightarrow S_0$ dentro do espaço dos estados tripletos, gerando emissão fosforescente, com tempos de vida relativamente longos, esses elétrons nos estados tripletos excitados podem ser alternativamente reconvertidos para estados singletos através de um processo CIS reverso, caracterizando uma emissão de fluorescência atrasada, já discutida anteriormente.

Existem, portanto, dois mecanismos que geram processos CIS reversos, e conseqüentemente, uma fluorescência atrasada:

- Aniquilação Triplete-Tripleto (TTA)

- Fluorescência atrasada Termicamente Ativada (do inglês *Termally activated Delayed Fluorescence* - TADF).

A aniquilação tripleto-tripeto (TTA) ocorre devido ao tempo de vida relativamente longo dos éxcitons tripletos promovendo interações mais efetivas entre as espécies. Dois éxcitons no estado tripleto têm uma probabilidade não nula de colidirem e subsequentemente, se aniquilarem.

A taxa de sobrevivência de éxcitons em estados tripletos é dada pela equação [20, 21]:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = G_T - (K_{nr} - K_r)[T] - K_{TTA}[T]^2, \quad (3.1)$$

onde $[T]$ representa a concentração de tripletos, G_T a taxa de geração de estados tripletos, K_r a taxa de recombinação radiativa de estados tripletos, K_{nr} a taxa de recombinação não radiativa e K_{TTA} a constante de aniquilação bimolecular tripleto-tripeto. Na Equação 3.1 vemos que o segundo e terceiro termo têm uma natureza competitiva. Os éxcitons tripletos podem ser consumidos via recombinações radiativas ou não-radiativas, ou sofrem aniquilações tripleto-tripeto. No entanto, via o mecanismo TTA, dois estados tripletos são convertidos em um estado singlete, perdendo em eficiência de emissão.

O mecanismo TADF existe no espaço intramolecular e é gerador de fluorescência atrasada. Esse processo se baseia na população de estados tripletos vibracionais e eletrônicos de maior energia por ativação térmica, seguido de processos CIS reversos que como consequência reconvertem os estados tripletos excitados em singletos excitados, que posteriormente poderão se recombinar radiativamente gerando luz adicional e, portanto, aumentando a eficiência de emissão. O mecanismo TADF torna-se expressivo quando a formação de tripletos é relativamente alta. Ele é também extremamente dependente do gap de energia entre o estado tripleto fundamental T_1 e o primeiro estado singlete excitado S_1 . Esse gap é denominado ΔE_{ST} e tanto menor possibilitará uma reconversão tripleto-singlete mais efetiva via TADF.

Para identificarmos qual dos dois processos é predominante na geração de singletos via fluorescência atrasada faz-se necessário comparar a intensidade integrada da emissão em função da intensidade de excitação do laser [22]. Como estabelecido teoricamente pela Equação 3.1, no mecanismo TTA essa dependência é quadrática, enquanto via o mecanismo TADF temos uma dependência linear.

No caso de filmes contendo moléculas de fenazina 1,2,3-triazol, trabalhos anteriores de nosso grupo [15–17], apontam que processos de cruzamento intersistema reversos ocorrem predominantemente via o mecanismo de aniquilação tripleto-tripeto. Isto pode ser confirmado pelos próprios resultados no estado estacionário das Figuras 15(a) e 15(b) onde as emissões fosforescentes correspondem a comprimentos de onda relativamente bem

superiores aos comprimentos de onda das emissões singletos de monômeros e dímeros. Isto corresponde a gaps ΔE_{ST} de maiores energias, tornando pouco provável a ocorrência do mecanismo TADF.

No espectro 5, dentro da Figura 15(b), temos a presença de um ombro espectral em 434 nm, possivelmente correspondente a uma transição vibrônica $S_{01} \rightarrow S_{00}$, onde os índices **n** e **m** dos estados S_{nm} correspondem, respectivamente, aos estados eletrônicos e seus modos vibracionais associados dentre os estados singletos monoméricos. Novamente aqui podemos nos valer das diversas conformações moleculares, formadas nesses filmes de baixas concentrações da molécula de Sonda, e que dão origem às variadas posições de picos e ombros, associadas a estados de monômeros singletos.

Os picos e ombros relativamente largos observados entornos de 540 nm, em todos os espectros das Figuras 15(a) e 15(b), são associados às emissões singleto correspondentes aos estados de dímeros. A persistência dessa emissão, ocorrendo em maior ou menor número indica que possivelmente o custo energético para a formação de dímeros não está correlacionado à concentração da molécula de sonda na matriz de Zeonex. Essa suposição pode ser estendida igualmente à formação de outros estados agregados mais complexos nas blendas Sonda:Zeonex.

As emissões relativas às faixas em torno de 600 e 700 nm, nas Figuras 15(a) e 15(b), são associadas às emissões fosforescentes [15–17]. Esses dois tipos de emissão fosforescente apresentam características ópticas diferentes, como será detalhado adiante. Note, porém, que a emissão entorno de 600 nm ocorre concomitantemente com uma emissão entorno de 700 nm, espectros 1 e 2 da Figura 15(b), na forma de ombros relativamente alargados, sem muita definição. Essa concomitância das emissões fosforescentes foi observada mais claramente somente para o filme P1-3, de solução de mais baixa concentração da molécula de sonda em Zeonex (Tabela 2), não sendo observada nos filmes B₂ e B₄, produzidos a partir de concentrações relativamente superiores.

Com vistas aos trabalhos anteriores do grupo, representados pelas referências [7] e [17], as emissões fosforescentes no estado estacionário entorno de 600 nm apresentam características de uma intensa interação com modos vibracionais, de modo que picos vibrônicos foram nitidamente observados nos espectros de emissão fosforescente. As bandas vibrônicas que eclodem nos espectros de fosforescência advém da combinação entre o processo de cruzamento intersistema via uma interação spin-órbita concatenada a uma interação do elétron com modos vibracionais, denominada de interação spin-órbita vibracional. Emissões com estas características foram observadas tanto nos filmes *dropcast* B₂ como no filme B₄ [17], já citados anteriormente.

Na Figura 19 apresentamos os espectros de emissão no estado estacionário para o filme B₄ em função da temperatura, ilustrando a formação de picos vibrônicos na fosforescência que mesmo em temperaturas próximas da ambiente já se mostravam visíveis.

Na Figura 20 realçamos os espectros 1 e 2 da Figura 15(b) para melhor visualização das características das emissões fosforescente concomitantes, entorno de 600 e 700 nm, observadas mais claramente no filme P1-3.

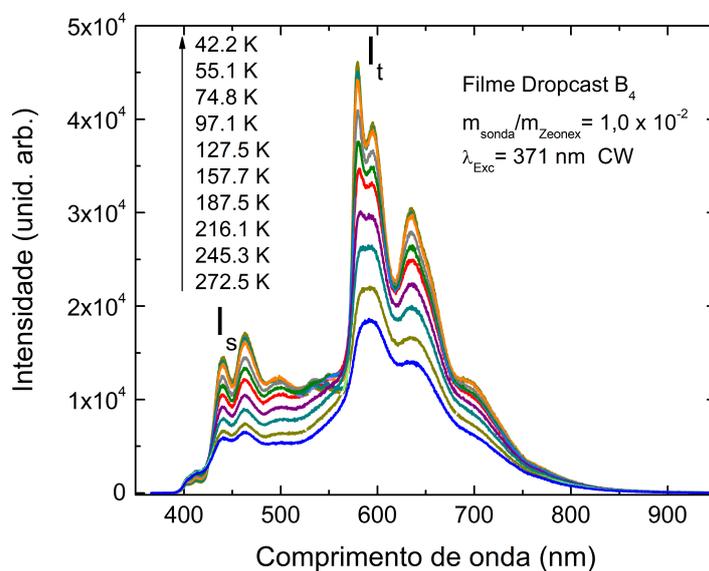


Figura 19 – Espectros de fluorescência no estado estacionário em baixas temperaturas para o filme B₄ de concentração relativamente mais alta, correspondendo a uma razão $m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}} = 1,0 \times 10^{-2}$. Os rótulos I_s e I_t correspondem, respectivamente, às emissões singleto e tripleto. Figura retirada de [17].

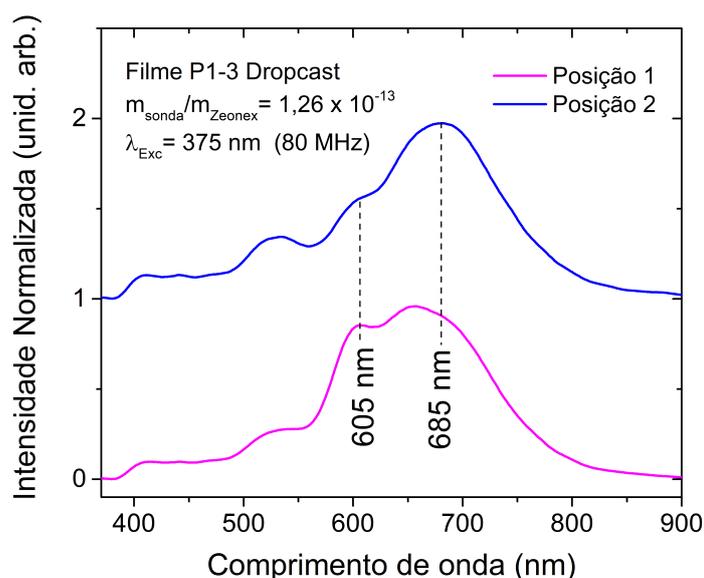


Figura 20 – Espectros 1 e 2 da Figura 15(b) para o filme P1-3 para melhor visualização das emissões fosforescentes concomitantes entorno de 600 nm e de 700 nm

Emissões fosforescentes no estado estacionário entorno de 700 nm foram observadas em nossos trabalhos anteriores [7,17] somente em filmes produzidos a partir de uma solução de moléculas de Sonda diluídas em CHCl_3 , sem a presença de moléculas de Zeonex (filmes *dropcast* B₁ e B₃ [17]). Em particular, para o filme B₁, essas emissões se mostraram pouco intensas, relativamente bem alargadas, e com a ausência completa de picos vibrônicos. Como ilustração e no intuito de fazermos uma discussão comparativa com as emissões entorno de 700 nm nos filmes P1-4 e P1-3 [Figuras 15(a) e 15(b)], a evolução dos espectros em função da temperatura para o filme B₁ é mostrada na Figura 21. Na legenda da Figura 21 é descrita a informação detalhada da solução utilizada na produção do filme B₁.

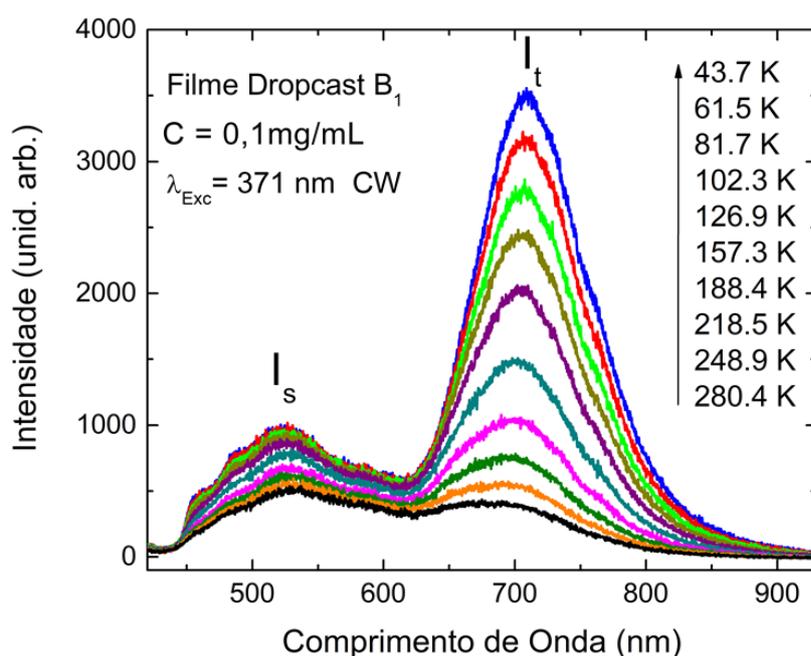


Figura 21 – Evolução dos espectros de emissão no estado estacionário para o filme *dropcast* B₁ em função da temperatura. Este filme foi produzido a partir de uma solução de moléculas de Sonda em CHCl_3 na concentração de 0.1 mg/mL. Os rótulos I_s e I_t correspondem, respectivamente, às emissões singleto e tripleto. Figura retirada de [17].

As características da emissão fosforescente para o filme B₁ (Figura 21), alargada e sem qualquer contribuição vibrônica, foram associadas a efeitos de agregação (formação de dímeros ou estados agregados mais complexos) induzidos pelo fato de não termos adicionado Zeonex à solução. Na falta do meio matricial de Zeonex, de separação entre as moléculas de sonda, o empacotamento final das moléculas de Sonda torna-se muito mais efetivo, induzindo uma maior interação intermolecular. Cabe salientar neste caso que as emissões de estados singletos, rotuladas de I_s na Figura 21, apresentava uma intensidade máxima para comprimentos de onda entorno de 540 nm, associadas às emissões dos dímeros. Este resultado nos permite inferir que essa emissão fosforescente entorno de 700 nm, deslocada mais para o vermelho, é devida aos efeitos de agregação agindo no

espaço de estados tripleto do filme B₁. Essa correlação é corroborada pelos resultados mostrados na Figura 19, para o filme B₄, onde as emissões fosforescentes centradas em 600 nm não apresentam as mesmas características, estando mais correlacionadas às emissões singleto (I_s) ligadas aos estados monoméricos, com pouca influência de efeitos da formação de dímeros e/ou de agregados mais complexos. A não observação de modos vibracionais (interação spin-órbita vibracional) na banda de fosforescência entorno de 700 nm da Figura 21 é devido a mecanismos de emissão não-radiativos causados pela forte interação intermolecular imposta às moléculas de Sonda na estrutura do filme *dropcast* B₁.

Efeitos de agregação em moléculas orgânicas e/ou em cadeias poliméricas são discutidos na literatura científica [23] em termos de formações de estados agregados classificados do tipo J e/ou do tipo H. A agregação do tipo J refere-se à junção cabeça-calda entre moléculas, aumentando o comprimento de conjugação do segmento molecular, que, por consequência implica num deslocamento dos espectros de absorção e de emissão para o vermelho. Outra característica da agregação tipo J é o fato da intensidade de emissão da banda agregada aumentar em intensidade com a diminuição da temperatura [24]. Já a agregação do tipo H, ocorre como se houvesse um “empilhamento vertical” de moléculas. Nesse caso, há um aumento no comprimento de conjugação relativo ao volume do pacote agregado e a intensidade de emissão de banda agregada, como observada experimentalmente, tende a diminuir com a diminuição da temperatura [24].

Com base no parágrafo acima, podemos supor que a existência da banda de emissão fosforescente entorno de 700 nm, deslocada mais para o vermelho com relação à banda fosforescente, centrada em 600 nm, Figuras 15(b) e 20, para o filme P1-3, estaria correlacionada à formação de estados de dímeros (e/ou de estruturas agregadas mais complexas) do tipo J, induzindo uma emissão fosforescente diferenciada e que coexiste concomitantemente com uma emissão fosforescente de caráter monomérico.

Os resultados descritos em [23, 24] referem-se a emissões de estados agregados singleto (não fosforescentes). Informações na literatura científica sobre emissões de agregados ligados a estados tripleto são poucas. Há, entretanto, um relato experimental relativamente recente [25] onde observou-se um deslocamento para o vermelho de bandas fosforescentes em moléculas orgânicas devido a efeitos de agregação tipo H.

Na continuação dessa dissertação descreveremos resultados das emissões fosforescentes (emissões tripleto) observadas, principalmente, no filme P1-3 de baixíssima concentração de moléculas da Sonda em Zeonex, que dão um maior suporte à hipótese de que as emissões entorno de 700 nm estariam correlacionados à formação de estados agregados.

3.2 Curvas de decaimento temporal obtidas por contagem de fóton único

Antes de continuarmos a discussão da diferenciação de emissões fosforescentes (emissões tripleto) induzida pela formação de estados agregados, a qual constitui o ponto central e bastante original dessa dissertação, vamos apresentar, por completeza, uma análise centrada nas curvas de decaimento temporal via medidas de TCSPC para caracterizar a mudança de comportamento do tempo médio de vida em função da concentração (diferentes razões de $m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}}$) nos filmes *dropcast* da Tabela 2. Um exemplo representativo de um espectro de emissão no estado estacionário, obtido para o filme *dropcast* P1 produzido para a razão $m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}} = 1.26 \times 10^{-3}$, é mostrado na Figura 22.

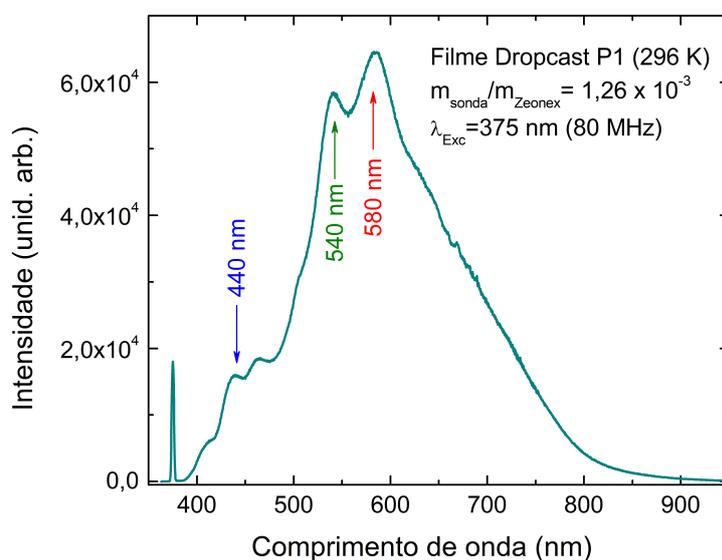


Figura 22 – Espectro de fluorescência no estado estacionário para o filme *dropcast* P1 de blenda Sonda:Zeonex com razão de $m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}} = 1.26 \times 10^{-3}$.

As curvas de decaimento temporal na Figura 23 foram obtidas fixando-se a detecção dos fótons emitidos em função do tempo pelo filme P1 nos comprimentos de onda em 440 nm e em 580 nm. Estes comprimentos de onda, como ilustrado Figura 22, correspondem primeiramente a um pico de emissão no estado estacionário de um estado monomérico singlete e, possivelmente, a um modo vibrônico do pico em 540 nm, que corresponde a uma emissão de estados agregados de dímeros. O pico em 580 nm poderia ainda representar uma emissão fosforescente, que não estaria longe daquela observada entorno de 600 nm na Figura 19 para o filme B₄, próxima da temperatura ambiente. Note na Figura 23 que o decaimento em 440 nm é relativamente bem mais rápido (correspondendo a um tempo de vida médio menor) em relação ao decaimento em 580 nm. O decaimento em

580 nm, decorrente de uma emissão de estados de dímeros, ou possivelmente de emissões fosforescentes, seria esperado apresentar um tempo de vida mais longo pela natureza desses processos.

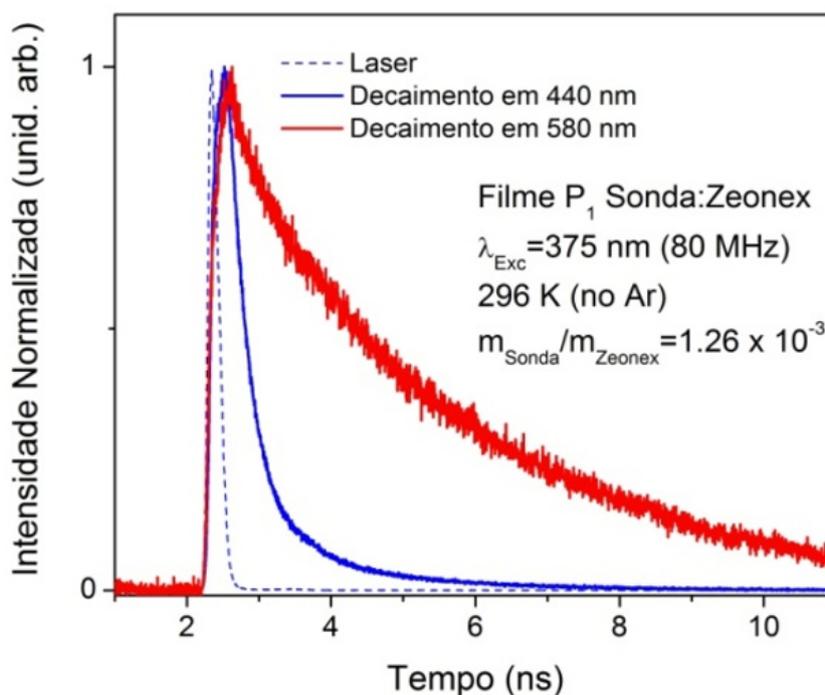


Figura 23 – Curvas de decaimento temporal para os comprimentos de onda em 440 e 580 nm para o filme *dropcast* P1 de blenda Sonda:Zeonex obtidos via TCSPC. A curva tracejada bem mais estreita, representa a curva de referência do laser utilizada no processo de obtenção do tempo de vida médio via uma análise de correlação temporal.

Para uma melhor descrição das análises temporais de decaimento realizadas nos filmes *dropcast* produzidos, mostramos na Figura 24, como um exemplo, o decaimento em 440 nm do filme P1 e sua curva de ajuste da intensidade de decaimento, curva em vermelho obtida via Equação 1.5. O valor de τ_m , o tempo médio de vida de recombinação correspondente à emissão de um fóton em 440 nm, é dado via a expressão:

$$\tau_m = \frac{\sum_n I_n \tau_n^2}{\sum_n I_n \tau_n} \quad (3.2)$$

Dentro da Figura 24 encontram-se os valores de I_n e de τ_m , com $n = 1$ e 2 , obtidos utilizando-se a Equação 1.5, e o valor correspondente de τ_m , obtido via a Equação 3.2. A curva bi-exponencial de ajuste $I(t)$ (curva vermelha e expressão correspondente), foi obtida via o Software Globals de correlação temporal entre a curva de decaimento experimental (círculos azuis) e a curva tracejada, de referência do laser.

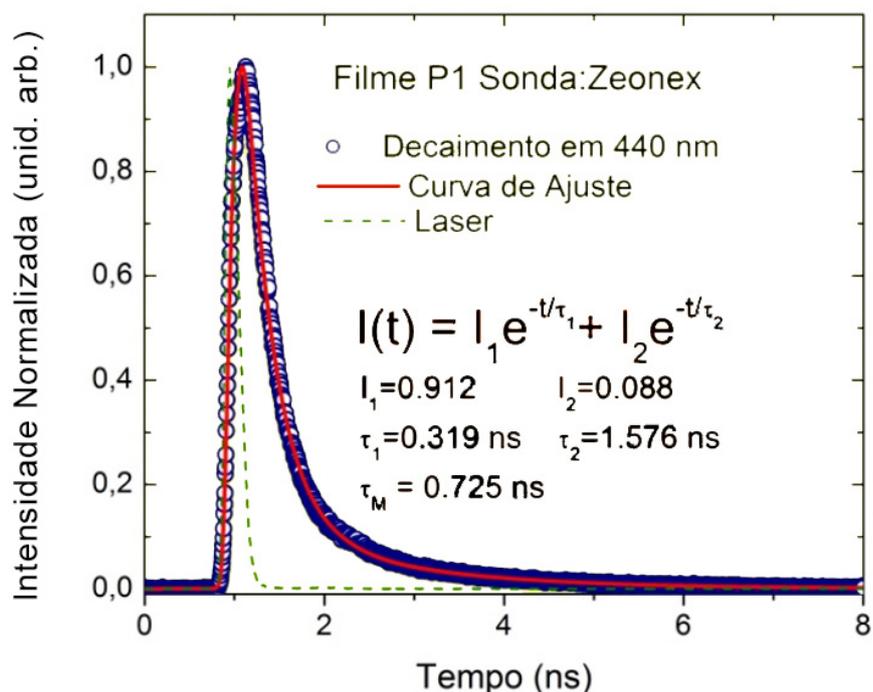


Figura 24 – Curvas de decaimento temporal (pontos experimentais circulares azuis) e de ajuste (curva vermelha) para o comprimento de onda em 440 nm para o filme *dropcast* P1 de blenda Sonda:Zeonex. A curva tracejada bem mais estreita em verde, representa a curva de referência do laser. A expressão de ajuste $I(t)$, suas componentes de intensidade (I_1 e I_2) e de tempo (τ_1 e τ_2), assim como o tempo de vida médio τ_m , estão mostrados dentro da figura.

O comportamento dos tempos de vida médio (τ_m) em função da razão $m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}}$ para os estados monoméricos singleto dos filmes *dropcast* da Tabela 2, emitidos na faixa de comprimentos de onda $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$, é mostrado na Figura 25. Encontramos uma relação aparentemente linear entre τ_m e a razão $m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}}$. Vale ressaltar que os pontos na Figura 25 alinhados verticalmente, para uma mesma posição da razão $m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}}$, correspondem às curvas de decaimento temporal obtidas em diferentes posições da mesma amostra.

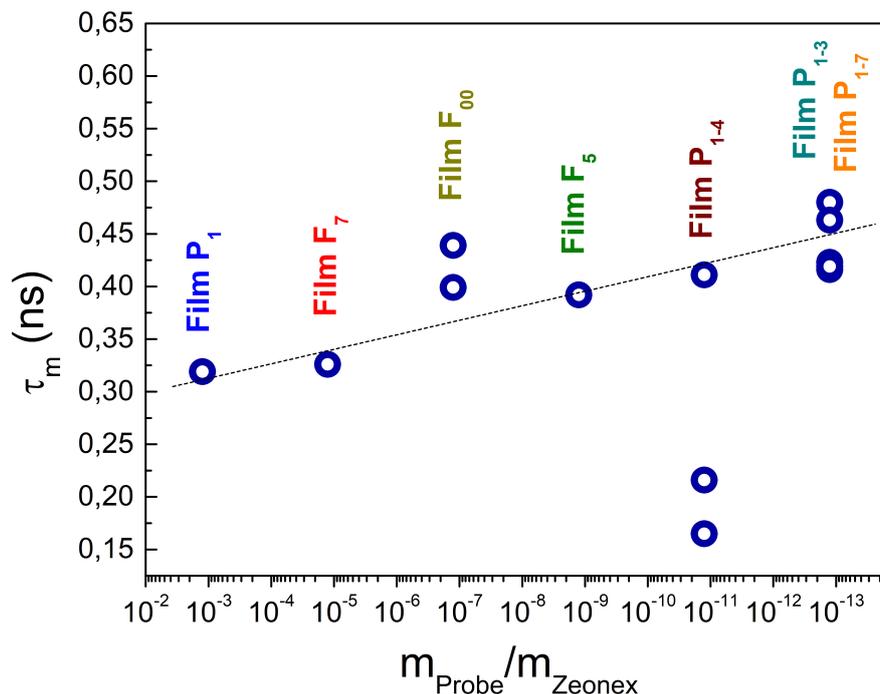


Figura 25 – Tempo médio de vida (τ_m) em função da razão $m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}}$ para os decaimentos dos filmes *dropcast* estudados (Tabela 2). As respectivas curvas de decaimento foram medidas via TCSPC considerando-se comprimentos de onda (λ) na faixa de $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$, correspondentes às emissões de estados singletos de monômeros da molécula de Sonda. A curva tracejada indica um comportamento supostamente linear de τ_m versus $m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}}$. Pontos de desvio desse comportamento linear foram observados principalmente para o Filme P1-4. O filme P1-7, não listado inicialmente na Tabela 2, foi produzido posteriormente na mesma razão de $m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}} = 1,26 \times 10^{-13}$ para propósito de comparação e confirmação dos resultados.

Entre os espectros analisados tivemos discordância desse comportamento linear em apenas 2 espectros do filme P1-4 (pontos correspondentes a valores de τ_m relativamente menores). Verificamos que nesses casos, devido à diferentes conformações moleculares, havia uma predominância de emissão de singletos no estado de dímeros (entorno de 530 nm), como ilustrado nas Figuras 26(a) e 26(b).

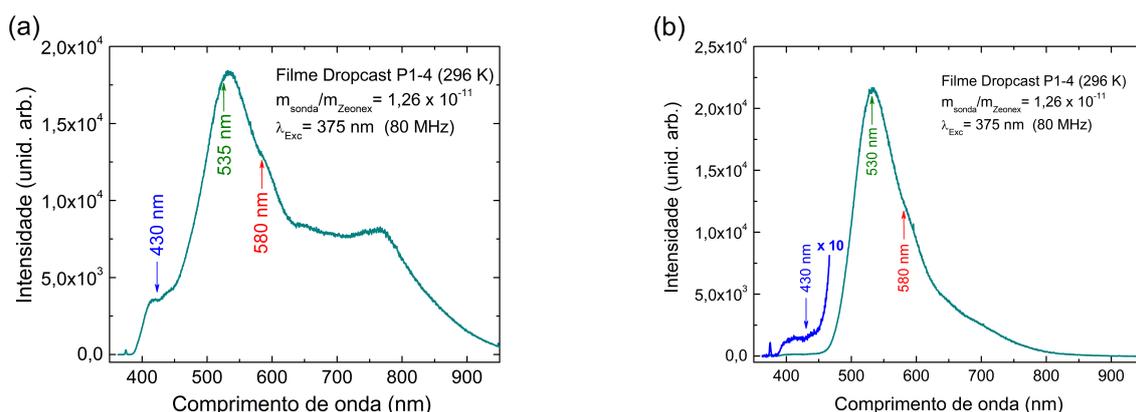


Figura 26 – Espectros de fluorescência para duas diferentes posições de incidência do laser excitante no filme *dropcast* P1-4. Tanto em (a) como em (b) há uma maior contribuição na intensidade de emissão para os estados de dímeros, entorno de 530 nm.

A intensidade relativa das emissões de monômeros singletos, entorno de 430 nm nas Figuras 26(a) e 26(b), é bem menor do que a observada entorno de 530 nm para os dímeros singletos. O número reduzido de monômeros da molécula de Sonda nesses casos, corresponderia a uma interação intermolecular entre eles menos intensa, e tempos de vida médios menores seriam esperados pelo fato de haver menos efeitos de espalhamento de éxcitons.

Medidas de fluorescência atrasada nas amostras de filmes *dropcast* com baixas concentrações da molécula de Sonda em Zeonex seriam extremamente úteis para um melhor entendimento das diferentes conformações moleculares, assim como no entendimento da formação das bandas fosforescentes em 600 e 700 nm. Essas medidas só poderiam ser realizadas, entretanto, via nossa colaboração internacional com o grupo dos Profs. Fernando Baião Dias e Andrew Paul Monkman da Universidade de Durham, na Inglaterra. A disponibilidade limitada dos equipamentos em Durham, o tempo relativamente longo para efetuar essa tarefa e o custo financeiro elevado fizeram com que completássemos o trabalho e obtivéssemos resultados via as medidas de TCSPC e no estado estacionário utilizando nossas próprias e limitadas instalações.

3.3 Espectros de emissão no estado estacionário em baixas temperaturas

Neste item do capítulo, reforçaremos a suposição de que as emissões fosforescentes (emissões tripleto entorno de 700 nm), observadas principalmente no filme P1-3 [Figura 15(b)], está correlacionada à formação de estados agregados. Os resultados aqui apresentados permitem ainda concluirmos que as emissões singleto e tripleto observadas

são provenientes de sistemas de poucas moléculas interagentes e/ou de pequenos domínios de moléculas quase isoladas. Essa última afirmação representa o objetivo primordial desse trabalho.

Na Figura 27 são mostrados os espectros de emissão medidos a (86 ± 2) K para diferentes regiões de excitação no filme *dropcast* P1-3. Novamente, ao mostrarmos a variedade de espectros observados numa mesma amostra, expressamos o fato de que nesses filmes de baixas concentrações da molécula de Sonda em Zeonex temos essa forte característica de heterogeneidade, implicando em emissões bastante diferenciadas.

A expectativa em submeter os filmes a baixas temperaturas é que à medida que diminuimos a temperatura, a intensidade de emissão radiativa aumenta continuamente, pois há uma redução na desordem térmica das moléculas, e, conseqüentemente uma redução dos mecanismos de espalhamento não radiativos, o que, entre outros efeitos, aumenta consideravelmente a emissão fosforescente dos estados tripleto da molécula de Sonda. Isto torna-se bastante evidente na Figura 27, onde as transições rotuladas de 4 e 5, referentes às emissões fosforescentes, entorno de 600 e 700 nm, apresentam intensidades relativamente elevadas. Ainda na Figura 27 nota-se que há uma predominância na emissão fosforescente entorno de 700 nm. Somente para os espectros nas posições P2 e P3 é que observamos a banda 4, de fosforescência entorno de 600 nm. Em particular, para a posição P2, a emissão fosforescente entorno de 600 nm surge isoladamente e domina o cenário.

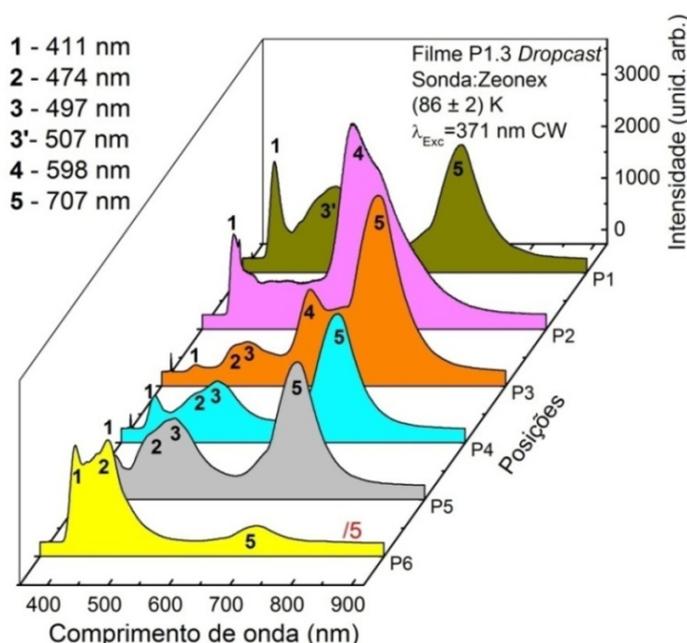


Figura 27 – Espectros de emissão no estado estacionário para diferentes posições de incidência do laser excitante no filme *dropcast* P1-3 ($m_{sonda} / m_{Zeonex} = 1.26 \times 10^{-13}$) na temperatura de (86 ± 2) K. As diferentes posições estão rotuladas de P1 a P6. A numeração (de 1 a 5) apontada nos espectros indica o comprimento de onda respectivo de cada pico ou ombro de emissão.

Para um melhor embasamento e uma melhor compreensão do que estamos observando experimentalmente é necessário analisarmos a evolução em temperatura das emissões fosforescentes entorno de 600 e de 700 nm. Iniciaremos, considerando as emissões fosforescentes entorno de 700 nm, onde tomamos por base a evolução em temperatura de uma emissão bastante semelhante à observada na posição P6 da Figura 27.

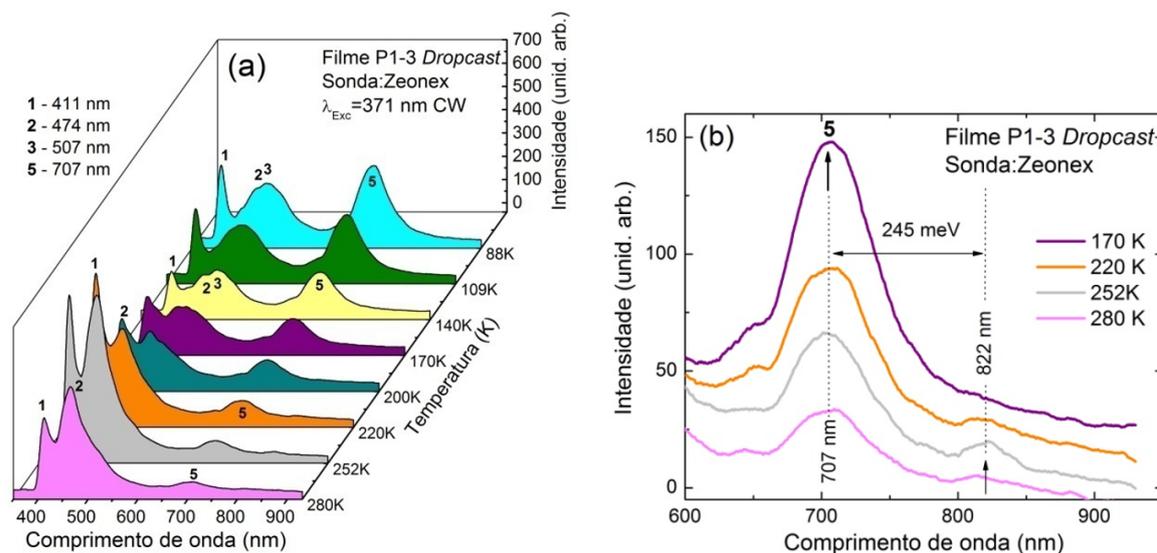


Figura 28 – (a) Evolução dos espectros de emissão no estado estacionário em função da temperatura para o filme P1-3 ($m_{sonda} / m_{Zeonex} = 1.26 \times 10^{-13}$) tendo por base uma emissão característica semelhante à observada na posição P6 da Figura 27. (b) Detalhes da evolução em temperatura do pico 5 fosforescente em 707 nm.

As características da evolução em temperatura da emissão fosforescente entorno de 700 nm (pico 5) na Figura 28(a) são bastante ilustrativas. Inicialmente, na temperatura de 280 K, próxima da temperatura ambiente, as emissões dos picos 1 e 2 (estados singletos monoméricos) predominam face à intensidade da emissão fosforescente (pico 5), bastante reduzida. Com a diminuição da temperatura observa-se um aumento relativo gradativo da intensidade do pico 3 de emissão de estados de dímeros. Observa-se também um aumento relativo gradativo substancial da banda de fosforescência entorno de 700 nm. Isto deve-se principalmente à maior probabilidade de transições radiativas dos estados tripleto em baixas temperaturas ao invés da ocorrência de recombinações não-radiativas. Para essa determinada conformação molecular não há nenhuma, ou muito pouca contribuição da emissão fosforescente entorno de 600 nm. Estes resultados integrados corroboram nossa interpretação de que a formação de estruturas de dímeros da molécula de Sonda (e, portanto, a formação de estados agregados) correlaciona diretamente com o aparecimento da banda fosforescente entorno de 700 nm, mais deslocada para o vermelho.

Na Figura 28(b) notamos a presença de um pico em 822 nm, deslocado para

maiores comprimentos de onda com relação à banda fosforescente. Observa-se uma redução gradativa de sua intensidade com a diminuição da temperatura. Há ainda o fato da concentração das moléculas de Sonda no filme P1-3 ser a menor possível, implicando em fracas interações intermoleculares e, portanto, favorecendo uma maior interação dos elétrons com os modos vibracionais. No entanto, as moléculas de Sonda estão embebidas na matriz de Zeonex, que as engessa, limitando bastante os graus de liberdade para vibrações da cadeia [17]. Embora sejam efeitos concorrentes, estão interconectados à interação de elétrons com modos vibracionais, justificando a associação desse pico à uma emissão vibrônica proveniente de uma interação spin-órbita vibracional.

Outro detalhe importante é a energia de 245 meV ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$) associada ao modo vibracional envolvido, relativamente alta com relação às energias dos níveis vibracionais da molécula de Sonda, previamente obtidas via medidas de espectroscopia Raman efetuadas na referência [17]. Associamos este alto valor da energia do modo vibracional à conformação molecular diferenciada imposta pelas condições de fabricação do filme P1-3.

Aqui é importante realçar as diferenças entre as medidas no estado estacionário feitas no filme P1-3 [Figura 28(a)] com relação às medidas no estado estacionário realizadas na amostra B₁ (Figura 21) onde foram observadas emissões fosforescentes na mesma região entorno de 700 nm. As emissões dos estados singletos monoméricos (picos 1 e 2) no filme P1-3 são muito bem definidas e apresentam intensidades relativas de mais alta eficiência, além de permitir a visualização de uma emissão advinda de uma interação spin-órbita vibracional fosforescente mesmo que pouco intensa. No filme B₁, a ausência da matriz de Zeonex induz muito mais perdas devido às transições não radiativas, que são ínfimas no filme P1-3.

Quanto às emissões fosforescentes entorno de 600 nm, iremos considerar a evolução em temperatura do espectro de emissão no estado estacionário para a posição P2 da Figura 27. Os espectros referentes à evolução em temperatura para a posição P2 são mostrados na Figura 29.

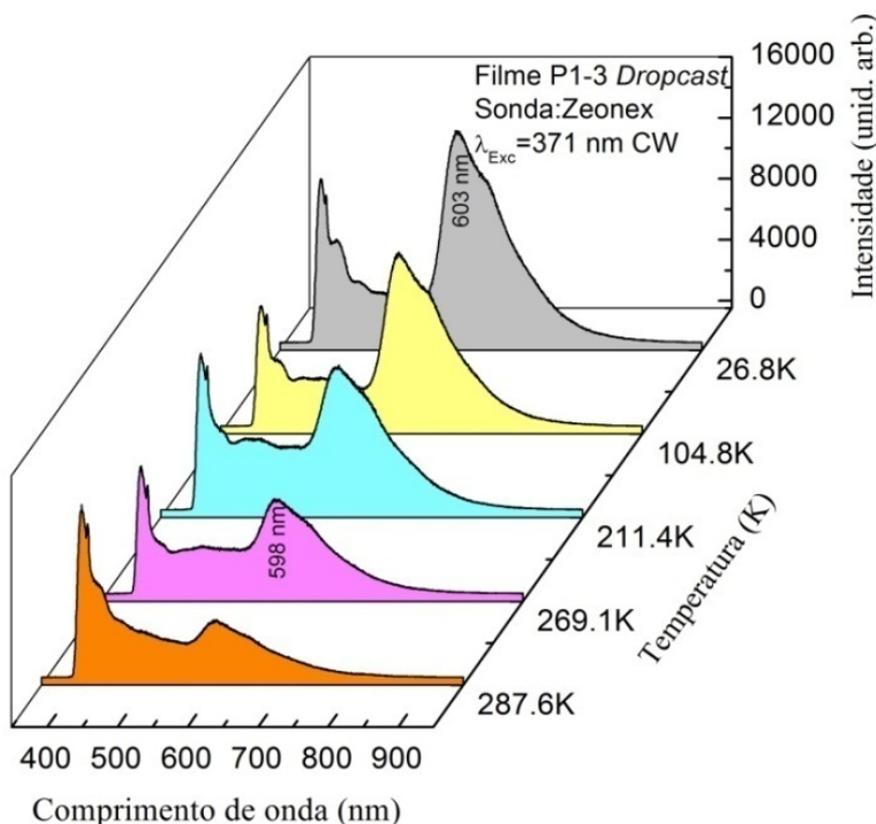


Figura 29 – (a) Evolução dos espectros de emissão no estado estacionário em função da temperatura para o filme P1-3 ($m_{\text{sonda}}/m_{\text{Zeonex}} = 1.26 \times 10^{-13}$) tendo por base a emissão característica observada na posição P2 da Figura 27.

Para a conformação molecular correspondente à posição P2 na Figura 29, observa-se uma emissão isolada da banda fosforescente entorno de 600 nm e, de forma bastante clara, uma contribuição relativamente bem reduzida de emissões de estados de dímeros, entorno de 540 nm, de maior efeito de agregação. Há ainda uma completa ausência da emissão fosforescente entorno de 700 nm. Este resultado experimental corrobora de maneira efusiva nossa hipótese de que o aparecimento da banda fosforescente, centrada em 700 nm, está fortemente ligada à existência de uma emissão efetiva de estados de maior agregação molecular.

A banda fosforescente entorno de 600 nm na Figura 29, cresce em intensidade com a diminuição da temperatura do mesmo modo como observado para a banda fosforescente entorno de 700 nm na Figura 28(a). Esses comportamentos são explicados pelas mesmas razões de emissões radiativas terem maior probabilidade de ocorrer ao invés de recombinações não radiativas ao diminuirmos a temperatura. O formato da banda fosforescente na Figura 29, caracteriza-se pela presença de um fraco ombro vibrônico que, diferentemente do que ocorre na Figura 28(b), permanece evidente até temperaturas mais baixas. Note, entretanto, que nas Figuras 28(a) e 29 não há uma diversificação e riqueza de emissões vibrônicas como à observada na Figura 19, para o filme B₄. Nos filme B₄ e

no filme B₂ [17], temos as razões $m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}} = 1.26 \times 10^{-2}$ e $m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}} = 1.26 \times 10^{-3}$, respectivamente, que representam valores imensamente maiores do que a razão $m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}} = 1.26 \times 10^{-13}$ referente ao filme P1-3. As moléculas de Sonda no filme P1-3 correspondem, portanto, a um número bem reduzido dentro de seus domínios, possuindo uma característica de maior isolamento molecular. A contribuição de transições envolvendo interações spin-órbita vibracionais fosforescentes (presença de modos vibrônicos na fosforescência) seria igualmente esperada ser reduzida. Portanto, as características das emissões nas Figuras 28(a) e 29, sem a contribuição de picos vibrônicos relativos às interações envolvendo um ou mais modos da mesma espécie ou diferentes modos vibracionais, correspondem às emissões de um conjunto de poucas moléculas interagentes e/ou emissões de moléculas quase isoladas.

4 Conclusões

Filmes *dropcast* de blendas de moléculas de fenazina 1,2,3-triazol (moléculas de Sonda) numa matriz de Zeonex, com concentrações relativamente baixas, foram fabricados via múltiplas diluições e rotulados em termos da razão $m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}}$. Esses filmes apresentaram características de uma complexa heterogeneidade, contendo domínios pequenos de moléculas de Sonda aleatoriamente espalhados, cujas diferentes conformações moleculares tornaram possível a observação de emissões fluorescentes e fosforescentes diferenciadas.

Emissões fluorescentes no estado estacionário, provenientes de estados de monômeros e de estados de dímeros da molécula de sonda, foram observadas. A identificação desses dois tipos de emissão baseou-se em resultados prévios de nosso grupo de pesquisa, obtidos via medidas de fluorescência atrasada [16, 17].

Duas emissões fosforescentes no estado estacionário, entorno dos comprimentos de onda de 600 nm e de 700 nm foram observadas ocorrerem concomitantemente somente para o filme P1-3 de menor concentração ($m_{\text{sonda}} / m_{\text{Zeonex}} = 1.26 \times 10^{-13}$). Até então, estes dois tipos de fosforescência foram observadas ocorrer de maneira isolada, a de menor comprimento de onda em filmes *dropcast* de blenda Sonda:Zeonex com concentrações relativamente bem mais altas da molécula de Sonda na matriz de Zeonex, e a de maior comprimento de onda em filmes *dropcast* puros, não contendo Zeonex, e correspondendo a um nível maior de efeitos de agregação das moléculas de Sonda.

Dentre as diversas conformações moleculares e suas respectivas características de emissão, permitidas pela heterogeneidade do filme P1-3, conseguimos identificar duas representações dos estados de emissão fluorescente e fosforescente onde observamos de maneira isolada a fosforescência entorno de 600 nm e aquela entorno de 700 nm. Medidas de fluorescência no estado estacionário foram realizadas em baixas temperaturas nessas posições correspondentes. A análise da evolução espectral em função da temperatura, para cada caso, permitiu de forma bem clara a associação da formação das diferentes bandas fosforescentes à conformações moleculares de origens distintas. A banda fosforescente entorno de 700 nm está ligada intimamente à formação de estados de dímeros e/ou estados agregados de maior complexidade, enquanto que a banda fosforescente entorno de 600 nm tem sua formação devido aos cruzamentos intersistema via interações spin-órbita ocorrendo nos monômeros da molécula de Sonda.

Outra conclusão crucial, advinda da análise experimental das evoluções dos espectros no estado estacionário para essas duas representações de estados emissivos do filme P1-3 foi a de que o sistema emissor correspondente apresenta características de um sistema

contendo relativamente poucas moléculas interagentes e/ou características de domínios pequenos contendo moléculas quase isoladas. Essa conclusão vem do fato de não termos observado o efeito das interações spin-órbita vibracionais que culminaria com a emissão de múltiplos e diferentes picos vibrônicos na banda fosforescente e com maior resolução em baixas temperaturas. Este resultado só seria esperado para uma concentração bem mais preponderante de moléculas de Sonda onde haveria uma maior aleatoriedade de modos vibracionais contribuintes. Portanto, a invariância do aspecto do ombro vibrônico, observada para as duas representações estudadas, favorece essa última e importante conclusão, que representa a maior contribuição desse trabalho.

Referências

- [1] Hirschfeld, T.: *Optical microscopic observation of single small molecules*. App. Opt., 15(2):2965–2966, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 9.
- [2] McGlynn, S. P.; Azumi, T. e M. Kinoshita: *Molecular spectroscopy of the triplet state*. [Book Section], Englewood Cliffs, (s.n.), 1969. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 9.
- [3] Hirata, Y. e I. Tanaka: *Intersystem crossing to the lowest triplet state of phenazine following singlet excitation with a picosecond pulse*. Chem. Phys. Lett., 43(3):568, 1976. Citado 3 vezes nas páginas 7, 9 e 32.
- [4] Grabowska, A.: *Triplet states of six-membered n-heterocycles spin-orbital coupling in diazines*. Chem. Phys. Lett., 1:113, 1967. Citado 3 vezes nas páginas 7, 9 e 32.
- [5] Pavlopoulos, T. G.: *Triplet—triplet absorption and polarization spectra of phenazine*. Spect. Acta, A(43):715, 1987. Citado 3 vezes nas páginas 7, 9 e 32.
- [6] DelBarrio, J. I.; Rebato, J. R. e F. M. G. Tablas: *Singlet state exciplex formation of phenazine with some aromatic amines*. J. Phys. Chem., 93:6836, 1989. Citado 3 vezes nas páginas 7, 9 e 32.
- [7] Costa, Bárbara B. A: *Tese de Doutorado. - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais*. [Book Section], Belo Horizonte, (s.n.), 2017. Citado 3 vezes nas páginas 13, 34 e 36.
- [8] Bruice, P. Y.: *SP² Hybrid Orbitals*. [Book Section] Pearson Education Limited, (s.n.), 2002. Citado na página 14.
- [9] Barford, W.: *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers*. Oxford Science Publication, 1, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- [10] Kasha, M.: *Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules*. Disc. Faraday Soc., 9:14–19, 1950. Citado na página 14.
- [11] Sakurai, J. J.: *Modern Quantum Mechanics*. American Journal of Physics, 1995. Citado na página 14.
- [12] Valadares, M. M.: *Tese de Doutorado. - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais*. [Book Section], Belo Horizonte, (s.n.), 2008. Citado na página 17.
- [13] Yu, J. W.; Kim, J. K.; Kim D. Y.; Kim C.; Song N. W. e D. Kim: *Prediction of efficient energy transferring emissive polymer blends based on Forster radius and the*

- excited state life time of acceptors*. *Curr. Appl. Phys.*, 6:59, 2006. Citado na página 17.
- [14] Lakowicz, J. R.: *Time-Domain Lifetime Measurements: Principles of Fluorescence Spectroscopy*. [Book Section], New York, (s.n.), 1999. Citado na página 21.
- [15] Jardim, G. A. M.; Calado, H. D. R.; Cury L. A. e E. N. da Silva Junior: *Synthesis of a Phenazine-Based 1,2,3-Triazole from Naturally Occurring Naphthoquinone Designed as a Probe for Cd²⁺ Ions*. *Org. Chem.*, 4:703–709, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 22, 33 e 34.
- [16] Dos Santos, P. L.; Silveira, O. J.; Huang R.; Jardim G. A. M.; Matos M. J. S.; da Silva Júnior E. N.; Monkman A. P.; Dias Fernando B. e Luiz A. Cury: *Dynamics of aggregated states resolved by gate fluorescence in films of room temperature phosphorescent emitters*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:3814–3821, 2019. Citado 7 vezes nas páginas 28, 29, 30, 31, 33, 34 e 48.
- [17] Costa, B. B. A.; Souza, P. D. C.; Gontijo R. N.; Jardim G. A. M.; Moreira R. L.; da Silva Junior E. N. e L. A. Cury.: *Vibronic singlet and triplet steady-states interplay emissions in phenazine-based 1,2,3-triazole films*. *Chem. Phys. Lett.*, 695:176–182, 2018. Citado 8 vezes nas páginas 28, 33, 34, 35, 36, 45, 47 e 48.
- [18] Billsten, H. H. ; Sundstrom, V. e T. Polivka: *Self-assembled aggregates of the carotenoid zeaxanthin: time-resolved study of excited states*. *J. Phys. Chem. A*, 109:1521–1529, 2005. Citado na página 29.
- [19] Durchan, M.; Fuciman, M.; Slouf V.; Kesan G. e T. Polívka: *Excited-state dynamics of monomeric and aggregated carotenoid 8-apo-β-carotenal*. *J. Phys. Chem.*, 116(A):12330–12338, 2012. Citado na página 29.
- [20] Hertela, D.; Bassler, H.; R. Guentner e U. Scherf: *Triplet-triplet annihilation in a poly(fluorene)-derivative*. *J. Chem. Phys.*, 115:10007, 2001. Citado na página 33.
- [21] Jankus, V.; Snedden, E. W.; Bright D. W.; Whittle V. L.; J. A. G. Williams e A. P. Monkman: *Energy Upconversion via Triplet Fusion in Super Yellow PPV Films Doped with Palladium Tetraphenyltetrabenzoporphyrin: a Comprehensive Investigation of Exciton Dynamics*. *Adv. Func. Mat.*, 23:384–393, 2013. Citado na página 33.
- [22] Dias, F. B.; Bourdakos, K. N.; Jankus V.; Moss K. C.; Kamtekar K. T.; Bhalla V.; Santos J.; Bryce M. R. e A. P. Monkman: *Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters*. *Adv. Mat.*, 25:3707–3714, 2013. Citado na página 33.
- [23] Spano, F. C. e C. Silva: *H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors*. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 65:477–500, 2014. Citado na página 37.

- [24] Costa, B. B. A.; Santos, P. L.; Silva M. D. R.; Nogueira S.L.; Araujo K. A. S.; Neves B. R. A.; Jarrosson T.; Serein Spirau F.; Lère Porte J. P. e L. A. Cury: *Temperature resolved aggregate states in dialkoxyphenylene-thiophene oligomer*. Chem. Phys. Lett., 614:67–71, 2014. Citado na página 37.
- [25] An, Z.; Zheng, C.; Tao Y.; Chen R.; Shi H.; Chen T.; Wang Z.; Li H.; Deng R.; Liu X. e W. Huang: *Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence*. Nat. Mat., 14:685–690, 2015. Citado na página 37.

APÊNDICE A – Artigo Publicado

Nesse apêndice apresentamos o artigo "*Multi-conformational monomer and dimer steady-states in domains of few molecules: the consequences on the phosphorescence emission bands*" publicado na revista Physical Chemistry Chemical Physics na data 16 de setembro de 2019.


 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 21966

Multi-conformational monomer and dimer steady-states in domains of a few molecules: the consequences on the phosphorescence emission bands

 Gustavo H. R. Soares,^a Guilherme A. M. Jardim,^{ib} Eufrânio N. da Silva Júnior^b
and Luiz A. Cury^{id}*^a

Dropcast films of very low concentration domains of phenazine 1,2,3-triazole molecules, blended in a Zeonex matrix, were studied by steady-state fluorescence as a function of temperature. These domains, randomly spread in the volume of the films, presented emission characteristics of singlet and triplet states coming from different molecular conformations. Emissions of singlet monomers, dimers or more complex aggregates, as well two distinct triplet phosphorescent bands, were observed to appear concomitantly or in isolated forms. From the analysis of the experimental results, the additional red-shifted phosphorescent band appeared as a consequence of the formation of dimer and/or more complex aggregated states. The emission characteristics of both phosphorescent bands were classified as coming from ensembles of a few interactive molecules. This statement was assumed based on the absence of replica modes of vibrational spin-orbit interactions.

 Received 25th August 2019,
Accepted 13th September 2019

DOI: 10.1039/c9cp04706a

rsc.li/pccp

1 Introduction

In the recent past, a relatively strong phosphorescence phenomenon of organic compounds was observed only in the gas phase, in rigid media, and mainly at cryogenic temperatures.^{1–3} More recently, organic materials presenting room-temperature phosphorescence (RTP) are attracting intense interest because of the idea that triplet and singlet excitons, generated during electrical injection, could lead organic light emission devices to a maximum internal quantum efficiency of 100%.^{4–7} Many strategies have been then adapted in order to improve spin-orbit interaction in phosphorescent organic systems, such as inclusion of heavy atoms in the molecular structure, rigidity induced by a neutral host matrix, hydrogen bonding and halogen bonding, enabling them to be used in air under ambient conditions.^{4,7–11} Following these premises, new photophysics characteristics of RTP materials would be expected to evolve due to aggregation effects. Indeed, relatively longer and red-shifted phosphorescent emission features in a series of organic luminescent materials were observed when effective stabilization of triplet excited states through strong intermolecular coupling in H-aggregated molecules occurred, leading

to a newly formed triplet excited state (T_1^*), situated at an even lower energy level.¹² Another fact, which would enhance still more the knowledge about triplet state applicability, is the possibility to explore new optical properties that can arise when few or very small domains of molecules are involved. In this work we fabricated dropcast films using a host rigid matrix embedding randomly small domains of RTP molecules, which were obtained by consecutive dilutions. This strategy enabled us to observe at room temperature steady-state singlet emissions of monomers and dimers, as well as two well distinct steady-state phosphorescent emissions coming from different molecular conformations. From the analysis of our experimental results, the red-shifted phosphorescence band was assigned as a consequence of formation of dimers and/or more complex aggregate states on the spin-orbit interaction of conversion to the triplet states. The absence of vibrational spin-orbit interactions¹³ in both phosphorescent bands was assumed due to their emission characteristics coming from ensembles of a few interactive molecules.

2 Samples and experimental details

The organic phenazine-based 1,2,3-triazole molecule (named in this work as the probe molecule) was synthesized from the natural lapachol product, extracted from the heartwood of *Tabebuia* sp. (Tecoma).⁶ The scheme of the molecular structure of the probe molecule is shown in Fig. 1. The tridimensional

^a Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.
E-mail: cury@fisica.ufmg.br

^b Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

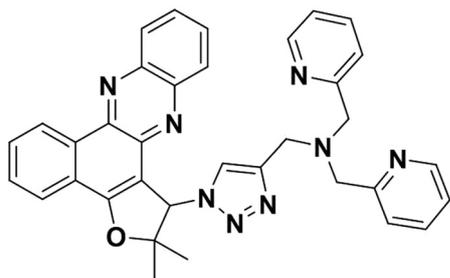


Fig. 1 Molecular structure of the phenazine-based 1,2,3-triazole.

forms of their monomers and dimers, obtained from Density Functional Theory (DFT) calculations, can be seen in one previous publication.⁵

Initially, a blend solution adding 0.09 mg of phenazine-based 1,2,3-triazole to 71 mg of Zeonex into 1 mL of chloroform (CHCl_3) was produced, corresponding to a ratio $m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}} = 1.27 \times 10^{-3}$ between the mass of the probe and the total mass of the Zeonex molecules. Solutions of relatively lower concentrations, corresponding to ratios of $m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}}$ of 1.27×10^{-11} and of 1.27×10^{-13} were obtained by consecutive dilutions of the initial blend solution. Dropcast films F1 and F2 were then fabricated from these respective solutions by spreading them on glass substrates under a N_2 atmosphere inside a glove-box. The Zeonex, a cycle-olefin polymer (ZEON Corporation), was used here as an optically inert host in order to disperse and give a higher rigidity to the probe molecules in the blended films.

The steady-state fluorescence (FL) and phosphorescence (PH) bands that appear concomitantly or not in the spectra of the films were measured at different temperatures using a liquid He immersion cryostat and temperature controller. The films, in all temperature cases, were in contact with the He gas at atmospheric pressure inside the cryostat chamber to avoid any photo-oxidation effect. A special micro-fluorescence setup was constructed (Fig. 2), which enabled us to measure FL spectra with a more accurate spatial level. For the excitation of the films, a CW 371 nm laser line was used. The scattered FL and PH emissions were acquired by an ANDOR-Shamrock-303i spectrometer.

3 Results and discussion

The sequence of absorption and emission spectra from bottom to top of Fig. 3a corresponds to three different kinds of samples, in which the respective concentration of the phenazine 1,2,3-triazole probe molecule is increasing. The red-shift effect of the respective absorption bands with increasing probe concentration can be visualized by the displacement of the dashed vertical lines. This behavior represents an experimental signature from weak aggregation effect in the dilute solution to a stronger aggregation effect in the neat film.^{14,15}

As the effect of aggregation is observed in the absorption, it is therefore associated with the ground state rather than formation of excimers, which occurs just in the excited state, and shows no signature in the absorption spectra. It is also

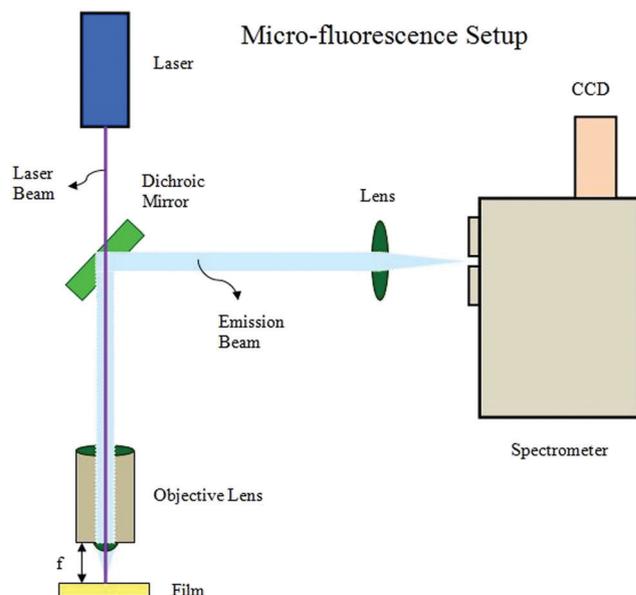


Fig. 2 Scheme of the micro-fluorescence setup using a Mitutoyo objective lens M Plan Apo SL 50 \times /0.42 with focus length $f = 20$ mm, and a SP dichroic mirror 50% T/R at 425 nm.

important to notice in Fig. 3a that the stronger aggregation effect observed for the neat film is also followed by a clear broadening of the absorption bands.

The spectra in Fig. 3a provide to the reader an insight about the expected optical properties of the films produced from more diluted blend solutions of the probe:Zeonex compound. In particular, the emission characteristics in Fig. 3a are directly related to this issue. The steady-state emission of the dilute solution presents a more blue-green emission without phosphorescence contribution at longer wavelengths. In turn, in the steady-state emission spectra for the blend film of probe:Zeonex and for the probe neat film, the phosphorescence bands are respectively observed around 600 nm, coming as a result of vibrational spin-orbit interaction,¹³ and around 700 nm, whose formation, which will be discussed below in the text, is associated with the emission of dimers and/or more complex aggregated states.

In Fig. 3b, the emission spectra at two different excitation wavelengths ($\lambda_{\text{Exc}} = 371$ nm and $\lambda_{\text{Exc}} = 405$ nm), taken at the same position for the film F1 ($m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}}$ of 1.27×10^{-11}), are presented. A position was chosen with a more broadened emission range to put in evidence possible emission displacement at longer wavelength excitation. Once monomer, dimer or more complex aggregated states are related to the ground state interactions, their emission properties could be dependent on excitation wavelength. Indeed, with excitation at 405 nm the corresponding emission presented a red-shift, which was interpreted as the major contribution of the phosphorescent band around 700 nm, agreeing with our hypothesis that the formation of dimers or more complex aggregates would be associated with the red-shift of the phosphorescent band, as will be discussed later in the text.

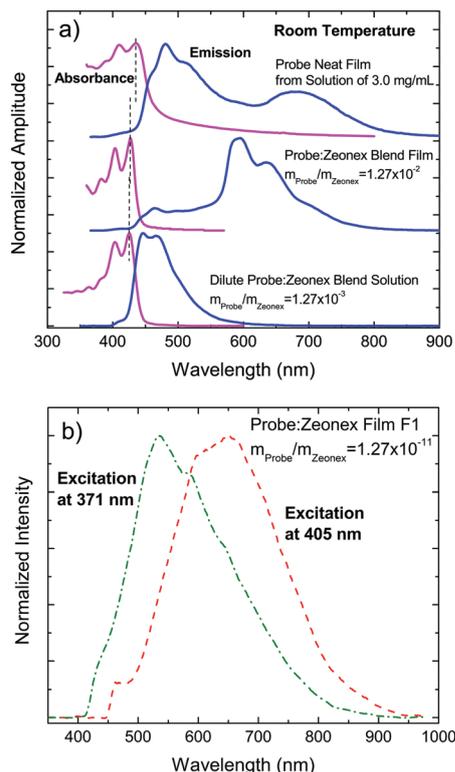


Fig. 3 (a) Normalized absorption and emission spectra for three different kinds of samples using the phenazine 1,2,3-triazole probe molecule as respectively described inside the figure. (b) The normalized steady-state emission spectra using the micro-fluorescence setup at the same position on the film F1, with the excitation made by laser lines at 371 nm and at 405 nm as described in the figure. For the measurements of the emission spectra, long pass glass filters were used with the edge at 390 nm and at 455 nm, respectively, at the entrance of the spectrometer.

The emission characteristics, shown in Fig. 3a and b form the basis for the main discussion of all experimental results presented in this article.

Dropcast films F1 and F2, as described in the previous section, were characterized by steady-state fluorescence at room and low temperatures. The sequence of spectra at different excited positions on the respective films is shown in Fig. 4a and b. The diversity of formats observed for the emission spectra put in evidence the strong heterogeneous character of the probe domains inside the dropcast films F1 and F2. As information, the positions on the films corresponding to the different emission spectra have varied from hundreds of microns to some millimeters.

In a previous work,⁵ dropcast probe:Zeonex blend films with relatively higher concentrations were studied by gated fluorescence. Distinct delayed fluorescence emissions of monomer and dimer species were identified. The delayed monomer spectrum was characterized by a peak around 430 nm, while the delayed dimer spectrum was characterized by a maximum position occurring around 540 nm. It is worth saying that in this previous work the dimer delayed emission for the relatively lower concentration film appeared weaker in intensity and was observed only at longer time delays. For the film containing a

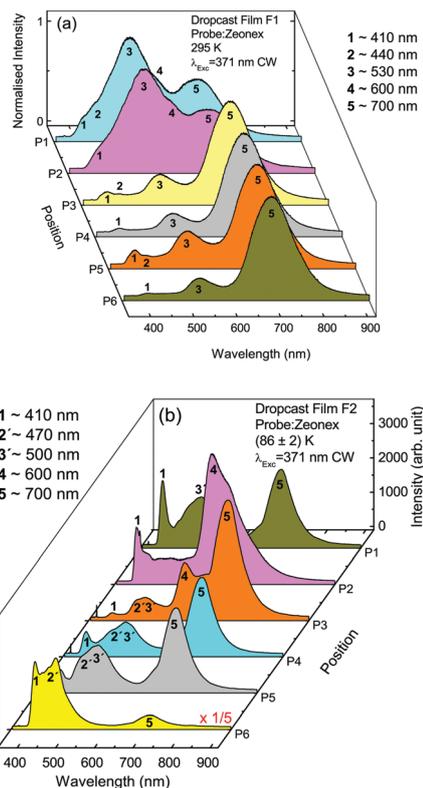


Fig. 4 (a) Normalized steady-state fluorescence spectra at room temperature for different positions of the film F1, corresponding to a ratio $m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}}$ of 1.27×10^{-11} ; (b) steady-state fluorescence spectra at (86 ± 2) K for different positions of the film F2, corresponding to a ratio $m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}}$ of 1.27×10^{-15} . In (b) the FL spectrum at the position P6 was multiplied by 1/5 for the sake of a better comparison. The numerical labels inside the spectra in (a) and (b) refer to the peaks and shoulders emitted. Their corresponding wavelength positions are specified in the inset. The excitation of the films was made by a solid-state CW laser emitting at 371 nm.

relatively higher concentration of the probe molecule, the dimer delayed emission was observed to be preponderant, even at fast time delays. The corresponding maximum intensity of delayed phosphorescence peaks for both, low and high concentration films, was observed to occur around 590 nm at room temperature. Steady-state FL measurements on these dropcast films were also made as a function of temperature.¹⁴ The steady-state phosphorescence bands presented intense vibrational spin-orbit interactions with the contribution of different vibrational modes (see, for example, the emission spectrum of the probe:Zeonex blend film in Fig. 3a). Using films that were made without the Zeonex matrix, the observed phosphorescence spectra were weaker, broad, without clear participation of vibrational modes and, above all, red-shifted to around 700 nm (neat film in Fig. 3a). The probe molecule concentrations of the films studied in these previous works^{5,14} were much higher than those of the films studied here. However, the position similarities of the singlet and triplet emission bands for the films studied in the previous works and here, enable us to assume the same origin for them. Thus, the band emissions labeled as 1, 2 and 2' in Fig. 4a and b would correspond to the

electronic peak and possible vibronic shoulders of the monomer probe species. The labels 3 and 3' would be related to different molecular conformations of the electronic dimer and/or more complex probe aggregated species. The labels 4 and 5 would correspond to two different molecular conformations, inducing distinct changes in the phosphorescence triplet emissions. It is worth saying that the molecular structures for the monomer and for the dimer of the phenazine 1,2,3-triazole molecule, as obtained by density functional theory (DFT) and its time-dependent formalism (TD-DFT) without considering interactions with the Zeonex molecules, can be seen in our previous work.⁵

It is visible in Fig. 4a and b the preponderance of the steady-state phosphorescence emission around 700 nm, corresponding to the label 5 for both F1 and F2 films. Clear emission peaks of steady-state phosphorescence around 600 nm (label 4) were only seen at the positions P2 and P3 in Fig. 4b for the F2 film. For the F1 film the phosphorescence at label 4 represents a minor contribution, corresponding to weak shoulders faintly appearing at the P1 and P2 positions in Fig. 4a. The main remark about the results shown in Fig. 4a and b is that the presence of the phosphorescence band labeled as 5 is directly correlated to the effective enhancement of the contribution of dimer and/or more complex probe aggregated species (labels 3 and 3') to the overall emission.

Steady-state fluorescence measurements as a function of temperature were made for the film F2, from which it was possible to observe clearly a higher diversity of singlet and triplet emissions (Fig. 4b). In Fig. 5a is shown the temperature evolution for the film F2 considering an initial emission spectrum similar to that of position P6 in Fig. 4b. The increase of the intensity for the emission shoulder labeled as 3 with decreasing temperature is well observed. This behavior means that the contribution of dimer and/or more complex aggregates becomes more effective at lower temperatures. On the other hand, an effective increase of the intensity for the phosphorescence peak (label 5) around 700 nm is also observed. This is a strong indication favoring the assumption that the formation and enhancement of singlet dimer and/or more complex probe aggregated states is correlated to the red-shift effect on the label 5 phosphorescence. The increase of the phosphorescence intensity would also be expected since more restrictions to the energy loss by emission of vibrational modes would occur with decreasing temperature. As an additional characteristic, the presence of a faint peak at 822 nm was observed (see Fig. 5b), the formation of which was assumed to occur due to a vibrational spin-orbit interaction.¹³ Its intensity vanished for temperatures below 170 K, confirming in part our assumption of its vibronic character. Note that in Fig. 5a no peak corresponding to the phosphorescence around 600 nm (label 4) was detected. Concomitant phosphorescence emissions (labels 4 and 5) with comparable intensities were only observed in Fig. 4b at the position P3, demonstrating the restricted number of molecular conformations for the probe domains where both phosphorescence bands can coexist.

The only case of an isolated phosphorescence band appearing around 600 nm (label 4) was observed at the position P2 of Fig. 4b

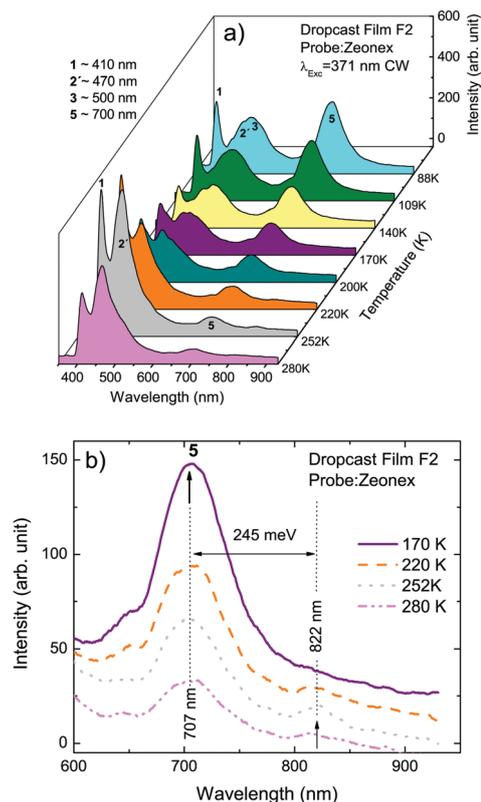


Fig. 5 (a) Steady-state fluorescence spectra as a function of temperature for the film F2 corresponding to the ratio $m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}}$ of 1.27×10^{-13} . An emission similar to that of position P6 was taken in Fig. 4b to show the evolution in temperature of the spectra. Only the phosphorescence band around 700 nm (label 5) is observed. The main singlet and triplet emission peaks and shoulders were classified by numerical labels whose relative wavelength positions are described in the inset of the figure. In (b) a faint vibrational spin-orbit emission corresponding to a vibrational mode at 245 meV is highlighted. The spectra were displaced for the sake of clarity.

for the F2 film. Its evolution in temperature is shown in Fig. 6, revealing a faint and non-effective contribution to the emission of dimers and/or more complex aggregates (labels 3 and 3'). This fact, corroborates again the assumption that dimer states or more complex aggregated states are at the origin of the red-shift effect for the phosphorescence band. In addition, these results are in qualitative agreement with An *et al.*,¹² who observed relatively longer and red-shifted phosphorescent emission features in a series of organic luminescent materials when effective stabilization of triplet excited states occurred through strong intermolecular coupling in H-type aggregates.

The phosphorescent spectra in Fig. 6 did not present, as well, an exuberant formation of vibronic peaks as was observed for the hybrid film of probe:Zeonex studied in our previous work.¹⁴ Only a shoulder appears, revealing very weak vibrational spin-orbit interactions. This same remark applies to the red-shifted phosphorescent spectra around 700 nm observed in Fig. 5a. This common characteristic of both phosphorescence bands is certainly related to the very low concentration of the F2 film. The domains of the probe molecules are thus expected to be constituted by a limited number of species of monomers,

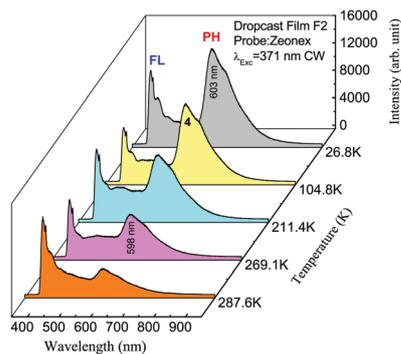


Fig. 6 Steady-state fluorescence spectra as a function of temperature for the film F2 ($m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}} = 1.27 \times 10^{-13}$). The emission corresponding to the position P2 in Fig. 4b was taken where only the phosphorescence band around 600 nm (label 4) is observed. The FL and PH labels correspond respectively to the singlet monomer peak around 410 nm and to the phosphorescence band around 600 nm.

dimers, or more complex aggregates and, therefore, a limited number of vibrational modes are available in the system. It is still worth remembering that these limited numbers of probe molecules are embedded in a host of Zeonex, which has the main function to increase the rigidity of the system. Taking into account these facts we can assume that the emission properties of the F2 film and even those of the F1 film correspond to emissions in the steady-state of a system constituted by a few interacting molecules. Concerning experimental results that support the existence of domains with a few interactive molecules we have performed micro-fluorescence emission measurements in the film F1, whose representative spectra are shown in Fig. 7.

Each spectrum in Fig. 7 presents individual characteristics, corresponding to different regions of emission, reinforcing the heterogeneity character of the relatively low concentration film F1. A very bright white emission is observed in the spectrum (d); in (c) an emission more centered in the green region; in (b) a strong blue emission and; in (a) a relatively thin blue-green emission designating a much more specific molecular conformation. These more accurate spatial levels of micro-fluorescence measurements are due to the focusing of the excitation laser

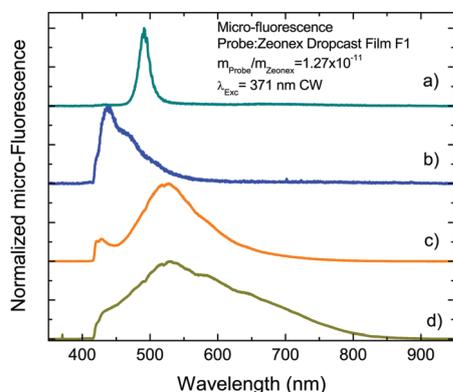


Fig. 7 Representative steady-state micro-fluorescence spectra (a–d) corresponding to different positions on the film F1 ($m_{\text{Probe}}/m_{\text{Zeonex}} = 1.27 \times 10^{-11}$) at room temperature.

beam that was estimated around 1.0 μm in diameter, enabling relatively small domains or very delimited regions inside the domains of the probe molecules to be reached.

4 Conclusions

Dropcast films containing random domains of relatively few phenazine 1,2,3-triazole molecules embedded in a Zeonex matrix were investigated by steady-state fluorescence at room and at low temperatures. The strong morphological heterogeneity of the films was demonstrated by the diversity of distinct emission spectra coming from monomer, dimer or more complex aggregated singlet species, as well as distinct phosphorescence emissions from different molecular conformations. The analysis of the experimental data allowed a direct association of the red-shift effect on the phosphorescence band due to the formation of dimers and/or the formation of more complex aggregated states. This hypothesis was also confirmed by the absence of the red-shift effect on the emission of the isolated phosphorescence around 600 nm, where the effective contribution of corresponding dimers and/or the formation of more complex aggregated states did not occur. The absence of different vibrational modes of interacting spin-orbit in both phosphorescence bands was attributed to the character of the domains, containing relatively few probe molecules and, thus, with relatively less available vibrational modes, allowing the films to be classified as systems of a few interactive molecules. As a general conclusion this work has highlighted the importance of the formation of aggregated states in phenazine-based compounds. It has been shown how the ratio of monomer and aggregated species is sensitive to the sample preparation method but also how important it is to consider the sample heterogeneity when defining the energies of singlet and triplet states. Finally, in order to provide new insights for technological applications, careful planning for the formation of aggregates must be considered in the design of future RTP molecules.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

Acknowledgements

The authors are grateful to Brazilian agencies: FAPEMIG, CNPq and CAPES for the financial support.

References

- 1 M. Roth, *J. Chromatogr.*, 1967, **30**, 276.
- 2 E. M. Schulman and C. Walling, *Science*, 1972, **178**, 53.
- 3 E. M. Schulman and C. Walling, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 902.
- 4 Y. Liu, G. Zhan, Z.-W. Liu, Z.-Q. Bian and C.-H. Huang, *Chin. Chem. Lett.*, 2016, **27**, 1231.
- 5 P. L. dos Santos, O. J. Silveira, R. Huang, G. A. M. Jardim, M. J. S. Matos, E. N. da Silva Júnior, A. P. Monkman,

- F. B. Dias and L. A. Cury, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 3814.
- 6 B. B. A. Costa, G. A. M. Jardim, P. L. Santos, H. D. R. Calado, A. P. Monkman, F. B. Dias, E. N. da Silva Júnior and L. A. Cury, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 3473.
- 7 S. Mukherjee and P. Thilagar, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10988.
- 8 E. M. Schulman and R. T. Parker, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 1932.
- 9 M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, 2000, **403**, 750.
- 10 D. Lee, O. Bolton, B. C. Kim, J. H. Youk, S. Takayama and J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6325.
- 11 A. J. Musser, S. K. Rajendran, K. Georgiou, L. Gai, R. T. Grant, Z. Shen, M. Cavazzini, A. Ruseckas, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, J. Clarka and D. G. Lidzey, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 8380.
- 12 Z. An, C. Zheng, Y. Tao, R. Chen, H. Shi, T. Chen, Z. Wang, H. Li, R. Deng, X. Liu and W. Huang, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 685.
- 13 J. Tatchen, N. Gilkaa and C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5209.
- 14 B. B. A. Costa, P. D. C. Souza, R. N. Gontijo, G. A. M. Jardim, R. L. Moreira, E. N. da Silva Júnior and L. A. Cury, *Chem. Phys. Lett.*, 2018, **695**, 176.
- 15 B. B. A. Costa, P. L. Santos, M. D. R. Silva, S. L. Nogueira, K. A. S. Araujo, B. R. A. Neves, T. Jarrosson, F. Serein-Spirau, J.-P. Lère-Porte and L. A. Cury, *Chem. Phys. Lett.*, 2014, **614**, 67.