UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alcançando fosforescência em condição ambiente para moléculas puramente orgânicas

Rita de Cássia Barbosa

Itajubá-MG

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rita de Cássia Barbosa

Alcançando fosforescência em condição ambiente para moléculas puramente orgânicas

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestra em Física.

Área de Concentração: Fotofísica Molecular

Orientador: Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Junior

Itajubá-MG

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alcançando fosforescência em condição ambiente para moléculas puramente orgânicas

Rita de Cássia Barbosa

Dissertação aprovada por banca examinadora em 28 de Agosto de 2024, conferindo a autora o título de **Mestra em Física.**

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa
Prof^{a}. Dr^{a}. Silésia de Fátima Curcino da Silva

Itajubá-MG
2024

Rita de Cássia Barbosa
Alcançando fosforescência em condição ambiente para moléculas puramente orgânicas/ Rita de Cássia Barbosa. – Itajubá-MG, agosto de 2024 -
66 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Junior

Dissertação (Mestrado)
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI
Programa de pós-graduação em Física, agosto de 2024
1. fotofísica. 2. emissão fosforescente. 3. optoeletrônicos. I. Roberto Shigueru Nobuyasu Junior. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Instituto de Física e Química. IV. Alcançando fosforescência em condição ambiente para moléculas puramente orgânicas

CDU 02:141:005.7

Rita de Cássia Barbosa

Alcançando fosforescência em condição ambiente para moléculas puramente orgânicas

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestra em Física.

Itajubá, 28 de Agosto de 2024:

Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Junior
Orientador

Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa
Examinador

Prof^a. Dr^a. Silésia de Fátima Curcino da Silva
Examinadora

Itajubá-MG
2024

Agradecimentos

Aos meus familiares, muito obrigada por nunca permitirem que eu me sentisse sozinha em minha jornada.

Ao meu orientador, professor Roberto Shigueru, pelo apoio constante, pelas discussões enriquecedoras e pela confiança depositada em mim ao longo deste percurso. Este trabalho reflete não apenas o meu esforço individual, mas também o resultado de uma orientação de excelência.

Ao Carlos Augusto, que além de ser o melhor companheiro de laboratório, é um grande amigo. Obrigada por fazer parte dessa jornada de pós-graduação.

A todos os colegas de laboratório, que foram parte importante dessa caminhada.

Aos colaboradores da Universidade de Durham, em especial ao professor Fernando Dias e ao professor Andrew Monkman, que cordialmente abriram as portas do laboratório, permitindo-nos realizar medições.

Ao colaborador professor Magne Olav Sydnes da Universidade de Bergen, Noruega, pela valiosa contribuição na síntese dos materiais orgânicos que possibilitaram alcançar resultados significativos para este trabalho.

Ao colaborador professor Frederico Barros de Sousa da Universidade Federal de Itajubá-MG por disponibilizar seu laboratório e o espectrofotômetro para a realização das medidas de absorção.

Por fim, gostaria de expressar meu sincero agradecimento às agências e instituições de fomento, CAPES pelo processo número 88887.828465/2023-00, FAPEMIG pelos projetos APQ-00052-21, APQ-04537-22, APQ-00144-24 e UNIFEI pelo projeto PIDI262-2022, que tornaram esta pesquisa possível. Sem o suporte contínuo dessas instituições, este estudo não poderia ter sido realizado. Nosso sincero reconhecimento pela contribuição essencial para o progresso da ciência.

Resumo

Neste estudo, foram investigadas as propriedades fotofísicas de duas moléculas orgânicas, denominadas **KSH 03-13** e **KSH 05-09**. Essas moléculas são constituídas por dois anéis aromáticos heterocíclicos fundidos. Um dos anéis é uma piridina (um anel aromático contendo um átomo de nitrogênio), e o outro é um carbazol (um composto aromático bicíclico contendo um átomo de nitrogênio no anel central). As estruturas das moléculas são completamente conjugadas e elas são isômeras entre si. As amostras foram preparadas em soluções de *Tetraidrfurano* (THF), *Diclorometano* (DCM), tolueno e clorofórmio e em filmes de *Polimetilmetacrilico* (PMMA), *Poli(ácido acrílico)* (PAA), zeonex, *Fluoreto de polivinilideno* (PVDF) e *Poli(ácido metacrílico)* (PMAA). A caracterização óptica foi conduzida por meio de técnicas convencionais, como absorção óptica, fotoluminescência e eficiência quântica de emissão. Adicionalmente, utilizamos uma técnica mais avançada com resolução temporal, como fluorescência resolvida no tempo, empregando um sistema baseado no método de contagem de fótons únicos correlacionados temporalmente e uma câmera *intensificada de dispositivos acoplados por carga* (iCCD) para detecção de emissão fosforescente. As medições ópticas foram realizadas em diferentes temperaturas e com variação das potências do laser de excitação. Com base nos resultados experimentais demonstramos a emissão fosforescente em temperatura ambiente nas duas moléculas orgânicas incorporadas em matrizes de PAA e PMMA. Verificamos que a *Fosforescência à Temperatura Ambiente* (RTP) está baseada no ambiente rígido formado entre a matriz polimérica e a molécula orgânica. Esse ambiente é construído por meio de ligações de hidrogênio que suprimi a perda de energia não radiativa e também protege parcialmente o oxigênio da extinção do estado tripleto excitado. Além da caracterização fotofísica, apresentamos imagens capturadas a olho nu dos dois materiais demonstrando fosforescência em temperatura ambiente.

Palavras-chave: fotofísica. emissão fosforescente. optoeletrônicos.

Abstract

In this study, the photophysical properties of two organic molecules, named KSH 03-13 and KSH 05-09, were investigated. These molecules consist of two fused heterocyclic aromatic rings. One of the rings is pyridine (an aromatic ring containing a nitrogen atom), and the other is carbazole (a bicyclic aromatic compound containing a nitrogen atom in the central ring). The structures of the molecules are fully conjugated, and they are isomers of each other. The samples were prepared in solutions of Tetrahydrofuran (THF), Dichloromethane (DCM), toluene, and chloroform, and in films of Polymethylmethacrylate (PMMA), Poly(acrylic acid) (PAA), zeonex, Polyvinylidene Fluoride (PVDF), and Poly(methacrylic acid) (PMAA). Optical characterization was conducted using conventional techniques such as optical absorption, photoluminescence, and quantum emission efficiency. Additionally, we employed a more advanced time-resolved technique, such as time-resolved fluorescence, using a system based on time-correlated single-photon counting and an intensified charge-coupled device (iCCD) camera to detect phosphorescent emission. Optical measurements were carried out at different temperatures and with varying excitation laser powers. Based on the experimental results, we demonstrated room-temperature phosphorescence in both organic molecules incorporated into PAA and PMMA matrices. We found that room-temperature phosphorescence (RTP) is based on the rigid environment formed between the polymer matrix and the organic molecule. This environment is constructed through hydrogen bonds that suppress non-radiative energy loss and also partially protect against oxygen quenching of the excited triplet state. In addition to the photophysical characterization, we present naked-eye images of both materials showing room-temperature phosphorescence.

Key-words: photophysics. phosphorescent emission. optoelectronics.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Evolução das fontes de luz ao longo do tempo. **Fonte:** Montagem apartir de imagens coletadas de sites da internet. 17
Figura 2 – **a)** Notebook com tela OLED dobrável Asus Zenbook 17 Fold e **b)** TV 77 OLED $4K$ $S90C$ (Smart TV - 2023). **Fonte:** Imagens retiradas de [1] e [2]. 18
Figura 3 – Molécula semicondutora derivada de carbazol e piridina com alternância de ligações simples e duplas. 21
Figura 4 – Representação de niveis de energia HOMO e LUMO de oligotiofenos com n de 1 a 4 do politiofeno. **Fonte**: Imagem adaptada de [3]. . . 22
Figura 5 – Esquema das bandas de energia e dos processos de absorção e emissão (princípio de Frank Condon). **Fonte**: Imagem adaptada de [4] e [5]. 25
Figura 6 – Níveis de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e possíveis transições eletrônicas. **Fonte:** Imagem adaptada de [6]. 27
Figura 7 – Representação molecular do Eteno. 27
Figura 8 – Hibridização de carbono para gerar orbitais sp^2. **Fonte:** Imagem adaptada de [7]. 28
Figura 9 – **a**) Representação da hibridização do tipo sp^2 no atomo de carbono **b**) Representação da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono uma ligação π e uma ligação σ. **Fonte:** Imagem adaptada de [8]. 28
Figura 10 – Diagrama dos orbitais moleculares de um arranjo de spin para o estado fundamental (S_0), para o primeiro estado excitado singleto (S_1) e para o primeiro estado excitado tripleto (T_1). As setas indicam a orientação do spin eletrônico. **Fonte:** Imagem adaptada de [9]. . . 29
Figura 11 – Diagrama de Jablonski representando os processos fotofísicos típicos radiativos e não radiativos em moléculas. **Fonte:** Imagem adaptada de [6] e [10]. 31
Figura 12 – **a**) Espectro de fluorescência da fluoresceína; **b**) espectro de fluorescência do antraceno. **Fonte:** arquivo pessoal. 34
Figura 13 – Estrutura das moléculas estudadas: **a)** KSH 03-13; **b)** KSH 05-09. . 35
Figura 14 – Espectro de absorção UV-Vis da cubeta transparente de quartzo. . 36
Figura 15 – Estrutura molecular das matrizes poliméricas. 37
Figura 16 – Espectro de absorção UV-Vis do filme transparente de quartzo. . . 38

Figura 17 – Representação das etapas da técnica Drop-Casting para fabricação de filmes. **Fonte:** arquivo pessoal 2024. 39
Figura 18 – Esquema experimental e fotografia do espectrofotômetro de absorção ótica na região do *Ultravioleta e visível* (UV-Vis). **Fonte(a):** Imagem adaptada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024. 39
Figura 19 – Esquema experimental e fotografia do fluorômetro. **Fonte(a):** Imagem adaptada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024. 41
Figura 20 – Esquema experimental para medidas de fotoluminescência. **Fonte:** arquivo pessoal 2024. 42
Figura 21 – Criostato utilizado para realizar medidas em função da temperatura: esquema experimental e fotografia. **Fonte(a):** Imagem retirada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024. 43
Figura 22 – Esquema experimental do equipamento que mede fotoluminescência resolvida no tempo. **Fonte:** Imagem adaptada de [11]. 44
Figura 23 – Esquema experimental de contagem de fótons únicos correlacionada com o tempo (TCSPC). **Fonte:** Imagem adaptada de [12]. 45
Figura 24 – Esquema experimental e fotografia do equipamento de medidas PLQY. **Fonte(a):** Imagem adaptada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024. 46
Figura 25 – Posição do laser e da amostra para medição de *Rendimento Quântico de Fotoluminescência* (PLQY). **Fonte:** Imagem adaptada de [11]. . 46
Figura 26 – Espectros de absorção das moléculas em solução de clorofórmio. . . 48
Figura 27 – Espectros de fluorescência em solventes de DCM, THF, clorofórmio e tolueno. 49
Figura 28 – Espectros de fotoluminescência em solução de clorofórmio e em filme de PMMA. 50
Figura 29 – Fosforescência em temperatura ambiente das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em filme de PMMA. 51
Figura 30 – Decaimento de fotoluminescência em filme de PMMA. 52
Figura 31 – Espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em filme de PMMA. 53
Figura 32 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura em filme de PMMA. 53
Figura 33 – Espectros de fotoluminescência em filme de PMMA mostrando variações na forma e na intensidade com o aumento do tempo de exposição à radiação UV. 54
Figura 34 – Espectros de fotoluminescência em filme de PVDF. 55
Figura 35 – Espectros de fotoluminescência em filme de Zeonex. 55
Figura 36 – Espectros de fotoluminescência em filme de PMAA 56
Figura 37 – Espectros de fotoluminescência em filme de PAA. 56

Figura 38 – Fosforescência em temperatura ambiente das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em filme de PAA. 57
Figura 39 – Espectros de decaimento de fluorescência das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em solução de clorofórmio e em filme de PMMA. . . . 58

Lista de tabelas

Tabela 2.8.1–Tempos típicos dos processos intramoleculares 31
Tabela 3.2.1–Proporções das pequenas moléculas orgânicas e matrizes poliméricas para fabricação de filmes 38
Tabela 4.1.1–Eficiência quântica de fotoluminescência 50
Tabela 4.6.1–Tempos de vida de fluorescência em solução de clorofórmio 59
Tabela 4.6.2–Tempos de vida de fluorescência em filme de PMMA 59

Lista de abreviaturas e siglas

DCM	*Diclorometano*	7
EQE	*Eficiência Quântica Externa*	18
HOMO	*Orbital Molecular ocupado de mais Alta Energia*	26
IC	*Conversão Interna*	30
iCCD	*intensificada de dispositivos acoplados por carga*	7
ISC	*Cruzamento Intersistema*	30
LEDs	*Diodos Emissores de Luz*	35
LUMO	*Orbital Molecular desocupado de mais Baixa Energia*	26
PAA	*Poli(ácido acrílico)*	7
PL	*Fotoluminescência*	32
PLE	*Excitação de fotoluminescência*	49
PLQY	*Rendimento Quântico de Fotoluminescência*	10
PMAA	*Poli(ácido metacrílico)*	7
PMMA	*Polimetilmetacrilico*	7
PVDF	*Fluoreto de polivinilideno*	7
RTP	*Fosforescência à Temperatura Ambiente*	7
SOC	*Acoplamento Spin-Órbita*	24
TCSPC	*Contagem de Fótons Únicos Correlacionada no Tempo*	35
THF	*Tetraidrfurano*	7
UV-Vis	*Ultravioleta e visível*	10

Lista de símbolos

E_g	Energia de gap	21
I_λ^0	Intensidade de luz do feixe que entra	40
I_λ	Intensidade de luz do feixe que sai	40
S_0	Estado singleto fundamental	30
S_1	Primeiro estado excitado	30
S_2	Segundo estado excitado	30
S_n	n-estado excitado	30
T_1	Primeiro estado tripleto	30
T_2	Segundo estado tripleto	30
T_n	n-estado tripleto	30
Ψ	Função de onda molecular	22
α	Constante de estrutura fina	24
λ	Comprimento de onda	39
π	Ligante pi	26
π^*	Antiligante pi	26
σ	Ligante sigma	26
σ^*	Antiligante sigma	26
σ_τ	Erro do tempo de vida	58
$\sigma_{<\tau>}$	Erro do tempo de vida médio	58
τ	Tempo de vida de fluorescência	58
$<\tau>$	Tempo de vida médio	58
$\varepsilon(\lambda)$	Coeficiente de absorção molar	40
$\vec{\mu}$	Operador do momento dipolar elétrico	23
l	Número quântico azimutal	24
n	Número quântico principal	24
R	Constante de Rydberg	24
Z	Número atômico	24

Sumário

1 INTRODUÇÃO . . . 17
1.1 Justificativa . . . 18
1.2 Objetivo Geral . . . 19
1.3 Objetivos Especificos . . . 19
1.4 Organização . . . 19

2 FOTOFÍSICA MOLECULAR . . . 21
2.1 Materiais orgânicos . . . 21
2.2 Regra de seleção . . . 22
2.3 Momento de Transição . . . 23
2.4 O acoplamento spin - órbita . . . 24
2.5 O principio de Franck - Condon . . . 25
2.6 Orbitais Moleculares . . . 26
2.6.1 Hibridização sp^2 . . . 27
2.7 Estados singletos e tripletos . . . 28
2.8 Transições radiativas e não radiativas . . . 30
2.8.1 Diagrama de Jablonski . . . 30
2.8.2 Conversão interna (IC) e relaxação vibracional . . . 32
2.8.3 Cruzamento intersistemas (ISC) . . . 32
2.8.4 Fotoluminescência . . . 32
2.8.4.1 Fluorescência . . . 33
2.8.4.2 Fosforescência . . . 34

3 MATERIAIS E MÉTODOS . . . 35
3.1 Materiais . . . 35
3.2 Preparação dos materiais . . . 36
3.2.1 Solução . . . 36
3.2.2 Estado sólido . . . 37
3.3 Espectroscopia de absorção optica na região do UV-Vis . . . 39
3.4 Fotoluminescência em estado estacionário . . . 40
3.4.1 Medidas dependentes da temperatura . . . 42
3.5 Fotoluminescência resolvida no tempo . . . 43
3.6 Fluorescência resolvida no tempo . . . 44
3.7 Rendimento Quântico de Fotoluminescência (PLQY) . . . 45

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . 48

4.1 Absorção e propriedades fotoluminescentes 48
4.2 Fenômeno de fosforescência 51
4.3 Fotoluminescência em função da temperatura 53
4.4 Fotoluminescência em função do tempo de exposição à luz UV . 54
4.5 Efeitos das matrizes poliméricas na emissão fotoluminescente . . 54
4.6 Tempos de vida de fluorescência 57

5 CONCLUSÕES 60

REFERÊNCIAS 62

1 INTRODUÇÃO

Ao longo de muitos séculos a humanidade predominantemente empregou como fontes de luz, através da combustão, o uso de substâncias de origem orgânica, como madeira, óleo de origem animal, gás e combustíveis fósseis. O avanço começou com a invenção da primeira lâmpada de arco produzida por Faraday no início do século XIX, e meio século mais tarde, pelo desenvolvimento da lâmpada incandescente por Thomas Edison. Esses marcos, juntamente com a implementação da rede elétrica, estabeleceram as bases para a produção da primeira fonte de luz que proporcionava iluminação elétrica relativamente brilhante [13]. A Figura 1 apresenta uma linha do tempo da evolução das fontes de luz.

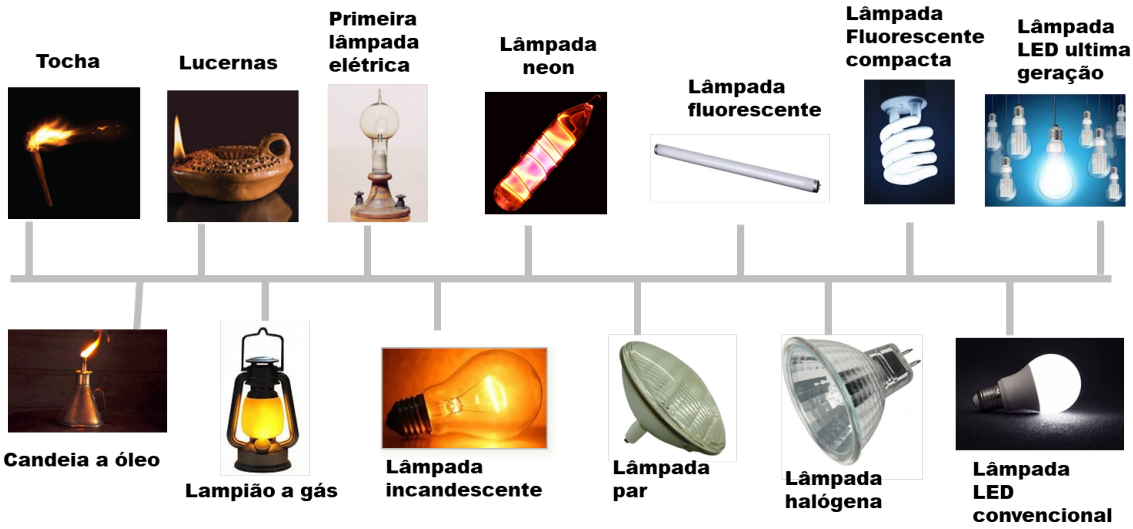

Figura 1 – Evolução das fontes de luz ao longo do tempo. **Fonte:** Montagem apartir de imagens coletadas de sites da internet.

Desde os primeiros anos do século atual que estamos testemunhando uma revolução emergente na área da eletrônica, viabilizada pelo avanço e compreensão de uma classe de materiais inovadores, denominada semicondutores orgânicos. Estes novos materiais além de possuírem propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos semicondutores inorgânicos, possuem diferenciais como, flexibilidade, variabilidade de produção via síntese e boa estabilidade térmica [3][14]. A pesquisa na eletroluminescência de materiais orgânicos foi impulsionada pela busca por fontes de iluminação mais econômicas e ecologicamente sustentáveis. Um dos primeiros relatos em eletroluninescência foi na década de 50 [15], e anos depois, em 1963, autores informaram que a injeção de portadores em um campo elétrico elevado induzia a emissão de luz em um cristal orgânico de antraceno [16]. Em 1987 Tang e VanSlyke, da Eastman

Kodak relataram uma emissão de luz obtida em um dispositivo OLED constituído de material orgânico fluorescente. A *Eficiência Quântica Externa* (EQE) do dispositivo foi registrado em torno de 1% e a eficiência energética cerca de $1,5$ lm/W. Apesar de os resultados ainda serem baixos, esses foram cruciais para obter uma compreensão dos processos físicos na eletroluminescência orgânica [17]. Entre as aplicações que empregam materiais semicondutores orgânicos estão os displays de telas, presentes nos televisores, smartphones e similares (Figura 2).

Figura 2 – **a)** Notebook com tela OLED dobrável Asus Zenbook 17 Fold e **b)** TV 77 OLED $4K$ $S90C$ (Smart TV - 2023). **Fonte:** Imagens retiradas de [1] e [2].

Conforme as limitações nas propriedades dos materiais semicondutores são superadas, vão surgindo novas aplicações. Compostos que incluem átomos pesados, como irídio, európio e complexos de platina, têm sido amplamente estudados como materiais com propriedades fosforescentes [18][19]. Contudo, devido à escassez destes recursos naturais e à elevada toxicidade dos metais envolvidos, seu progresso adicional tem sido limitado. Isso tem levado a um aumento do interesse em materiais fosforescentes orgânicos. Dentro desta classe de materiais orgânicos temos os que apresentam RTP com sua capacidade exclusiva de luminescência. Estes materiais possuem uma variedade de aplicações em campos como OLEDs, bioimagem, criptografia de informações, antifalsificação, tinta de segurança, a necessidade de aplicação é diversa [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26].

1.1 Justificativa

Motivados em contribuir para desenvolvimento de novos compostos orgânicos fosforescentes à temperatura ambiente, concentramos principalmente em investigar moléculas organicas, estratégias para ativar e melhorar as propriedades RTP, bem como as aplicações potenciais desses materiais. Os materiais semicondutores orgânicos surgem como uma alternativa comercialmente viável e apresentam benefícios em relação aos materiais inorgânicos.

1.2 Objetivo Geral

Nesta dissertação, o objetivo consistiu em investigar as propriedades fotofísicas de moléculas orgânicas, com foco na compreensão dos processos envolvidos nos fenômenos de fosforescência à temperatura ambiente.

1.3 Objetivos Especificos

Considerando o desenvolvimento do trabalho e o objetivo geral apresentado, destacam-se os seguintes objetivos específcos:

- Desenvolver habilidades práticas na operação dos equipamentos de laboratório especializados;
- Avaliar a influência da temperatura e o efeito dos diferentes solventes nas propriedades fotofísicas das moléculas;
- Realizar análises de dados, como os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência, tempos de vida de fluorescência e fosforescência, eficiência quântica de emissão, entre outros parâmetros relevantes;
- Registrar os resultados das investigações de forma clara e precisa, contribuindo para o avanço do conhecimento científico na área de fotofísica molecular.

1.4 Organização

Introdução: No capítulo 1 abordamos uma introdução ao tema, contextualizando a evolução na eletrônica de materiais orgânicos e o grande interesse em materiais fosforescentes orgânicos além de fornecer uma visão geral dos objetivos e estrutura do estudo.

Fundamentação Teórica: No capítulo 2, realizamos uma revisão abrangente explorando as principais teorias, conceitos e abordagens que moldam o entendimento do assunto.

Materiais e métodos: No capítulo 3, descrevemos detalhadamente os métodos experimentais utilizados neste estudo. Apresentamos técnicas de caracterização para investigar as propriedades fotofísicas das moléculas, local de desenvolvimento, materiais e metodologia empregada.

Resultados e discussões: No capítulo 4, realizamos as análises dos dados e apresentamos os resultados obtidos. Discutimos suas implicações conforme o obje-

tivo da pesquisa e à literatura existente, destacando possíveis insights e descobertas importantes.

Conclusões: No capítulo 5, descrevemos uma síntese dos principais resultados e conclusões alcançadas neste estudo. Discutimos a relevância dos resultados e suas contribuições para o avanço do conhecimento científico na área de fotofísica molecular, além de sugerir direções para futuras pesquisas.

2 FOTOFÍSICA MOLECULAR

A fotofísica molecular refere-se ao estudo dos processos físicos decorrentes da interação entre a matéria, radiação eletromagnética na região do espectro UV-Vis e infravermelho. Este campo de estudo possibilita a exploração e compreensão das propriedades de uma molécula [27] [28]. Este capítulo abordará os principais tópicos relacionados à fotofísica molecular.

2.1 Materiais orgânicos

As moléculas semicondutoras orgânicas são formadas, principalmente, por átomos de carbono e de hidrogênio, o que lhes confere a classificação de materiais orgânicos. É comum encontrar também, outros elementos como nitrogênio, oxigênio, enxofre entre outros constituintes. Essa classe de materiais também possuem uma propriedade fundamental para suas características eletrônicas e ópticas, que é a conjugação, definida como a alternância de ligações simples e duplas ao longo de uma cadeia de átomos de carbono. Na Figura 3, é apresentada uma molécula com ligaões simples e duplas alternadas.

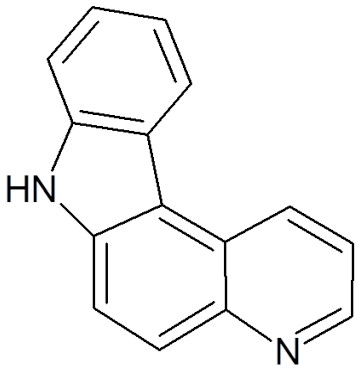

Figura 3 – Molécula semicondutora derivada de carbazol e piridina com alternância de ligações simples e duplas.

A conjugação também influencia diretamente no *gap* de energia (E_g) entre os orbitais. Esse *gap* é devido à interação dos orbitais p das unidades repetidas ao longo da cadeia molecular, com um intervalo de energia tipicamente entre $1,5$ e 3 eV. Isso resulta na excitação de um elétron de uma banda para outra sem destruir a molécula, conferindo-lhe suas propriedades semicondutoras. Na Figura 4, mostramos os níveis de energia calculados dos oligotiofenos e do politioneno em função do comprimento do

oligômero. Cada adição de uma nova unidade de tiofeno leva à hibridização dos níveis de energia, resultando em uma progressão de níveis até que sejam formadas bandas contínuas [3] [29].

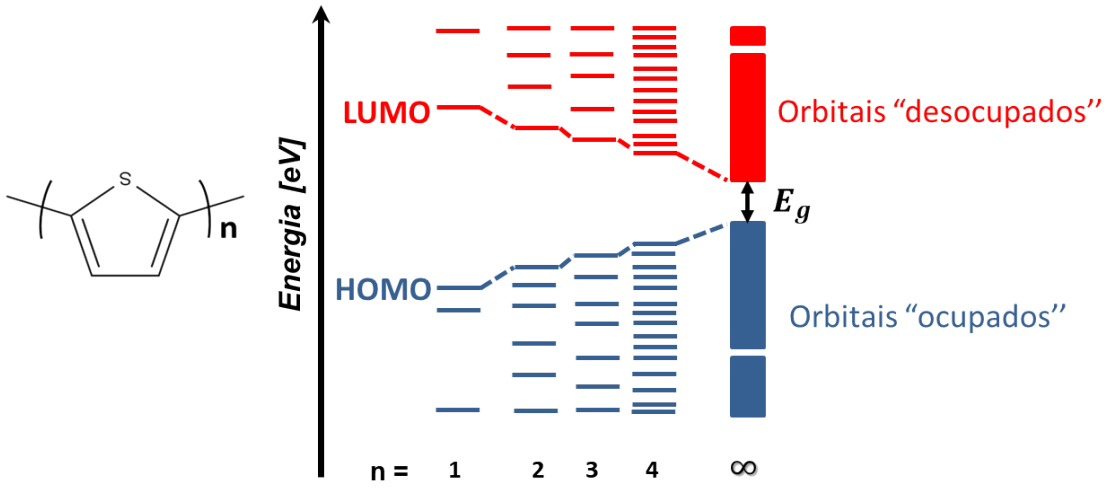

Figura 4 – Representação de niveis de energia HOMO e LUMO de oligotiofenos com n de 1 a 4 do politiofeno. **Fonte**: Imagem adaptada de [3].

2.2 Regra de seleção

As regras de seleção fornecem informações sobre quais transições têm maior ou menor probabilidade de ocorrer.

Transições proibidas por spin. Transições entre estados singleto-singleto e tripleto-tripleto são permitidas, mas transições de diferentes multiplicidades são proibidas, como por exemplo singleto-tripleto e tripleto-singleto. No entanto, há sempre uma pequena interação entre as funções de onda de diferentes multiplicidades através do acoplamento spin-órbita. Como resultado, uma função de onda para um estado singleto (ou tripleto) sempre contém uma pequena fração de uma função de onda tripleto (ou singleto).

A função de onda molecular (Ψ) determina os orbitais e propriedades dos elétrons em moléculas. Embora seja uma interpretação imprecisa, é útil imaginar o orbital de um elétron como uma "nuvem"cuja densidade de probabilidade em uma região espacial depende do valor de Ψ^2. Para cada elétron, pode-se definir uma superfície de contorno que confina a maior parte da carga eletrônica (por exemplo, mais de 95%). Esta superfície de contorno é a representação visual de um orbital eletrônico. Moléculas complexas possuem um grande número desses orbitais, que podem ser descritos por

uma subfunção ψ, de maneira que a função de onda molecular seja expressa como uma função produto da combinação linear dos orbitais atômicos:

$$\Psi \sim \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdots \psi_n \tag{2.1}$$

Os orbitais ψ podem ser essencialmente localizados em um núcleo (um orbital atômico não perturbado) ou delocalizado sobre dois ou mais núcleos (um orbital molecular).

Cada ψ por sua vez pode ser aproximada como o produto de uma parte espacial ϕ e uma parte de spin α ou β. Cada orbital pode acomodar no máximo dois elétrons, e estes devem ter funções de spin opostas, ou seja, os spins devem estar emparelhados como em:

$$\Psi_1 = \phi_1(\alpha) \cdot \phi_1(\beta) \tag{2.2}$$

onde α representa um elétron em Ψ_1 com spin $+\frac{1}{2}$, e β representa um segundo elétron em Ψ_1 com spin $-\frac{1}{2}$ (princípio de Pauli) [6] [30].

2.3 Momento de Transição

Em um átomo ou em uma molécula, uma onda eletromagnética (por exemplo, luz visível) pode induzir um momento elétrico ou magnético oscilante. Se a frequência do momento elétrico ou magnético induzido for igual à diferença de energia entre um autoestado Ψ_1 e outro autoestado Ψ_2, a interação entre um átomo ou molécula e o campo eletromagnético é ressonante (o que significa que esses dois possuem a mesma frequência). Normalmente, a amplitude deste momento (elétrico ou magnético) é chamada de momento de transição. De acordo com a teoria quântica, a probabilidade de absorção de energia por um átomo, que irá produzir a transição do orbital de um autoestado Ψ_1 para outro autoestado Ψ_2 é proporcional ao momento de transição e, é dada por $|\vec{M}_{21}|^2$, e $\vec{M}_{21}$ é chamado de momento dipolar de transição, ou momento de transição. Na forma matemática pode ser escrito como:

$$\vec{M}_{21} = \int \Psi_2 \vec{\mu} \Psi_1 d\tau \tag{2.3}$$

onde Ψ_1 e Ψ_2 são funções de onda associadas aos estados quânticos inicial e final, respectivamente, $\vec{\mu}$ é o operador do momento dipolar elétrico e, $d\tau$ é o elemento de volume.

Se tivermos um sistema com n moléculas e cada uma tiver carga Q n , o operador de momento de dipolo pode ser escrito como: [31]

$$\vec{\mu} = \sum_n Q_n \vec{x}_n \tag{2.4}$$

2.4 O acoplamento spin - órbita

A mecânica quântica é uma ferramenta valiosa para obter informações detalhadas de processos moleculares induzidos pela excitação de fontes de luz. Muitos desses processos envolvem uma mudança no estado de spin e são formalmente proibidos na teoria quântica não relativística. Para que isso aconteça, o *Acoplamento Spin-Órbita* (SOC) deve ser aumentado. A sua contribuição nas propriedades moleculares varia com a quarta potência do número atômico Z, quanto maior for a carga nuclear mais forte será o campo magnético gerado por esse atomo e, consequentemente, mais forte a interação spin-órbita. Sendo assim, a constante de acoplamento spin-órbita é descrita como:

$$\zeta_{nl} = \frac{\alpha^2 R Z^4}{n^3 l\left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + 1\right)} \tag{2.5}$$

onde n e l saõ números quânticos principal e azimutal, respectivamente, α é a constante de estrutura fina, R é a constante de Rydberg e Z é o número atômico.

Em estados eletrônicos não degenerados espacialmente de moléculas leves, o acoplamento spin-órbita contribui para a separação dos multipletos. As degenerações de um multipleto eletrônico não são completamente eliminadas pelo acoplamento spin-órbita. Por exemplo, cada estado eletrônico de uma molécula diatômica não rotativa com momento angular diferente de zero permanece duplamente degenerado em um ambiente com ausência de campo. Essas degenerações resultam das propriedades de invariância do Hamiltoniano com relação à inversão temporal. Elas persistem para todos os tipos de Hamiltonianos de interação magnética que envolvem dois momentos angulares definidos com relação à mesma origem, como, por exemplo, o sistema de coordenadas fixo na molécula.

As interações magnéticas podem acoplar estados de diferentes multiplicidades de spin. Como consequência, as chamadas transições proibidas por spin apresentam alguma intensidade de emissão. Exemplos bastante conhecidos por consequência dessas transições proibidas, são o fenômeno de fosforescência e as transições não radiativas em cruzamentos de sistemas [32] [5].

2.5 O principio de Franck - Condon

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, os movimentos vibracionais dos elétrons são muito mais rápidos do que os dos núcleos. A transição de um elétron para um orbital molecular anti-ligante durante a excitação, demora cerca de 10^{-15} segundos, o que é extremamente rápido, comparado com o tempo característico das vibrações moleculares (10^{-10} - 10^{-12} segundos). Esta observação constitui o fundamento do princípio de Franck-Condon: uma transição eletrônica é mais provável de ocorrer sem mudanças nas posições dos núcleos na configuração molecular e seu ambiente. O estado final é denominado de estado de Franck-Condon, e a transição é denominada de transição vertical, como ilustrado no diagrama de energia da Figura 5.

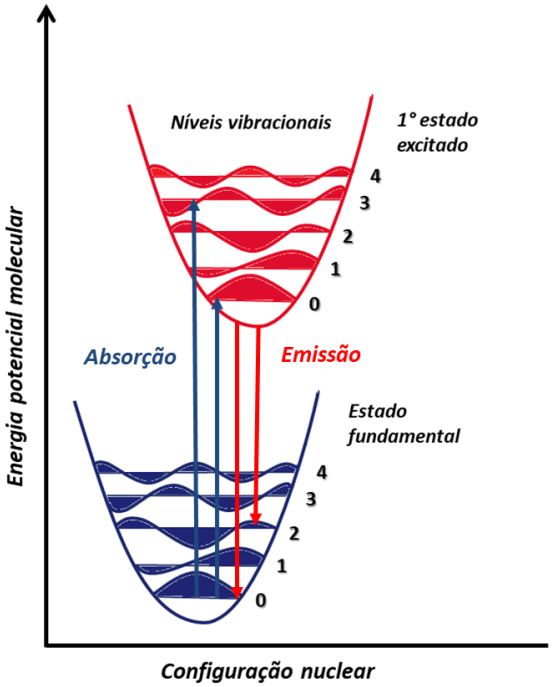

Figura 5 – Esquema das bandas de energia e dos processos de absorção e emissão (princípio de Frank Condon). **Fonte**: Imagem adaptada de [4] e [5].

A intensidade das transições pode ser calculada empregando o fator de Franck-Condon:

$$F = \left(\int \theta^*_{1,k} \theta_{0,0} d\tau \right)^2 \tag{2.6}$$

onde $\theta^*_{1,k}$ e $\theta_{0,0}$ são funções de ondas vibracionais dos níveis final e inicial da transição.

Na temperatura ambiente, a maioria das moléculas tende a estar no estado vibracional mais baixo do estado fundamental. Além da transição eletrônica "pura",

chamada transição $0 - 0$, existem várias transições vibrônicas cujas intensidades dependem da posição relativa e da forma das curvas de energia potencial.

A largura de uma faixa no espectro de absorção de um cromóforo situado em um microambiente decorre de dois efeitos: alargamento homogêneo e heterogêneo. O alargamento homogêneo se deve à existência de um conjunto contínuo de subníveis vibracionais em cada estado eletrônico. O alargamento heterogêneo resulta das flutuações na estrutura da camada de solvatação ao redor do cromóforo. Esses efeitos de alargamento também existem para bandas de emissão em espectros de fluorescência.

Um deslocamento para comprimentos de onda mais longos é chamado de deslocamento batocrômico (informalmente referido como deslocamento para o vermelho). Um deslocamento para comprimentos de onda mais curtos é chamado de deslocamento hipsocrômico (informalmente referido como deslocamento para o azul). Um aumento no coeficiente de absorção molar é chamado de efeito hipercrômico, enquanto o oposto é o efeito hipocrômico [6][31].

2.6 Orbitais Moleculares

As propriedades semicondutoras de moléculas orgânicas surgem da combinação linear dos orbitais atômicos hibridizados sp^2 de átomos de carbono proximos um do outro, resultando em orbitais moleculares ligantes (σ ou π) e anti-ligantes (σ^* ou π^*). Os orbitais atômicos p_z se combinam em menor grau de energia, de modo que os orbitais moleculares são menos ligantes ou anti-ligantes, formando assim as fronteiras orbitais da molécula. Existem também elétrons não ligantes presentes em heteroátomos, como oxigênio ou nitrogênio, que podem ser encontrados em uma molécula. Esses elétrons ocupam os orbitais moleculares **n**. A Figura 6 mostra os níveis de energia e as transições disponíveis nos orbitais moleculares.

Podemos nos concentrar ainda mais em dois tipos muito importantes de orbitais moleculares: o *Orbital Molecular ocupado de mais Alta Energia* (HOMO) e o *Orbital Molecular desocupado de mais Baixa Energia* (LUMO), também chamados coletivamente de orbitais moleculares de fronteira. No estado fundamental da molécula, todos os orbitais até o HOMO, pelo princípio de exclusão de Pauli são preenchidos com dois elétrons de spin antiparalelo no orbital ligante, enquanto os orbitais antiligantes, do LUMO em diante, estão vazios. Um desses elétrons pode ser excitado para o orbital molecular LUMO, que é um orbital antiligante. Dessa forma, a compreensão dos níveis de energia orbital molecular de fronteira pode fornecer importantes compreenções de como as interações químicas ocorrem [9] [33].

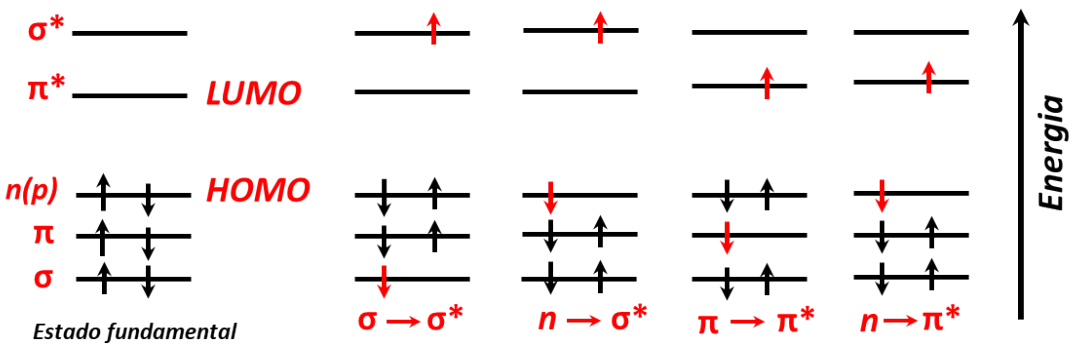

Figura 6 – Níveis de energia dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e possíveis transições eletrônicas. **Fonte:** Imagem adaptada de [6].

.

2.6.1 Hibridização sp^2

Analisando a molécula simples do eteno (C_2H_4) (Figura 7), temos que cada átomo de carbono do eteno está conectado a dois átomos de hidrogênio e um átomo de carbono. Os dois átomos de carbono fazem ligação dupla entre si.

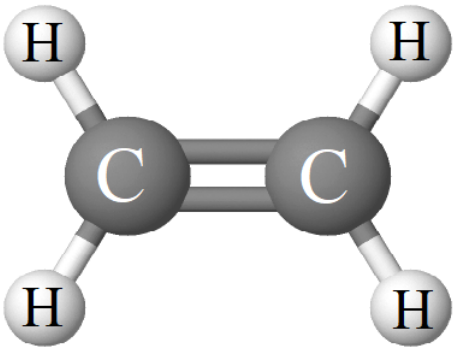

Figura 7 – Representação molecular do Eteno.

Nesse exemplo, ocorre a hibridização dos orbitais $2s$ e *dois* dos $2p$, resultando em três novos orbitais hibridizados sp^2 que são capazes de formar as três ligações σ de cada átomo de carbono no eteno (Figura 8).

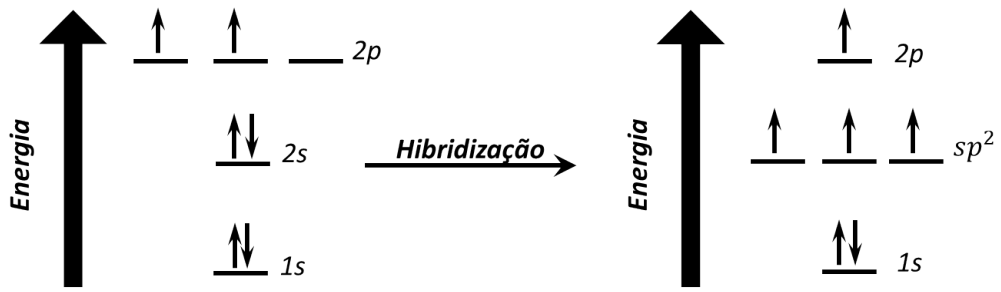

Figura 8 – Hibridização de carbono para gerar orbitais sp^2. **Fonte:** Imagem adaptada de [7].

Os três orbitais hibridizados se organizam em uma estrutura trigonal planar com um ângulo de ligação de 120° (Figura 9).

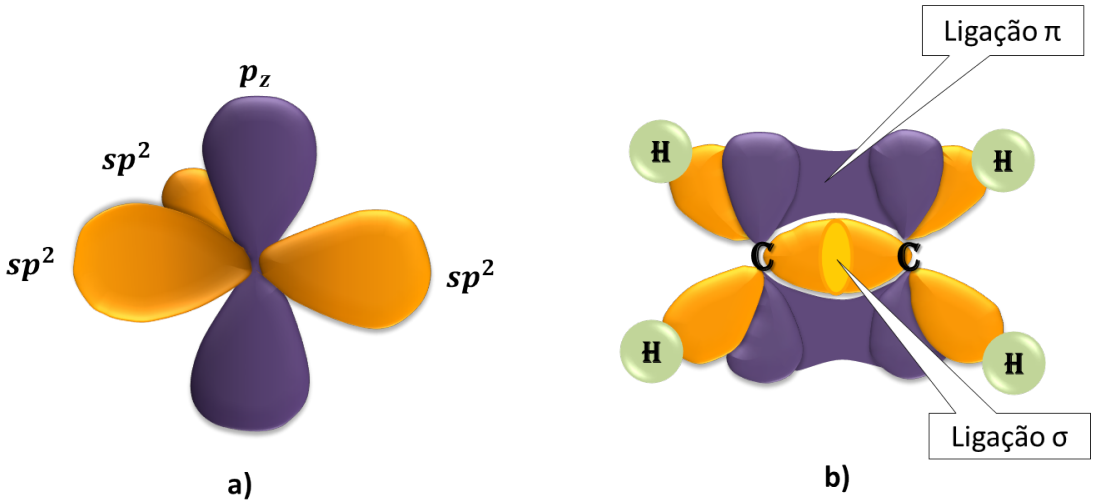

Figura 9 – **a**) Representação da hibridização do tipo sp^2 no atomo de carbono **b**) Representação da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono uma ligação π e uma ligação σ. **Fonte:** Imagem adaptada de [8].

O orbital $2p$ não hibridizado em ambos os átomos de carbono permanece livre para participar na formação da ligação π da dupla ligação [7].

2.7 Estados singletos e tripletos

Os estados excitados são baseados na orientação do spin do elétron, conforme ilustrado na Figura 10. Quando o elétron for promovido para um orbital de energia mais alta e o spin for mantido, este é identificado como um estado excitado singleto. Já no estado excitado tripleto, o spin do elétron promovido é invertido.

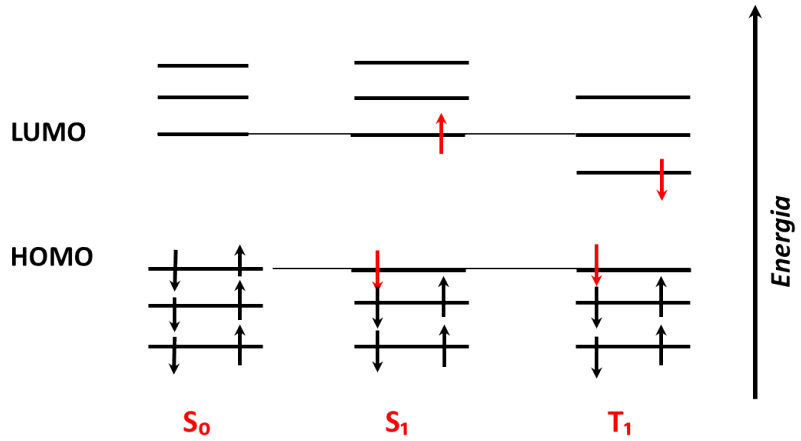

Figura 10 – Diagrama dos orbitais moleculares de um arranjo de spin para o estado fundamental (S_0), para o primeiro estado excitado singleto (S_1) e para o primeiro estado excitado tripleto (T_1). As setas indicam a orientação do spin eletrônico. **Fonte:** Imagem adaptada de [9].

Considerando um sistema em seu estado fundamental singleto, a absorção de um fóton promove um elétron a um orbital de maior energia sem alterar a orientação do seu spin, resultando em um estado excitado singleto. Ao avaliar as características de absorção de um sistema em função da energia da radiação eletromagnética, obtém-se o espectro de absorção. Esse espectro é apresentado em termos da absorbância em função do comprimento de onda da radiação empregada. Além disso, o espectro fornece detalhes da região onde a substância absorve a radiação de maneira mais eficiente.

Após a absorção de um fóton, os elétrons permanecem por um breve intervalo de tempo no estado excitado singleto. Devido a interações com o ambiente ou processos internos da molécula podem ocorrer alterações na orientação do spin, gerando assim o estado tripleto da molécula. Formalmente, essa alteração é proibida, mas devido à interação entre momento orbital do elétron e de seu spin essa restrição se torna menos rígida e algumas moléculas têm uma alta probabilidade de formar o estado tripleto.

A energia do estado tripleto é sempre menor do que a energia do respectivo estado singleto. Devido à sua localização no estado tripleto de menor energia, o elétron tem baixa probabilidade de retornar ao estado singleto excitado de menor energia. Além disso, devido à proibição na mudança do estado de spin, o elétron também possui baixa probabilidade de retornar ao estado singleto fundamental. Assim, ele fica neste estado tripleto por um período de tempo significativamente maior em comparação com o estado singleto correspondente. Por essa razão, o estado tripleto é considerado metaestável. [6][31].

2.8 Transições radiativas e não radiativas

Uma molécula eletronicamente excitada por um fóton dissipa sua energia por meio de diferentes processos de relaxamento, que podem ser classificados como radiativos e não radiativos. Nos processos radiativos de moléculas orgânicas, existem a emissão de fluorescência e da fosforescência. No entanto, a emissão infravermelha que ocorre entre níveis vibracionais dentro de um estado eletrônico específico é considerada um processo não radiativo. Como o rendimento quântico de emissão de todas as moléculas orgânicas emissivas é inferior a 1, isso indica a presença de outros processos não radiativos além dos radiativos. Além disso, foi relatado que os processos não radiativos são predominantemente de natureza intramolecular, mesmo em condições sem colisões. Esses processos não radiativos incluem *Conversão Interna* (IC), *Cruzamento Intersistema* (ISC) e relaxamento vibracional [34] [35].

2.8.1 Diagrama de Jablonski

Para ilustrar os processos que ocorrem após a absorção de luz por uma molécula, é conveniente utilizar um diagrama de energia que represente os estados eletrônicos da molécula junto com setas que indicam as possíveis transições entre esses estados. Este diagrama de energia que é chamado de diagrama de Jablonski (Figura 11) está representando os estados de energia, conhecidos como sistemas singleto e sistemas tripleto. Os estados eletrônicos singletos são identificados como S_0 (estado eletrônico fundamental), S_1, S_2...S_n (estados eletrônicos excitados), enquanto os estados tripletos são indicados como T_1, T_2...T_n. O estado tripleto tem energia mais baixa que o estado singleto de menor energia devido à menor energia média de repulsão dos elétrons desemparelhados nos estados tripleto. O diagrama também representa os diversos processos possíveis que ocorrem após a excitação eletrônica de moléculas, que são eles: absorção de fótons, conversão interna, fluorescência, cruzamento intersistema, fosforescência e relaxação vibracional [10] [6].

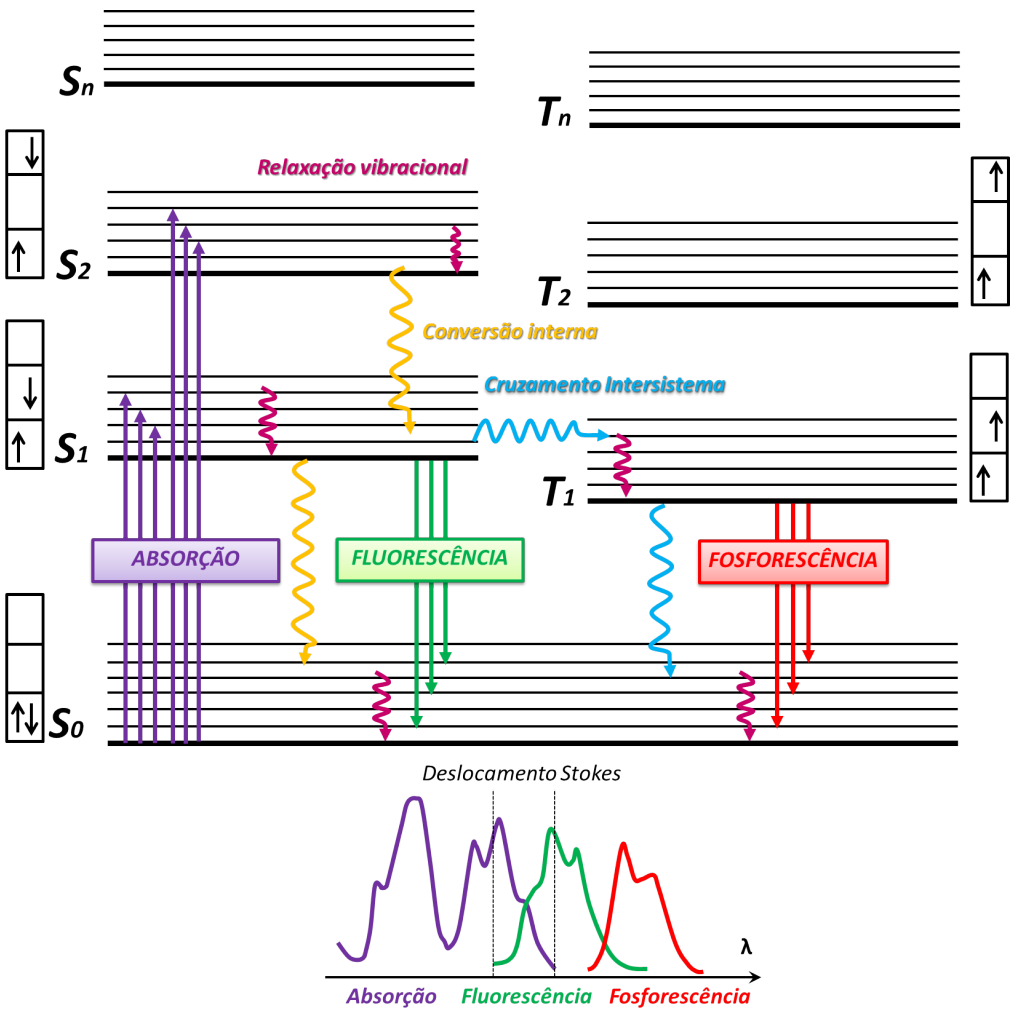

Figura 11 – Diagrama de Jablonski representando os processos fotofísicos típicos radiativos e não radiativos em moléculas. **Fonte:** Imagem adaptada de [6] e [10].

Na Tabela 2.8.1 abaixo, estão descritos os tempos característicos dos principais processos radiativos e não-radiativos que se aplicam à dinâmica de estruturas moleculares.

PROCESSOS	TEMPO
Absorção	$\sim 10^{-15}s$
Relaxação Vibracional	$10^{-12}s$ a $10^{-10}s$
Conversão Interna	$10^{-11}s$ a $10^{-9}s$
Cruzamento Intersistema	$10^{-10}s$ a $10^{-8}s$
Fluorescência	$10^{-10}s$ a $10^{-7}s$
Fosforescência	$10^{-6}s$ a $1s$

Tabela 2.8.1 – Tempos típicos dos processos intramoleculares. **Fonte:** Tabela adaptada de [10] e [6].

2.8.2 Conversão interna (IC) e relaxação vibracional

De acordo com a regra de Kasha, a emissão radiativa acontece a partir do estado de menor energia de uma determinada multiplicidade, já que as taxas de emissão radiativa são muito mais lentas do que as de IC e relaxamento vibracional. As transições entre estados excitados de mesma multiplicidade ou entre níveis vibracionais do mesmo estado excitado ocorrem através dessas transições não radiativas. A IC ($S_2 \rightarrow S_1$) é uma transição isoenergética do nível vibracional *zero* de um estado superior para o nível vibracional k de um estado inferior da mesma multiplicidade de spin. Geralmente, isso é seguido pelo relaxamento vibracional sob a forma de relaxamento térmico. Embora a IC e o relaxamento vibracional sejam processos rápidos entre estados excitados, a transição do estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 é mais lenta devido à diferença de energia e à falta de estados vibrônicos isoenergéticos no S_0 para permitir dissipação de energia. Por conseguinte, a conversão interna do estado S_1 para o estado S_0 pode competir com a emissão de fótons (*fluorescência*) e o ISC para o estado tripleto, a partir do qual a emissão de fótons (*fosforescência*) pode ser observada [6] [36].

2.8.3 Cruzamento intersistemas (ISC)

Uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais isoenergéticos pertencentes a estados eletrônicos de diferentes multiplicidades é chamado de ISC direto. Por exemplo, uma molécula excitada no nível vibracional 0 do estado S_1 pode se deslocar para o nível vibracional isoenergético do estado tripleto T_n; subsequentemente, o relaxamento vibracional a leva ao nível vibracional mais baixo de T_1. O cruzamento intersistemas pode ser rápido o suficiente para competir com outros meios de desexcitação a partir de S_1 (fluorescência e conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$).

A mudança entre estados com diferentes multiplicidades é, em teoria, proibida, mas o acoplamento spin-órbita pode ser forte o suficiente para torná-la possível. A probabilidade do cruzamento intersistemas depende dos estados singleto e tripleto envolvidos. Em casos em que a transição $S_0 \rightarrow S_1$ for do tipo $n \rightarrow \pi$, por exemplo, o cruzamento intersistemas é comumente eficiente. Também é importante ressaltar que a existencia de átomos pesados (como por exemplo, Br, Pb, Ir) aumenta o acoplamento spin-órbita e, portanto, favorece a conversão intersistemas [6].

2.8.4 Fotoluminescência

Após a fotoexcitação, as moléculas podem emitir luz através de uma transição de volta ao estado fundamental. Este processo é denominado *Fotoluminescência* (PL). A PL é caracterizada por duas classes distintas - *fluorescência* e *fosforescência* -a depender

da natureza do estado excitado. Nos estados singletos excitados, o elétron no orbital excitado está emparelhado (por um spin up e um spin down) com o segundo elétron no orbital do estado fundamental. O decaimento do elétron do estado excitado de menor energia (singleto ou tripleto) para o estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. A fosforescência é a emissão de luz a partir de estados excitados tripletos, nos quais o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o elétron do estado fundamental (por exemplo dois spin down). As transições do estado tripleto para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são lentas, de modo que os tempos de vida da fosforescência são tipicamente de milissegundos a segundos. A fosforescência não é comumente vista em soluções à temperatura ambiente. Isso acontece porque existem muitos processos de desativação que competem com a emissão, como por exemplo o decaimento não radiativo e processos de extinção [37].

2.8.4.1 Fluorescência

Fluorescência é a emissão de fótons que acompanha a relaxação do estado singleto de menor energia para o estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$). Deve-se ressaltar que, a fluorescência é emitida a partir do estado S_1 e, portanto, suas características não dependem do comprimento de onda de excitação. A transição $0-0$ geralmente é a mesma para absorção e fluorescência. Porém, o espectro de fluorescência está localizado em comprimentos de onda maiores (energia mais baixa) do que o espectro de absorção devido à perda de energia no estado excitado devido à relaxação vibracional (Figura 11). De acordo com a Regra de Stokes (uma observação empírica que antecede o diagrama de Jablonski), o comprimento de onda de uma emissão de fluorescência deve sempre ser maior do que o da absorção. Na maioria dos casos, o espectro de absorção se sobrepõe em parte ao espectro de fluorescência, ou seja, uma fração da luz é emitida em comprimentos de onda mais curtos do que a luz absorvida. Essa observação parece, à primeira vista, entrar em contradição com o princípio da conservação de energia. No entanto, a tal "diferença de energia"é compensada pelo fato de que, à temperatura ambiente, uma pequena proporção de moléculas está em um nível vibracional mais alto do que o nível 0 no estado fundamental, bem como no estado excitado. O desvio da Lei de Stokes deve desaparecer à baixas temperaturas. Em geral, as diferenças entre os níveis vibracionais são semelhantes nos estados fundamental e excitado, de modo que o espectro de fluorescência frequentemente se assemelha à primeira banda de absorção. O deslocamento de Stokes é definido como diferença entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo da fluorescência. Em relação as moléculas excitadas, elas permanecem no estado S_1 por um determinado tempo (alguns picossegundos a algumas centenas de nanossegundos, dependendo do tipo de molécula e do meio) antes de emitir um fóton ou passar por outros processos de desexcitação (conversão interna, cruzamento intersis-

tema). A emissão dos fótons de fluorescência descrita acima é um processo espontâneo [6]. Exemplos de fluoróforos amplamente conhecidos são a fluoresceína e o antraceno (Figura 12).

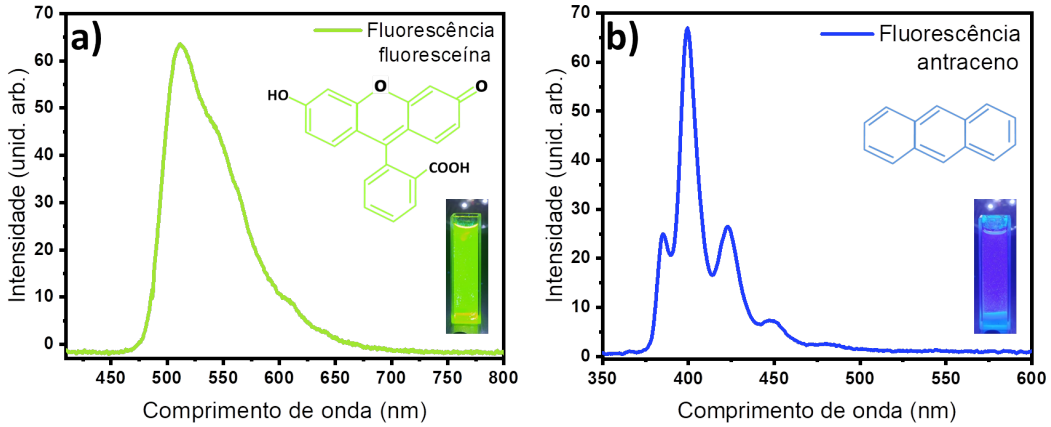

Figura 12 – **a**) Espectro de fluorescência da fluoresceína; **b**) espectro de fluorescência do antraceno. **Fonte:** arquivo pessoal.

2.8.4.2 Fosforescência

A fosforescência é uma transição radiativa quando há excitação, no qual os estados singleto são convertidos em estados tripletos após um ISC direto realizado pelos eletrons. Estados tripletos podem emitir eficientemente graças ao SOC. A intensidade do acoplamento spin-órbita SOC é proporcional a Z^4 (conforme mencionado na Seção 2.4) e, por isso, é mais eficiente com átomos pesados. O SOC permite que a inversão de spin necessária para a emissão direta do estado T_1 para S_0 seja fracamente permitida e competitiva com outras taxas de decaimento não-radiativo, que geralmente fazem com que a fosforescência seja indetectável na maioria dos materiais em temperatura ambiente. Em um meio rígido, a fosforescência pode ser longa o suficiente para observar a fosforescência em uma escala de tempo de segundos ou até minutos.

Uma característica da fosforescência é o longo tempo de recombinação dos éxcitons em comparação ao tempo de vida dos éxcitons na fluorescência regular. Esse tempo de vida prolongado é devido ao fato de que os elétrons nos estados singletos excitados sofrem uma inversão de spin e migram para os estados tripletos através de um ISC direto, permanecendo nesses estados tripletos excitados antes de recombinarem de maneira radiativa ou não radiativa.

Quanto aos espectros de fosforescência, estes se localizam em comprimentos de onda maiores do que o espectro de fluorescência (Figura 11), porque a energia do nível vibracional mais baixo do estado tripleto T_1 é menor do que a do estado singleto S_1 [6] [38].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritos os materiais, os métodos experimentais, as técnicas de caracterização, bem como os implementos básicos e equipamentos utilizados.

As atividades foram desenvolvidas no laboratório de fotofísica molecular do Intituto de Física e Química - IFQ da Universidade Federal de Itajubá e no departamento de Física da universidade de Durham, Inglaterra, em colabração com o grupo de pesquisa dos professores Fernado B. Dias e Andrew Monkman.

3.1 Materiais

As moléculas investigadas foram desenvolvidas e sintetizadas pelo colaborador Magne Olav Sydnes, da Universidade de Bergen, Noruega. Essas moléculas são denominadas isômeros, pois possuem a mesma quantidade e tipo de átomos, mas diferentes arranjos espaciais. Ambas apresentam a fórmula química $C_{15}H_{10}N_2$ e massa molar igual a 218,0844 g/mol. As estruturas são apresentadas na Figura 13.

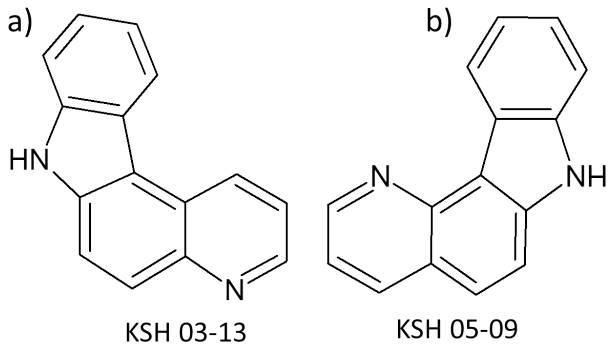

Figura 13 – Estrutura das moléculas estudadas: **a)** KSH 03-13; **b)** KSH 05-09.

Para a realização das atividades utilizou-se uma variedade de implementos básicos e equipamentos, como: béqueres, barra magnética, balança de precisão, agitador magnético, micropipetas, lâminas de microscopia, substratos de quartzo, placa de petri, pinças, cubetas, estufa, lasers, *Diodos Emissores de Luz* (LEDs), lentes, filtros, computador, espectrofotômetro UV-Vis, espectrometro de emissão, criostato, fluorômetro, espectrômetro de resolução temporal com câmera intensificada, espectrômetro de fluorescência com sistema de *Contagem de Fótons Únicos Correlacionada no Tempo* (TCSPC) e espectrômetro de fluorescência constituído por uma esfera integradora.

3.2 Preparação dos materiais

Neste trabalho, primeiramente avaliou-se a solubilidade dos materiais em solventes com diferentes polaridades, como: Clorofórmio ($CHCl_3$), THF (C_4H_8O), DCM (CH_2Cl_2) e tolueno ($C_6H_5CH_3$). O objetivo principal desses testes foi identificar os solventes com a capacidade de dissolver totalmente os materiais. A solubilidade completa nos permite obter dados confiáveis e reproduzíveis.

Posteriormente as soluções das moléculas foram preparadas. Pesou-se uma quantidade de até $2,5\ mg$ das moléculas, e, adicionou-se um volume de $1,5\ ml$ de cada solvente. Em seguida as moléculas em solução foram levadas para um agitador magnético por um período de 30 a 60 minutos para a dissolução completa. A amostra (pequenas moléculas dissolvida no solvente) é ultilizada tanto para realizar medidas em solução quanto para fabricar filmes.

3.2.1 Solução

Para realizar as medidas em solução, utilizou-se uma cubeta de quartzo transparente com um comprimento de caminho ótico de 1 cm, volume de $3,5\ mL$ e dimensões externas de $45 \times 12,5 \times 12,5\ mm$, ideal para espectros entre $190 \sim 2500\ nm$. A cubeta de quartzo transparente tem uma absorção muito baixa na região do UV-Vis (ver Figura 14) e não interfere significativamente nas medidas da amostra, proporcionando resultados mais precisos e confiáveis.

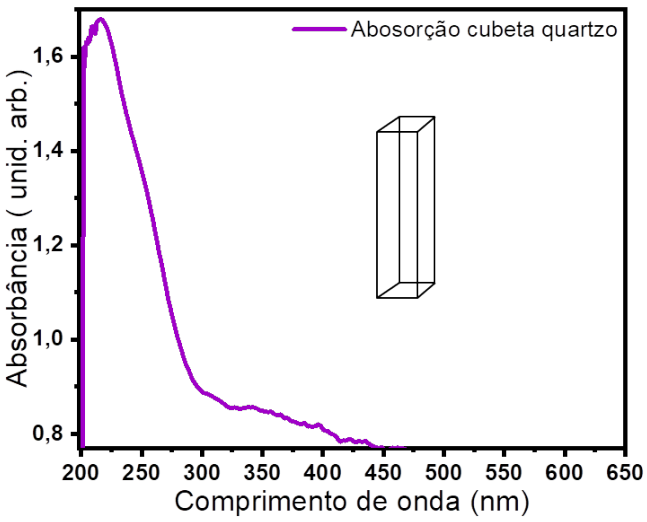

Figura 14 – Espectro de absorção UV-Vis da cubeta transparente de quartzo.

Antes de realizar as medidas, as cubetas foram submetidas a um processo de limpeza utilizando acetona e/ou acido nítrico (a depender do grau de necessidade).

3.2.2 Estado sólido

Para o estudo fotofísico em estado sólido utilizou-se, matrizes poliméricas de PMMA, zeonex, PVDF, PAA e PMAA. As estruturas das matrizes poliméricas são apresentadas na Figura 15.

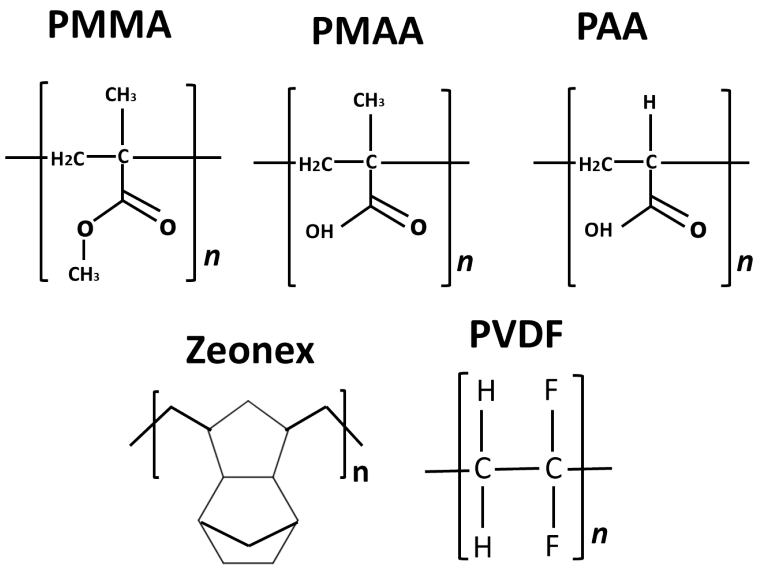

Figura 15 – Estrutura molecular das matrizes poliméricas.

Materiais orgânicos com pequenas cadeias geralmente necessitam de matrizes poliméricas para estender sua cadeia e otimizar suas propriedades fotofísicas. Além disso a matriz polimérica permite a formação do filme e mantém as pequenas moléculas separadas, garantindo uma distribuição consistente.

Para a fabricação dos filmes finos de materiais orgânicos, utilizou-se substratos de quartzo com espessura de 1 mm. Antes de serem usados, os substratos foram previamente limpos da seguinte maneira: imersas em ácido nítrico (HNO_3) durante 60 minutos, lavados com água destilada e depois "enxaguados" em acetona (C_3H_6O). Os substratos de quartzo são transparentes na faixa do espectro visível. Essa transparência é importante porque permite que a luz de excitação e a luz emitida pelo material passem através do substrato sem absorção significativa, garantindo que as medidas não sejam comprometidas pela absorção do substrato. A Figura 16 apresenta o espectro de absorção do substrato de quartzo transparente, onde a região de absorção é entre 200 nm e 250 nm, o que significa que ele não interfere nas medidas de fotoluminescência do material orgânico.

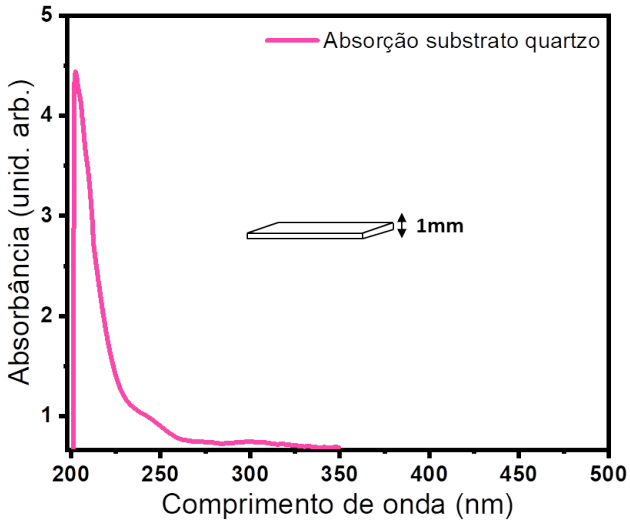

Figura 16 – Espectro de absorção UV-Vis do filme transparente de quartzo.

Para produzir os filmes, as pequenas moléculas orgânicas foram incorporadas nas matrizes poliméricas e, testadas em diversas proporções. As proporções variou-se a quantidade do material orgânico e a quantidade da matriz polimérica. A tabela 3.2.1 apresenta as proporções utilizadas para obter os resultados que serão apresentados no Capitulo 4.

	KSH 03-13		**KSH 05-09**	
	Proporção matriz polimérica (μL)	Proporção molécula (μL)	Proporção matriz polimérica (μL)	Proporção molécula (μL)
PMMA	80	20	70	30
Zeonex	80	20	80	20
PMAA	70	30	70	30
PVDF	70	30	70	30
PAA	80	20	80	20

Tabela 3.2.1 – Proporções em (μL) das pequenas moléculas orgânicas e das matrizes poliméricas para fabricação de filmes.

Os filmes finos foram fabricados pela tecnica de *Drop Casting* (ver Figura 17). Os filmes produzidos pela técnica de *drop-casting* são simples de serem fabricados do ponto de vista de instrumentação, pois não dependem de equipamento ou sistema específico. Para formar um filme é necessário apenas gotejar com o auxilio de uma micropipeta, sem haja formação de bolhas, uma solução do material incorporado na matriz polimérica (1) e esperar o solvente evaporar em temperatura ambiente ou na estufa (2). Após a evapovaração total do solvente o filme está pronto para realizar medidas fotofísicas (3).

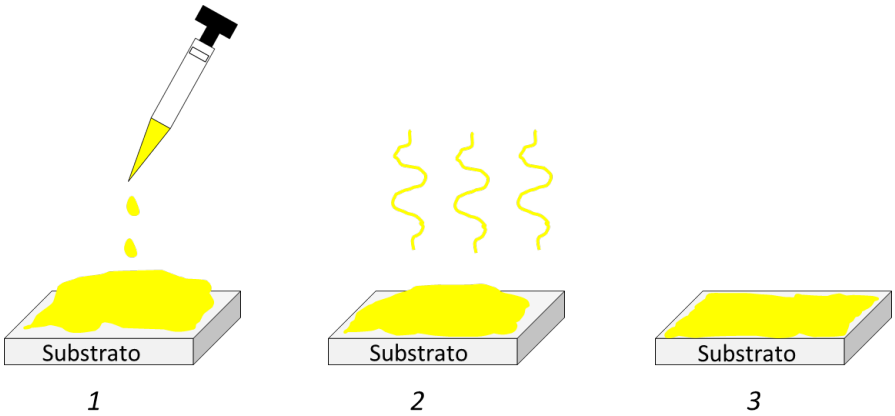

Figura 17 – Representação das etapas da técnica Drop-Casting para fabricação de filmes. **Fonte:** arquivo pessoal 2024.

3.3 Espectroscopia de absorção optica na região do UV-Vis

Para obter os espectros de absorção e determinar o coeficiênte de absorção molar das móleculas orgânicas utilizou-se o espectrofotômetro na região do utravioleta e visível de feixe unico (modelo CARY 50 Scan (Figura 18)). A fonte de luz utilizada neste aparelho é uma lâmpada de halogênio para as regiões visível. O comprimento de onda é selecionado com um monocromador de grade dupla (2), o comprimento de onda é selecionado (3), cria um feixe que passa pela amostra (4) e, finalmente é detectado por um fotodiodo (5). Essas medidas de absorção foram realizadas no Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS) da Universidade Federal de Itajubá, supervisionado pelo professor Frederico.

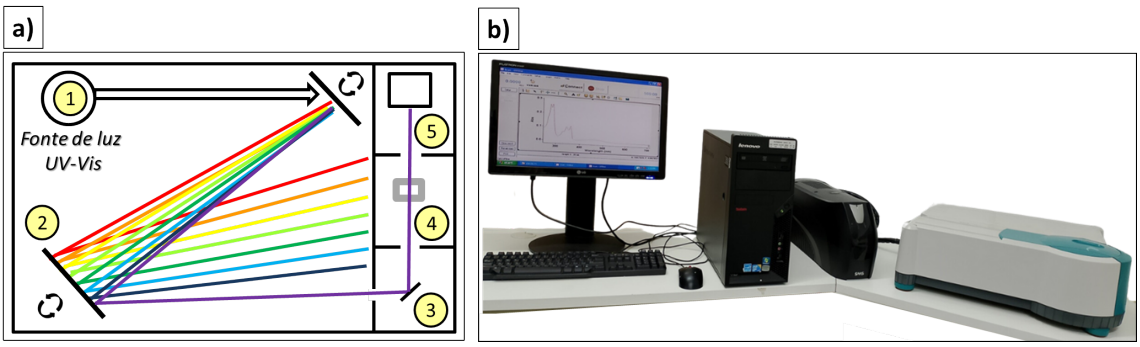

Figura 18 – Esquema experimental e fotografia do espectrofotômetro de absorção ótica na região do UV-Vis. **Fonte(a):** Imagem adaptada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024.

Nessa técnica, a absorção de uma amostra em um determinado comprimento de onda λ pode ser experimentalmente quantificada pela absorbância $A(\lambda)$ ou pela transmitância $T(\lambda)$, que são definidas como:

$$A(\lambda) = log\frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} = -logT(\lambda) \tag{3.1}$$

$$T(\lambda) = \frac{I_\lambda}{I_\lambda^0} \tag{3.2}$$

onde I_λ^0 é a intensidade de luz do feixe que entra e I_λ é a intensidade de luz do feixe que sai do meio absorvente.

A lei de Beer afirma que a absorbância da luz monocromática em um meio homogêneo por onde ela passa é diretamente proporcional à concentração (c) da substância da amostra :

$$A(\lambda) \propto c \tag{3.3}$$

Combinando a lei de Lambert e Beer, obtemos a lei Beer – Lambert: a luz absorvida por uma substância é diretamente proporcional à concentração da substância e ao comprimento do caminho da luz através da solução:

$$A(\lambda) = log\frac{I_\lambda^0}{I_\lambda} \propto \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c \tag{3.4}$$

onde $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar (expresso em $L\ mol^{-1}cm^{-1}$), c é a concentração (em $molL^{-1}$) da amostra absorvente e l é o comprimento do caminho óptico (em cm).

O coeficiente de absorção molar, $\varepsilon(\lambda)$, indica a capacidade da molécula de absorver luz em um determinado solvente.

A falta de conformidade com a relação linear entre a absorbância e a concentração, conforme previsto pela Lei de Beer-Lambert, pode ocorrer devido à formação de agregados em concentrações elevadas ou à presença de outras substâncias que absorvem luz [6] [39].

3.4 Fotoluminescência em estado estacionário

As medidas de fluorescência em estado estacionário coletou-se usando um fluorômetro (Fluorolog - Horiba Jobin Yvon), ilustrado na Figura 19. O fluorômetro pertence ao laboratório do grupo de pesquisa Materiais Eletroativos Orgânicos (EOM), supervisionado pelos professores Fernando e Andrew da Universidade de Durham, Inglaterra.

A excitação é feita usando uma lâmpada de xenônio (Xe) (1), que é conduzida por um monocromador duplo (2) para a definição do comprimento de onda, e incide na amostra (4), que pode ser em uma solução ou em um filme. Dessa forma, fluorescência é coletada em uma configuração de ângulo reto, através de outro monocromado duplo (5) e sendo coletada por um tubo fotomultiplicador (7). Os espectros de fluorescência são obtidos com um comprimento de onda de excitação fixo, varrendo toda a área de interesse e colhendo o sinal de luz em cada comprimento de onda. Também é possível obter os espectros de excitação. Nessa caso, o comprimento de onda de emissão permanece constante, ao passo que o comprimento de onda de excitação é varrido por toda a região de absorção da amostra, onde a variação da intensidade de emissão é função do comprimento de onda . Os espectros são corrigidos para a resposta do detector. O tamanho da abertura das fendas, para excitação (3) e emissão (5), e o tempo de integração também podem ser ajustados.

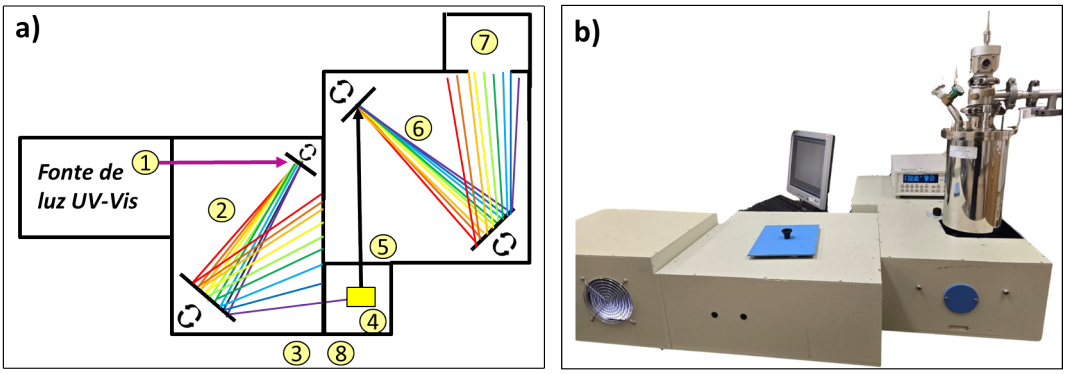

Figura 19 – Esquema experimental e fotografia do fluorômetro. **Fonte(a):** Imagem adaptada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024.

Um sistema contendo um espectrômetro, também foi utilizado para colher espectros de fotoluminescência das amostras. O processo começa com uma fonte de excitação (1), que fornece a energia necessária para excitar os elétrons na amostra. Normalmente, utiliza-se laseres ou LEDs em uma faixa específica de comprimentos de onda. A amostra (2) é colocada em uma posição onde pode ser irradiada pela luz de excitação e pode estar em estado sólido ou líquido. As lentes biconvexas (3) são usadas para focar a luz emitida pela amostra. A focalização é para maximizar a intensidade da fluorescência emitida pela amostra. Posteriormente, antes de a luz emitida pela amostra atingir o espectrometro, ela passa por um filtro (4). Este filtro é utilizado para selecionar o comprimento de onda específico, bloqueando comprimentos de onda indesejados e garantindo que o sinal detectado seja exclusivamente devido à fluorescência da amostra. Finalmente, a luz filtrada é direcionada para um espectrômetro de fluorescência (5). O espectrômetro detecta a intensidade de cada comprimento de onda. O dispositivo converte a luz detectada em um sinal elétrico que é então processado para gerar o espectro de fluorescência da amostra que é mostrado na tela do computador (6). O sis-

tema é mostrado na figura 20. O equipamento fica situado no laboratório de Fotofísica Molecular da Universidade Federal de Itajubá, supervisionado pelo professor Roberto Shigueru.

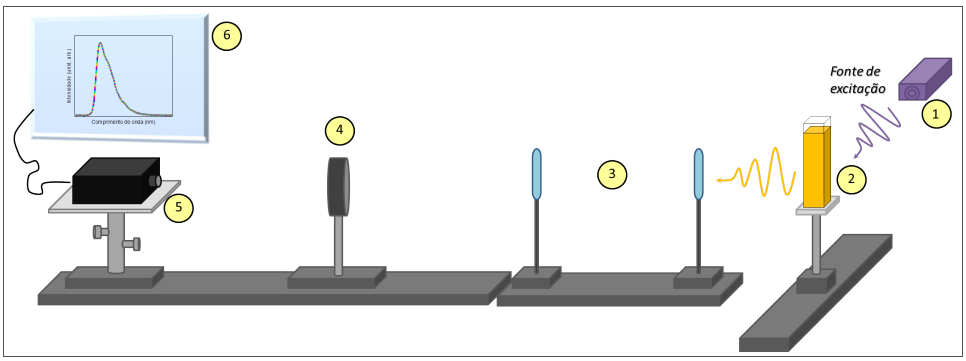

Figura 20 – Esquema experimental para medidas de fotoluminescência. **Fonte:** arquivo pessoal 2024.

3.4.1 Medidas dependentes da temperatura

Para obter as medidas em função da temperatura utilizou-se um criostato (mostrado na Figura 21) *Janis VNF100* de nitrogênio líquido de temperatura variável com faixa operacional entre $65K$ e $350K$. O criostato pertence ao laboratório do grupo de pesquisa Materiais Eletroativos Orgânicos (OEM), supervisionado pelos professores Fernando e Andrew da Universidade de Durham, Inglaterra.

O controle da temperatura é realizado por meio de um controlador altamente preciso, que regula a quantidade de nitrogênio líquido introduzido no sistema. A amostra é resfriada por um fluxo de vapor de nitrogênio e, em sua proximidade contém um sensor para monitorar a temperatura em tempo real. O criostato é composto por: (1) uma câmara de amostra com uma janela dupla de quartzo, dentro da qual o suporte da amostra está situado. A altura e o ângulo do filme podem ser controlados através de um botão manual no topo do criostato (2). Abertura da câmera de nitrogênio líquido (3), câmara de vácuo externa (4) para isolar a câmara de amostra, o plugue do controlador de temperatura é conectado nas válvulas (5) e (6) para controlar o nível de vácuo da câmara de amostra.

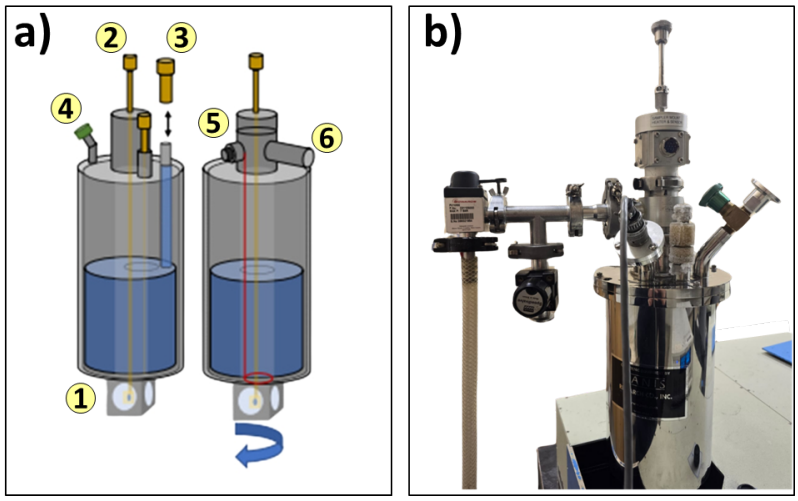

Figura 21 – Criostato utilizado para realizar medidas em função da temperatura: esquema experimental e fotografia. **Fonte(a):** Imagem retirada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024.

3.5 Fotoluminescência resolvida no tempo

As medidas de fotoluminescência com resolução temporal foram coletados usando um conjunto de equipamentos pertencente ao laboratório do grupo de pesquisa Materiais Eletroativos Orgânicos (OEM), supervisionado pelos professores Fernando e Andrew da Universidade de Durham, Inglaterra.

O sistema é equipado com um laser de *Nd:YAG* pulsado (1), operando com uma frequência de 10 *Hz* e com um intervalo de pulso de 150 *ps*. No sistema estão disponíveis três comprimentos de onda de excitação : 266 *nm*, 355 *nm* e 532 *nm*. A amostra também pode ser excitada por um laser de nitrogênio (2), *MNL 100*, operando com taxa de frequência de 1 a 30 *Hz* e intervalo de pulso de 3 *ns*.

Um conjunto de espelhos (3), um espelho basculante (4) e o divisor de feixe (5) constituem o caminho do feixe de luz até o suporte onde a amostra está posicionada (6). Um conjunto de lentes convergentes são usadas para colimar e focalizar o feixe de fotoluminescência, que é então coletado através de um espectrógrafo JY-190 (7) e detectado com uma câmera iCCD (Stanford Computer Optics 4 Picos), com precisão temporal de 200 *ps* (8).

Esta configuração experimental permite a obtenção de espectros e decaimentos tanto de fluorescência quanto de fosforescência usando o método de aquisição com controle de tempo. O esquema experimental é apresentado na Figura 22.

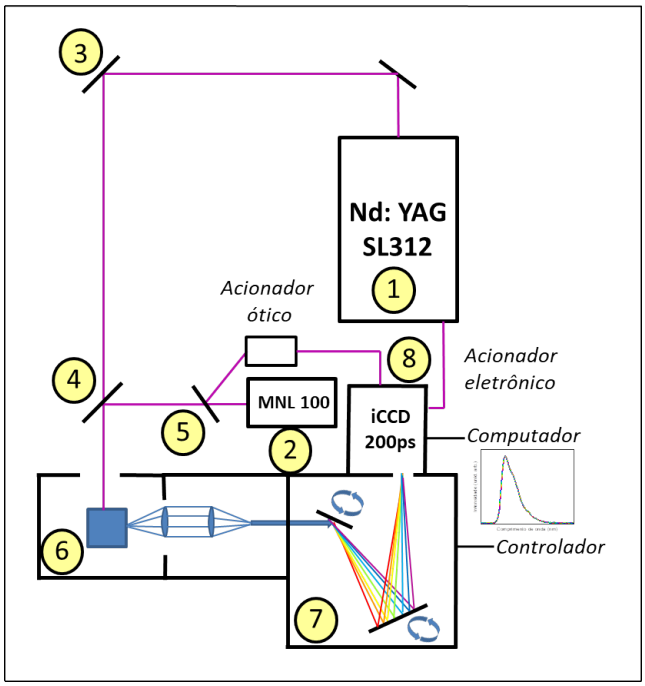

Figura 22 – Esquema experimental do equipamento que mede fotoluminescência resolvida no tempo. **Fonte:** Imagem adaptada de [11].

3.6 Fluorescência resolvida no tempo

A técnica TCSPC é amplamente reconhecida por sua alta sensibilidade na determinação de tempos de vida. De forma geral, a técnica registra os tempos de chegada de fótons individuais em um comprimento de onda específico após a excitação óptica de uma amostra. Uma fonte de excitação pulsada gera um pulso de início na eletrônica de temporização. Subsequentemente, um pulso de "parada"na eletrônica de temporização é acionado pela detecção de um fóton emitido. A diferença de tempo entre esses dois sinais representa uma contagem. Portanto, repetindo o processo de excitação-emissão múltiplas vezes (até 10.000 contagens no canal de pico), constrói-se um histograma que correlaciona as contagens em relação ao tempo. O esquema experimental simplificado do TCSPC é ilustrado na Figura 23.

O conjunto de equipamentos utilizado pertence ao laboratório do grupo de pesquisa Materiais Eletroativos Orgânicos (OEM), supervisionado pelos professores Fernando e Andrew da Universidade de Durham, Inglaterra. O conjunto inclui fontes de excitação, geralmente lasers ou LEDs, um monocromador e um detector de fótons integrado com um tubo fotomultiplicador. Neste estudo, utilizou-se uma fonte de excitação Horiba DeltaDiode 301nm acoplado aos demais componentes do sistema. O sistema permite que as medições sejam registradas em várias condições, incluindo ar e soluções desgaseificadas, diferentes temperaturas, filmes sólidos, em ambientes de vácuo ou ar.

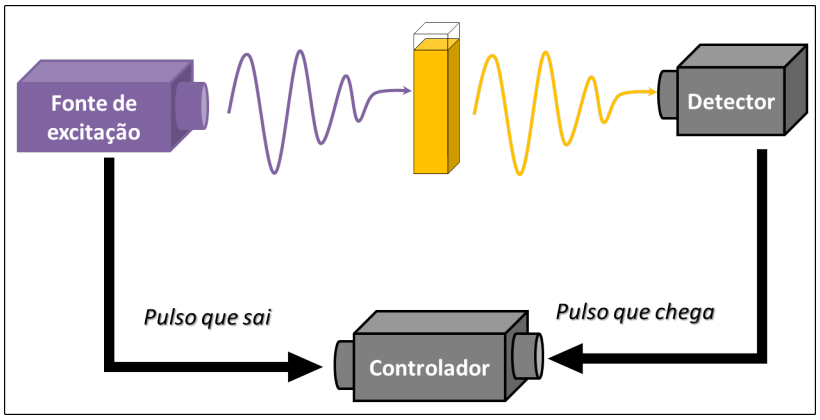

Figura 23 – Esquema experimental de contagem de fótons únicos correlacionada com o tempo (TCSPC). **Fonte:** Imagem adaptada de [12].

3.7 Rendimento Quântico de Fotoluminescência (PLQY)

O PLQY é uma característica inerente dos materiais orgânicos que emitem luz, e pode ser descrito como a razão entre os fótons absorvidos e os fótons emitidos:

$$\Phi_{PLQY} = \frac{Fótons\ Emitidos}{Fótons\ Absorvidos}$$

Os valores de PLQY foram obtidos usando um PLQY Quantaurus (QY Hamamatsu) que pertence ao laboratório do grupo de pesquisa Materiais Eletroativos Orgânicos (OEM), supervisionado pelos professores Fernando e Andrew da Universidade de Durham, Inglaterra. O equipamento é composto por uma esfera integradora calibrada. O feixe de laser (1), usado como excitação, passa por um filtro de densidade neutra (2), uma lente convexa (3) e atinge a amostra (4), localizada dentro da esfera integradora (5). A superfície interna da esfera integradora é revestida com um material branco e altamente reflexivo, que dispersa tanto o feixe de excitação quanto a luminescência da amostra, distribuindo-os uniformemente na superfície interna da esfera. A potência total da luminescência emitida pela amostra, bem como a potência total da luz de excitação absorvida pela amostra, podem assim ser medidas, livres de quaisquer imprecisões causadas pela natureza altamente direcional da luminescência da amostra no estado sólido. A luminescência e o feixe de excitação dispersos são então coletados através da fibra óptica (6) e registrados usando um espectrofotômetro (7). Um esquema da configuração experimental é mostrado na Figura 24.

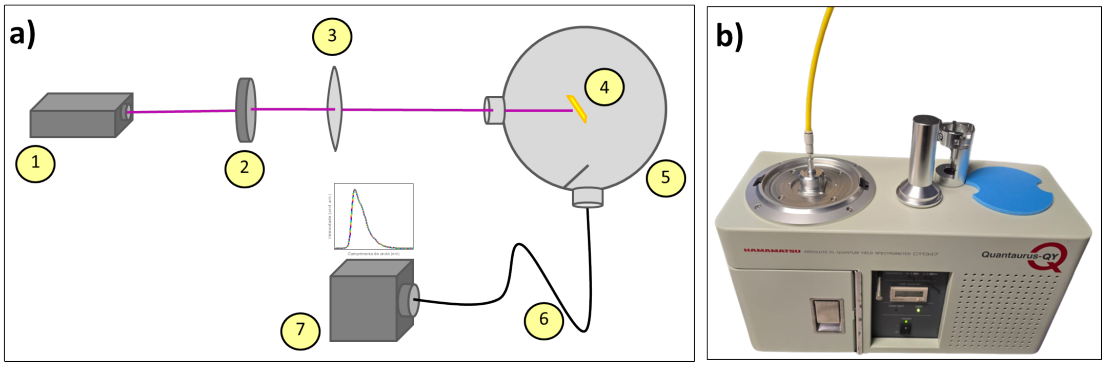

Figura 24 – Esquema experimental e fotografia do equipamento de medidas PLQY. **Fonte(a):** Imagem adaptada de [11]; **Fonte(b):** arquivo pessoal 2024.

As medidas experimentais de PLQY consistiram nas seguintes etapas: (1) Usar uma potência de laser de excitação constante para todas as medições, coletando o perfil do laser de excitação e os espectros de fotoluminescência quando a amostra é diretamente excitada. Estes são identificados como L_I e E_I, respectivamente; (2) repetir a medição com a amostra fora do feixe de laser. Esses sinais são identificados como L_o e E_O, respectivamente, e contabilizam a contribuição de excitações secundárias; (3) repetir o experimento com a esfera vazia. Nessa situação, não há emissão e o perfil do laser é identificado como L_E. A geometria usada nas etapas de 1 a 3 são mostrados na Figura 25.

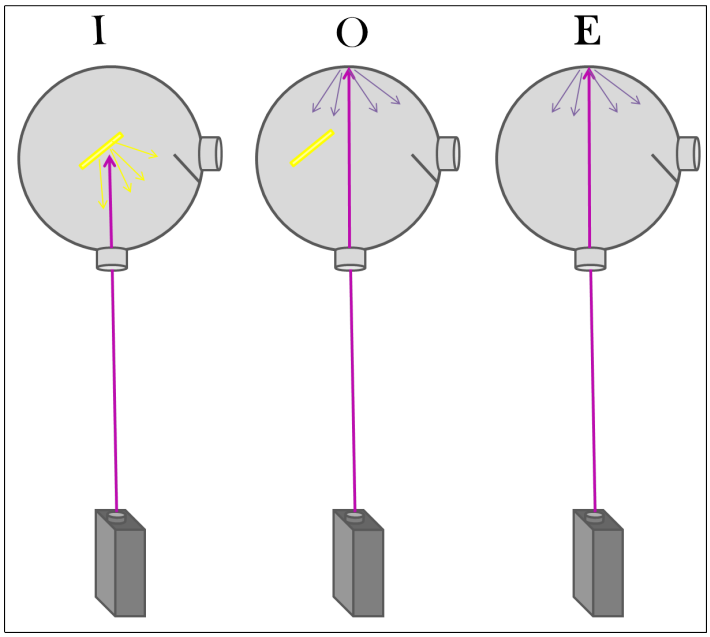

Figura 25 – Posição do laser e da amostra para medição de PLQY. **Fonte:** Imagem adaptada de [11].

O rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_{PLQY}) é então determinado usando a equação abaixo:

$$\Phi_{PLQY} = \frac{E_I(1-A)E_O}{A \cdot L_E}$$

Onde A é:

$$A = \frac{L_O - L_I}{L_O}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos e discute as moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09, em soluções e em filmes. Inicialmente, são abordadas as propriedades de absorção, os efeitos dos solventes na emissão de fluorescência, descrevendo como a polaridade do solvente pode influenciar esse processo. Em seguida, são discutidos os aspectos da fotoluminescência, com ênfase no fenômeno de fosforescência observado em condições ambientes. Além disso, a fotoluminescência é analisada em função da temperatura e da exposição à radiação UV-Vis. A seção também explora os efeitos das matrizes poliméricas na emissão fotoluminescente das moléculas. Por fim, é apresentada uma discussão detalhada sobre os tempos de vida da fluorescência, comparando o comportamento das amostras em solução e em filme.

4.1 Absorção e propriedades fotoluminescentes

A Figura 26 mostra os espectros de absorção UV-Vis das moléculas estudadas em temperatura ambiente. Os espectros apresentam regiões bem estruturadas e semelhantes com máximos localizados em aproximadamente 270 *nm*, 330 *nm*, 345 *nm* e 365 *nm*. Esses bandas podem ser atribuídos às propriedades ópticas dos compostos heterociclos que compõem as moléculas: piridina (C_5H_5N) e carbazol ($C_{12}H_9N$). A unidade de piridina absorve em aproximadamente 255 *nm* e a unidade de carbazol absorve em aproximadamente 350 *nm* [40] [41] [42].

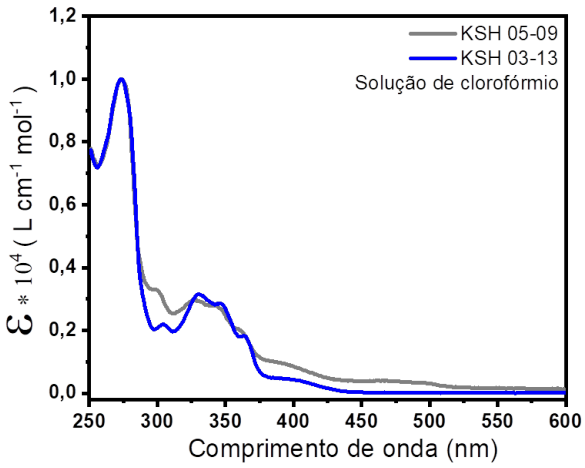

Figura 26 – Espectros de absorção das moléculas em solução de clorofórmio.

Os espectros de emissão das moléculas em solventes de THF, tolueno, DCM e clorofórmio são mostrados na Figura 27.

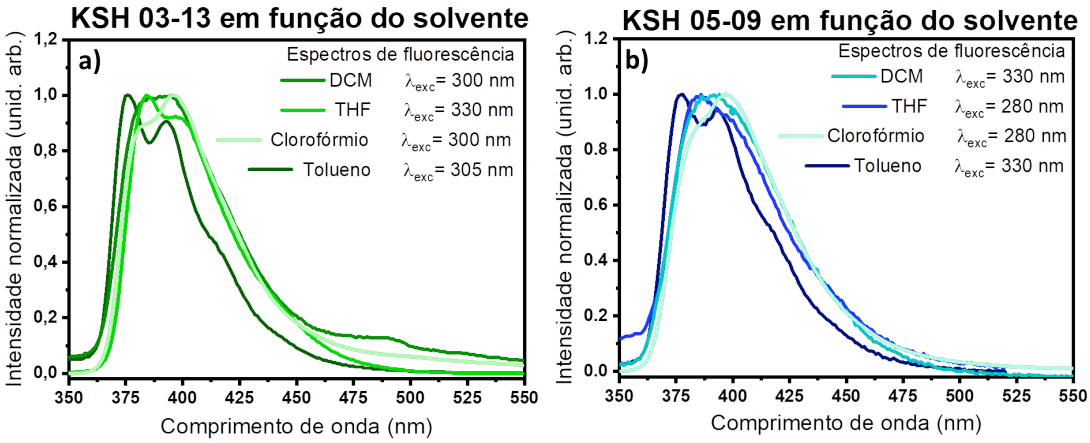

Figura 27 – Espectros de fluorescência em solventes de DCM, THF, clorofórmio e tolueno.

Os espectros de emissão de fluorescência das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em diferentes solventes apresentam pequenas variações. Essas variações podem ser atribuídas à polaridade dos solventes utilizados. Os solventes DCM, THF e clorofórmio possuem uma maior polaridade em relação ao solvente tolueno. Na KSH 03-13 Figura 27 **a)** observa-se bandas mais largas em solventes de THF, DCM e clorofórmio comparado com a emissão em solução de tolueno. Esse resultado indica que solventes mais polares favorecem na estabilização do estado excitado, resultando em uma menor energia. De maneira similar, a molécula KSH 05-09 na Figura 27 **b)**, também apresenta pequenas variações na largura da banda nos solventes mais polares. Além da largura das bandas, é apresentado nos espectros de solventes menos polares, resolução vibracional. Isso pode ser atribuído ao fato de que, em solventes menos polares como o tolueno, as moléculas do solvente não interagem fortemente com as moléculas em estudo, permitindo que as características vibracionais da molécula apareçam no espectro de emissão.

A Figura 28 apresenta a comparação dos espectros de absorção, *Excitação de fotoluminescência* (PLE) e os espectros de emissão fluorescência das moléculas. Os espectros de PLE apresentam as transições de absorção ativas na PL. As bandas são as regiões de energias com maiores probabilidades e a resolução é devido ao confinamento dos modos normais de vibração. A molécula KSH 03-13 (Figura 28 **a)**) apresenta uma emissão predominante na região do azul em solução de clorofórmio com um máximo em aproximadamente 410 *nm*. Essa emissão característica é atribuída à transição do estado excitado singleto de menor energia para o estado fundamental, onde os elétrons excitados retornam ao seu estado inicial, emitindo fótons na faixa de comprimentos de onda correspondentes ao azul. Nos espectros de fluorescência em filmes finos de PMMA (Figura 28 **b)**), observa-se um deslocamento do espectro para maiores comprimentos

de onda, com emissão na região do verde (máximo em 490 nm). Na molécula KSH 05-09 (Figura 28 **d)**) também observa-se um deslocamento do espectro de emissão em filme fino para a região do verde (máximo em aproximadamente 490 nm), em relação ao espectro em solução (Figura 28 **c)**). Em filmes finos, as moléculas ficam mais proximas umas das outras e promove interações de acoplamento que podem alterar a distribuição eletrônica e as energias de transição dos estados excitados. Dessa forma, foram utilizados outras técnicas de espectroscopia (que serão discutidas em sequência) para determinar a origem dessa emissão.

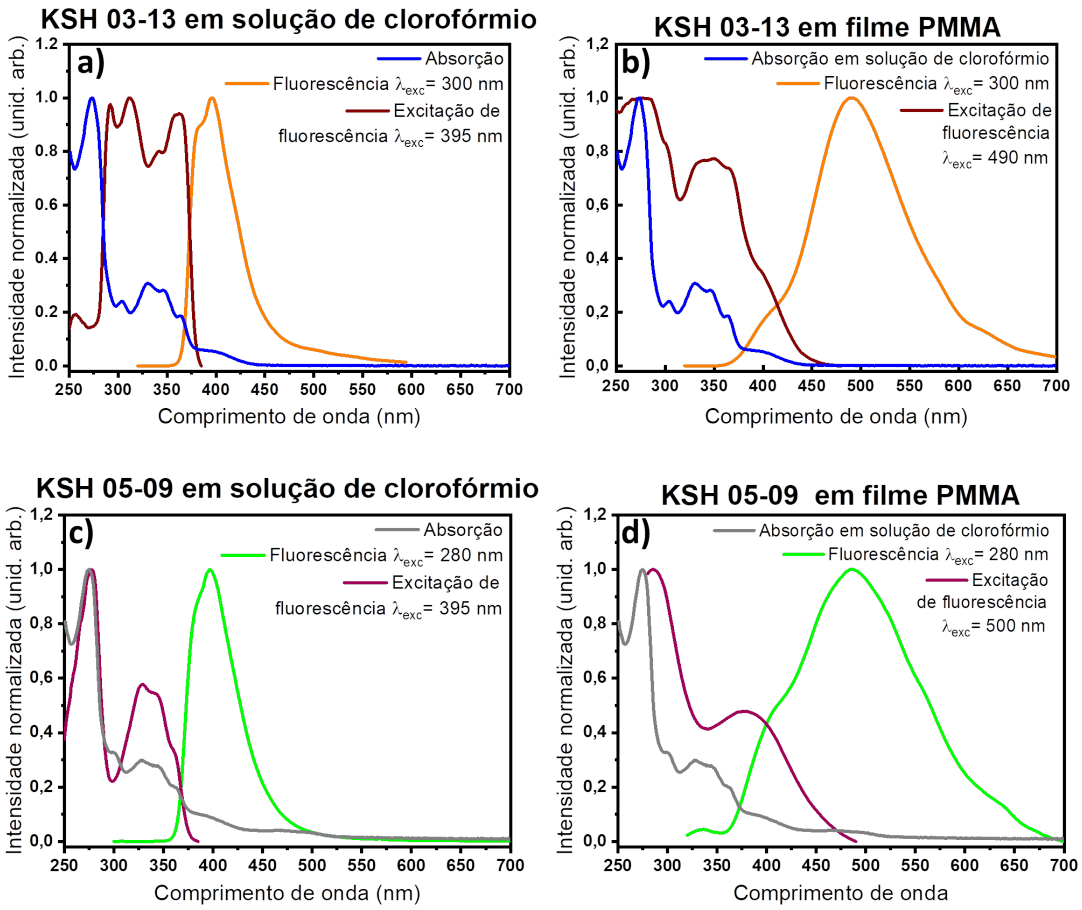

Figura 28 – Espectros de fotoluminescência em solução de clorofórmio e em filme de PMMA.

Os rendimentos quânticos de fluorescência foram medidos em filmes finos de PMMA, resultando nos valores mostrados na Tabela 4.1.1.

Em filme PMMA	Comprimento da onda (nm)	PLQY (%)
KSH 03-13	280	12,20
KSH 05-09	280	3,1

Tabela 4.1.1 – Eficiência quântica de fotoluminescência em filme de PMMA.

A KSH 03-13, mostra um PLQY de 12, 20% na emissão de fluorescência em filme

de PMMA, enquanto KSH 05-09, com um PLQY de $3,1\%$, apresenta uma eficiência significativamente menor. Essa menor eficiência pode ser atribuída a uma maior taxa de processos não radiativos ou interações menos favoráveis com a matriz polimérica.

4.2 Fenômeno de fosforescência

As moléculas orgânicas puras em matrizes poliméricas de PMMA, quando expostas à excitação por uma lâmpada UV de comprimento de onda de 365 nm, apresentam emissão de fosforescência em temperatura ambiente após desligar a luz UV. A Figura 29 apresenta imagens observadas a olho nu.

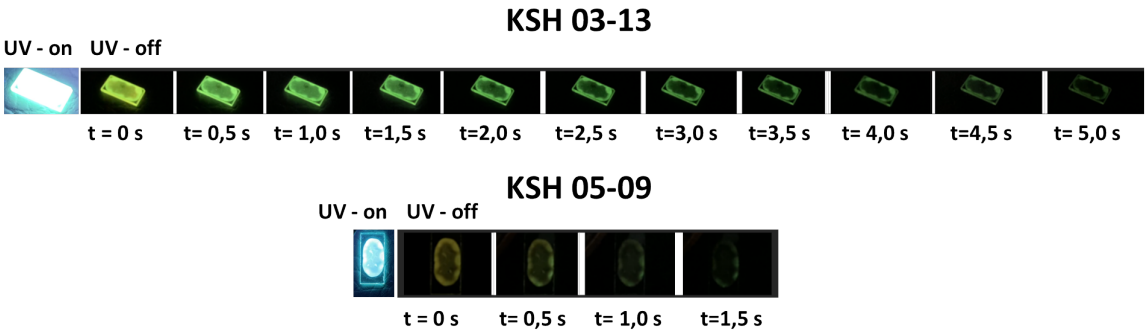

Figura 29 – Fosforescência em temperatura ambiente das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em filme de PMMA.

Este fenômeno observado foi associado às interações hóspede-hospedeiro (pequenas moléculas orgânicas - matrizes poliméricas). No caso das pequenas moléculas orgânicas KSHs, quando incorporadas em matrizes de PMMA, a configuração molecular e o ambiente químico ao redor das moléculas são modificados. O PMMA é um polímero inerte tradicional, frequentemente usado como um material hospedeiro que proporciona estabilização dos estados excitados tripletos atuando como uma camada protetora. Essa camada restringe a movimentação molecular e minimiza as interações não radiativas que geralmente dissipam a energia de excitação de tripletos através de transições não emissivas. Além disso, a presença de grupos hidroxila e ligações de hidrogênio nas matrizes poliméricas também contribuem na emissão de RTP. A formação das ligações de hidrogênio favorecem a estabilização dos estados tripletos, impedindo que eles retornem rapidamente ao estado fundamental através de processos não radiativos [43][44][45][46].

Na Figura 30, os gráficos **(a)** e **(b)** apresentam a intensidade integrada da emissão em função do tempo, em segundos. O comportamento temporal é observado com a fluorescência dominando nos primeiros nanossegundos e a fosforescência estendendo-se para tempos mais longos. As emissões de fluorescência estão associadas a transições de singleto ($S_1 \rightarrow S_0$), enquanto as emissões de fosforescência mais lentas decorrem

de transições de tripleto ($T_1 \rightarrow S_0$). A molécula KSH 03-13 apresenta um tempo de emissão de fosforescência relativamnete longo em relaçao a molécula KSH 05-09. Essa diferença de tempo de vida entre as duas moléculas pode ser associada a posição do nitrogênio no anel de piridina na estrutura da molécula, que pode influenciar as propriedades de estado excitado, afetando a eficiência da fosforescência.

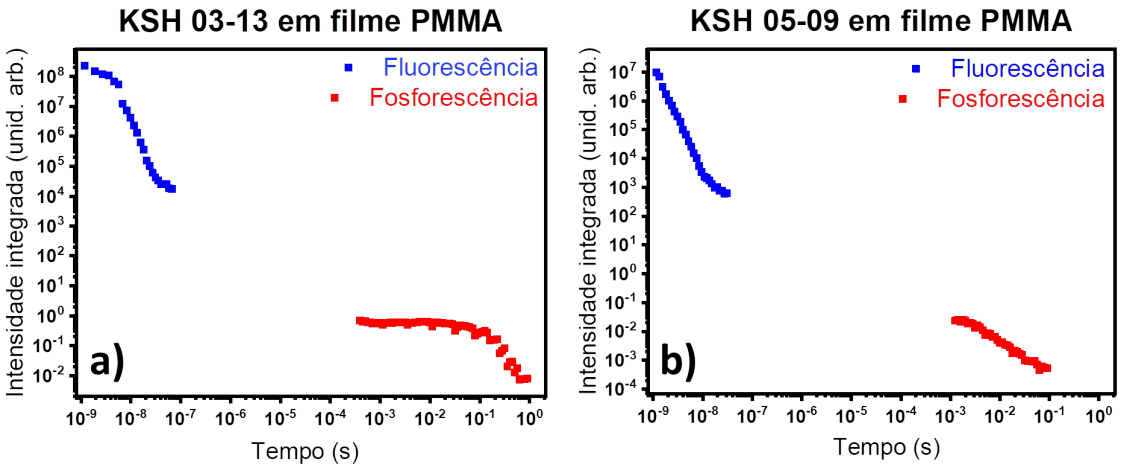

Figura 30 – Decaimento de fotoluminescência em filme de PMMA.

Os espectros de fotoluminescencia resolvidos no tempo das amostras KSH 03-13 (Figura 31 **a)**) e KSH 05-09 (Figura 31 **b)**) em filmes de PMMA, apresentam comportamentos característicos das emissões de fluorescência e fosforescência. O deslocamento dos espectros (tanto da fluorescência quanto da fosforescência) representa o decaimento do tempo de vida, no sentido representado pela seta. Os espectros de fosforescência de ambas as moléculas são similares e mostram uma banda principal com máximo em torno de 550 *nm* (região do verde-amarelo). Os comportamentos da emissão de fluorescência também são similares entre as duas moléculas e, apresentam uma banda com máximo em aproximadamente 490 *nm* (região do azul).

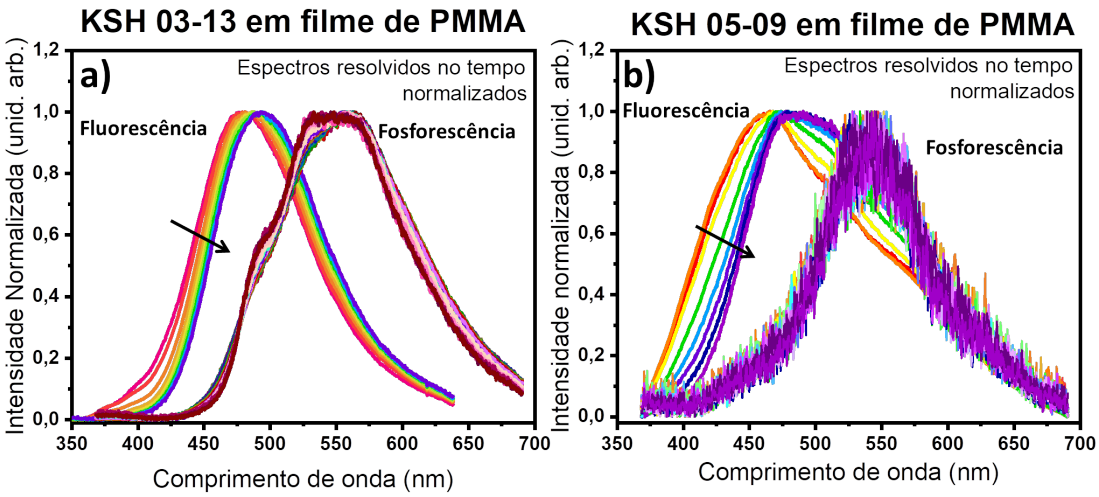

Figura 31 – Espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em filme de PMMA.

4.3 Fotoluminescência em função da temperatura

Nos espectros da Figura 32 vemos que há uma baixa variação nas intensidades dos espectros de PL em função da temperatura, mesmo com a variação de 80 K a 320 K. Essa pequena variação indica que os processos térmicos tem pouca influência na dinâmica dos estados excitados.

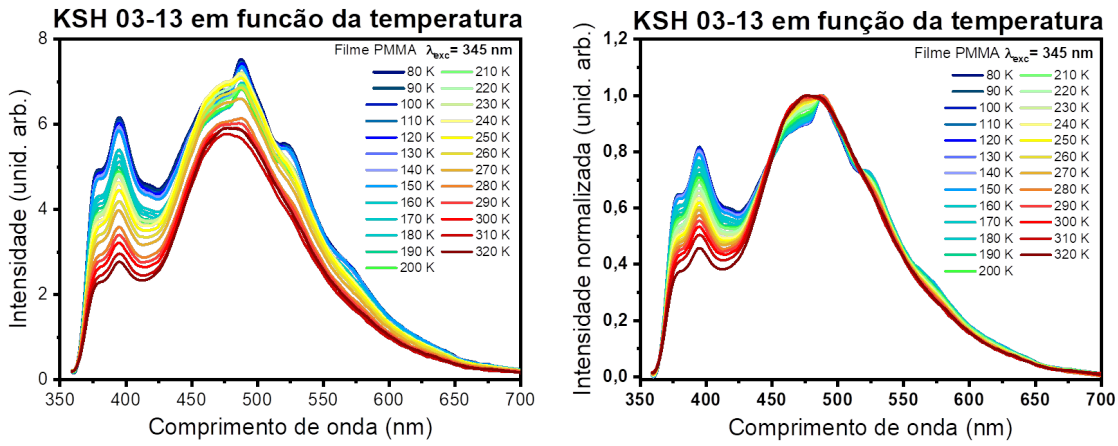

Figura 32 – Espectros de fotoluminescência em função da temperatura em filme de PMMA.

Os estados excitados não localizados normalmente não apresentam estrutura vibracional bem resolvida, pois os portadores de carga são delocalizados ao longo do material, resultando em uma média das interações vibrônicas que suaviza as características vibracionais nos espectros de PL. Além disso, as bandas com máximo em torno de 390 nm e 490 nm podem ser atribuídos a presença de processos de fluorescência e fosforescência, respectivamente.

4.4 Fotoluminescência em função do tempo de exposição à luz UV

Os gráficos da Figura 33 mostram a variação da intensidade de emissão da molécula KSH 05-09 em filme de PMMA em função do tempo de exposição à luz UV, com comprimento de onda de excitação em 300 *nm*.

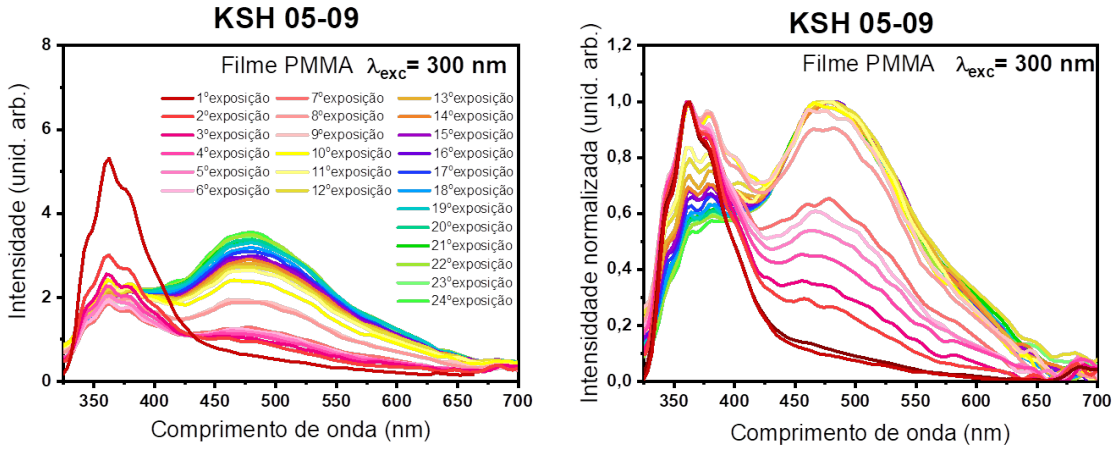

Figura 33 – Espectros de fotoluminescência em filme de PMMA mostrando variações na forma e na intensidade com o aumento do tempo de exposição à radiação UV.

Os espectros revela mudanças notáveis na forma e na intensidade à medida que o tempo de exposição ao UV aumenta. Bandas secundárias com máximo em aproximadamente 490 *nm*, tornam-se mais resolvidos com o tempo de exposição, enquanto na banda com máximo em torno de 370 *nm* observa-se uma diminuição da eficiência de emissão. Essa mudança pode ser atribuída a ativação de novos centros emissivos: a fosforescência, que conforme mencionado anteriormente é um efeito devido a formação de ligações de hidrogenio entre a molécula e a matriz polimérica.

4.5 Efeitos das matrizes poliméricas na emissão fotoluminescente

Para provar que as ligações de hidrogênio nas matrizes poliméricas contribuem na emissão de RTP e proporcionam um ambiente rígido que suprimi a perda de energia não radiativa do estado tripleto excitado, medimos os espectros de PL para moléculas incorporadas em quatro diferentes matrizes poliméricas: PMAA, PAA, Zeonex e PVDF. Obtivemos espectros tanto em condições de ar quanto a vácuo. Em todas as matrizes, foi observada emissão fotoluminescênte sob ambas as condições, sem apresentar diferenças significativas nos espectros, exceto a molécula KSH 05-09 na matriz de PVDF (Figura 34 **b)**) e a molécula KSH 03-13 na matriz de Zeonex (Figura 35 **a)**).

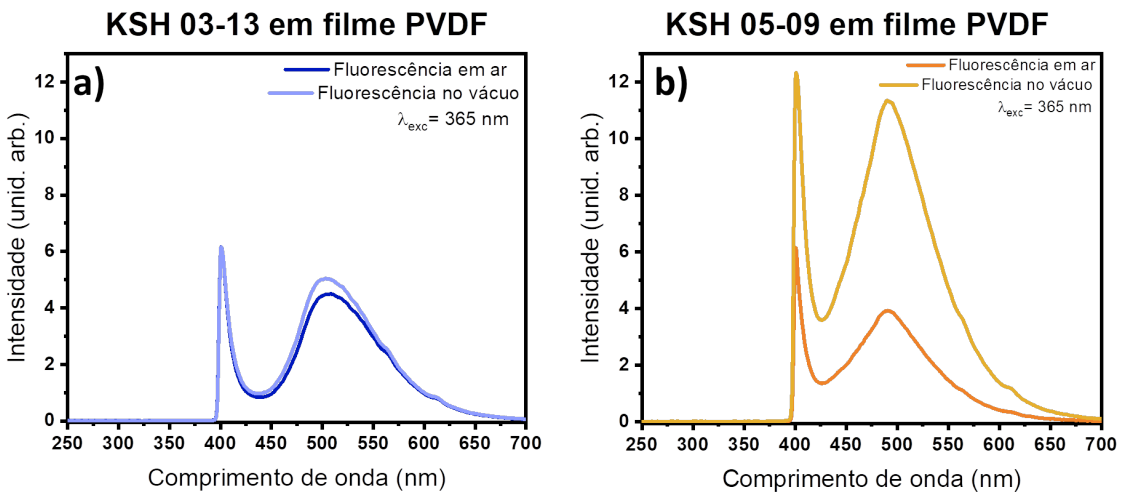

Figura 34 – Espectros de fotoluminescência em filme de PVDF.

A molécula KSH 05-09 incorporada na matriz de PVDF demonstrou um espectro significativamente mais intenso quando medida a vácuo em comparação com a medidas realizada em ar. Associamos esse aumento na intensidade à redução de processos causados pela presença de oxigênio e possíveis moléculas indesejadas presentes no ar, que interagem com os estados excitados.

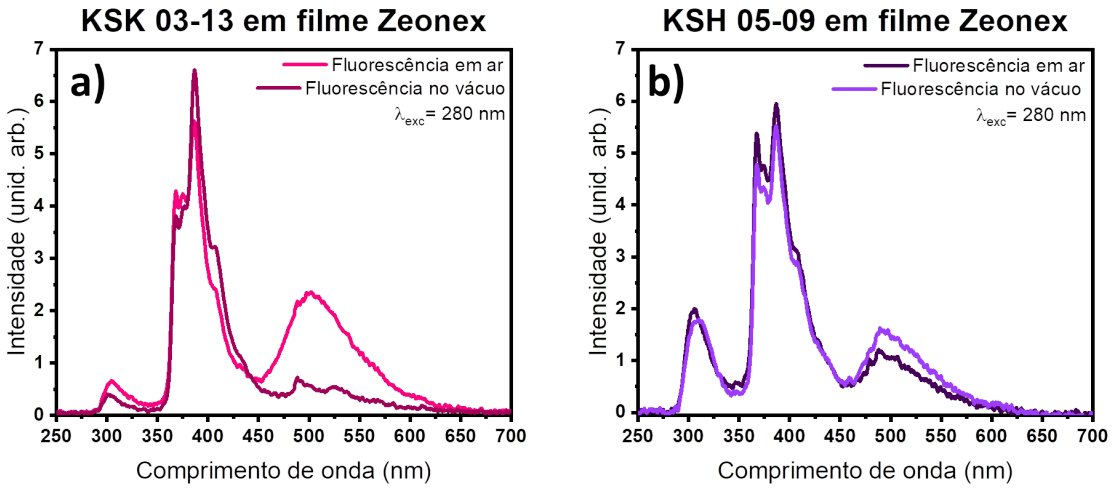

Figura 35 – Espectros de fotoluminescência em filme de Zeonex.

A molécula KSH 03-13 (Figura 35 **a**)) incorporada na matriz de Zeonex mostra uma intensa banda de emissão centrada em aproximadamente 390 *nm* e uma segunda banda menos intensa em torno de 515 *nm*. A segunda banda de emissão com máximo em aproximadamente 515 *nm* foi associada a fosforescência. Essa segunda banda apresenta uma menor intensidade a vácuo em comparação com a medida no ar. Essa diferença pode ser atribuído ao estado excitado que é mais sensível a remoção do oxigênio, ou que possui um processo de relaxação diferente quando o oxigênio é removido, resultando em menor intensidade. De maneira similar, na molécula KSH 05-09 (Figura

35 **b)**) associamos a segunda banda (máximo em aproximadamente 490 *nm*) a fosforescência. Como a matriz polimérica de zeonex não possui em sua estrutura compostos que contribuem para o RTP, como por exemplo Fósforo, Oxigênio e/ou Nitrogênio, não há RTP em nenhuma das moléculas incorporadas em zeonex.

A emissão das duas moléculas em matrizes de PMAA (Figura 36) apresentou intensidades similares em condições de ar e vácuo. Os espectros apresentaram bandas características de emissão voltada para o verde, com indicativo de que o ambiente tanto em condições de ar quanto a vácuo não teve impacto significativo na eficiência da fluorescência.

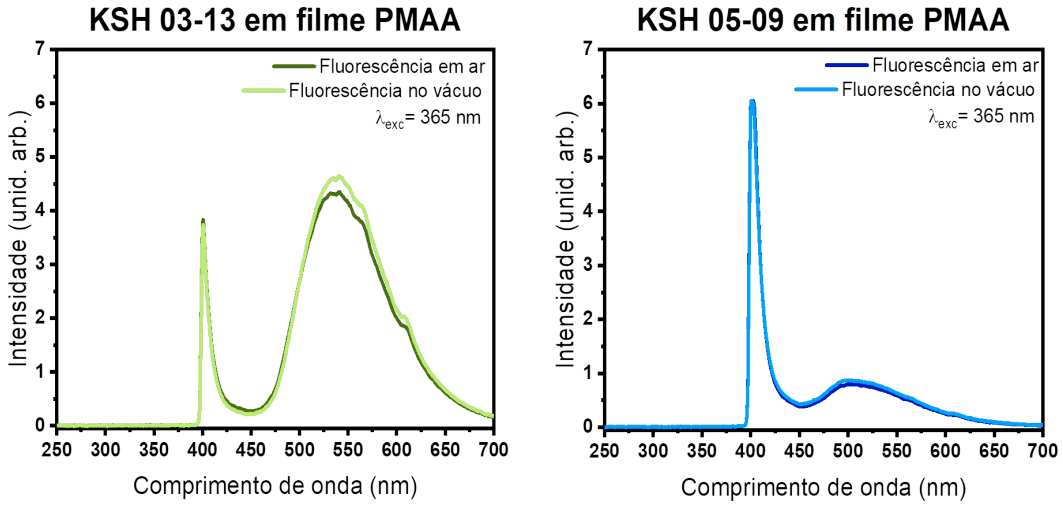

Figura 36 – Espectros de fotoluminescência em filme de PMAA .

A fluorescência das duas moléculas em matrizes de PAA (Figura 37) também apresentaram intensidades similares, em condições de ar e vácuo.

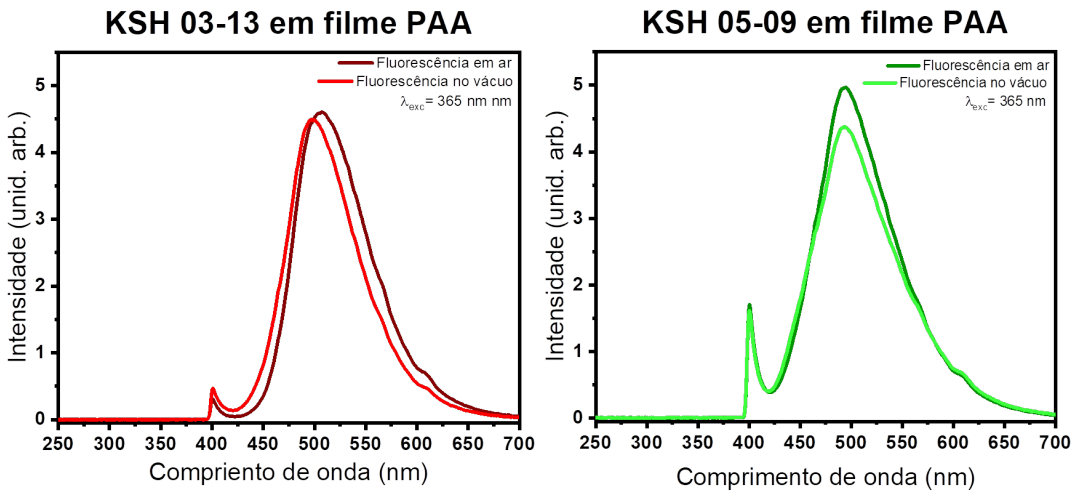

Figura 37 – Espectros de fotoluminescência em filme de PAA.

Em relação ao fênomeno de fosforescência, as duas moléculas, KSH 03-13 e KSH 05-09, apresentaram fosforescência à temperatura ambiente quando incorporadas na matriz de PAA. Isso significa que a matriz de PAA é rígida e impermeável ao oxigênio e, proporciona um ambiente adequado para o acoplamento eficiente dos estados excitados tripletos, permitindo a observação da fosforescência em condição ambiente (ver figura 38).

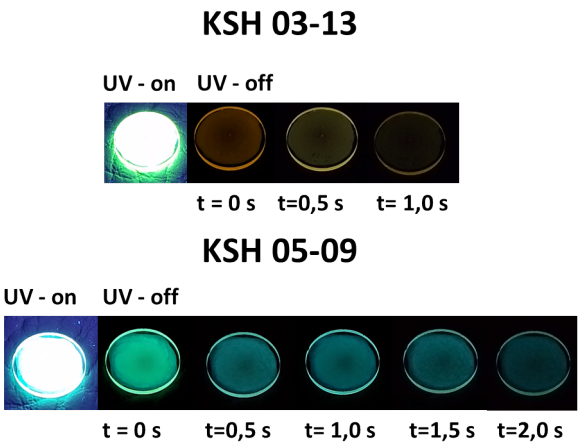

Figura 38 – Fosforescência em temperatura ambiente das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em filme de PAA.

Por outro lado, as moléculas incorporadas em matrizes de Zeonex e PVDF mostraram fosforescência somente sob condições de vácuo. Esse resultado nos informa que a presença de oxigênio no ambiente é um agente de desativação dos estados tripletos, que impossibilita a emissão da fosforescência. A remoção do oxigênio sob vácuo impede essa desativação e permiti a visualização da fosforescência. Embora as a moléculas incorporadas nas matrizes de Zeonex e PVDF apresentam fosforescência sob vácuo, as matrizes são porosas e acabam permitindo que oxigênio desative os estados excitados tripletos, impedindo a observação desse fenômeno em condições ambiente.

4.6 Tempos de vida de fluorescência

As medidas de decaimento temporal da fluorescência das duas moléculas foram realizadas em filme de PMMA e em solução de clorofórmio. Essas medidas foram obtidas no sistema de TCSPC conforme descrito no Capitulo 3. Para as medidas da molécula KSH 03-13, selecionamos o comprimento de onda dos seguintes máximos de emissão: em solução foi selecionda o máximo 495 nm e em filme de PMMA o máximo em 490 nm. Na molécula KSH 05-09 em solução de clorofórmio selecionamos o comprimento de onda de emissão máxima em 395 nm e em filme de PMMA um máximo em

500 *nm*. A Figura 39 mostra as curvas de decaimento, na qual são representadas pela cor vermelha e as curvas em preto representam o pulso do laser.

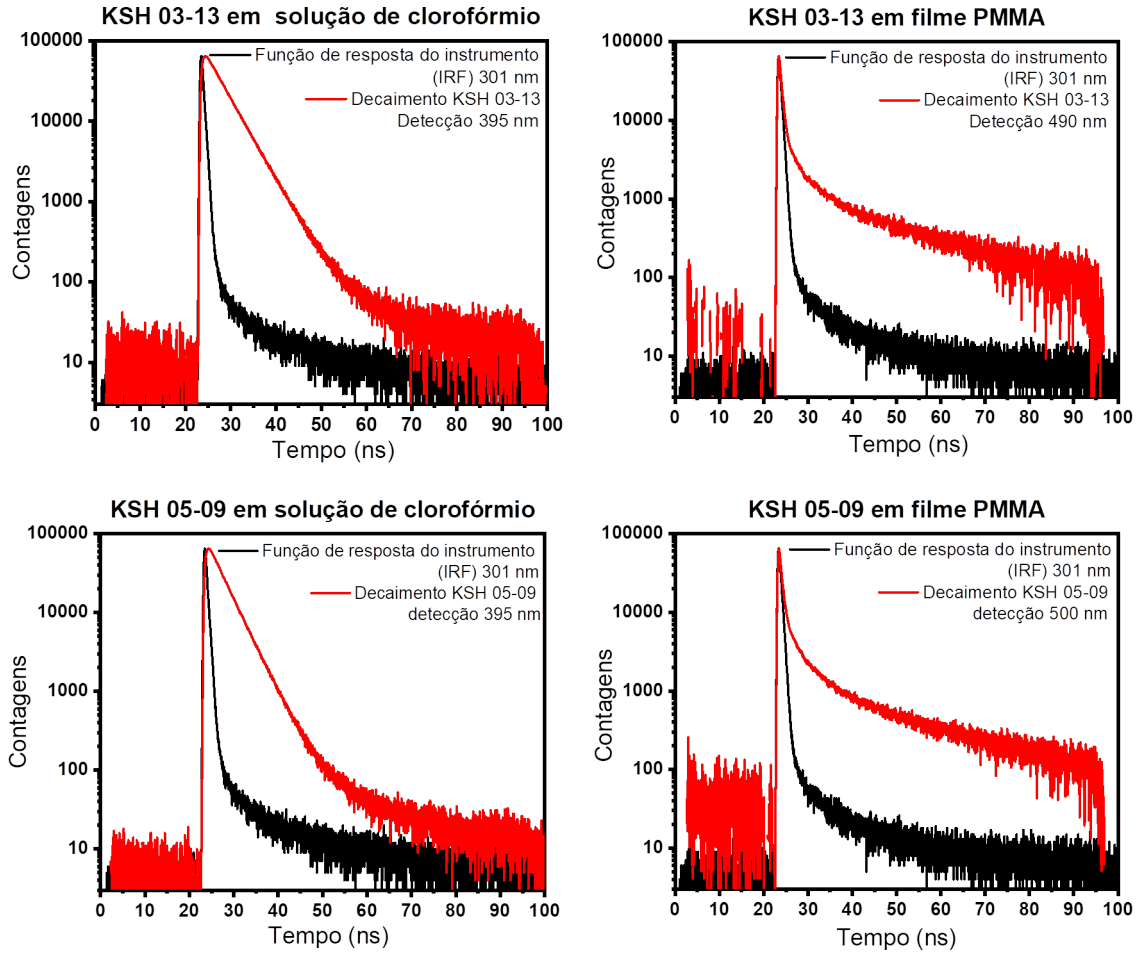

Figura 39 – Espectros de decaimento de fluorescência das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em solução de clorofórmio e em filme de PMMA.

A Tabela 4.6.1 apresenta os tempos de vida de fluorescência (τ), o erro (σ_τ), as contribuições percentuais, o tempo de vida médio ($<\tau>$) e o erro dos tempos de vida médio ($\sigma_{<\tau>}$) para as moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em solução de clorofórmio. Os estados excitados são estabilizados resultando em um único tempo de vida. Embora o ajuste da KSH 05-09 apresente dois tempos, a componente de 2,034 *nm* é bem pequena, cerca de $7,1\%$. Os tempos de vida médio são bem próximos para as duas moléculas, indicando que os processos de desativação são os mesmos para ambos os isômeros.

Tempo de vida de fluorescência em solução de clorofórmio Laser 301 nm					
Molécula	τ (ns)	σ_τ (ns)	Contribuição (%)	$<\tau>$(ns)	$\sigma_{<\tau>}$ (ns)
KSH 03-13: Detecção 395 nm	4,201	0,005	100	4,201	0,005
KSH 05-09: Detecção 395 nm	2,034 3,652	0,033 0,011	7,1 92,9	3,457	0,035

Tabela 4.6.1 – Tempos de vida de fluorescência em solução de clorofórmio.

A Tabela 4.6.2 apresenta os tempos de vida de fluorescência (τ), o erro (σ_τ), as contribuições percentuais, o tempo de vida médio ($<\tau>$) e o erro dos tempos de vida médio ($\sigma_{<\tau>}$) para as moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09 em filme de PMMA. A KSH 03-13 apresenta três tempos de vida diferentes, com o componente mais longo de 18,039 *ns* contribuindo com $32,3\%$ da emissão. O componente de 0,164 *ns* tem a maior contribuição ($48,1\%$), o que resulta em um tempo médio de vida muito menor (0,330 *ns*) comparado à solução. De maneira similar, a KSH 05-09 também apresenta três tempos de vida em filme de PMMA, com o componente mais longo de 15,634 ns contribuindo com $33,6\%$. O componente mais curto de 0,211 *ns* contribui com $41,3\%$, resultando em um tempo médio de vida de 0,484 *ns*. Esses resultados indica que, assim como a KSH 03-13, a KSH 05-09 sofre um aumento nos processos de desativação não radiativa em filme de PMMA, diminuindo significativamente o tempo de vida médio comparado à solução de clorofórmio.

Tempo de vida de fluorescência em filme de PMMA Laser 301 nm					
Molécula	τ (ns)	σ_τ (ns)	Contribuição (%)	$<\tau>$(ns)	$\sigma_{<\tau>}$ (ns)
KSH 03-13: Detecção 490 nm	0,164 2,532 18,039	0,017 0,117 0,736	48,1 19,6 32,3	0,330	0,746
KSH 05-09: Detecção 500 nm	0,211 2,647 15,634	0,013 0,101 0,475	41,3 25,1 33,6	0,484	0,486

Tabela 4.6.2 – Tempos de vida de fluorescência em filme de PMMA.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo, são apresentada as conclusões do estudo realizado sobre as propriedades fotofísicas das moléculas orgânicas KSH 03-13 e KSH 05-09.

O objetivo desse estudo foi alcançado com êxito. A análise dos dados permitiram-nos identificar os mecanismos responsáveis pela emissão de fosforescência em temperatura ambiente.

Em nosso trabalho, a emissão das duas moléculas orgânicas provinda do decaimento do primeiro estado excitado tripleto para o estado singleto fundamental, contribuiu de forma eficiente em temperatura ambiente em matrizes de PAA e PMMA. Conforme nossos resultados, concluímos que o sistema RTP está baseado no ambiente rígido da matriz polimérica, que suprimi a perda de energia não radiativa do estado tripleto excitado. A densidade do polímero também pode proteger parcialmente o oxigênio da extinção do estado tripleto excitado. Além disso, a rede rígida é construída por meio de ligação de hidrogênio e outras interações, alcançando facilmente o RTP. As imagens capturadas a olho nu nos forneceram uma confirmação visual do fenômeno, contribuindo para a compreensão dos estados tripletos envolvidos.

Adicionalmente, foi possível analisar diversos aspectos importantes sobre o comportamento fotofísico das moléculas KSH 03-13 e KSH 05-09, tanto em solução quanto em filmes. Em solução observamos que a polaridade dos solventes de THF, DCM, clorofórmio e tolueno exerce uma influência significativa sobre as propriedades das moléculas investigadas. As variações na polaridade alteram as interações intermoleculares, resultando em modificações nas características dos espectros das moléculas. Em relação ao comportamento fotofísico das moléculas em filmes de PVDF, PMAA e zeonex, observamos que essas matrizes não contribuíram de maneira efetiva para o fenômeno de RTP. Isso pode estar relacionado ao fato de que essas matrizes não proporcionaram um ambiente suficientemente rígido para proteger a molécula de processos não radiativos e consequentemente comprometeu a estabilização do estado excitado tripleto.

As técnicas utilizadas, como a absorção óptica, fotoluminescência e eficiência quântica de emissão, forneceram dados fundamentais para a caracterização dos materiais. Além disso, o uso de métodos com resolução temporal, como a fluorescência resolvida no tempo e a detecção de emissão fosforescente através da câmera iCCD, nos permitiu uma análise detalhada das dinâmicas de emissão das moléculas. As moléculas exibem comportamento fotofísico em várias condições experimentais, incluindo

variações de temperatura. Observou-se que as propriedades de emissão de fluorescência foram mantidas ou ajustadas de maneira previsível, indicando que as moléculas possuem um desempenho confiável e adaptável, essencial para possíveis aplicações.

Em conclusão, os conhecimentos adquiridos nesta pesquisa podem ser aplicados em diversas áreas, como dispositivos optoeletrônicos, sensores, bioimagem e segurança de documentos e, abre caminho para futuras pesquisas baseadas nas propriedades fotofísicas detalhadas dessas moléculas orgânicas.

Referências

1 SAMSUNG. 2023. Disponível em: <https://www.samsung.com/pt/tvs/oled-tv/s90c-77-inch-tq77s90catxxc/>. 9, 18

2 ASUS. Disponível em: <https://tecnoblog.net/noticias/2022/01/05/asus-zenbook-17-fold-e-um-notebook-com-tela-oled-dobravel-e-novo-chip-intel/>. 9, 18

3 Van Mullekom, H. et al. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 32, n. 1, p. 1–40, 2001. ISSN 0927-796X. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X00000292>. 9, 17, 22

4 BARROW, G. *Introduction to Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1962. (International student ed). ISBN 9780070859043. Disponível em: <https://physicaeducator.files.wordpress.com/2018/02/barrow-introductiontomolecularspectroscopy.pdf>. 9, 25

5 ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. Fourth edition. Oxford University Press, 2005. ISBN 0-19-927498-3, 10987654321. Disponível em: <https://web.stanford.edu/~oas/SI/QM/Atkins05.pdf>. 9, 24, 25

6 VALEUR, B. Absorption of uv–visible light. In: _____. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. John Wiley Sons, Ltd, 2001. cap. 2, p. 20–33. ISBN 9783527600243. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600248.ch2>. 9, 23, 26, 27, 29, 30, 31, 32, 34, 40

7 BALL, D. W.; KEY, J. A. *Introductory Chemistry – 1st Canadian Edition*. First edition. [s.n.], 2014. ISBN 9781774200032. Disponível em: <https://opentextbc.ca/introductorychemistry/chapter/valence-bond-theory-and-hybrid-orbitals/>. 9, 28

8 BRUICE, P. Y. *Organic Chemistry*. 5th. ed. Pearson, 2006. ISBN 13-978-0131963160, 10-0131963163. Disponível em: <https://biologystudentuprcayey.files.wordpress.com/2012/08/organic-chemistry-5th-edition-by-paula-yurkanis-bruice.pdf>. 9, 28

9 HEINZ, B.; ANNA, K. Charge transport in organic semiconductors. *Topics in current chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, v. 312, p. 1–65, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/128_2011_218>. 9, 26, 29

10 STEINER, U. E. Fundamentals of photophysics, photochemistry, and photobiology. In: _____. *Photodynamic Therapy: From Theory to Application*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. p. 25–58. ISBN 978-3-642-39629-8. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39629-8_2>. 9, 30, 31

11 NOBUYASU-JUNIOR, R. S. *Photophysics of TADF Emitters and their application in OLEDs*. Tese (Doctoral thesis) — Durham University, 2018. Disponível em: <http://etheses.dur.ac.uk/12633/>. 10, 39, 41, 43, 44, 46

12 FRANCA, L. G. *Advanced spectroscopy studies of highly-efficient emitter molecules*. Tese (Doctoral thesis) — Durham University, 2024. Disponível em: <http://etheses.dur.ac.uk/15563/>. 10, 45

13 POWELL, L.; ZISSIS, G.; IKEDA, H. Displays and lighting: Toward a bright future [from the editor's desk]. *IEEE Industry Applications Magazine*, v. 14, n. 4, p. 2–5, 2008. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=4539743&isnumber=4539738>. 17

14 GIANNI, Z.; BARBARA, V.; ANNA, B. Monolayers and multilayers of conjugated polymers as nanosized electronic components. *Accounts of Chemical Research*, v. 41, n. 9, p. 1098–1109, 2008. PMID: 18570441. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar8000102>. 17

15 BERNANOSE, A. Electroluminescence of organic compounds. *British Journal of Applied Physics*, v. 6, n. S4, p. S54, jan 1955. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/0508-3443/6/S4/319>. 17

16 POPE, M.; KALLMANN, H. P.; MAGNANTE, P. Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 8, p. 2042–2043, 1963. ISSN 0021-9606. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1733929>. 17

17 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, v. 51, n. 12, p. 913–915, 09 1987. ISSN 0003-6951. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.98799>. 18

18 CEBRIáN, C.; MAURO, M. Recent advances in phosphorescent platinum complexes for organic light-emitting diodes. *Beilstein journal of organic chemistry*, 2018. Disponível em: <doi:10.3762/bjoc.14.124>. 18

19 NAZEERUDDIN, M. K. et al. Highly phosphorescence iridium complexes and their application in organic light-emitting devices. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 29, p. 8790–8797, 2003. PMID: 12862473. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja021413y>. 18

20 JI, M.; MA, X. Recent progress with the application of organic room-temperature phosphorescent materials. *Ind. Chem. Mater.*, RSC, v. 1, p. 582–594, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D3IM00004D>. 18

21 ZHANG, Y. et al. Organic room-temperature phosphorescence materials for bioimaging. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 59, p. 5329–5342, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D3CC00923H>. 18

22 LOU, L. et al. H-bonding room temperature phosphorescence materials via facile preparation for water-stimulated photoluminescent ink. *Molecules*, v. 27, n. 19, 2022. ISSN 1420-3049. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/19/6482>. 18

23 LI, T. et al. Long-lived dynamic room temperature phosphorescent carbon dots for advanced sensing and bioimaging applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 516, p. 215987, 2024. ISSN 0010-8545. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854524003333>. 18

24 LI, H. et al. The design of room-temperature-phosphorescent carbon dots and their application as a security ink. *J. Mater. Chem. C*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 10605–10612, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C9TC03481A>. 18

25 HIGGINBOTHAM, H. F. et al. Heavy-atom-free room-temperature phosphorescent organic light-emitting diodes enabled by excited states engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 2, p. 2899–2907, 2021. PMID: 33404215. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17295>. 18

26 SHI, L. et al. Application of room-temperature phosphorescent carbon dots in information encryption and anti-counterfeiting. *Nano Today*, v. 55, p. 102200, 2024. ISSN 1748-0132. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013224000550>. 18

27 ANDREWS, D. L. *Molecular Photophysics and Spectroscopy*. Morgan Claypool Publishers, 2014. (2053-2571). ISBN 978-1-627-05288-7. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1088/978-1-627-05288-7>. 21

28 MELHUISH, W. H. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-part vi: molecular luminescence spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, v. 56, n. 2, p. 231–245, 1984. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac198456020231>. 21

29 BRüTTING, W. Introduction to the physics of organic semiconductors. In: _____. *Physics of Organic Semiconductors*. John Wiley Sons, Ltd, 2005. p. 1–14. ISBN 9783527606634. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527606637.ch>. 22

30 TURRO, N. *Molecular Photochemistry*. [S.l.]: WA Benjamin, Inc-New York, 1965. 1-286 p. 23

31 BORISSEVITCH, I.; GONÇALVES, P.; SCHABERLE, F. *Fundamentos da Espectroscopia de Absorção Óptica*. 1^0 edição. Livraria da Física, 2016. 1 - 114 p. ISBN 9788578614126. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Iouri-Borissevitch-2/publication/312488035_FUNDAMENTOS_DA_ESPECTROSCOPIA_DE_ABSORCAO_OPTICA/links/5fabe388458515078107db77/FUNDAMENTOS-DA-ESPECTROSCOPIA-DE-ABSORCAO-OPTICA.pdf>. 24, 26, 29

32 MARIAN, C. M. Spin-orbit coupling in molecules. In: _____. *Reviews in Computational Chemistry*. John Wiley Sons, Ltd, 2001. cap. 3, p. 99–204. ISBN 9780471224419. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471224413.ch3>. 24

33 AMARASINGHE, D. et al. Organic semiconductor optical amplifiers. *Proceedings of the IEEE*, v. 97, n. 9, p. 1637–1650, 2009. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5204637&isnumber=5204520>. 26

34 ROBINSON, G. W.; FROSCH, R. P. Electronic Excitation Transfer and Relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 5, p. 1187–1203, 03 1963. ISSN 0021-9606. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1733823>. 30

35 BIXON, M.; JORTNER, J. Electronic Relaxation in Large Molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 50, n. 9, p. 4061–4070, 05 1969. ISSN 0021-9606. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1671665>. 30

36 PEREIRA, D. A. D. S. *Photophysics of Thermally-Activated Delayed Fluorescence Emitters and its Impact on the Performance of Organic Light-Emitting Diodes*. Tese (Doctoral thesis) — Durham University, 2019. Disponível em: <http://etheses.dur.ac.uk/13232/>. 32

37 LAKOWICZ, J. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Three edition. Springer, 2006. ISBN 0-387-31278-1, 978-0387-31278-1. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7865869/mod_resource/content/1/%5BJoseph_R.___Lakowicz%5D_Principles_of_Fluorescence.pdf>. 33

38 COLELLA, M. *Study of Thermally Activated Delayed Fluorescent Exciplexes and their Practical Applications in OLEDs*. Tese (Doctoral thesis) — Durham University, 2020. Disponível em: <http://etheses.dur.ac.uk/13504/>. 34

39 OSHINA, I.; SPIGULIS, J. Beer–Lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations. *Journal of Biomedical Optics*, SPIE, v. 26, n. 10, p. 100901, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1117/1.JBO.26.10.100901>. 40

40 BAO, W. et al. Carbazole nematic liquid crystals. *Liquid Crystals*, v. 37, 10 2010. Disponível em: <10.1080/02678292.2010.504862>. 48

41 ELSAYED, M. Successive advanced oxidation of pyridine by ultrasonic irradiation: effect of additives and kinetic study. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, p. 1–9, 09 2013. Disponível em: <10.1080/19443994.2013.837003>. 48

42 ERSHOV, O. V. et al. Synthesis, solution and solid-state fluorescence of 2-diethylaminocinchomeronic dinitrile derivatives. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 34886–34891, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA06217F>. 48

43 DING, B.; MA, X.; TIAN, H. Recent advances of pure organic room temperature phosphorescence based on functional polymers. *Accounts of Materials Research*, v. 4, n. 10, p. 827–838, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/accountsmr.3c00090>. 51

44 GAO, J. et al. Theoretical research on intermolecular hydrogen-bond contribution to the long-lived room-temperature phosphorescence in isomerism crystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 128, n. 10, p. 4303–4313, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08341>. 51

45 GAO, H.; MA, X. Recent progress on pure organic room temperature phosphorescent polymers. *Aggregate*, v. 2, n. 4, p. e38, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/agt2.38>. 51

46 GUO, J.; YANG, C.; ZHAO, Y. Long-lived organic room-temperature phosphorescence from amorphous polymer systems. *Accounts of Chemical Research*, v. 55, n. 8, p. 1160–1170, 2022. PMID: 35394748. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00038>. 51