

UNIVERSIDADE DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO



FLUORESCÊNCIA RETARDADA POR ATIVAÇÃO TÉRMICA EM FOTOLUMINESCÊNCIA E EM ELETROLUMINESCÊNCIA: CINÉTICA E EFEITO ISOTÓPICO

Tiago Filipe dos Santos Palmeira

Orientador: Doutor Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos

Tese aprovada em provas públicas para a obtenção do Grau de Doutor em Química

Qualificação atribuída pelo Júri: Aprovado com Distinção e Louvor

2020

Obra entregue para apreciação da prova de Doutoramento em Química para obtenção do grau de Doutor concedido pela Universidade de Lisboa, no Instituto Superior Técnico, ao abrigo do D.L. 74/2006, de 24 de março. Esta obra não poderá ser reproduzida sem expresso consentimento do autor, ressalvadas as disposições constantes do art.º 76.º do código do direito do autor (decreto-lei n.º 63/85, de 14 de março).

Lisboa, 3 de setembro de 2020

O presidente do júri

Homologo



UNIVERSIDADE DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Fluorescência Retardada por Ativação Térmica em Fotoluminescência e em Eletroluminescência: Cinética e Efeito Isotópico

Tiago Filipe dos Santos Palmeira

Orientador: Doutor Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos

Tese aprovada em provas públicas para a obtenção do Grau de Doutor em Química

Qualificação atribuída pelo Júri: Aprovado com Distinção e Louvor

Júri

Presidente:

Doutor José Nuno Aguiar Canongia Lopes, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Vogais:

Doutor Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Doutor João Carlos dos Santos Silva e Pereira de Lima, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Doutor Luís Filipe Coelho Veiros, Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa Doutor Fernando Manuel Baião Dias, Durham University, UK

Instituição Financiadora

Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT)

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Agradecimentos

Algo tão extenso e massivo como o trabalho que é aqui apresentado, apenas foi possível realizar graças ao apoio e amizade de várias pessoas, que me acompanharam ao longo destes vários anos.

O primeiro agradecimento vai para o Professor Mário Nuno Berberan e Santos, o meu orientador científico, que, ao longo de todos estes anos, me ensinou e deu a oportunidade de aprofundar os meus conhecimentos sobre fotofísica, colocando ao meu dispor a sua fantástica e imensa biblioteca. Reconheço, por isso, o enorme privilégio que foi poder trabalhar com alguém que, mais do que orientador científico, é um verdadeiro mentor. Quero, deste modo, agradecer toda a disponibilidade, paciência, honestidade, confiança e compreensão que me transmitiu e que, de certa forma, me motivou a ser um melhor investigador científico e, acima de tudo, uma melhor pessoa.

Um agradecimento a todos os membros do antigo CQFM (actualmente iBB/CQE), o local onde o presente trabalho foi realizado, quase na totalidade. Um agradecimento especial para a Inês, Tânia Ribeiro, Tiago Martins, Luís, Tânia Sousa, Alexandre, Márcia, Laurinda, Maria Júlio, Sérgio, Bruno Pedras, Ana Melo, Sandra e Fábio. Quero deixar também um agradecimento especial ao Professor Manuel Prieto, Professor Luís Filipe Ferreira, Professora Laura Ilharco, Professor Gaspar Martinho e Professora Ana Rosa Garcia, pela sua simpatia, disponibilidade, para me ajudar e ensinar, e paciência, para responder a todas as minhas dúvidas. A todos, o meu obrigado.

Quero agradecer a todos aqueles que já passaram pelo CQFM, nomeadamente à Diana, David e Liliana. Muito obrigado pela vossa ajuda, simpatia e amizade.

Um agradecimento ao Doutor Aleksander Fedorov, a quem se devem as medidas experimentais resolvidas na escala de tempo dos nano e picossegundos, pela sua disponibilidade e paciência, para medir os decaimentos a várias temperaturas.

Quero agradecer ao grupo no GeMAc, em Versalhes (França), pela disponibilidade e simpatia para me receberem e proporcionarem as melhores condições, para realizar os estudos no PPMS, a muito baixas temperaturas. Um agradecimento especial à Doutora Ekaterina Chikoidze e ao Doutor Joseph Scola.

Quero agradecer à Doutora Maria João Brites e Doutora Alexandra Esteves, da unidade de Energia Solar (LNEG), pela síntese de dois dos três emissores, que são estudados no **Capítulo 4**. Quero deixar um agradecimento especial à Doutora Erica Torres que, para além de ter sintetizado vários emissores, me auxiliou em muitas das questões que foram surgindo, no estudo dos emissores para OLEDs. Pela sua simpatia e amizade, um muito obrigado.

Um agradecimento ao Doutor João Avó pela sua disponibilidade para me ensinar a trabalhar com o equipamento de *Flash Photolysis*, que está situado na UNL-FCT e pertence ao grupo de Fotoquímica e Química Supramolecular (REQUIMTE).

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo suporte financeiro através da atribuição da bolsa de Doutoramento SFRH/BD/118525/2016.

Por fim, quero agradecer à minha família pelo apoio e compreensão demonstrada em todas as fases do meu doutoramento. Um muito obrigado por todo o vosso carinho e amor.

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice

Resumo		Ι
Abstract		V
Índice de al	breviaturas	IX
Capítulo 1	– Introdução	1
Resumo		3
1.1. A na	tureza quântica da luz e das moléculas	5
1.1.1. T	ipos de orbitais em moléculas orgânicas	6
1.1.2. M	Iultiplicidade dos estados electrónicos	9
1.1.3. A	proximação de Born-Oppenheimer	10
1.2. Abso	orção de luz – formação de estados excitados	11
1.2.1. E	nergia dos estados electrónicos moleculares	13
1.2.2. L	ei de Beer-Lambert	14
1.2.3. Fo	orça do oscilador e momento dipolar de transição	15
1.2.4. R	egras de selecção electrónica	17
1.2.5. Pr	rincípio de Franck-Condon	19
1.2.6. A	bsorção de radiação por moléculas orgânicas	21
1.3. Desa	ctivação de estados excitados	24
1.3.1. T	empos de vida e rendimentos quânticos	26
1.3.1.1.	Tempos de vida dos estados excitados	27
1.3.1.2.	Rendimentos quânticos	29
1.3.2. D	esactivação por processos radiativos	30
1.3.2.1.	Espectros de luminescência	30
1.3.2.2.	Princípio de Franck-Condon na emissão	35
1.3.2.3.	Efeito da mistura de estados nos processos radiativos	36
1.3.2.4.	Parâmetros para estimar a eficiência das transições radiativas	37
1.3.2.5.	Rendimento quântico de luminescência	38
1.3.2.6.	Determinar a energia entre os estados singuleto e tripleto, a partir dos espectros de	emissão
(méte	odo espectroscópico)	41
1.3.2.7.	Acoplamento spin-orbital em transições radiativas	41
1.3.3. D	esactivação por processos não-radiativos	42
1.3.3.1.	Probabilidade de desactivação	43
1.3.3.2.	Desactivação não-radiativa por acoplamento vibrónico	43
1.3.3.3.	Factor de Franck-Condon nos processos não-radiativos	44
1.3.3.4.	Lei da diferença de energia na IC $(S_1 \rightarrow S_0)$	47

1.3.3.5. Intersecções cónicas	48
1.3.3.6. Transferência de energia não-radiativa	48
1.3.3.6.1. Interacção de coulomb (mecanismo de Förster)	49
1.3.3.6.2. Interacção de permuta (mecanismo de Dexter)	52
1.3.3.7. Acoplamento <i>spin</i> -orbital na conversão intersistemas	53
1.3.3.7.1. Regras de selecção para o ISC (regras de el-Sayed)	53
1.3.3.7.2. Efeito do átomo pesado no processo de ISC	54
1.4. Fluorescência retardada	55
1.4.1. Fluorescência retardada por aniquilação tripleto-tripleto	55
1.4.2. Fluorescência retardada por activação térmica	56
1.4.2.1. A história da TADF até ao advento dos OLEDs	59
1.5. Referências	66
Capítulo 2 – Estudo do Efeito Isotópico na TADF do Fulereno C ₇₀	73
Resumo	75
2.1. Introdução	77
2.1.1. Efeito isotópico mássico	77
2.1.2. Efeito isotópico magnético	82
2.1.3. Objectivo do presente trabalho	84
2.1.3.1. Fulerenos	85
2.2. Formalismo teórico	91
2.2.1. Modelo cinético da TADF	91
2.2.2. Mecanismo de excitação óptica	93
2.2.2.1. Equações de velocidade	94
2.2.2.2. Decaimentos de fluorescência e fosforescência	94
2.2.2.3. Intensidade da fluorescência e fosforescência	95
2.2.2.4. Ciclos no estado excitado	97
2.2.2.5. Temperatura limiar da TADF	100
2.2.2.6. Condições para uma TADF eficiente	101
2.3. Resultados e discussão	102
2.3.1. Estudo fotofísico baseado nos espectros de emissão	104
2.3.1.1. Dependência do I_{DF}/I_{PF} com a temperatura (método de Berberan-Santos)	110
2.3.1.2. Dependência do I_{DF}/I_P com a temperatura (método de Rosenberg-Parker)	113
2.3.1.3. Dependência do I_{DF} com a temperatura	115
2.3.2. Estudo fotofísico com base em medições resolvidas no tempo (decaimentos)	117
2.3.2.1. Tempo de vida de fosforescência: região das baixas temperaturas (entre $-196 e -60 e$)	119
2.3.2.2. Tempos de vida de fosforescência e TADF: da região intermédia à região das	altas
temperaturas (superiores a -60 °C)	124

Resu	no	211
Capí	ulo 4 – TADF para aplicação em OLEDs	209
3.5.	Referências	206
3.4.	Conclusões	205
3.3.	. Reabsorção do trifenileno na presença do coroneno	204
3.3.	Resultados e discussão	193
3.2.	Distribuição exponencial de percursos ópticos	190
3.2.	 Distribuição uniforme de percursos ópticos 	188
3.2.	2. Distribuição de percursos ópticos	187
3.2.	. Percurso óptico único	186
3.2.	Formalismo teórico	185
3.	.4.1. Propriedades fotofísicas do coroneno e trifenileno	183
3.1.	Objectivo do presente trabalho	182
3.1.	. Distinção entre a transferência radiativa e não-radiativa	182
3.1.	. Transporte radiativo da fosforescência	181
3.1.	. Transporte radiativo da fluorescência	179
3.1.	Introdução	178
Resu	no	177
Capí	ulo 3 – Estudo da Reabsorção Tripleto-Tripleto em PAHs	175
2.6.	Referências	168
2.5.	Perspetivas futuras	168
2.4.	Conclusão	167
2	.6.3. Estudo do efeito isotópico no C_{60}	164
2	.6.2. Estudos do C_{70} , numa matriz de altas temperaturas	159
2	.6.1. Estudo fotofísico do $PC_{71}BM$ em ZX	152
i	otópico do C ₇₀	152
2.3.	. Estudos no âmbito da TADF em fulerenos, realizados em paralelo com o estud	o do efeito
	-196 °C)	143
2.	.5.1. Tempo de vida de fosforescência: região das muito baixas temperaturas (ent	re –273 e
2.3.	Discussão dos parâmetros obtidos para as diferentes composições isotópicas do C_{70}	134
2	.4.1. Medições dos rendimentos quânticos de fosforescência	133
2.3.	Medições do tempo de vida de fosforescência com um campo magnético forte	132
2	.3.2. Relação linear para determinar o ΔE_{ST}	129
2	.3.1. Relação linear entre o quociente I_{DF}/I_{PF} e o tempo de vida da TADF	127
2.3.	Combinação entre as medições em estado estacionário e resolvidas no tempo	127

4.1. Introdução	212		
4.1.1. O crescente interesse pela TADF			
4.1.2. Conceitos fundamentais para um emissor com TADF	216		
4.1.2.1. Minimizar o ΔE_{ST}	216		
4.1.2.2. Sistemas dador-aceitante e dador-aceitante-dador para a emissão de TADF	218		
4.1.2.3. Compreender o mecanismo do rISC	220		
4.1.3. Mecanismos que competem com a TADF	223		
4.1.4. Objectivo do presente trabalho	224		
4.2. Formalismo teórico	225		
4.2.1. Estado estacionário	225		
4.2.2. Condições para uma electroluminescência eficiente	226		
4.2.3. Dependência do rISC com a energia vibracional	232		
4.3. Resultados e discussão	234		
4.3.1. Caracterização fotofísica do C2P	234		
4.3.1.1. Estudo teórico do C2P	234		
4.3.1.2. Estudo fotofísico do C2P e CM em solução	238		
4.3.1.3. Estudo fotofísico do C2P num meio rígido	248		
4.3.1.4. Cálculo do Φ_{PL} e Φ_{EL} , para o C2P, num meio rígido	265		
4.3.2. Caracterização fotofísica do FA2N	272		
4.3.2.1. Estudo teórico do FA2N	273		
4.3.2.2. Estudo fotofísico do FA2N em meio rígido	274		
4.4. Conclusão	281		
4.5. Referências	282		
Capítulo 5 – Métodos Experimentais	289		
Resumo	291		
5.1. Condições experimentais do Capítulo 2	292		
5.1.1. Materiais	292		
5.1.2. Método para a preparação das amostras	292		
5.1.3. Espectros de absorção	293		
5.1.4. Espectros de luminescência	294		
5.1.5. Espectros resolvidos no tempo	296		
5.1.6. Decaimentos de intensidade	297		
5.1.7. Medidas com o campo magnético	298		
5.1.8. Rendimentos quânticos de fosforescência	299		
5.1.9. Solubilidade do C_{70} nos filmes de PS e ZX	300		
5.2. Condições experimentais do Capítulo 3	301		
5.2.1. Materiais	301		

5.2.2.	Método para a preparação das amostras	301
5.2.3.	Espectros de absorção	302
5.2.4.	Espectros de luminescência	302
5.2.5.	Decaimentos da intensidade	303
5.3. C	ondições experimentais do Capítulo 4	303
5.3.1.	Materiais	303
5.3.2.	Método para a preparação das amostras	303
5.3.3.	Espectros de absorção	304
5.3.4.	Espectros de luminescência	304
5.3.5.	Decaimentos da intensidade	305
5.4. R	eferências	306
Capítul	o 6 – Considerações Finais	307
Capítulo	o 7 – Anexos	313
7.1. A	nexos do Capítulo 2	315
7.1.1.	Anexo 2.A	315
7.1.2.	Anexo 2.B	316
7.1.3.	Anexo 2.C	317
7.1.4.	Anexo 2.D	318
7.1.5.	Anexo 2.E	319
7.1.6.	Anexo 2.F	320
7.1.7.	Anexo 2.G	321
7.1.8.	Anexo 2.H	322
7.1.9.	Anexo 2.I	324
7.1.10.	Anexo 2.J	325
7.1.11.	Anexo 2.K	328
7.1.12.	Anexo 2.L	330
7.1.13.	Anexo 2.M	332
7.1.14.	Anexo 2.N	333
7.1.15.	Anexo 2.O	337
7.1.16.	Anexo 2.P	340
7.1.17.	Anexo 2.Q	343
7.1.18.	Anexo 2.R	345
7.1.19.	Anexo 2.S	348
7.1.20.	Anexo 2.T	350
7.1.21.	Anexo 2.U	353
7.1.22.	Anexo 2.V	355

7.1.23	Anexo 2.X	356
7.2. A	anexos do Capítulo 3	357
7.2.1.	Anexo 3.A	357
7.2.2.	Anexo 3.B	359
7.2.3.	Anexo 3.C	362
7.2.4.	Anexo 3.D	364
7.3. A	anexos do Capítulo 4	369
7.3.1.	Anexo 4.A	369
7.3.2.	Anexo 4.B	372
7.3.3.	Anexo 4.C	374
7.3.4.	Anexo 4.D	375
7.3.5.	Anexo 4.E	379
7.3.6.	Anexo 4.F	386
7.3.7.	Anexo 4.G	387
7.3.8.	Anexo 4.H	389
7.3.9.	Anexo 4.I	392

Resumo

O desenvolvimento dos díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) de terceira geração é, actualmente, a principal causa para o interesse científico e industrial pela emissão por fluorescência retardada por activação térmica (TADF). A aplicação de emissores orgânicos, com TADF, em OLEDs permite obter uma elevada eficiência quântica e, por isso, são vistos como a sucessão natural dos OLEDs de segunda geração.

Desde a primeira vez que foi observada, no final do século XIX, até aos anos 30 do séc. XX, a interpretação da TADF não foi completamente satisfatória. As suas características particulares (a emissão espectral decorre na mesma região que a fluorescência, ao passo que o tempo de vida é idêntico ao tempo de vida da fosforescência) resultaram em atribuições distintas, como fluorescência lenta ou fosforescência de alta-temperatura. No entanto, desde o importante trabalho de Parker e Hatchard, em 1961, a TADF passou a ser identificada correctamente, como uma emissão que combina características dos dois estados, e a ser estudada de uma forma fundamental, o que é importante para a compreensão do seu mecanismo. As aplicações para a emissão de TADF começaram a aparecer, inicialmente como sensores para a difusão em membranas biológicas e, posteriormente, como sensores de temperatura e oxigénio. Contudo, foi pela aplicação em OLEDs que a emissão de TADF passou a ser mais interessante. Actualmente, com o desenvolvimento dos OLEDs, existe a procura de emissores de TADF como uma elevada eficiência e estabilidade, o que motiva a investigação e a melhor compreensão do seu mecanismo. Tendo em consideração esta necessidade, o trabalho apresentado na presente tese, embora não contenha o estudo de dispositivos OLEDs, tem como objectivo contribuir para este desiderato científico-tecnológico.

A presente tese assenta em três capítulos principais, com um tema em comum: o estado tripleto. Após serem apresentados todos os fundamentos teóricos, que se consideram necessários, para a interpretação do trabalho experimental apresentado nos capítulos subsequentes, o Capítulo 1 é seguido do Capítulo 2, onde o efeito e a natureza do enriquecimento com carbono-13, nas propriedades fotofísicas do fulereno C_{70} , é estudada em conexão com a emissão de TADF. A discussão teórica deste mecanismo e dos vários métodos de análise, fundamentais para obter a diferença de energia entre os estados singuleto e tripleto (ΔE_{ST}) ou o rendimento quântico de formação do tripleto (Φ_{ISC}), antecede à apresentação dos resultados experimentais. Tendo em conta os resultados preliminares obtidos no nosso grupo, neste capítulo é apresentada uma investigação detalhada da substituição isotópica, através do estudo das intensidades e tempos de vida de luminescência de vários fulerenos, com diferentes graus de enriquecimento em carbono-13. No seguimento dos resultados preliminares, anteriormente obtidos, é observado que a alteração da composição isotópica tem um efeito moderado na conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$. Por sua vez, o cruzamento intersistemas $T_1 \rightarrow S_0$ é fortemente afectado, com o inverso do tempo de vida de fosforescência, a baixa temperatura (77 K), a apresentar uma redução significativa, com o aumento da percentagem de carbono-13. De acordo com o mecanismo da TADF, as alterações induzidas nos processos do estado tripleto são igualmente refletidas nas propriedades da TADF. Neste sentido, o aumento do tempo de vida da TADF com a percentagem de carbono-13, reflecte-se também na intensidade da emissão da TADF. Para uma percentagem de 90 % de carbono-13, a intensidade da TADF do C_{70} apresenta um aumento em cerca de 1,73 vezes o valor da

intensidade de emissão do C_{70} , obtido com abundância natural de carbono-13 (~1%), nas mesmas condições experimentais. Tendo em conta os resultados previamente obtidos no nosso grupo e os resultados aqui obtidos, para o estudo sistemático com os diferentes graus de enriquecimento em carbono-13, a natureza do efeito isotópico foi investigada na presença de um campo magnético forte. A existência de um efeito isotópico magnético (acoplamento hiperfino entre o *spin* do electrão e o núcleo de carbono-13) foi uma das sugestões apresentadas, pois é conhecido que este tipo de acoplamento, dependendo das condições, pode influenciar as constantes de velocidade dos processos de conversão intersistemas. Contudo, a existência de um efeito isotópico mássico, semelhante ao observado na deuteração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, é também tido em conta, pois as estima-se que os modos vibracionais C - C apresentem uma forte influência nos processos de desactivação não-radiativa. Dos resultados experimentais, na presença de campo magnético, não é observado qualquer alteração na constante de velocidade de conversão intersistemas. Estes resultados, a par com a variação do valor do rendimento quântico de fosforescência, apontam para que o motivo para as alterações fotofísicas observadas seja o efeito isotópico mássico. Estes resultados realçam a importância dos modos vibracionais C - C nas transições não-radiativas, que têm origem no estado tripleto.

O **Capítulo 3** é dedicado à discussão do efeito da reabsorção, no estado tripleto, de dois hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), o coroneno e o trifenileno (formas hidrogenadas e perdeuteradas). Apesar de se desviar do tema principal desta tese, este fenómeno raro foi observado num contexto dos estudos da emissão da TADF, do coroneno. Neste sentido, o decaimento de fosforescência destas duas moléculas, num meio absorvente cuja espessura óptica varia com o tempo, tal como acontece com a absorção tripleto-tripleto após o cessar da excitação, é estudado teórica e experimentalmente. É apresentada uma função geral para o decaimento de fosforescência, que é baseada numa distribuição de espessuras ópticas. Para além disso, é demonstrado que uma simples função de decaimento, utilizada anteriormente de forma empírica, resulta de uma distribuição exponencial de espessuras ópticas. É, por fim, introduzida uma abordagem geral, que permite uma descrição adequada dos decaimentos de fosforescência de coroneno e trifenileno, numa matriz sólida polimérica, com a existência da absorção no estado excitado.

A discussão do mecanismo da TADF em moléculas para a aplicação em OLEDs é feita de forma teórica e experimental, no **Capítulo 4**. É apresentada uma caracterização detalhada das propriedades fotofísicas da TADF, onde se contrasta o mecanismo da TADF, obtida por excitação óptica (mecanismo que é discutido no **Capítulo 2**), e o mecanismo da TADF, obtido por excitação eléctrica. Esta discussão tem como base os dois tipos de mecanismos de TADF: TADF irreversível e TADF reversível. É demonstrado que, para uma determinada eficiência, a TADF irreversível permite velocidades de cruzamento intersistemas inverso mais baixas, um assunto que pode ser significativo para a resolução dos problemas de estabilidade dos dispositivos. As propriedades fotofísicas de dois novos emissores com TADF, obtidas de uma colaboração com um grupo de síntese orgânica, são obtidas e estudadas em detalhe. A emissão da TADF é igualmente estudada para uma gama ampla de temperaturas, sendo observado um comportamento diferente do observado para a emissão da TADF do fulereno C_{70} . Com uma temperatura limiar de TADF muito baixa (inferior aos 150 K), é observado um ponto de inflexão para a dependência

exponencial, com a temperatura. Após este ponto, a emissão da TADF é marcada por uma diminuição, com o aumento da temperatura, um comportamento que é, possivelmente, desconhecido em emissores de TADF. Tendo em conta os estudos teóricos apresentados nos **Capítulos 2** e **4**, é possível estimar os rendimentos quânticos de fotoluminescência e electroluminescência, onde se observa que, à temperatura ambiente, estes parâmetros são fortemente afectados pela diminuição da eficiência da TADF.

No **Capítulo 5** são apresentados os métodos experimentais utilizados para executar os estudos apresentados nos capítulos anteriores. Por fim, a presente tese termina com o **Capítulo 6**, onde são apresentadas as considerações finais. Os Anexos de cada capítulo são dados no **Capítulo 7**.

Lista de artigos publicados no contexto da presente tese:

- 1. T. Palmeira, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, *Methods and Applications in Fluorescence* 2, 2014.
- 2. T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, Journal of Mathematical Chemistry 52, 2014.
- 3. T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, Chemical Physics 445, 2014.
- 4. T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, Journal of Luminescence 158, 2015.
- 5. T. Palmeira, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, *ChemPhysChem A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 16, 2015.
- 6. T. Palmeira, E. Chikoidze, J. Scola, M. N. Berberan-Santos, Y. Dumont, *Application Note 1070-215*, Quantum Design, 2016.
- 7. T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, *Journal of Physical Chemistry C* 121, 2017.
- 8. T. Palmeira, M. N. Berberan e Santos, *Química* 145, 2017.
- 9. T. Palmeira, A. S. Miranda, P. M. Marcos, M. N. Berberan-Santos, *Molecules* 23, 2018.

Palavras Chave

TADF

Efeito isotópico

Reabsorção tripleto-tripleto

Efeito de Reabsorção

Fotoluminescência

Métodos de análise

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Abstract

The development of 3rd generation organic light emitting diodes (OLEDs) has drawn the scientific and industry interest on the little known thermally activated delayed fluorescence (TADF) emissive process. The application of TADF emitters in this new generation of OLEDs resulted in highly energy-efficient devices that emerge to overcome the disadvantages and therefore replace the metal-complex systems in the near future.

From its first observation, at the end of the 19th century, to 1930, TADF has been misunderstood with regard to fluorescence and phosphorescence emission. Its unusual photophysical characteristics (spectral emission occurs in the same spectral region than that of fluorescence while decay occurs with a similar lifetime as phosphorescence decay) lead to some quite interesting attributions, like slow fluorescence or high-temperature phosphorescence. However, since the important work of Parker and Hatchard, TADF has been properly identified and studied in a fundamental way, in order to improve the understanding of its mechanism. Applications to TADF emission started to appear after that, first as biological membrane diffusion sensors and later as oxygen and temperature sensors. Nonetheless, it was with OLEDs that TADF emission became widely known. Currently, it is the need for better TADF emitters, with appropriate photophysical characteristics, that drive the search to better understand its mechanism. With that in mind, the work presented on this thesis, although not entirely focused on the application to OLEDs, is meant to help on this search.

This thesis is divided in three main chapters and all of them have one subject in common: the study of the triplet state. After an overview of the theoretical foundations, that are an important support for the interpretation of the experimental results that will be presented here, the **Chapter 1** is followed by Chapter 2 where the effect and nature of carbon-13 enrichment on the photophysical properties of fullerene C_{70} is studied in connection with TADF emission. Regarding the preliminary results obtained in our group, we present a detailed investigation of this isotopic substitution by studying several fullerenes with different degrees of carbon-13 enrichment. From the photophysical results, the absence of the isotope effect on all singlet state deactivation processes is observed. On the other hand, triplet state is highly affected, with the inverse of the phosphorescence lifetime showing a significantly decrease upon carbon-13 enrichment. Changes on the triplet state are also reflected on TADF, namely in the lifetime decay. However, in addition to the lifetime decay is also observed an effect on TADF emission intensity. Upon a 90 % carbon-13 enrichment, TADF intensity of C_{70} increases around 1.73 times, with respect to the intensity of pristine C_{70} , in the same experimental conditions. With the preliminary results, previously obtained in our group, and all these changes in mind, the nature of the isotope effect was investigated in the presence of a strong magnetic field. This accounts for a magnetic isotope effect which results from a hyperfine magnetic coupling between the non-zero electronic and nuclear spin and, depending on the conditions, induces slow intersystem crossing rate constants. On

the opposite, the phosphorescence quantum yield was also investigated which accounts for a mass isotope effect similar to that observed upon deuteration. The absence of a magnetic field effect on the intersystem crossing rate constants along with the phosphorescence quantum yield strong changes lead to the conclusion that the driving force behind the photophysical changes observed is indeed a mass isotope effect, even though the carbon-13 and carbon-12 ratio is 1.08 compared to the deuterium and hydrogen ratio of Z. This conclusion accounts for the importance of the C - C vibrational modes in those non-radiative transitions that originate from the triplet state.

Chapter 3 is devoted to the discussion of the reabsorption effect on triplet state of two polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), coronene and triphenylene (normal and perdeuterated forms for both molecules). Despite being outside of the main theme of this thesis, we came across with this rare phenomenon while studying the luminescence of coronene, a molecule known for exhibiting TADF. Therefore, the luminescence decay of these two molecules in an absorbing medium whose optical thickness changes with time, as occurs with triplet–triplet absorption following excitation cut-off, is studied theoretically and experimentally. A general luminescence decay function based on a distribution of optical thicknesses is presented. In addition, a simple decay function previously used empirically is shown to result from an exponential distribution of optical thicknesses. The general approach is introduced and allows the adequate description of the phosphorescence decays of coronene and triphenylene in polymer films in the presence of excited-state absorption.

The discussion of TADF mechanism for application in OLEDs is presented theoretically and experimentally in Chapter 4. A detailed characterization of TADF photophysical kinetics is presented, contrasting TADF in photoluminescence (discussed on the Chapter 2) and TADF in electroluminescence. Two different types of TADF which already been identified are discussed: oneway and two-way TADF. It is shown that, for a given efficiency, one-way TADF allows lower rates of reverse intersystem crossing, an aspect that may be significant with respect to stability and roll-off issues. The photophysical properties of three new TADF molecules obtained from a collaboration with an organic group are yielded and studied in detail. TADF emission is also studied for a large range of temperatures, being observed a different behaviour than that observed for fullerene C_{70} TADF. With an on-set temperature for TADF emission very low (below 150 K), it is observed a turning point on the somehow exponential increase. After this point the increase in temperature is marked by a decrease in TADF emission, possibly resulting from a quenching problem. This behaviour, maybe unknown for TADF emitters, is studied in detail. Regarding the theoretical overview given in both Chapter 2 and 4, photoluminescence and electroluminescence quantum yields are estimated, being notorious that the reduced efficiency of TADF at room temperature, for all three emitters, as a result of the quenching process.

In the **Chapter 5** are presented the conditions for all experimental work performed in the last three chapters. Finally, the end of this thesis comes with the **Chapter 6**, where the concluding remarks are presented. The attachments of each chapter are given in **Chapter 7**.

Keywords

TADF Isotope Effect Triplet-triplet Absorption Reabsorption Effect Photoluminescence Electroluminescence

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Índice de abreviaturas

- TADF do inglês de "Thermally Activated Delayed Fluorescence"
- DF do inglês "Delayed Fluorescence"
- TTA do inglês "Triplet-Triplet Annihilation"
- TA do inglês "Thermal Activation"
- LASER do inglês "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation"
- OMs Orbitais Moleculares
- OAs Orbitais Atómicas
- HOMO do inglês "Highest Occupied Molecular Orbital"
- LUMO do inglês "Lowest Unoccupied Molecular Orbital"
- PAHs do inglês "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons"
- VR do inglês "Vibrational Relaxation"
- IC do inglês "Internal Conversion"
- ISC do inglês "Intersystem Crossing"
- rISC do inglês "reverse Intersystem Crossing"
- SOC do inglês "Spin-Orbit Coupling"
- PF do inglês "Prompt Fluorescence"
- OLEDs do inglês "Organic Light Emitting Diodes"
- LEECs do inglês "Light Emitting Electro-chemical Cells"
- PPMS do inglês "Physical Property Measurement System"
- DRIFT do inglês "Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform"
- LCD do inglês "Liquid Crystal Display"
- ICT do inglês "Intermolecular Charge Transfer"
- DFT do inglês "Density Functional Theory"
- TD-DFT do inglês "Time Dependent Density Functional Theory"
- IRF do inglês "Instrumental Response Function"

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Capítulo 1

Introdução

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

Os processos químicos que são desencadeados pela absorção de radiação ultravioleta e visível (luz solar) desempenham um papel fundamental na nossa vida, embora nem sempre haja consciência disso. A fotossíntese, processo básico para a existência da maioria dos seres vivos, é talvez o exemplo mais óbvio [1]. Todos os dias, desde o nascer ao pôr do Sol, dá-se a síntese do oxigénio e da glucose a partir de uma reacção fotoinduzida, entre o dióxido de carbono e a água, pelos inúmeros organismos vegetais que existem no nosso planeta. A importância deste processo para a nossa existência está não só na produção de oxigénio, que é essencial para a respiração celular dos organismos aeróbicos, mas também na produção de glucose, que é a principal fonte de energia celular dos organismos autotróficos, que a produzem, e dos organismos heterotróficos, que a obtêm por intermédio da sua cadeia alimentar. Da mesma forma que é essencial para a fotossíntese, a luz solar é também essencial para a visão. É comum associarmos a luz ao processo da visão, no entanto a visão é apenas uma forma de detecção da luz, ou pelo menos de parte dela. Cerca de 80% de toda a informação que o ser humano capta do exterior, é obtida através da visão [2]. Este valor revela o quão essencial este sentido é para a nossa sobrevivência. Para além da fotossíntese e da visão, existem outros processos fotoquímicos, de extrema importância, que decorrem diariamente na natureza. Alguns desses exemplos são a síntese de vitamina D (hormona que tem um papel essencial no metabolismo do cálcio), a fototaxia (movimento dos seres vivos, especialmente as plantas, na direcção da luz) e a fotodissociação (destruição da camada do ozono, como é proposto no ciclo de Chapman, com a dissociação do ozono em oxigénio molecular e atómico. A par com a natureza, também a humanidade tira partido da luz solar, quer seja por processos químicos ou por processos físicos. Um bom exemplo de um processo físico, é a produção de energia eléctrica que resulta da absorção de luz solar pelas moléculas de silício, nos painéis fotovoltaicos [3].

Neste capítulo pretende-se discutir, com algum detalhe, os processos físicos que resultam da interacção entre a luz e as moléculas. Esta discussão vai seguir um rumo que nos vai levar ao tema principal desta dissertação: a fluorescência retarda por activação térmica (TADF, do inglês *Thermally Activated Delayed Fluorescence*). Na primeira secção deste capítulo (**Secção 1.1**) serão discutidos alguns conceitos fundamentais da luz e das moléculas, como individualidades que são. A noção da natureza da luz e os conceitos básicos dos fenómenos da absorção e emissão são o ponto de partida da primeira secção, onde também se discutem os vários tipos de orbitais moleculares, as multiplicidades dos estados electrónicos e os princípios básicos da aproximação de Born-Oppenheimer. Na segunda secção (**Secção 1.2**), é discutido o fenómeno da absorção molecular, onde são apontados vários conceitos teóricos e práticos, fundamentais para a sua compreensão. Após absorver a energia da radiação electromagnética e ser promovida para um determinado estado excitado, a molécula pode relaxar e regressar ao estado fundamental por intermédio de processos radiativos (conversão interna e conversão intersistemas). A terceira secção (**Secção 1.3**) é dedicada à interpretação e discussão destes dois processos de relaxação. Cada um dos processos é discutido com algum detalhe, no que diz respeito aos diferentes fenómenos que podem ter influência na sua eficiência. É

também a partir desta secção que é feita a passagem para a quarta e última secção deste capítulo (**Secção 1.4**), cujo tema principal é a discussão da fluorescência retardada (DF, do inglês *Delayed Fluorescence*). A DF tem geralmente origem nos mecanismos de aniquilação tripleto-tripleto (TTA, do inglês *Triplet-Triplet Annihilation*) e activação térmica (TA, do inglês *Thermal Activation*), sendo que cada um destes mecanismos apresenta características experimentais diferentes. Tendo em conta que a TA é o mecanismo em foco nesta dissertação, a TTA será explicada numa vertente mais prática, de modo a que se consiga distinguir experimentalmente estes dois mecanismos. Por fim, esta secção e, por consequente, capítulo, termina com uma revisão bibliográfica (que também inclui uma revisão histórica) dos estudos que envolvem a TADF.

A estrutura ideológica deste capítulo foi planeada de modo a fornecer todo o suporte teórico e, de alguma forma, prático, para a interpretação dos resultados experimentais que são apresentados nos capítulos subsequentes.

1.1. A natureza quântica da luz e das moléculas

O desenvolvimento da teoria quântica, no início do século XX, foi fundamental para o estudo das propriedades da luz e da matéria. A sua base assenta no conceito da quantificação da energia da luz, introduzido por Max Planck (1900). A energia total de uma molécula é dada por contribuições correspondentes à energia dos electrões (electrónica) e à energia dos núcleos (nuclear). É na parte electrónica que se observam as maiores diferenças de energia entre os diferentes estados da molécula, que é da mesma ordem de grandeza que a energia da luz ultravioleta e visível [4]. Assim, a absorção de luz pela molécula, nestas duas regiões, pode promover um electrão, que por norma se encontra no estado electrónico de menor energia (habitualmente designado por estado fundamental), para um estado electrónico de maior energia (estado excitado), produzindo uma molécula excitada.

De acordo com a teoria quântica, os fenómenos de absorção e emissão de luz ocorrem por transferência de energia, através de corpúsculos de energia chamadas de fotões. Os fotões são as unidades elementares da luz e tal como acontece com electrões, também possuem propriedades ondulatórias e corpusculares, sendo que cada fotão (*quantum*) possui um valor discreto de energia, que é dado pela relação de Planck,

$$E = h\nu, \tag{1.1}$$

onde *h* é a constante de Planck (6,626 × 10^{-34} J s) e ν (s⁻¹) é a frequência da onda associada ao fotão. A frequência do fotão pode ser relacionada com o comprimento de onda, λ (nm), através da seguinte relação

$$\lambda v = c, \tag{1.2}$$

em que *c* corresponde à velocidade de propagação do fotão, no vácuo (2,99 × 10⁸ m/s). O inverso do comprimento de onda é o número de onda, $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), pelo que a **equação 1.1** pode reescrita na forma,

$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}.$$
 (1.3)

Uma molécula M, no estado fundamental, ao absorver um fotão com energia $h\nu$, na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), ver **Tabela 1.1**, produz uma molécula excitada M^{*}. Este processo pode ser descrito da seguinte forma

$$M + h\nu \to M^*. \tag{1.4}$$

Em determinadas situações, a molécula M* pode reagir quimicamente com outras moléculas do meio envolvente, e formar novas moléculas, tal como acontece nos processos descritos no início deste capítulo. Este processo é designado por processo fotoquímico. Noutras situações, a molécula M* pode sofrer desactivação, para o estado fundamental, por intermédio de determinados processos físicos, resultando na emissão de um fotão ou na conversão da energia de excitação em calor. Estes processos são designados por processos fotofísicos e é neles que nos vamos concentrar, daqui para a frente.

Existem três processos físicos fundamentais, na transferência de um electrão entre dois estados electrónicos:

• A absorção de luz ocorre quando um fotão, com energia equivalente à diferença de energia entre dois estados electrónicos, é usada para promover um electrão de um estado electrónico inicial para um estado electrónico final, de maior energia, ver **equação 1.4**. Ao ser absorvido e por consequente transferir a sua energia para a molécula, o fotão é destruído.

• A emissão espontânea ocorre quando uma molécula excitada emite um fotão com energia equivalente à diferença de energia entre dois estados electrónicos inicial e final, sem qualquer tipo de influência externa, ou seja,

$$M^* \to M + h\nu. \tag{1.5}$$

No fenómeno de emissão espontânea, a luz é emitida em tempos aleatórios e em todas as direções, de modo que cada fotão emitido é desfasado temporalmente e espacialmente dos restantes. A luz produzida por este processo, com estas condições, é chamada de luz incoerente.

• A emissão estimulada ocorre quando um fotão, com energia equivalente à diferença de energia entre dois estados electrónicos inicial e final, interage com uma molécula excitada, ou seja,

$$M^* + h\nu \to M + 2h\nu. \tag{1.6}$$

Os fotões produzidos pelo fenómeno de emissão estimulada propagam-se na mesma direcção, dos fotões estimulantes. Assim, a luz produzida por neste processo e com estas condições é chamada de luz coerente. A emissão estimulada é o princípio de funcionamento dos LASERs (do inglês, *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) [5].

Região	Cor	λ (nm)	$\nu \times 10^{14} (s^{-1})$	$\bar{\nu} \times 10^4 ({\rm cm}^{-1})$	<i>E</i> (eV)
Infravermelho	-	> 800	> 3,7	> 1,2	1,5
	Vermelho	700	4,3	1,4	1,8
	Laranja	620	4,8	1,6	2,0
Visional	Amarelo	580	5,2	1,7	2,1
visivei	Verde	530	5,7	1,9	2,3
	Azul	470	6,4	2,1	2,6
	Violeta	405	7,1	2,4	3,1
Ultravioleta	-	< 350	> 8,6	> 3	3,5

Tabela 1.1 – Propriedades da radiação ultravioleta, visível e infravermelha (luz solar). Adaptado de [6].

Antes de iniciarmos a discussão sobre quais os requisitos necessários para uma molécula absorver um fotão e, por consequente originar um estado electrónico excitado, é importante recordar alguns conceitos elementares, fundamentais para a discussão deste capítulo, nomeadamente a estrutura molecular, a formação das orbitais moleculares e a multiplicidade dos estados electrónicos.

1.1.1. Tipos de orbitais em moléculas orgânicas

A teoria das orbitais moleculares (OMs) explica alguns aspectos da ligação química entre moléculas orgânicas. A combinação de duas funções de onda (Ψ) de orbitais atómicas (OAs) idênticas, de dois átomos A e B, dá origem a duas funções de onda de OMs com energias distintas, uma com maior energia (orbital antiligante, que é vulgarmente identificada pelo sobrescrito *) e outra com menor energia (orbital ligante),

como está representado na Figura 1.1.



Figura 1.1 – Esquema da formação das OMs do tipo $\sigma e \sigma^*$, a partir da interacção de duas OAs 1s. Adaptado de [6].

As transições de moléculas orgânicas não conjugadas, que resultam da absorção de luz, envolvem geralmente a promoção de um único electrão de uma OM ligante, que pode ser do tipo *sigma* (σ), *pi* (π) ou não-ligante (n), para uma OM antiligante, do tipo π^* ou σ^* , que, no estado fundamental, se encontra vazia. Enquanto nas OMs ligantes, os átomos são mantidos unidos através de uma força de atração entre os núcleos e electrões, nas OMs antiligantes, os electrões estão afastados das zonas internas entre os núcleos (representada por uma seta a tracejado, nas **Figuras 1.1** e **1.2**), criando por isso uma repulsão internuclear. É por esta razão que as OMs antiligantes apresentam uma energia maior, do que as correspondentes OMs ligantes.

A OM σ é geralmente formada a partir da interacção directa entre duas OAs, sendo simétrica em relação ao eixo molecular, com a componente do momento angular (λ) a ser 0. A OM π resulta da coalescência lateral entre duas OAs do tipo p, ver **Figura 1.2**, é simétrica em relação ao eixo molecular e possui um plano de simetria. A magnitude da sua componente do momento angular é igual a \hbar . Em moléculas orgânicas conjugadas (com mais que uma ligação dupla) existem OMs π deslocalizadas, que se estendem ao longo de todos os átomos envolvidos na conjugação.

A absorção de um fotão, cuja energia está reduzida às regiões do UV-Vis, promove geralmente um electrão de uma OM ligante π para uma OM antiligante π^* , numa transição que se designa por $\pi \to \pi^*$. Por sua vez, a promoção de um electrão da OM ligante σ para uma OM de maior energia, requer um fotão com maior energia do que o fotão associado à transição $\pi \to \pi^*$, ou seja, com energia na região do ultravioleta longínquo ($\lambda \sim 200 - 100$ nm). Tendo em conta que o tema desta dissertação resulta da excitação nas regiões do UV-Vis, as OMs σ não serão consideradas para esta discussão.

Em moléculas orgânicas que possuem heteroátomos [oxigénio (O), azoto (N), enxofre (S), fósforo (P), etc.], a OM preenchida de maior energia é a orbital n. As orbitais n possuem um carácter atómico ($2p_y$ no caso do átomo de O). Como as orbitais p_y são perpendiculares ao plano da molécula (x, z), existe muito pouca sobreposição com as outras OMs. É por esta razão que as OMs n são geralmente designadas por nãoligantes.



Figura 1.2 – Esquema da formação das OMs do tipo $\pi e \pi^*$, a partir da interacção de duas OAs 2*p*. Adaptado de [6].

Tendo em conta as diferentes OMs mencionadas, a energia correspondente às transições electrónicas entre duas OMs, pode ser organizada da seguinte forma:

$$E(n \to \pi^*) < E(\pi \to \pi^*) < E(n \to \sigma^*) < E(\sigma \to \pi^*) < E(\sigma \to \sigma^*)$$
(1.7)

As propriedades físico-químicas de uma molécula são determinadas pela sua configuração electrónica. A configuração electrónica expressa a forma de como é que os electrões se encontram distribuídos nas diferentes OMs e também fornece uma descrição da distribuição electrónica a partir da distribuição espacial das OMs. A ordem energética das OMs, o número de electrões disponíveis e os princípios de Pauli e Aufbau são geralmente empregados para determinar a configuração electrónica. Esta pode ser construída através da adição de electrões às OMs, num sentido de energia crescente, até que todos os electrões estejam atribuídos. No entanto, e tal como foi mencionado, o preenchimento das OMs com electrões requer que se sigam dois princípios. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, dois electrões, no mesmo estado quântico, não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos e por isso, para que estes dois electrões ocupem a mesma orbital, têm de possuir spins opostos. Por sua vez, de acordo com o princípio de Aufbau, o preenchimento das OMs ocorre no sentido de menor para maior energia, seguindo o princípio de exclusão de Pauli. Assim, podemos redefinir "estado fundamental", como um estado em que a energia da configuração de todas as OMs ocupadas (com todos os electrões disponíveis) é mínima. O estado fundamental é geralmente designado por OM ocupada de maior energia (HOMO, do inglês Highest Occupied Molecular Orbital). Por outro lado, o estado excitado de menor energia é geralmente designado por OM não-ocupada de menor energia (LUMO, do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital). De todas as OMs, a HOMO e LUMO são as orbitais que apresenta maior importância no estudo da fotofísica molecular, sendo geralmente designadas por OMs de fronteira.

Se tomarmos, como exemplo, o estado fundamental do formaldeído, verificamos que as OMs ocupadas têm todas os pares de electrões emparelhados [1,6]. O diagrama das orbitais moleculares do formaldeído está representado na **Figura 1.3.** No caso do formaldeído, podemos identificar que a HOMO corresponde a uma orbital *n*, que provém do par de electrões não-ligante do oxigénio, ao passo que a LUMO corresponde a uma orbital π^* , que provém do grupo carbonilo (C = 0). Após a absorção de um fotão ocorre a promoção de um electrão, da HOMO para a LUMO ($n \rightarrow \pi^*$), isto se a energia do fotão for igual à diferença de energia (ΔE) entre a HOMO e a LUMO, ou seja, as frequências do fotão e do sistema têm de

estar em ressonância. Caso a energia do fotão seja superior, a transição do electrão para a LUMO decorre de uma OM ocupada de menor energia, por exemplo $\pi \to \pi^*$, ver **Figura 1.3** [7].



Figura 1.3 – Representação dos níveis de energia e das estruturas das orbitais moleculares e as respectivas transições electrónicas do formaldeído. O plano no qual as orbitais moleculares n estão dispostas é perpendicular ao plano das orbitais π . Adaptado de [7].

1.1.2. Multiplicidade dos estados electrónicos

O estado fundamental de uma molécula orgânica, como acontece com o formaldeído, ver **Figura 1.3**, contém geralmente os pares de electrões emparelhados, ver **Figura 1.4** (a). A formação de um estado excitado implica a promoção de um electrão, de uma OM preenchida, para uma OM de maior energia, ver transição $n \to \pi^*$ ou $\pi \to \pi^*$, na **Figura 1.3**. O momento angular de *spin* deste dois electrões, em que cada um ocupa uma OM já não está restrito pelo princípio de exclusão de Pauli e por isso podem ser antiparalelos, ver **Figura 1.4** (b), ou paralelos, ver **Figura 1.4** (c). O estado definido pelos electrões antiparalelos é descrito como um estado singuleto (S_b , em que $b \ge 0$) e o estado definido pelos electrões paralelos é descrito como um estado tripleto (T_b , em que $b \ge 1$), dois termos que derivam da espectroscopia atómica clássica.

Todos os electrões que constituem um átomo possuem um momento angular orbital (\vec{l}) e um momento angular de *spin* (\vec{s}). Em átomos "leves", com um número atómico (Z) pequeno, a interacção entre a soma de todos os \vec{l} , que define o momento angular orbital total (\vec{L}), e a soma de todos os \vec{s} , que define o momento angular *spin* total (\vec{S}), é geralmente forte (acoplamento Russel-Saunders), quando comparada com a interação individualizada, entre \vec{l} e \vec{s} (acoplamento jj). A soma de \vec{L} com \vec{S} define o momento angular total (\vec{J}). Se todos os electrões estiverem emparelhados, com os *spins* antiparalelos, então $\vec{S} = \sum \vec{s}_i = 0$. Isto significa que o *spin* dos electrões não têm qualquer contribuição no cálculo vectorial de \vec{J} , ou seja, $\vec{J} =$ \vec{L} , o que corresponde a um único termo electrónico. O estado electrónico resultante, da relação S = 0, é descrito como um estado singuleto e a sua designação advém do resultado da multiplicidade de *spin* (M_S), que é dada pela relação

$$M_S = 2S + 1. (1.8)$$

 S_0 é geralmente usado para indicar o estado fundamental, ao passo que $S_1, S_2, S_3, ...$ é usado para indicar os diversos estados singuleto excitados da molécula, por ordem crescente de energia. Se, no estado excitado, os dois electrões possuírem *spins* paralelos, então o valor de S = 1. A adição vectorial de \vec{L} e \vec{S} , quando

L > S (como acontece com os electrões p do átomo de carbono), dá origem a três valores possíveis para \vec{J} , de acordo com a seguinte relação,

$$J = L + S, L + S - 1, ..., |L - S|.$$
(1.9)

O estado electrónico resultante, quando S = 1, é descrito, de acordo com a **equação 1.8**, como um estado tripleto. O estado excitado tripleto possui sempre uma energia mais baixa do que o estado excitado singuleto correspondente. Por exemplo, $E_S(\pi \to \pi^*) > E_T(\pi \to \pi^*)$ e $E_S(n \to \pi^*) > E_T(n \to \pi^*)$, onde E_S corresponde ao estado singuleto excitado de menor energia, vulgarmente designado por S_1 , e E_T corresponde ao estado tripleto excitado de menor energia, vulgarmente designado por T_1 . Esta observação está em linha com a regra de Hund, que refere o seguinte: quando dois electrões ocupam orbitais moleculares diferentes, a energia de repulsão será mínima quando estes têm *spins* paralelos [1,8].



Figura 1.4 – Representação esquemática da configuração electrónica correspondente aos estados fundamental (S_0) , singuleto (S_1) e tripleto (T_1) excitado, de moléculas orgânicas. O ΔE_{ST} corresponde à diferença de energia entre os estados S_1 e T_1 .

1.1.3. Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi,\tag{1.10}$$

não possui uma solução analítica para sistemas moleculares e por isso, para tornar a sua resolução possível é necessário recorrer a aproximações. A aproximação central da espectroscopia molecular é a separação dos movimentos electrónicos e nucleares. Dos conceitos fundamentais da mecânica quântica, define-se que o operador Hamiltoniano é dado pela soma dos operadores correspondentes às energias cinéticas (\hat{T}) e potenciais (\hat{V}) ,

$$\hat{H} = \hat{T}_{e} + \hat{T}_{N} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}, \qquad (1.11)$$

onde \hat{T} é definido por duas contribuições, que correspondem aos movimentos associados aos electrões (\hat{T}_e) e aos núcleos (\hat{T}_N) , e \hat{V} é definido por três contribuições, que correspondem à energia de repulsão electrãoelectrão (\hat{V}_{ee}) , energia de repulsão núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}) e atracção electrão-núcleo (\hat{V}_{eN}) [9].

Com base na grande diferença entre as massas do protão e electrão (a massa do protão é 1836 vezes superior à massa do electrão), a aproximação de Born-Oppenheimer representa um dos alicerces para o tratamento quantitativo dos estados electrónicos, em sistemas moleculares. De acordo com esta

aproximação, o movimento dos electrões nas orbitais é muito mais rápido do que os movimentos vibracionais e rotacionais dos núcleos. Como consequência disso, os movimentos electrónicos podem ser tratados de forma independente, dos movimentos nucleares. Esta abordagem simplifica bastante o desenvolvimento da **equação 1.10**, pois permite que a função de onda electrónica, ψ_{el} , seja obtida para uma determinada geometria nuclear fixa (em que $\hat{T}_N = 0$ e \hat{V}_{NN} é constante). A energia que é obtida de tais cálculos corresponde assim à energia potencial, que é dada pela diferença entre a energia electrónica total e a energia cinética do núcleo (que é considerada imóvel para cada geometria definida e por isso não é contabilizada para o cálculo da energia electrónica).

Tomando em consideração a abordagem da aproximação de Born-Oppenheimer, a **equação 1.11** pode ser definida da seguinte forma,

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{el} + \widehat{H}_N \tag{1.12}$$

onde Hel corresponde ao Hamiltoniano electrónico, que é dado por

$$\hat{H}_{e} = \hat{T}_{e} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}, \tag{1.13}$$

e H_N corresponde ao Hamiltoniano nuclear, que é dado por

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_{el}.$$
(1.14)

Como resultado desta aproximação, a função de onda total (Ψ_T) é definida pelo seguinte produto,

$$\Psi_T = \psi_{el} \psi_N \tag{1.15}$$

onde ψ_N corresponde à função de onda nuclear e definida pelo produto das funções de onda vibracional (ψ_{vib}) e rotacional (ψ_{rot}) .

A aproximação de Born-Oppenheimer é geralmente excelente para explicar a simetria de transições permitidas e a relação de imagem no espelho entre as bandas de absorção e emissão, para transições permitidas por simetria. No entanto, esta aproximação deixa de ser válida para descrever fenómenos, como quando existe uma interacção significativa entre os electrões e as vibrações dos núcleos, o chamado acoplamento vibrónico, ou a interacção entre os momentos angular de *spin* e orbital dos electrões, o chamado acoplamento *spin*-orbital. Estes fenómenos serão discutidos mais à frente, neste capítulo.

1.2. Absorção de luz - formação de estados excitados

A irradiação com luz, com um determinado comprimento de onda, dá origem a uma transição electrónica, do estado fundamental para um estado excitado, que é tanto mais energética quanto menor for o valor do comprimento de onda. As transições induzidas pela radiação electromagnética, entre dois estados com a mesma multiplicidade, são governadas por um conjunto de regras (geralmente designadas por regras de selecção), que determinam a probabilidade da transição ocorrer. Em moléculas orgânicas, onde o estado fundamental é, em geral, um estado singuleto, as transições são vulgarmente denominadas por "transições

singuleto-singuleto". Quanto maior for a probabilidade, mais intensa será a banda do espectro de absorção [10].

Para compreender os fundamentos dos processos fotofísicos, que desativam energeticamente uma molécula excitada, é necessário definir de que forma é que esta é gerada e qual a sua eficiência. Para isso, os conceitos mencionados na **Secção 1.1**, constituem uma boa base para o início dessa discussão.

Para promover um electrão do estado fundamental (0), com energia E_0 , para o estado excitado (1), com energia E_1 , é necessário o cumprimento de várias condições [9–12]:

a) A energia do fotão tem de satisfazer a relação de Bohr,

$$\Delta E_{01} = E_1 - E_0 = h\nu, \tag{1.16}$$

ou seja, tem de haver uma correspondência entre a energia do fotão e a diferença de energia dos dois estados electrónicos 1 e 0. Caso energia do fotão seja inferior à ΔE_{01} , a oscilação em que o electrão é induzido, dá origem à dispersão da luz, um fenómeno que é designado por dispersão de Rayleigh.

b) Tem de haver conservação do momento angular total (momento angular ganho durante a transição e o momento angular do fotão). Em termos quânticos, a transição entre OMs tem de gerar um nodo, ver as orbitais antiligantes, na Figura 1.1 e 1.2.

c) A probabilidade da transição tem de ser diferente de 0, ou seja, a eficiência com que a transição decorre depende da semelhança entre as funções de onda dos estados electrónicos inicial (Ψ_0) e final (Ψ_1). Transições com uma elevada probabilidade são designadas por transições permitidas, ao passo que as transições com uma baixa probabilidade são designadas por transições proibidas. A classificação destas transições em permitidas ou proibidas têm como base as regras de selecção, que são obtidas a partir de uma simples condição: o momento dipolar de transição (M_{01}), que é definido por

$$M_{01} = \int \Psi_0 \hat{\mu} \Psi_1 \tau_{01}, \qquad (1.17)$$

tem de ser finito. Na **equação 1.17**, $\hat{\mu}$ corresponde ao operador de momento dipolar eléctrico, no entanto, também pode corresponder ao operador do momento dipolar magnético, na espectroscopia de ressonância magnética, ao operador do momento quadrupolar eléctrico, quando o momento dipolar é nulo (e.g. CO₂), ou ao operador do momento de polarizabilidade, na espectroscopia de Raman. Para transições permitidas, na região do visível, os momentos dipolares eléctrico e magnético e quadrupolar eléctrico estão definidos pela razão de 10⁷: 10²: 1, respectivamente. É por esta razão que é comum limitar as discussões das transições electrónicas ao momento dipolar.

d) Tem de haver uma correspondência entre a frequência de oscilação do campo eléctrico da radiação e a frequência natural do sistema, que corresponde à formação de M_{01} . Esta condição segue a condição descrita em **a**), a regra da conservação da energia.

Os espectros de absorção molecular, contrariamente aos espectros de absorção atómica (que são definidos por várias riscas), são definidos por picos estreitos e/ou bandas largas. Um espectro de absorção definido por vários picos estreitos, algo que é geralmente observado em moléculas pequenas (i.e., moléculas diatómicas) ou rígidas, exibe uma boa estrutura vibracional. Por sua vez, um espectro de absorção definido

por bandas largas, algo que é comum em moléculas com muitos modos normais de vibração (i.e., moléculas poliatómicas), não exibe qualquer tipo de estrutura vibracional.

1.2.1. Energia dos estados electrónicos moleculares

A aplicação do operador Hamiltoniano à função de onda total permite obter a energia total (E_T) do sistema, que é dada pela soma dos seguintes termos,

$$E_T = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}, \tag{1.18}$$

onde E_{vib} e E_{rot} correspondem às energias vibracionais e rotacionais do núcleo, respectivamente, e E_{el} corresponde à energia dos electrões. Os termos definidos na **equação 1.18** podem ser considerados independentes e, consequentemente, tratados separadamente, porque apresentam energias de transição diferentes, em várias ordens de grandeza: a $\Delta E_{rot} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$, a $\Delta E_{vib} \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ e a $\Delta E_{el} \sim 30.000 \text{ cm}^{-1}$. Como consequência disso, cada uma destas transições tem associada uma determinada frequência e, por consequente, uma região bem definida, do espectro electromagnético. As transições que envolvem apenas a ΔE_{rot} dão origem ao espectro de absorção rotacional, que ocorre no infravermelho longínquo (50 µm – 1 mm). Transições que envolvem as ΔE_{rot} dão origem ao espectro rotovibracional), que ocorre na região do infravermelho intermédio (2,5 µm – 50 µm). Por fim, as transições que envolvem as ΔE_{el} e ΔE_{vib} (a ΔE_{rot} pode ser omitida, por comparação com as ΔE_{el} e ΔE_{vib}) dão origem ao espectro de absorção electroic de absorção electrónico, que ocorre entre as regiões do UV-Vis, ver **Tabela 1.1**. Um estado que envolva as energias electrónica e vibracional é designado por estado vibrónico e a transição entre dois destes estados é chamada de transição vibrónica [10,12,13].

Uma molécula tão complexa como um hidrocarboneto aromático possui vários modos vibracionais, no entanto, apenas alguns desses modos (como a elongação da ligação C - C) é que são normalmente dominantes. A estrutura vibrónica, num espectro de absorção, depende largamente da temperatura: à temperatura ambiente, a estrutura vibrónica é geralmente menos resolvida, do que a baixas temperaturas, devido ao efeito de interacção entre moléculas e o solvente. A forma como as moléculas se distribuem pelos diferentes níveis electrónicos, vibracionais e rotacionais, para uma dada temperatura, T (K), pode ser descrita pela distribuição de Boltzmann. O número relativo de moléculas (N_i) que ocupam um determinado nível de energia (E_i), pode ser calculado através da seguinte relação,

$$N_i = N \exp(-E_i/k_B T), \tag{1.19}$$

onde *N* corresponde ao número total de moléculas e k_B corresponde à constante de Boltzmann $(1,38 \times 10^{-23} \text{J}. \text{K}^{-1})$. A distribuição de Boltzmann indica que o número relativo de moléculas diminui exponencialmente com o aumento da energia do nível. A **equação 1.19** pode também ser usada para calcular o número relativo de moléculas que ocupam níveis de energia degenerados (i.e., estados diferentes possuem a mesma energia). Para isso, é necessário ter em conta a degenerescência do nível de energia (i.e., número de estados com a mesma energia). Assim, a **equação 1.19** pode ser reescrita da seguinte forma,

$$N_L = Ng_L \exp(-E_L/k_B T), \qquad (1.20)$$

onde N_L corresponde ao número total de moléculas no nível L (soma das moléculas de todos os estados desse nível), g_L corresponde à sua degenerescência e E_L corresponde à a sua energia. Sabendo que a $\Delta E_{vib} \sim 1000 \text{ cm}^{-1} \text{ e } k_B T$, à temperatura ambiente, é ~ 200 cm⁻¹, então para i = 1 e i = 2, obtém-se um N_1 e N_2 de 6,7 × 10⁻³ e 4,5 × 10⁻⁵, respectivamente. Com base nesta simples aproximação, demonstrase que 99 % das moléculas, à temperatura ambiente, estão no nível vibracional $\nu = 0$, do estado electrónico fundamental, e por isso, a absorção acontece sempre de S₀ ($\nu = 0$), como está representado na **Figura 1.5** [12–14].



Figura 1.5 – Diagrama dos estados electrónicos S_0 e S_1 , com os estados vibracionais correspondentes, para uma molécula orgânica. As setas verticais correspondem às transições entre níveis vibracionais. Adaptado de [13].

1.2.2. Lei de Beer-Lambert

O estudo quantitativo da absorção de luz, a um determinado comprimento de onda, por uma molécula absorvente (a absorção de luz não é efectuada pela molécula como um todo, mas sim por um grupo de átomos, que geralmente se designa por cromóforo), pode ser descrita pela seguinte relação,

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) \times 10^{-\varepsilon(\lambda)Cl}, \qquad (1.21)$$

que é conhecida por lei de Beer-Lambert, onde $I_T(\lambda)$ e $I_0(\lambda)$ correspondem à intensidade de luz transmitida e incidente, respectivamente, $\varepsilon(\lambda)$ (M⁻¹cm⁻¹) é coeficiente de absorção molar, l (cm) é o percurso óptico e C (M) corresponde à concentração do cromóforo, no meio. A grandeza que é medida experimentalmente, num espectrofotómetro de absorção, é a absorvência, $A(\lambda)$, dada por,

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I_T(\lambda)} = \varepsilon(\lambda)cl.$$
(1.22)

Apesar da relação linear entre os parâmetros apresentados na **equação 1.22**, a lei de Beer-Lambert pode, para valores de concentração do cromóforo elevados, apresentar desvios à linearidade. Estes desvios estão geralmente associados à presença de agregados (devido às concentrações elevadas do cromóforo) [7,10]. A eficiência da absorção pode também ser caracterizada por outra grandeza adimensional, a transmitância, $T(\lambda)$, que se relaciona com $A(\lambda)$, da seguinte forma,

$$T(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{I_0(\lambda)} = 10^{-A(\lambda)},$$
(1.23)

e pode tomar valores entre 0 e 1, correspondendo 0 a um meio totalmente absorvente e 1 a um meio
totalmente transparente. É comum representar os valores da transmitância em percentagem. A representação de $T(\lambda)$ é designada por espectro de transmissão e é geralmente usado para caracterizar a transparência de um certo meio à luz, por exemplo um solvente ou um filtro óptico.

Uma das características da absorvência é a sua propriedade aditiva, ou seja, a absorvência a um determinado comprimento de onda, para dois ou mais cromóforos (que não interajam entre si), é dada pela soma das suas absorvências individuais, a esse comprimento de onda. A absorção de um cromóforo é geralmente representada pelo gráfico da absorvência em função do comprimento de onda, chamado espectro de absorção. Para caracterizar as propriedades moleculares da absorção de um determinado cromóforo, é comum representar o coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda. O coeficiente de absorção molar expressa a capacidade de o cromóforo absorver luz, a um determinado comprimento de onda. Quanto maior for o seu valor, mais provável é a transição. No entanto, como os espectros de absorção são constituídos por bandas e não linhas, a forma mais rigorosa de definir a eficiência de uma transição é através da integração dos valores do coeficiente absorção molar, na gama dos comprimentos de onda que envolvem essa transição [12,13,15].

1.2.3. Força do oscilador e momento dipolar de transição

Na teoria clássica, tal como a luz é interpretada como uma onda electromagnética, com oscilação harmónica, também os electrões de uma molécula são interpretados como osciladores hormónicos, que podem ser induzidos numa oscilação mais energética após a interacção com luz. Assim, define-se a força do oscilador (f) como uma grandeza adimensional que mede a intensidade ou probabilidade de uma transição electrónica ser induzida pela interacção da componente electromagnética da luz com o electrões da molécula. Numa transição ideal (f = 1), ou seja, o electrão é um oscilador "perfeito" [9,12].

O processo de absorção de um fotão origina, como já vimos, uma promoção do electrão, para um estado excitado. O electrão pode ser aproximado a um oscilador harmónico unidimensional, ou seja, pode ser considerado um dipolo oscilante. Para esta simples aproximação, a grandeza teórica de f na absorção de um fotão, pode ser relacionado com a quantidade experimental de ε , de acordo com a seguinte equação,

$$f = \frac{4ln10\varepsilon_0 m_e c}{N_A e^2} \int \varepsilon(\nu) \, d\nu = \frac{4ln10\varepsilon_0 m_e c}{N_A e^2 \lambda_{a\nu}^2} \int \varepsilon(\lambda) \, d\lambda, \tag{1.24}$$

onde m_e e *e* correspondem à massa (9,109 × 10⁻³¹ kg) e carga (-1.602 × 10⁻¹⁹ C) do electrão, respectivamente, N_A corresponde ao número de Avogadro (6,02 × 10²³ mol⁻¹), ε_0 corresponde à permitividade do vácuo (8,85 × 10⁻¹² F/m), λ_{av} corresponde à comprimento de onda médio da transição e ν corresponde à frequência a que a transição entre os dois estados electrónicos ocorre. Para transições electrónicas muito intensas, como é o caso das transições $\pi \rightarrow \pi^*$, os valores de ε e *f* são elevados (com excepção para transições proibidas por simetria, como iremos ver em breve), com ε a ter valores da ordem de 10⁵ M⁻¹cm⁻¹ e *f* a ser muito próximo de 1. De forma contrária, para transições pouco intensas, como são as transições $n \rightarrow \pi^*$, os valores de ε e *f* são muito baixos, com ε a ter valores perto das centenas e *f* a não ser muito maior do que 10⁻² [7].

Capítulo 1 – Introdução

Da aplicação dos conceitos da mecânica quântica ao fenómeno da absorção, o momento dipolar de transição, \vec{M} , é introduzido para caracterizar o deslocamento transiente dos electrões durante uma transição, entre estados electrónicos. Tal como vimos no início deste capítulo, existem três processos que descrevem a transição de um electrão entre estes estados: absorção (também designada por absorção induzida), emissão induzida e emissão espontânea. Cada um destes processos é definido por um coeficiente, dito de Einstein. Assim, para dois estados electrónicos 0 e 1, sendo que 0 tem menor energia que 1, a absorção pode ser definida pelo coeficiente B_{01} , a emissão induzida pode ser definida pelo coeficiente B_{10} e a emissão espontânea pode ser definida pelo coeficiente A_{10} , ver **Figura 1.6**.



Figura 1.6 – Três processos físicos que descrevem a transição de um electrão entre diferentes níveis de energia, com os respectivos coeficientes de Einstein.

Tendo em conta que o presente interesse é o fenómeno de absorção, os coeficientes B_{10} e A_{10} serão discutidos mais à frente. A probabilidade de absorção, P_{01} , por unidade de tempo é dada por

$$\frac{dP_{01}}{dt} = B_{01}\rho(\nu_{01}),\tag{1.25}$$

em que $\rho(v_{01})$ é a densidade de radiação, em energia por unidade de volume, à frequência ν em que a transição $0 \rightarrow 1$ ocorre. O coeficiente de Einstein para a absorção pode-se relacionar com o coeficiente de absorção molar pela seguinte relação

$$B_{01} = \frac{c \ln 10}{hN_A} \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu = \frac{c \ln 10}{hN_A \lambda_{a\nu}} \int \varepsilon(\lambda) \, d\lambda.$$
(1.26)

De acordo com a teoria das perturbações dependentes do tempo, este coeficiente pode igualmente ser descrito por

$$B_{01} = \frac{2\pi^2}{3\varepsilon_0 h^2} \left[\vec{M}_{01} \right]^2, \tag{1.27}$$

onde $[\vec{M}_{01}]$, que definimos anteriormente como o momento dipolar de transição, mede a probabilidade da transição e pode apresentar valores entre 0 (transição proibida) e 1 (transição permitida). Se tomarmos em consideração a aproximação de Born-Oppenheimer, a **equação 1.17** pode ser escrita da seguinte forma,

$$\vec{M}_{01} = \int \phi_0 \hat{\mu} \phi_1 d\tau_e \int \chi_0 \chi_1 d\tau_s \int \theta_a \theta_b d\tau_N, \qquad (1.28)$$

onde $\phi_0 e \phi_1$ são as orbitais iniciais e finais do electrão excitado e $\chi_0 e \chi_1$ são as funções de *spin* correspondentes. O primeiro termo da **equação 1.28** é designado por momento dipolar de transição e depende da simetria e da sobreposição espacial entre as orbitais electrónicas iniciais e finais. O segundo termo, o integral de sobreposição de *spin*, depende da multiplicidade de *spin* do electrão nos estados

electrónicos inicial e final. O terceiro e último termo corresponde ao integral de sobreposição das funções de onda inicial e final das vibrações nucleares, $\theta_a \in \theta_b$, respectivamente, e é a base do princípio de Franck-Condon [9,10,13].

O momento dipolar de transição pode também ser relacionado com a força do oscilador através da seguinte relação,

$$f = \frac{8\pi^2 m_e c}{3he^2 \lambda_{av}} \left| \vec{M}_{01} \right|^2.$$
(1.29)

O conceito do momento dipolar de transição é de extrema importância, em experiências realizadas com luz polarizada. Moléculas com momento dipolar de transição paralelo à componente eléctrica da luz polarizada incidente é que são preferencialmente excitadas. A probabilidade de excitação é proporcional ao quadrado do produto escalar entre o vector correspondente ao momento de transição da molécula e o vector correspondente à componente eléctrica da radiação. Assim, a probabilidade é máxima quando os dois vectores são paralelos (a probabilidade é proporcional ao quadrado do cosseno do ângulo entre estes dois vectores) e zero quando estes são perpendiculares, entre si [12]. Em transições $\pi \to \pi^*$, o momento de transição está no plano da molécula. No entanto, a sua direcção em relação ao eixo da molécula, depende do estado electrónico que é alcançado após a excitação. Na **Figura 1.7** estão representados duas moléculas aromáticas, o naftaleno e o antraceno, para as quais o momento de transição de $S_0 \to S_1$ está orientado segundo o eixo pequeno e o momento de transição de $S_0 \to S_2$ está orientado segundo o eixo longo da molécula [7].



Figura 1.7 – Orientação dos momentos de transição, do naftaleno e antraceno, para as transições electrónicas, do estado fundamental para os dois primeiros estados excitados. Adaptado de [7].

As regras de selecção são usadas para prever a intensidade das transições electrónicas e diferenciar, formalmente, as transições permitidas e proibidas, na base dos termos introduzidos na **equação 1.28**. Esta equação demonstra que o momento de transição pode ser expresso pelo produto de três integrais e que o seu valor será zero, caso algum dos três termos seja zero. Na prática e devido ao facto da **equação 1.28** ser baseada em aproximações, as transições proibidas podem ser observadas, no entanto e tal como seria de esperar, o seu coeficiente de absorção molar é muito menor do que o observado para as transições permitidas. Um exemplo importante são as transições que são induzidas por vibração, que serão discutidas na secção seguinte. Outros efeitos, como as perturbações que são induzidas pelo solvente, também podem desempenhar um papel significativo.

1.2.4. Regras de selecção electrónica

A regra de selecção de *spin* corresponde ao segundo termo da **equação 1.28** e é uma consequência da não operação dos operadores momento dipolar e quadrupolar eléctrico no *spin* electrónico. A integração das

variáveis de *spin* geram sempre um valor nulo caso as funções de onda dos dois estados $\chi_0 e \chi_1$ sejam diferentes. Com base nesta regra, as transições singuleto-singuleto e tripleto-tripleto são totalmente permitidas ($\Delta S = 0$), ao passo que as transições singuleto-tripleto e tripleto-singuleto são totalmente proibidas ($\Delta S \neq 0$). Contudo, na prática, esta regra não é totalmente cumprida e por isso, as transições proibidas podem ser observadas [13,14]. A razão pela qual estas transições são experimentalmente observadas envolve um fenómeno de perturbação, descrito pelo acoplamento *spin*-orbital. Geralmente, os "estados puros¹" são perturbados até uma certa extensão, ou seja, o estado singuleto possui um certo carácter tripleto e o estado tripleto possui um certo carácter singuleto. A descrição da mecânica quântica para esta perturbação, para um determinado estado tripleto, é dada por

$$\chi_T^{(1)} = \chi_T^{(0)} + \alpha \chi_S^{(0)}, \qquad (1.30)$$

onde $\chi_T^{(0)}$ corresponde à função de onda do estado tripleto de ordem-zero (não-perturbado), $\chi_S^{(0)}$ corresponde à função de onda do estado singuleto de ordem-zero (não-perturbado), $\chi_T^{(1)}$ corresponde à função de onda do estado tripleto de primeira-ordem (perturbado) e α corresponde ao coeficiente de mistura, que indica a extensão com que o estado singuleto se mistura com o estado tripleto. Se considerarmos uma transição entre dois estados, um singuleto puro (*S*) e um tripleto perturbado (*T*), verificamos que momento dipolar de transição será sempre diferente de zero devido à soma dos termos $\alpha \chi_S^0$, em χ_T . Assim, a transição entre um estado singuleto puro e um estado tripleto perturbado pode ocorrer, ainda que seja muito fraca, isto quando comparada com a transição singuleto-singuleto.

Casos em que a relaxação da regra de selecção de *spin* ocorre, é conhecido em espectros atómicos, especialmente em átomos pesados, por exemplo cloro (Cl), bromo (Br) e iodo (I). Nestes átomos, o acoplamento *jj* ocorre em simultâneo com o acoplamento Russel-Saunders e por isso, a inversão de *spin* é mais eficiente. Por sua vez, a perturbação do estado tripleto, também se aplica a moléculas orgânicas, em conexão com o mecanismo de acoplamento *spin*-orbital, tema que será discutido mais à frente, neste capítulo.

A regra de selecção de simetria das orbitais refere que a intensidade de absorção de uma molécula com centro de inversão, pode ser explicada através da integração das coordenadas espaciais dos electrões. Uma transição electrónica só decorre de forma eficiente quando o acoplamento entre $\phi_0 e \phi_1$ é equivalente, ou seja, quando se forma um estado polarizado, sendo que para isso, as orbitais devem possuir diferentes simetrias. Por exemplo, uma transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é proibida, devido à simetria esférica das orbitais envolvidas, ou seja, para este tipo de transições, o momento dipolar de transição associado é nulo. Por sua vez, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são permitidas, porque possuem um momento dipolar de transição finito.

Todas as funções de onda são simétricas (+) ou antissimétricas (-) em relação a um centro de inversão da molécula, isto é, podem ser pares (do alemão, *gerade*) ou ímpares (do alemão, *ungerade*), respectivamente. Assim, o primeiro termo da **equação 1.28** será diferente de zero se as funções de onda ϕ_0 e ϕ_1 tiverem paridades diferentes. Com base neste argumento, as transições entre estados com paridades

¹ Estados electrónicos não perturbados, que, neste contexto, são rigorosamente definidos em função da sua multiplicidade, são extremamente raros. Para além da designação de "estados puros", também podem ser designados por "estados de ordem-zero".

diferentes, ou seja, $g \rightarrow u$ e $u \rightarrow g$, são permitidas, ao passo que as transições entre estados com paridades semelhantes, ou seja, $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$, são proibidas (Regra de Laporte). Outra propriedade da simetria de orbitais a ter em conta é a reflexão da função de onda num plano σ , que contém o eixo internuclear. O termo da função de onda que muda de sinal por reflexão nesse plano é identificado pelo símbolo +. Por outro lado, quando o termo da função de onda que não muda de sinal é identificado pelo símbolo -. Por exemplo, para o oxigénio molecular, as transições $+\rightarrow + e \rightarrow -$ são permitidas e as transições $+\rightarrow - e$ $-\rightarrow +$ são proibidas [9,12,18].

A probabilidade da absorção é, como vimos anteriormente, caracterizada pelo coeficiente de absorção molar, que é tanto mais elevado quanto maior for a semelhança entre as funções de onda $\psi_0 \in \psi_1$. O baixo coeficiente de absorção molar da transição $n \to \pi^*$, em relação à transição $\pi \to \pi^*$, é uma consequência desta regra de selecção. Transições, como é o caso das $n \to \pi^*$, que envolvem uma grande alteração do espaço que o electrão ocupa, são proibidas. Assim, para que uma transição seja permitida, a sobreposição das orbitais entre o estado fundamental e o estado excitado deve ser o maior possível. Orbitais $\pi \in \pi^*$ ocupam as mesmas regiões espaciais logo, a sobreposição é grande. De forma contrária, as orbitais $n e \pi^*$, sendo perpendiculares entre si, apresentam uma sobreposição muito baixa. Apesar de não serem permitidas por simetria, as transições $n \to \pi^*$ podem ser observadas experimentalmente, ainda que tenham baixa intensidade. Isto deve-se ao acoplamento entre os movimentos vibracionais e os movimentos vibrónico. Neste caso, a transição electrónica que é proibida por simetria adquire uma intensidade residual porque as vibrações da molécula dão origem a uma mistura entre o estado electrónico proibido e o estado vibracional, cuja transição é permitida [6]. Este tema será discutido em detalhe na **Secção 1.3**.

Por fim, o último termo a considerar da **equação 1.28** corresponde à componente vibracional da molécula, que é relacionada pelo princípio de Franck-Condon, e representa o grau de sobreposição das funções de onda vibracionais de dois estados electrónicos diferentes.

1.2.5. Princípio de Franck-Condon

Em 1925, um ano antes de Erwin Schrödinger formular o conceito da mecânica ondulatória, que é o ponto de partida para a sua famosa equação, ver **equação 1.10**, James Franck apresentou uma argumentação qualitativa para explicar as diferentes formas da distribuição de intensidade, que havia sido observada nas transições electrónicas. As suas conclusões foram baseadas no facto das transições electrónicas decorre muito mais rapidamente do que as transições vibracionais, de tal forma que numa transição vibracional, o núcleo possui a mesma posição e velocidade antes e depois da transição electrónica. A descrição em termos de mecânica quântica foi formulada por Edward Condon, em 1928. De uma forma resumida, a função de onda de um determinado estado de energia pode ser descrita através do produto da função de onda electrónica (ψ) com a função de onda vibracional (θ) de tal forma que a probabilidade de transição entre $\psi_0 \theta_a e \psi_1 \theta_b$ ($\theta_a e \theta_b$ correspondem a um determinado nível vibracional, em $\psi_0 e \psi_1$, respectivamente), é proporcional a Capítulo 1 – Introdução

$$\left|\int \psi_0 \theta_a \hat{\mu} \psi_1 \theta_b \, d\tau \right|^2. \tag{1.31}$$

Como $\hat{\mu}$ depende apenas das coordenadas dos electrões ($\hat{\mu} = \sum_{i=1}^{n} er_i$), a **equação 1.31** pode ser rescrita através do produto de dois termos,

$$\left|\int \theta_a \theta_b d\tau_{ab}\right|^2 \left|\int \Psi_0 \hat{\mu} \Psi_1 \, d\tau_{01}\right|^2 = |F_{ab}|^2 |M_{01}|^2, \tag{1.32}$$

onde o primeiro termo, $|F_{ab}|^2$, engloba as funções de onda vibracionais, θ_a e θ_b , e corresponde ao factor de Franck-Condon. As funções de onda electrónica estão contempladas no segundo termo da equação, $|M_{01}|^2$, ver **equação 1.17**.

A eficiência com que uma transição entre os estados 0 e 1 ocorre, pode ser limitada pela velocidade com que os electrões, em ψ_0 , se ajustam à geometria nuclear de ψ_1 ou pela velocidade com que geometria nuclear, em ψ_0 , se ajusta à geometria nuclear de ψ_1 . De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, ver Secção 1.1.3 (página 10), o movimento dos electrões é muito mais rápido do que o movimento dos núcleos, o que significa dizer que os electrões se ajustam instantaneamente a qualquer posição do núcleo, no espaço. Enquanto as transições electrónicas ocorrem numa escala de tempo muito curta (1 fs = 10⁻¹⁵ s), os movimentos vibracionais nucleares ocorrem numa escala de tempo, que está compreendida entre as centenas de fs e alguns ps (10^{-13} s a 10^{-12} s). Este pressuposto é a base do princípio de Franck-Condon, que sugere que uma transição electrónica tem maior intensidade (o que corresponde a uma maior probabilidade, de acordo com a equação 1.32) quando a energia cinética do núcleo é nula, ou seja, a probabilidade de transição electrónica pode ser calculada quando as posições dos núcleos são consideradas fixas (transição vertical). Assim, uma transição electrónica com estas condições é conhecida por transição de Franck-Condon e o estado que se forma imediatamente após a absorção do fotão é designado por estado de Franck-Condon. Na Figura 1.8 estão representadas as superfícies de energia potencial (SEP), dadas pela função de Morse, em função da distância internuclear, para duas transições electrónicas, numa molécula diatómica [7,9,15].

Cada nível vibracional tem uma função de onda associada, cujo quadrado se relaciona com a distância internuclear mais provável para um determinado número quântico vibracional. A **Figura 1.8** mostra igualmente a função de probabilidade vibracional para os números quânticos vibracionais compreendidos entre 0 e 2. Para v = 0, o quadrado da função de onda vibracional revela que a molécula está grande parte do tempo numa configuração de equilíbrio. No entanto, para um nível vibracional excitado, a magnitude do factor de Franck-Condon é maior nos extremos da curva de potencial, o que revela que a molécula passa grande parte do tempo numa configuração comprimida ou distendida (modelo do oscilador de Morse). As transições entre os níveis vibracionais dos estados electrónicos 0 e 1 são mais intensas quando os dois estados apresentam uma distância internuclear semelhante, ou seja, a probabilidade da transição electrónica é maior quando as funções dos níveis vibracionais superiores, do estado 0, apresentam uma grande sobreposição com as funções dos níveis vibracionais inferiores, do estado 1. A extensão desta sobreposição é caracterizada pelo valor do factor de Franck-Condon. Este valor é igualmente

essencial em transições inversas, ou seja, quando a molécula passa de um estado electrónico de maior energia para um estado electrónico de menor energia. Este tema será discutido em detalhe, mais à frente neste capítulo.



Figura 1.8 – SEP para moléculas diatómicas, com diferentes transições verticais. A transição vertical com maior probabilidade é: (a) a transição 0 - 0, cujos dois estados têm a mesma distância internuclear de equilíbrio; (b) a transição 0 - 2, cujo estado excitado tem uma distância internuclear maior do que o estado fundamental. Adaptado de [7].

1.2.6. Absorção de radiação por moléculas orgânicas

A transição mais comum em moléculas orgânicas é a promoção do electrão de uma OM π para uma OM π^* . Estas transições ($\pi \rightarrow \pi^*$) ocorrem na região do ultravioleta e visível e estão geralmente associadas a intensidades elevadas, a não ser que a transição seja proibida pela regra de selecção de simetria. Por exemplo, as bandas de absorção mais longas do benzeno ($\lambda_{max} \sim 256$ nm) e naftaleno ($\lambda_{max} \sim 311$ nm) resultam de transições proibidas por simetria, sendo os seus $\varepsilon_{max} \sim 220$ e $\sim 280 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. De forma contrária, as bandas de absorção mais longas do antraceno, ver Figura 1.9, resultam de transições permitidas por simetria e o seu $\varepsilon_{max} \sim 8,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

O etileno, a molécula orgânica insaturada mais simples, possui uma transição ao $\lambda_{max} \sim 163$ nm, com um $\varepsilon_{max} \sim 10,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A ligação dupla C = C é composta por dois electrões na orbital σ e dois electrões na orbital π . A absorção do fotão a $\lambda_{max} \sim 163$ nm induz a molécula numa transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A orbital π^* no etileno possui um plano nodal, plano com densidade electrónica nula, *xoy*, que é perpendicular ao plano molecular *xoz*. Assim, a transição dipolar eléctrica só possui um momento de transição elevado, se a componente eléctrica do fotão se situar ao longo do eixo da ligação C = C, ou seja, o eixo dos *z*'s.

As moléculas que contêm heteroátomos, cuja transição é $n \rightarrow \pi^*$, são extremamente importantes para os sistemas químicos e biológicos, alguns referidos no início deste capítulo. A sua absorção ocorre para $\lambda > 300$ nm, valor que corresponde ao limite inferior da radiação solar, que atinge a atmosfera terrestre. O formaldeído, ver **Figura 1.3**, é uma molécula orgânica que possui uma transição $n \rightarrow \pi^*$. No entanto, esta transição é proibida por simetria, cujo $\varepsilon_{max} \sim 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Em aldeídos e cetonas alifáticas de maior cadeia, as transições $n \rightarrow \pi^*$ não são proibidas por simetria, apesar destas serem pouco intensas ($\varepsilon_{max} \sim 15 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Para explicar esta contrariedade, John Platt introduziu o conceito de simetria local, na qual a simetria em torno do átomo de oxigénio, com as suas orbitais $n \in \pi$, é considerada importante na transição $n \to \pi^*$. Além disso, as energias destas transições, em grupos carbonilo (C = 0), são geralmente muito próximas, ou seja, o efeito da conjugação é pequeno. Isto sugere que o conceito da transição $n \to \pi^*$, é uma simplificação: a excitação é virtualmente localizada no heteroátomo. Quando a ligação C = 0 é conjugada com uma ligação C = C, a orbital π , no estado fundamental, aumenta em energia e a orbital π^* , no estado excitado, diminui em energia (o termo de comparação são as orbitais $\pi e \pi^*$ em ligações C = C, não conjugadas com as ligações C = 0). Por sua vez, a energia da orbital n, não é afectada. Como consequência disso, as bandas de absorção associadas às transições $n \to \pi^* e \pi \to \pi^*$ em carbonilos insaturados (como é o caso das cetonas e aldeídos aromáticos), são desviados para comprimentos de onda maiores (também designado por desvio batocromático) [19].

O espectro de absorção de hidrocarbonetos aromáticos foi, no último século, extensamente estudado, quer teoricamente (por intermédio de métodos quânticos), quer experimentalmente. Do vasto estudo experimental, Erich Clar introduziu uma notação² para classificar as bandas de absorção, de hidrocarbonetos aromáticos, em função das suas intensidades, estruturas vibracionais e desvios em comprimento de onda:

• As bandas do tipo- α (ou bandas- α) correspondem geralmente às transições $S_0 \rightarrow S_1$ e caracterizamse por possuir uma intensidade baixa ($\varepsilon \approx 10^2 - 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), com uma estrutura vibracional pouco definida.

• As bandas do tipo-*p* (ou bandas-*p*) possuem uma intensidade moderada ($\varepsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), com uma estrutura vibracional geralmente bem definida. Podem ser associadas às transições $S_0 \rightarrow S_1$ ou $S_0 \rightarrow S_2$, dependendo da presença das bandas- α .

• As bandas do tipo- β (ou bandas- β) são geralmente observadas a comprimentos de onda mais baixos que as bandas- α e -p, com uma intensidade elevada, fruto do seu elevado coeficiente de absorção molar ($\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e uma estrutura vibracional quase inexistente.

Na **Figura 1.9** está representado o espectro de absorção do antraceno dissolvido em etanol, no qual se observam várias bandas bem definidas. O sistema em questão é caracterizado por bandas do tipo-p, que sobrepõem as bandas do tipo- α , sendo assim impossível de as identificar, ver **Tabela 1.2**. As bandas do tipo- β são, como era de esperar, mais intensas que as bandas-p e podem ser observadas a comprimentos de onda inferiores aos 280 nm.

Cada uma das bandas do tipo-p corresponde a uma transição do nível vibracional $\nu = 0$, do estado electrónico fundamental, para os níveis vibracionais $\nu = 0', 1', 2', 3', 4'$ do estado excitado (modo vibracional mais significativo). Observa-se, neste espectro, que muitas das transições vibracionais são permitidas, sendo que algumas são mais prováveis do que outras, ou seja, a intensidade relativa das transições vibrónicas é diferente. No espectro de absorção do antraceno, a banda mais intensa corresponde à transição 0 - 1', o que significa que a geometria no estado excitado não difere significativamente da

² Outra notação, muito utilizada para caracterizar PAHs, é a notação de Platt. De acordo com esta notação, o estado fundamental é designado pela letra A e os estados excitados associados a transições intensas são designados pela letra B. Estados excitados associados a transições parcialmente proibidas, onde as regras de selecção são violadas, são designadas pelas letras L e C. A letra L é usada para designar estados em que as transições alteram fortemente o momento angular. Por sua vez, a letra C é usada para designar estados, que as transições são proibidas por paridade [10].

geometria no estado fundamental. No seguimento do que foi discutido anteriormente, este facto é explicado pela elevada sobreposição das funções de onda vibracionais entre os estados S_0 ($\nu = 0$) e S_1 ($\nu = 1'$).



Figura 1.9 – Espectro de absorção da acetona (linha a tracejado) e antraceno (linha a cheio) em etanol, para as transições $S_0 \rightarrow S_1$.

Os espectros de absorção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) rígidos, em solventes não-polares, apresenta geralmente uma estrutura vibracional definida, cujo sistema de bandas pode ser, como vimos, descrito pela notação de Clar, ver **Tabela 1.2**. Pelo contrário, o espectro de absorção de outras moléculas orgânicas, como é o caso da acetona, ver **Figura 1.9**, é geralmente definido por uma banda larga, que pode ter pouca ou nenhuma resolução vibracional. A ausência de resolução deve-se não só à elevada quantidade de níveis vibracionais que a molécula possui, com pequena separação energética entre eles, mas também à sua interacção com as moléculas do solvente (um dos pontos importantes no estudo da fotofísica molecular).

Tabela	1.2 –	Comprimentos	s de onda,	em nm	, correspondentes	à origem	das	bandas- α	e bandas-p,	em	vários
hidroca	rboneto	s aromáticos.	Os valores	apresenta	idos para as banda	s- β corres	pond	em aos ma	áximos.		

Hidrocarboneto	Bandas ^a			
Aromático	α	p	β	
Benzeno	264	207	183	
Naftaleno	315	289	221	
Antraceno	—	379	255	
Tetraceno	—	471	274	
Trifenileno	343	287	260	
Coroneno	343	342	305	

^{*a*} Dados obtidos na referência [11]. As intensidades aproximadas das bandas apresentadas são: α ($\varepsilon \sim 10^2$ M⁻¹cm⁻¹, $f \sim 0,001$), p ($\varepsilon \sim 10^4$ M⁻¹cm⁻¹, $f \sim 0,1$) e β ($\varepsilon \sim 10^5$ M⁻¹cm⁻¹, $f \sim 1$).

Tal como já foi referido, a transição $n \to \pi^*$ é geralmente proibida por simetria, logo o seu ε é geralmente muito baixo. De forma contrária, a transição $\pi \to \pi^*$, sendo geralmente permitida, possui um ε elevado. Estes e outros aspectos relevantes das bandas de absorção, associadas às transições $n \to \pi^* e \pi \to \pi^*$, estão resumidos na **Tabela 1.3**. A introdução de um heteroátomo numa molécula, tem influência não só nas suas propriedades fotofísicas, como na forma como esta interage com as moléculas do solvente. Esta interacção depende do caracter da orbital envolvida (n ou π) e pode ser observada experimentalmente. Se tomarmos como exemplo a acetona, a mudança de polaridade do solvente, de menor polaridade para maior

polaridade tem uma influência no máximo de absorção, originando um desvio do comprimento de onda de absorção máximo, $\lambda_{máx}$, para comprimentos de onda menores (desvio hipsocromático). Assim, $\lambda_{máx}$ da acetona em hexano é 279 nm, clorofórmio é 277 nm, etanol é 272 nm, metanol é 270 nm e água é 265 nm. No caso das transições $\pi \to \pi^*$, a alteração da polaridade do solvente, de menor polaridade para maior polaridade, dá origem a um desvio batocromático. O desvio dos espectros com a alteração da polaridade dos solventes pode ser explicado pela diferente interacção dos solventes com as diferentes orbitais moleculares. As ligações que por pontes de hidrogénio que os solventes polares fazem, são mais fortes com o estado fundamental (quando a HOMO é uma orbital molecular *n*) do que com o estado excitado, onde apenas existe um electrão na orbital *n* disponível. Devido a esta interacção, apenas a energia do estado fundamental é que é estabilizada, o que significa que a transição $n \to \pi^*$ possui uma energia de transição, que aumenta com a polaridade do solvente. O desvio batocromático dos espectros de absorção, como resultado das transições $\pi \to \pi^*$, deve-se a uma estabilização do estado excitado, cuja polaridade é maior do que o estado fundamental, no qual as moléculas de um solvente polar são reorientadas em torno do cromóforo, o que diminui a sua energia e por consequente, a energia da transição [10,19].

Tabela 1.3 – Comparação da absorção para o caso particular de uma molécula com apenas uma ligação $C = C (\pi \rightarrow \pi^*) \in C = O (n \rightarrow \pi^*) [6].$

Propriedades	Transições 1	$ au o \pi^*$	Transições $n \to \pi^*$		
Transições	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow T_1$	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow T_1$	
$\varepsilon_{m \acute{a} x} (\mathrm{cm}^{-1} \mathrm{M}^{-1})$	< 200	> 10 ⁻²	> 1000	< 10 ⁻³	
Desvio do λ_{max} com o solvente	Apresenta um desvio hi o aumento da polarid	psocromático, com lade do solvente	Apresenta um desvio batocromático, com o aumento da polaridade do solvente		
ΔE_{ST} (kJ/mol)	ol) Pequeno (< 40)		Grande (> 60)		
Polarização de M	Perpendicular ao plano da molécula	Paralelo ao plano da molécula	Paralelo ao plano da molécula	Perpendicular ao plano da molécula	
Efeito do átomo pesado	Nenhum		Aumenta a probabilidade de todas as transições $S \rightarrow T$		

1.3. Desactivação de estados excitados

As moléculas podem existir transitoriamente em estados electronicamente excitados criados por absorção de um fotão. Devido a este fenómeno, a molécula passa do estado fundamental, que é caracterizado por ser um estado de equilíbrio, para o estado excitado, um estado de não-equilíbrio, que possui excesso de energia. A duração do estado excitado é geralmente curta, com a molécula a perder o excesso de energia através de uma variedade de processos físicos e a regressar novamente ao estado fundamental. Estes processos físicos podem ser classificados de intermoleculares ou intramoleculares. Os processos intermoleculares incluem, designadamente, a transferência de energia. Por sua vez, os processos intramoleculares incluem os processos radiativos (fluorescência, fosforescência e fluorescência retardada) e não-radiativos (relaxamento vibracional, conversão interna e conversão intersistemas). Neste capítulo discutir-se-ão apenas os processos intramoleculares [7,20].

As propriedades dos diferentes estados excitados e os seus processos unimoleculares de desactivação podem ser convenientemente, ainda que seja de forma simplificada, representados por um diagrama de

estados moleculares, mais conhecido como diagrama de Jablonski (designação mais utilizada na literatura) ou diagrama de Perrin-Jablonski, que está representado na **Figura 1.10**.



Figura 1.10 – Diagrama de Perrin-Jablonski com os vários estados electrónicos e vibracionais de uma molécula orgânica. A legenda das abreviaturas aqui utilizadas está representada na **Tabela 1.5**. Adaptado de [21].

A designação "diagrama de Perrin-Jablonski" é mais recente do que a designação "diagrama de Jablonski", que foi introduzida por Lewis, Lipkin e Magel, em 1941 [22]. A designação "diagrama de Perrin-Jablonski" deve-se, em grande medida, à investigação pormenorizada de Bernhard Nickel que, num conjunto de três bons artigos, explica, a par com outros desenvolvimentos históricos, a evolução dos diagramas de estados moleculares, desde o diagrama de Francis Perrin até ao diagrama de Lewis [18-20]. De uma forma resumida, a grande diferença entre o diagrama de Perrin [26] e o diagrama de Jablonski [27] assenta no facto de Jablonski considerar que a emissão de fosforescência tem origem no estado metastável (que, em 1944, foi identificado experimentalmente como estado tripleto, por Gilbert Lewis e Michael Kasha [28]). Apesar de a ideia do diagrama de estados moleculares de Perrin não estar totalmente correcta, a sua contribuição, com a sugestão do diagrama e a interpretação dos diferentes processos moleculares, foi enorme. É com base nesta contribuição que foi sugerida a designação de "diagrama de Perrin-Jablonski", designação que é utilizada daqui em diante [7]. No diagrama de Perrin-Jablonski, que está representado na Figura 1.10, os níveis electrónicos (S_0 , S_1 e T_1) são representados pelas linhas horizontais mais grossas, enquanto que os níveis vibracionais ($v = 0, 1, 2 \in 3$), são representados pelas linhas horizontais mais finas. Assume-se que a multiplicidade do estado fundamental é singuleto (S_0) , algo comum a praticamente todas as moléculas orgânicas. As transições radiativas, às quais estão associadas a absorção ou emissão de um fotão, são representadas pelas setas a cheio, enquanto que as transições não-radiativas são representadas pelas setas onduladas. Na Figura 1.10 não é considerada a absorção entre estados de diferentes multiplicidades $(S_0 \rightarrow T_n)$, devido à proibição pela regra de selecção de *spin*.

Os processos descritos no diagrama de Perrin-Jablonski envolvem mudanças na energia ou no estado da molécula, que podem decorrer numa larga escala de tempos. Na **Tabela 1.4** estão representadas as escalas de tempo associadas aos processos físicos indicados pela **Figura 1.10**. O diagrama de Perrin-Jablonski é uma representação esquemática que facilita a compreensão e visualização de todos os processos físicos que ocorrem numa molécula orgânica, desde que esta absorve um fotão até que regressa ao estado

fundamental. É claro que para completar essa representação é necessário recorrer a diferentes técnicas espectroscópicas, de forma a obter os espectros de absorção, emissão, excitação, rendimentos quânticos e tempos de vida. Através da combinação destes parâmetros é possível determinar as constantes de velocidade de cada um dos processos de relaxação, descritos na **Figura 1.10**. Isto é essencial para a caracterização da molécula.

elo diagrama de Perrin	-Jablonski [6,7].	
	Processos Físicos	Escala de tempo (s)
	Absorção	10 ⁻¹⁵
	Relaxação vibracional	$10^{-12} - 10^{-13}$

Conversão interna

Conversão intersistemas

Fluorescência

Fosforescência

Tabela 1.4 – Escalas de tempo associadas aos processos físicos intermoleculares e intramoleculares não-radiativos, descritos pelo diagrama de Perrin-Jablonski [6,7].

 $10^{-10} - 10^{-12}$

 $10^{-7} - 10^{-10}$

 $10^{-10} - 10^{-7}$

 $10^{-6} - 10$

Os processos radiativos e não-radiativos são processos competitivos e representam-se geralmente
por transições verticais e horizontais, respectivamente, entre o nível vibracional de menor energia ($\nu = 0$),
de um estado electrónico superior, e os níveis vibracionais de maior energia, de um estado electrónico
inferior. Na Tabela 1.5 estão resumidos todos os processos que são descritos no diagrama de Perrin-
Jablonski.

Tabela 1.5 – Resumo dos processos radiativos e não-radiativos, descritos no diagrama de Perrin-Jablonski, ver **Figura 1.10** [7].

Processos Físicos	Detalhes		
Relaxação vibracional (VR, do inglês <i>vibrational</i> <i>relaxation</i>)	Processo que envolve a transição de um estado vibracional excitado para um estado vibracional de menor energia ($\nu = 0$), dentro de um determinado estado electrónico.		
Conversão interna (IC, do inglês <i>internal conversion</i>)	Processo não-radiativo que envolve a transição entre estados electrónicos com níveis vibrónicos com a mesma energia (isoenergéticos) e com a mesma multiplicidade.		
Fluorescência (F)	Transição radiativa entre estados de igual multiplicidade, que ocorre normalmente a partir do estado vibracional de menor energia ($\nu = 0$) do estado singuleto excitado de menor energia (S_1).		
Conversão intersistemas (ISC, do inglês <i>intersystem</i> <i>crossing</i>)	Processo não-radiativo, proibido por <i>spin</i> , entre dois estados (com níveis isoenergéticos), com diferente multiplicidade.		
Fosforescência (P)	Transição radiativa entre estados de diferente multiplicidade, que ocorre normalmente a partir do estado vibracional de menor energia ($\nu = 0$) do estado tripleto excitado de menor energia (T_1).		
Fluorescência retardada (DF)	Transição radiativa entre estados de igual multiplicidade, tal como a fluorescência, no entanto, a emissão só ocorre após uma passagem pelo estado tripleto. É desta passagem que advém o sufixo "retardada".		

1.3.1. Tempos de vida e rendimentos quânticos

Os processos físicos de absorção e desactivação, descritos pelo diagrama de Perrin-Jablonski, podem ser definidos em função de constantes de velocidade, que são probabilidades de transição por unidade de

tempo. Na **Figura 1.11** está representado um diagrama de Perrin-Jablonski simplificado, definido em função de cinco constantes de velocidade de outros tantos processos.



Figura 1.11 – Diagrama de Perrin-Jablonski simplificado, definido em função das constantes de velocidade dos processos de desactivação radiativos e não-radiativos.

De acordo com a **Figura 1.11**, a desactivação de S_1 pode ser caracterizada pelas constantes de velocidade da fluorescência (k_F) , IC (k_G^S) e ISC (k_{ISC}^S) . Por sua vez, a desactivação de T_1 é caracterizada pelas constantes de velocidade da fosforescência (k_P) e da ISC para S_0 (k_G^T) . Existe ainda um terceiro processo de desactivação de T_1 , que é caracterizado pela constante de velocidade de ISC para S_1 (k_{ISC}^T) , também designada por rISC (do inglês *reverse intersystem crossing*), que apenas será considerada mais à frente, quando discutirmos o processo da fluorescência retardada. Para já, considera-se que $k_{ISC}^T \ll k_P + k_G^T$.

1.3.1.1. Tempos de vida dos estados excitados

A aplicação de um pulso de luz curto (pulso- δ , com t $\ll k_F + k_G^S + k_{ISC}^S$) a uma solução diluída que contém um cromóforo, cuja concentração é [M] (em mol/dm³), induz a passagem de um determinado número de moléculas M para um estado singuleto excitado, através da absorção de fotões. Após relaxar até S_1 , as moléculas excitadas ¹M* podem retornar ao estado fundamental através de diferentes processos, que estão representados na **Figura 1.11**. A taxa de desactivação das moléculas [¹M*] pode ser expressa através da seguinte equação diferencial,

$$-\frac{d[{}^{1}M^{*}]}{dt} = \left(k_{F} + k_{G}^{S} + k_{ISC}^{S}\right)[{}^{1}M^{*}].$$
(1.33)

Da integração da equação 1.33 obtém-se a evolução temporal de [1M*], que é dada por

$$[{}^{1}M^{*}] = [{}^{1}M^{*}]_{0} \exp(-t/\tau_{S}), \qquad (1.34)$$

onde $[{}^{1}M^{*}]_{0}$ corresponde à concentração das moléculas excitadas M^{*}, em S_{1} , que é formado imediatamente após o pulso de excitação e τ_{S} , que é designado por tempo de vida de singuleto ou tempo de vida de fluorescência, corresponde ao inverso de todas constantes de velocidades referentes aos processos de desactivação, de S_{1} para S_{0} .

$$\tau_{s} = \frac{1}{k_{F} + k_{G}^{S} + k_{ISC}^{S}}$$
(1.35)

A intensidade de fluorescência, i_F , que pode ser descrita pela equação

$${}^{1}M^{*} \xrightarrow{\kappa_{F}} {}^{1}M + hv, \tag{1.36}$$

ao tempo t, é directamente proporcional, em cada instante, a $[^{1}M^{*}]$, de tal forma que

$$i_F(t) = k_F[{}^{1}M^*] = k_F[{}^{1}M^*]_0 \exp(-t/\tau_S), \qquad (1.37)$$

onde $i_F(t)$ é a resposta do sistema, que diminui de acordo com uma função exponencial. Caso a única forma de desactivação, de S_1 para S_0 , seja a emissão de fluorescência, então o tempo de vida τ_S pode ser definido por

$$\tau_S = \tau_N = \frac{1}{k_F},\tag{1.38}$$

onde τ_N é designado por tempo de vida radiativo ou tempo de vida natural. O cálculo experimental do tempo de vida natural é algo difícil, pois grande parte das moléculas orgânicas desactivam preferencialmente por processos não-radiativos. No entanto, existem algumas moléculas orgânicas, como rodaminas, xantenos e porfirinas, cuja desactivação de S_1 ocorre, maioritariamente, por transições radiativas. O tempo de vida natural pode igualmente ser calculado teoricamente através da relação de Strickler-Berg³, que apesar de possuir determinadas limitações, pode, em certos casos, dar valor muito próximos dos valores experimentais. O tempo de vida de fluorescência τ_S é um dos parâmetros mais importantes de uma molécula fluorescente porque define a janela temporal, na qual se observa este fenómeno dinâmico. Esta janela temporal encontra-se compreendida entre as centenas de ps e as centenas de ns [6,7,9].

Após excitação e consequente relaxamento para S_1 , a fracção de moléculas que passa para o estado tripleto, de onde podem desactivar de forma radiativa (k_P) e não-radiativa (k_G^T) , é proporcional à constante de velocidade k_{ISC}^S . A taxa de desactivação das moléculas, em T_1 , pode ser expressa através da seguinte equação diferencial,

$$\frac{d[^{3}M^{*}]}{dt} = k_{ISC}^{S}[^{1}M^{*}] - (k_{P} + k_{G}^{T})[^{3}M^{*}].$$
(1.39)

Por sua vez, o tempo de vida do tripleto (τ_T), ou tempo de vida de fosforescência (τ_P), corresponde ao inverso de todas constantes de velocidades referentes aos processos de desactivação, de T_1 para S_0 .

$$\tau_T = \tau_P = \frac{1}{k_P + k_G^T} \tag{1.40}$$

Em moléculas orgânicas, o tempo de vida do tripleto apresenta uma janela temporal compreendida entre as dezenas de microssegundos (μ s) e as dezenas de segundos. A diferença para a escala temporal da fluorescência deve-se à proibição por *spin* das transições $T_1 \rightarrow S_0$ [7,14,15].

³ A equação de Strickler-Berg (1962) permite estimar o tempo de vida natural, de um estado molecular, a partir dos espectros de absorção e emissão. Esta estimativa é feita com base em várias aproximações: a banda associada a cada transição, seja de absorção ou emissão, deve ser intensa e bem definida e não pode haver alteração da estrutura molecular, ou seja, tem de haver uma sobreposição espectral entre o fim do espectro de absorção e o início do espectro de emissão.

1.3.1.2. Rendimentos quânticos

O rendimento quântico é um parâmetro experimental importante, que contém informação sobre a estrutura e dinâmica do estado excitado. O rendimento quântico de fluorescência, Φ_F , corresponde à fracção de moléculas excitadas, em S_1 , que relaxa para S_0 , através da emissão de fotões, ou seja,

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_G^S + k_{ISC}^S} = k_F \tau_s.$$
(1.41)

O rendimento quântico de fluorescência pode ser obtido a partir da resposta temporal do sistema, $i_F(t)$, e da concentração das moléculas excitadas a tempo zero, $[{}^{1}M^{*}]_{0}$, através da relação

$$\frac{i_F(t)}{[{}^1M^*]_0} = k_F \exp(-t/\tau_s).$$
(1.42)

A integração da **equação 1.42** ao longo da duração do decaimento, t, permite obter o Φ_F definido da seguinte forma,

$$\Phi_F = \frac{1}{[{}^{1}M^*]_0} \int_0^\infty i_F(t) \, dt = k_F \tau_s. \tag{1.43}$$

Os rendimentos quânticos de IC (Φ_{IC}), ISC (Φ_{ISC}) e fosforescência (Φ_P), são dados por

$$\Phi_{IC} = \frac{k_G^S}{k_F + k_G^S + k_{ISC}^S} = k_G^S \tau_s, \tag{1.44}$$

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}^{S}}{k_{F} + k_{G}^{S} + k_{ISC}^{S}} = k_{ISC}^{S} \tau_{s}, \qquad (1.45)$$

$$\Phi_P = \frac{k_P}{k_P + k_G^T} \Phi_{ISC} = k_P \tau_P \Phi_{ISC} = \theta_P \Phi_{ISC}, \qquad (1.46)$$

respectivamente. Assim, podemos definir que as formas de desactivação para S_0 ocorrem por três processos, cada um deles caracterizado por um determinado rendimento quântico. Como a excitação ocorre entre dois estados singuleto, podemos definir que

$$\Phi_F + \Phi_{IC} + \Phi_{ISC} = 1. \tag{1.47}$$

Caso o único processo de desactivação, a partir de S_1 ($\nu = 0'$), seja a fluorescência, então $\Phi_F = 1$. Caso não haja emissão de fluorescência ($\Phi_F \sim 0$), então pode-se assumir que $\Phi_{IC} + \Phi_{ISC} \sim 1$ (regra de Ermolaev) [7,9,20,29]. Note-se que a eficiência da fosforescência e todos os processos que decorrem a partir de T_1 estão dependentes de Φ_{ISC} .

O efeito do O_2 no rendimento quântico e no tempo de vida depende em grande medida da natureza da molécula e do meio em que está dissolvida. Tendo em conta que a supressão dos processos fotofísicos moleculares, por intermédio do O_2 , ocorre por meio de um processo colisional, que é controlado por difusão, o meio onde a molécula se encontra tem por isso um papel essencial neste processo. Assim, o efeito do O_2 na supressão do tripleto é tanto maior, quanto menor for a viscosidade do meio. Moléculas com

tempos de vida de singuleto e tripleto longos, como é o caso do naftaleno, pireno e coroneno, são particularmente sensíveis à presença de O_2 . A remoção de O_2 pode feita borbulhando gases inertes, como é o caso do azoto ou do árgon, na solução, no entanto, o método mais eficiente e rigoroso, que geralmente se utiliza em estudos de fosforescência em solução, é obtido a partir de ciclos de congelamento-descongelamento (em vácuo) [10,20].

1.3.2. Desactivação por processos radiativos

A desactivação radiativa ou emissão luminescente corresponde às transições através das quais a molécula perde a energia por emissão de um fotão e regressa ao estado fundamental. Já referimos que as transições radiativas ocorrem através da emissão de fluorescência ou fosforescência, sendo a distinção entre estas duas transições feita com base na multiplicidade do *spin* dos dois estados electrónicos envolvidos. Com base nas regras de selecção de *spin*, a fluorescência é uma transição permitida, uma vez que decorre entre estados com a mesma multiplicidade. Por sua vez, a fosforescência é uma transição proibida, isto porque decorre entre estados de diferente multiplicidade. Uma diferença importante entre estas duas formas de luminescência, que já mencionamos anteriormente, é a cinética de desactivação: a fluorescência possui um tempo de vida muito curto, quando comparado com o tempo de vida de fosforescência. Aliás, a diferença na escala dos tempos de vida destes processos foi, durante vários séculos, a sua única forma de distinção.

1.3.2.1. Emissão de luminescência

A emissão de fluorescência, o processo radiativo mais comum no estudo de luminescência molecular, é caracterizada por um momento dipolar de transição, que é igual ao momento dipolar de transição da absorção, para os mesmos níveis de energia. No seguimento do que foi discutido na **Secção 1.2.3** (página 15), nomeadamente no que foi apresentado na **Figura 1.6**, o coeficiente de Einstein para a emissão espontânea (A_{10}) relaciona-se com o coeficiente da absorção espontânea (B_{10}) da seguinte forma,

$$A_{10} = \frac{8\pi h \nu^3 n^3}{c^3} B_{10} \tag{1.48}$$

e é a base para a equação de Strickler-Berg.

Os espectros de luminescência são obtidos com o auxílio de um espectrofluorímetro, onde uma fonte de excitação emite um fluxo constante de fotões. Para melhor percebermos este processo, consideremos N_0 como uma quantidade constante de fotões que incidem, num dado momento, sobre um determinado volume unitário de uma solução, cuja concentração é [M] (em mol/dm³). Podemos assim definir a fracção de fotões absorvidos (envolvidos no processo de excitação), por unidade de volume, como sendo representado por αN_0 . Sendo I_A a intensidade de luz absorvida, podemos reescrever a **equação 1.4** da seguinte forma,

$${}^{1}M + h\nu \xrightarrow{I_{A}} {}^{1}M^{*}. \tag{1.49}$$

Sob iluminação contínua, a concentração [¹M^{*}] permanece constante, o que significa que ¹M^{*} está num estado estacionário. Assim, podemos definir que a taxa de variação de [¹M^{*}], é dada por

Capítulo 1 – Introdução

$$\frac{d[{}^{1}M^{*}]}{dt} = 0 = \alpha k_{A}N_{0} - \left(k_{F} + k_{G}^{S} + k_{ISC}^{S}\right)[{}^{1}M^{*}], \qquad (1.50)$$

é igual a 0. O termo $\alpha k_A N_0$ pode ser rescrito como αI_0 , onde I_0 corresponde à intensidade de luz que incide sob a amostra. Da **equação 1.50**, podemos definir a intensidade de fluorescência, no estado estacionário e independentemente da sua energia, da seguinte forma,

$$i_F = k_F \times [{}^1M^*] = \alpha I_0 \frac{k_F}{k_F + k_G^S + k_{ISC}^S} = \alpha I_0 \Phi_F.$$
(1.51)

A intensidade de fluorescência por fotão absorvido I_F , pode ser obtida a partir da equação 1.51 e relaciona-se com a intensidade de fluorescência i_F , da seguinte forma

$$I_F = \frac{i_F}{\alpha I_0}.$$
(1.52)

A intensidade de fluorescência por fotão absorvido é a soma dos fotões emitidos a todos os comprimentos de onda, pelo que

$$I_F = \int_0^\infty F_\lambda(\lambda_F) \, d\lambda_F = \Phi_F, \tag{1.53}$$

onde $F_{\lambda}(\lambda_F)$ representa o espectro de fluorescência, que reflete a distribuição da probabilidade das várias transições, de $S_1(v = 0')$ para os vários níveis vibracionais de S_0 .

Por sua vez, quando a eficiência do Φ_{ISC} é elevada, podemos definir que, sob iluminação contínua, a taxa de alteração da concentração [³M^{*}] com o tempo,

$$\frac{d[^{3}M^{*}]}{dt} = 0 = \alpha I_{0} \Phi_{ISC} - (k_{P} + k_{G}^{T})[^{3}M^{*}], \qquad (1.54)$$

é igual a 0. Isto significa que que ³M^{*} está igualmente num estado estacionário. Da **equação 1.53**, podemos definir a intensidade de fosforescência, no estado estacionário e independentemente da sua energia, da seguinte forma,

$$i_P = k_P \times [{}^3M^*] = \alpha I_0 \Phi_{ISC} \frac{k_P}{k_P + k_G^T} = \alpha I_0 \Phi_{ISC} \Phi_P.$$
(1.55)

Comparativamente com a fluorescência, e tendo em conta a proibição das transições singuletotripleto, a desactivação por fosforescência é geralmente muito menos eficiente do que a desactivação por fluorescência, para além de apresentar maior susceptibilidade à supressão por outras espécies em solução [7,9,20].

Para descrever os estados vibrónicos de uma molécula é preciso considerar não só o movimento dos electrões, mas também o movimento dos núcleos (vibrações e rotações) da molécula como um todo. Assim, as transições electrónicas $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \leftarrow S_1$ não correspondem a valores bem definidos de energia, devido às diferentes posições que os núcleos podem tomar, nestes dois estados. Como resultado, o espectro de absorção e emissão, entre estes estados, pode envolver várias transições vibracionais, numa gama de

energias, que corresponde às diferentes configurações nucleares. É por esta razão, que o espectro de absorção e emissão atómica, que é definido por uma linha bem definida, é substituído por um conjunto de linhas, próximas, que caracterizam as vibrações moleculares. A resolução destes espectros depende muito da ΔE entre os vários níveis vibracionais: quando ΔE é maior, o espectro apresenta uma estrutura vibracional bem definida. Os espectros de absorção e luminescência de PAHs rígidos (i.e., antraceno e coroneno) apresentam geralmente uma estrutura vibracional bem definida. Na **Figura 1.12** está representado o espectro de absorção e fluorescência do antraceno, em etanol.



Figura 1.12 – Espectros de absorção (linha a preto) e fluorescência (linha a vermelho) do antraceno, em etanol, à temperatura ambiente.

Os espectros de absorção e fluorescência do antraceno representados na Figura 1.12 correspondem às transições electrónicas $S_0 \rightarrow S_1$ e $S_0 \leftarrow S_1$, respectivamente. Tal como discutimos anteriormente, é possível observar, com algum detalhe, as várias transições vibrónicas, para as duas transições. Uma característica pouco comum entre a absorção e a fluorescência é a simetria de reflexão em torno de λ_{0-0} , ou seja, o espectro de fluorescência é a imagem no espelho do espectro de absorção. Esta situação ocorre quando a estrutura vibracional em S_0 é idêntica à estrutura vibracional em S_1 , o que significa dizer que o ΔE dos vários níveis vibracionais de $S_0 \rightarrow S_1$ é idêntica à ΔE dos vários níveis vibracionais de $S_0 \leftarrow S_1$. Outra diferença entre dois espectros é a posição da fluorescência, em relação à absorção. Neste caso particular, as cinco bandas identificadas no espectro de absorção correspondem às transições vibracionais $0 \rightarrow 0', 0 \rightarrow 1', 0 \rightarrow 2', 0 \rightarrow 3' \in 0 \rightarrow 4'$, sendo a transição vibracional $0 \rightarrow 0'$ a menos energética de todas. Por sua vez, as quatro bandas identificadas no espectro de fluorescência correspondem às transições 0 ← $0', 1 \leftarrow 0', 2 \leftarrow 0' e 3 \leftarrow 0'$, sendo a transição vibracional $0 \leftarrow 0'$ a mais energética de todas. Isto significa que, apesar da banda 0 - 0 ser coincidente nos dois espectros, a fluorescência apresenta quase sempre um desvio batocromático relativamente a esta transição vibracional, devido à perda da energia de excitação, por RV. Em casos mais gerais, como alguns que vão ser discutidos nesta dissertação, os espectros de absorção e fluorescência, além de não serem idênticos, estão afastados, em comprimento de onda, um do outro. A posição do máximo da fluorescência relativamente ao máximo da absorção é a base de uma observação empírica realizada por George Stokes (1851), que actualmente é conhecida como regra de Stokes. A diferença entre os máximos das primeiras bandas da absorção e fluorescência é conhecido por desvio de Stokes. Um valor elevado do desvio de Stokes está geralmente associado à alteração da geometria

molecular, entre S_0 e S_1 , e ao efeito da polaridade do solvente nas OMs, quando o momento dipolar no estado excitado é maior [6,12,20].

Em solução, quer seja em S_0 ou S_1 , uma molécula é solvatada por força de uma atracção dipolar, devido a um dipolo permanente, próprio da molécula ou do solvente, ou um dipolo induzido, na molécula ou no solvente. Como a configuração electrónica, em S_0 e S_1 , é diferente, o momento dipolar, seja permanente ou induzido, também vai ser diferente e por consequente também o seu grau de solvatação. Numa transição $S_0 \rightarrow S_1$, em solução e à temperatura ambiente, as moléculas do solvente não têm tempo para se reorientar, como resultado da rapidez do processo de absorção, ver Tabela 1.4, e por isso, logo após absorção, a molécula encontra-se num estado de solvatação idêntico ao de equilíbrio em S_0 , que corresponde a uma energia maior do que a do equilíbrio, ver Figura 1.13 (b). Após este fenómeno a molécula possui algum tempo para relaxar para uma configuração de equilíbrio (~ 10^{-12} s), que corresponde a uma menor energia, antes de emitir, ver Figura 1.13 (c). Imediatamente após a emissão, a molécula, de volta a S₀, encontra-se novamente num estado de solvatação, correspondente ao de equilíbrio em S_1 , o que corresponde a uma maior energia do que o estado de equilíbrio em S_0 , ver Figura 1.13 (d). Após algum tempo, a molécula relaxa novamente para o estado de solvatação de equilíbrio, em S_0 , ver Figura 1.13 (a). A energia que é perdida é assim dissipada sob a forma de calor. Devido a todo este processo de solvatação, é obvio que a energia da absorção vai ser maior do que a energia da emissão, apesar de ambos os processos corresponderem a transições 0 - 0. Para além disso, o processo de solvatação tem um efeito na resolução dos espectros de absorção e emissão, com a resolução vibracional diminuir ou até mesmo a desaparecer. No entanto, existem certos casos em que o efeito de solvatação não afecta a estrutura vibracional da molécula. Estas situações ocorrem quando o acoplamento das transições electrónicas com as moléculas do solvente é fraco [1,7,20,29].



Figura 1.13 – Ilustração da alteração da solvatação após a absorção e a emissão. Adaptado de [20].

A transição vibracional mais proeminente, num espectro de emissão, corresponde ao modo de vibração cuja posição de equilíbrio é extensivamente afectada pela emissão radiativa, ou seja, corresponde à distorção nuclear mais importante da transição electrónica. Em transições electrónicas proibidas ($f < 10^{-2}$), a vibração mais proeminente é a que destrói a simetria da molécula de uma forma, que essa transição passa a ser parcialmente permitida, através de uma interacção vibrónica. Quando esta interacção ocorre, a estrutura vibrónica da emissão fornece informações acerca da geometria da molécula, em S_0 . Por exemplo, a estrutura vibracional da emissão do coroneno, ver **Figura 1.14**, corresponde a uma mistura dos

movimentos C = C e C - H, que estão envolvidos na transição $\pi \to \pi^*$, quando a molécula relaxa de $S_0 \leftarrow S_1$ [20]. Em certos casos, a absorção e emissão possuem uma estrutura vibracional que pode ser associada a um movimento vibracional específico. Por exemplo, durante a transição $n \to \pi^*$ da acetona, ver **Figura 1.9**, o electrão da OM n (da HOMO) é promovido para a OM π^* (da LUMO), que se encontra ao longo do eixo da ligação C = 0. Sendo a transição do electrão para uma orbital antiligante, a ligação C = 0 é enfraquecida e a sua vibração de alongamento é que é excitada. A estrutura da vibração C = 0, no estado excitado, domina a progressão vibracional do respectivo espectro de absorção.

O espectro de luminescência do coroneno possui, tal como o espectro de luminescência do antraceno, uma boa resolução vibrónica. As transições 0 – 0 estão identificadas na Figura 1.14 como as bandas mais energéticas, quer para a fluorescência ($\lambda_{0-0} = 426$ nm), quer para a fosforescência ($\lambda_{0-0} = 514$ nm). A energias menores das respectivas transições 0-0, estão as várias transições vibracionais, muito características dos PAHs rígidos. Uma das particularidades do coroneno, e que tem influência nas suas propriedades fotofísicas, é o seu elevado grau de simetria (D_{6h}) . Muitas das transições electrónicas do coroneno ocorrem entre estados com a mesma paridade ($g \rightarrow g e u \rightarrow u$), algo que já vimos ser proibido pelas regras de selecção. Tal como mencionamos para as transições proibidas por spin, em que a passagem $S \rightarrow T$ pode ser experimentalmente observada devido a uma perturbação, nas transições proibidas por *spin*, a interacção ocorre entre os níveis electrónicos e os níveis vibracionais, tal foi sucintamente explicado nos parágrafos anteriores. Este efeito é acentuado caso a molécula possua estados electrónicos associados a transições permitidas com energias muito próximas dos estados electrónicos associados às transições proibidas. Um desses exemplos, que por sinal é muito semelhante à situação do coroneno, é o benzeno. As transições proibidas, a 264 e 207 nm (ε_{max} é igual a 204 e 7400 M⁻¹cm⁻¹, respectivamente) são particularmente intensas porque "roubam a intensidade" às transições permitidas, nomeadamente da transição a 179 nm [19,21].



Figura 1.14 – Espectro de emissão de luminescência do coroneno, numa matriz solida de EPA, a 77 K.

A emissão de fosforescência resulta de uma transição radiativa entre estados de diferente multiplicidade, ou seja, de $T_1 \rightarrow S_0$. Tendo em conta a sua proibição, a magnitude de k_P é geralmente inferior à magnitude de k_F , a não ser que $\Phi_P > \Phi_F$. Em fotoluminescência, a passagem para o estado tripleto ocorre quase sempre por via do estado singuleto (a absorção $T_1 \leftarrow S_0$ é muito pouco eficiente, $\varepsilon <$ $10^1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ou seja, a molécula é excitada no estado singuleto, e só em S_1 é que sofre ISC para o estado tripleto, sendo que a eficiência deste processo depende da magnitude de k_{ISC}^S . Quando uma molécula atravessa para o estado tripleto, o ISC ocorre geralmente a partir de S_1 ($\nu = 0$) para um nível vibracional $\nu = n \pmod{n > 1}$ de um determinado estado tripleto, que pode ser $T_1, T_2, ..., T_n$, que depende da ΔE entre estado singuleto e os diversos estados tripletos.

Devido ao seu longo tempo de vida, o estado tripleto é susceptível à supressão, ou seja, uma molécula no estado tripleto, quando em soluções fluidas, desactiva muito antes da emissão de fosforescência ocorrer. Esta é uma das razões pela qual a emissão da fosforescência é menos comum que a emissão da fluorescência. Os processos de supressão em solução envolvem, como já mencionamos anteriormente, um mecanismo de interacção por difusão, em que um dador (molécula) transfere a energia de excitação para um aceitante (supressor), o que dá origem à desactivação do primeiro, para S_0 . Devido ao mecanismo de supressão, observar a fosforescência requer condições experimentais especificas: dispersão num meio rígido ou congelamento em misturas de soluções, a baixa temperatura (~ 77 K), da molécula. Com estas condições é possível reduzir, ou mesmo evitar, os processos de difusão e assim, observar a emissão de fosforescência com uma boa intensidade (o aumento do Φ_P , por congelamento da molécula, pode aumentar com um factor de 10³, ao passo que o factor de aumento da fluorescência não é maior que 10).

1.3.2.2. Princípio de Franck-Condon na emissão

A escala de tempo da relaxação vibracional, ao longo dos vários níveis vibracionais de um estado electrónico, é muito rápida, quando comparado com a escala de tempo da transição radiativa. Como resultado desta diferença, as transições radiativas ocorrem geralmente a partir de v = 0 do estado excitado de menor energia, que pode ser S_1 e T_1 (regra de Kasha). De uma forma análoga à absorção, o princípio de Franck-Condon refere que a emissão radiativa com maior probabilidade corresponde à transição que traduz a menor alteração da geometria de equilíbrio de S_1 ($\nu = 0$), ou seja, a uma transição vertical (que ocorre imediatamente a seguir à transição) de ψ_1 para ψ_0 . Como a separação de equilíbrio no mínimo da curva da SEP, em ψ_0 , é menor do que em ψ_1 (o estado ψ_1 possui um electrão numa OM antiligante, que diminui a constante de força (k) e por consequente, alarga a SEP), a transição vertical mais provável, a partir de ψ_1 , produz ψ_0 com nível vibracional alongado (a transição inversa, a partir de ψ_0 produz ψ_1 com um nível vibracional comprimido). Uma consideração importante, que foi referenciada na discussão da Figura 1.12, é que a energia da emissão está sempre limitada, nas altas energias, pela transição $0 \rightarrow 0'$. As transições $0 \rightarrow 1', 0 \rightarrow 2', 0 \rightarrow 3'$, etc. possuem sempre energias mais baixas que a transição $0 \rightarrow 0'$. Sendo a energia desta transição o limite máximo de energia, que pode ser produzido na transição $S_1 \rightarrow S_0$, esta pode ser definida como a energia de excitação (que é ligeiramente diferente da energia absorvida para a mesma transição, ver **Figura 1.15**) do estado S_1 (E_{S_1}).

Quando a absorção ocorre verticalmente, de ψ_0 para ψ_1 , o estado excitado é geralmente produzido num ponto de viragem ($E_P = máx$) de um nível vibracional comprimido ($\nu = 2$), ver **Figura 1.8 (b)**. Após passar para o estado excitado, a molécula inicia a vibração ao longo do nível $\nu = 2$ que, na ausência de uma perturbação externa (por exemplo, numa fase gasosa, com uma baixa concentração e pressão), poderia persistir por algum tempo. No entanto, em solução, ocorrem muitas perturbações, que são induzidas por colisões, através das quais a energia de excitação é dissipada. Além disso, em moléculas poliatómicas, as vibrações que decorrem numa região da molécula podem actuar como uma perturbação para as vibrações que decorrem numa outra região da molécula, o que faz com que a energia seja rapidamente transferida entre os diferentes modos vibracionais. Por isso, a energia vibracional é rapidamente dissipada quando a molécula nos níveis vibracionais de maior energia é capaz de transferir essa energia para o solvente, sob a forma de calor, ou redistribuí-la ao longo da sua estrutura. Os mecanismos de relaxação dos estados excitados através da energia vibracional, serão discutidos, em maior detalhe, na **Secção 1.3.3**. A rápida relaxação da energia vibracional num determinado estado electrónico é a base fundamental da regra de Kasha [6,7,9,29,30].



Figura 1.15 – SEP de uma molécula diatómica, para a transições vertical 0 – 2, entre $\psi_1 \in \psi_0$. Adaptado de [7].

1.3.2.3. Efeito da mistura de estados nos processos radiativos

Na **Secção 1.2.4** (página 17) referimos que, experimentalmente, a interacção entre dois estados de diferente multiplicidade, que por regra de selecção é proibida, ocorre devido à existência de um coeficiente de mistura (perturbação). O resultado da mistura entre estados electrónicos consiste em adicionar a um estado electrónico de ordem-zero (não-perturbado), que é originalmente descrito em termos de uma determinada configuração electrónica ou multiplicidade de *spin*, um outro estado de ordem-zero, com diferentes características (configuração electrónica ou multiplicidade de *spin*, um outro estado de ordem-zero, com diferentes características (configuração electrónica ou multiplicidade de *spin* diferentes).

Para as transições radiativas (e não-radiativas) a mistura de primeira-ordem permite tornar permitidas as transições de ordem-zero proibidas. Esta mistura pode ser tida como uma interacção entre dois estados, próximos em energia. Experimentalmente, uma transição de ordem-zero proibida "rouba" parte do carácter electrónico de um estado, cuja transição de ordem-zero é permitida. Para melhor compreender este mecanismo, vamos considerar um processo emissivo, que envolva uma transição proibida, i.e., a transição entre OMs $n \in \pi^*$. A transição $S_1(n, \pi^*) \rightarrow S_0$ é proibida por simetria, porque as orbitais envolvidas são ortogonais logo, como não existe sobreposição entre as mesmas, o momento dipolar de transição é nulo. Numa aproximação de primeira-ordem, podemos considerar que o estado $S_1(n, \pi^*)$ pode ser combinado com outro estado, próximo em energia (geralmente são estados π, π^* , que são permitidos e como tal, possuem um valor de f elevado). Como resultado dessa combinação, as OMs $n \in \pi^*$ deixam de estar ortogonais e com isso, o valor do momento dipolar de transição passa a ser diferente de zero. Assim, uma transição que é proibida em ordem-zero, passa a ser parcialmente permitida em primeira-ordem. Com isso, o estado $S_1(n, \pi^*)$ misturado, de primeira-ordem, pode ser descrito da seguinte forma,

$$S_1(n,\pi^*)^{(1)} = S_1(n,\pi^*)^{(0)} + \alpha S_2(\pi,\pi^*)^{(0)}, \qquad (1.56)$$

em que α corresponde, tal como definimos na **equação 1.30**, ao coeficiente de mistura entre os dois estados e $S_2(\pi, \pi^*)$ corresponde um estado de ordem zero, cuja transição é largamente permitida. Embora a mistura proporcione à transição $S_1(n, \pi^*) \rightarrow S_0$ um carácter parcialmente permitido, o valor de *f* continua a ser próximo de zero [11,18].

De acordo com a teoria das perturbações independente do tempo, cuja explicação detalhada pode ser encontrada nas referências [31,32], o valor de α é definido por,

$$\alpha = \frac{\int \psi_1^{(0)} \hat{H}' \psi_2^{(0)}}{\Delta E_{21}} = \frac{\int \hat{H}'_{12}}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}},$$
(1.57)

onde $\psi_1^{(0)} e \psi_2^{(0)}$ correspondem aos estados $S_1(n, \pi^*)^{(0)} e S_2(\pi, \pi^*)^{(0)}$, respectivamente, \widehat{H}' corresponde ao operador perturbação e ΔE_{21} corresponde à diferença de energia entre os estados $S_2(\pi, \pi^*)^{(0)} e S_1(n, \pi^*)^{(0)}$. Da **equação 1.57**, verificamos que a magnitude da transição $S_1(n, \pi^*)^{(1)} \rightarrow S_0$ depende em grande escala da magnitude do integral de interacção entre as funções de onda $\psi_1^{(0)} e \psi_2^{(0)}$, do ΔE entre os estados misturados e da força do oscilador associada à transição $S_2(\pi, \pi^*)^{(0)} \rightarrow S_0$. Da combinação entre estes dois estados, podemos concluir que a transição $S_1(n, \pi^*)^{(1)} \rightarrow S_0$ apresenta características semelhantes à transição $S_2(\pi, \pi^*)^{(0)} \rightarrow S_0$, à excepção da força do oscilador, que é menor por um factor de α^2 [11].

1.3.2.4. Parâmetros para estimar a eficiência das transições radiativas

Vimos, na Secção 1.2.4 (página 17), que o fenómeno de absorção pode ser avaliado qualitativamente em função da força do oscilador (f), uma grandeza que permite classificar a transição electrónica como permitida $(f \sim 1)$ ou proibida $(f \sim 0)$. Esta grandeza pode ser relacionada com o coeficiente de absorção molar, através da equação 1.24. Tal como a absorção, também a emissão pode ser classificada qualitativamente em função de f, que se relaciona com a constante de velocidade radiativa (k_r) através da seguinte expressão,

$$k_r = \frac{1}{\tau_r} \sim \bar{\nu_0}^2 f,$$
 (1.58)

em que τ_r corresponde ao tempo de vida radiativo, também designado por τ_N , e $\bar{\nu}_0$ corresponde ao $\bar{\nu}$ máximo da absorção. Na **Tabela 1.6** estão representados alguns exemplos da relação qualitativa entre o coeficiente de extinção molar máximo experimental ($\varepsilon_{máx}$) e a grandeza teórica f [11].

Se assumirmos uma transição permitida, cujo valor de $f(f_{máx})$ é ~ 1, então podemos definir que o valor experimental de $f(f_{exp})$ pode ser obtido através do produto de $f_{máx}$ pelos factores de proibição individuais (f_p) , de acordo com a seguinte equação,

$$f_{exp} = f_p \times f_{max} = (f_e \times f_F \times f_s) \times f_{max}, \tag{1.59}$$

onde f_e , f_F e f_s representam os factores proibitivos devido aos termos electrónicos, vibracionais e *spin*, respectivamente. São estes factores que geralmente separam o valor de f_{exp} daquele do sistema ideal ($f_{máx}$). No seguimento do que discutimos nas **Secções 1.2.5**, **1.2.6** e **1.3.2.3**, o factor de *spin* (f_s) depende do coeficiente de mistura entre S e T, ou seja, depende da magnitude do acoplamento *spin*-orbital e da separação energética entre estes dois estados. Por sua vez, o factor electrónico (f_e) depende do integral de sobreposição e da simetria das OMs envolvidas na transição. Por fim, o factor, ver **equação 1.59**, de Franck-Condon (f_F) depende do integral de sobreposição entre os níveis vibracionais dos dois estados [11].

Transições	Moléculas	Tipo de Transição	$\varepsilon_{m \acute{a} x} (M^{-1} cm^{-1})$	f
	perileno	$S_1(\pi,\pi^*) \to S_0$	$4 imes 10^4$	$\sim 10^{-1}$
$S_1 \rightarrow S_0$	pireno	$S_1(\pi,\pi^*) \to S_0$	5×10^{2}	$\sim 10^{-3}$
	acetona	$S_1(n,\pi^*) \to S_0$	10	$\sim 10^{-4}$
	acetona	$T_1(n,\pi^*) \to S_0$	10 ⁻¹	$\sim 10^{-6}$
T C	1-cloronaftaleno	$T_1(\pi,\pi^*) \to S_0$	10 ⁻²	$\sim 10^{-7}$
$I_1 \rightarrow S_0$	1-bromonaftaleno	$T_1(\pi,\pi^*) \to S_0$	10 ⁻³	$\sim 10^{-8}$
	naftaleno	$T_1(\pi,\pi^*) \rightarrow S_0$	10 ⁻⁴	~ 10 ⁻⁹

Tabela 1.6 – Valores aproximados de $\varepsilon_{máx}$ e f, para as transições $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$, de alguns PAHs [11].

Numa transição permitida por *spin* ($f_s = 1$), é f_e que geralmente limita o valor de f_{exp} . Na **Tabela 1.6**, o perileno caracteriza-se por ter uma forte absorção ($f \sim 0,1$ e $\varepsilon \sim 40000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e fluorescência intensa ($\Phi_F \sim 0,94$). Por sua vez, a absorção do pireno é caracterizada por ter um f_{exp} e $\varepsilon_{máx}$ de $\sim 10^{-3}$ e $\sim 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente, ao passo que a fluorescência (num solvente não-polar) é caracterizada por um Φ_F e τ_F de $\sim 0,65$ e ~ 650 ns, respectivamente. Isto deve-se ao facto da transição $S_1 \rightarrow S_0$ ser proibida por simetria e, como tal, é o valor de f_e que limita o valor de f_{exp} . No caso da acetona, sendo a transição n, π^* proibida por não haver sobreposição entre as OMs, o valor teórico de f_e e, por consequente, f_{exp} seria 0 (isto numa situação em que a orbital n fosse "pura" e a molécula planar). No entanto, no seguimento do que foi explicado na **Secção 1.3.2.3**, isso não se verifica e o valor de f_{exp} e $\varepsilon_{máx}$ são $\sim 10^{-4}$ e $\sim 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente [10,11,19].

1.3.2.5. Rendimento quântico de luminescência

Vimos, na **Secção 1.3.1.2**, que $\Phi_F e \Phi_P$ podem ser definidos pela razão entre as constantes de velocidade da fluorescência e fosforescência e a soma de todas as constantes de velocidade dos vários processos físicos que desactivam de S₁ e T₁, respectivamente. Experimentalmente, a obtenção destes parâmetros é algo complexo e por isso, utiliza-se uma abordagem diferente.

Na **equação 1.51**, definimos que a intensidade de fluorescência i_F , medida ao comprimento de onda λ_F , é proporcional a $F_{\lambda}(\lambda_F)$ e ao número de fotões absorvidos αI_0 ao comprimento de onda de excitação λ_E , valor que é selecionado pelo monocromador com uma largura de banda $\Delta\lambda$. Desta forma, i_F pode ser descrito em função do λ_E e λ_F através da seguinte relação

Capítulo 1 – Introdução

$$i_F(\lambda_E, \lambda_F) = I_A(\lambda_E) \times tF_\lambda(\lambda_F), \qquad (1.60)$$

onde t é um factor de proporcionalidade que depende de vários parâmetros experimentais, como a configuração óptica da observação da fluorescência (o ângulo a que a fluorescência, que é emitida em todas as direções, é detectada pelo instrumento) e a largura do λ (que controlada por fendas de entrada e saída, localizadas antes e depois do monocromador, respectivamente) [7].

Através da combinação entre as **equações 1.21** (definida em função de λ_E) e **1.60**, pode-se rescrever definir i_F da seguinte forma

$$i_F(\lambda_E, \lambda_F) = fF_{\lambda}(\lambda_F) \times I_0(\lambda_E) [1 - 10^{-\varepsilon(\lambda_E)Cl}].$$
(1.61)

Na prática, medir a variação de i_F em função de λ_F , a λ_E fixo, corresponde a obter o espectro de fluorescência. Como t é normalmente um valor arbitrário, o valor numérico de i_F não tem significado e como tal, vem definido em unidades arbitrárias. Para concentrações baixas, a seguinte expansão, na **equação 1.61**, pode ser usada

$$1 - 10^{-\varepsilon(\lambda_E)Cl} = \ln(10) \times \left(\varepsilon(\lambda_E)Cl - \frac{1}{2}(\varepsilon(\lambda_E)Cl)^2 + \cdots\right).$$
(1.62)

Em soluções muito diluídas, os termos de maior ordem, da **equação 1.62**, podem ser desprezados e por isso, a **equação 1.61** pode ser rescrita da seguinte forma

$$i_F(\lambda_E, \lambda_F) = fF_{\lambda}(\lambda_F) \times I_0(\lambda_E) \times 2,3A(\lambda_E).$$
(1.63)

A **equação 1.63** demonstra que, para soluções muito diluídas, a intensidade de fluorescência é proporcional à absorvência. O aumento da concentração de M origina desvios à linearidade e com isso, a relação da **equação 1.63**, passa a ter um erro associado. Este erro deve-se ao efeito de filtro interno (EFI) e corresponde a uma diferente exposição da célula, que contém M, à luz de excitação, ou seja, caso a concentração de M seja elevada, a luz de excitação é praticamente toda absorvida à superfície da célula. O desvio de i_F , associado ao EFI, para diferentes valores de absorvência está representado na **Tabela 1.7**.

Quando a concentração de M é elevada, o EFI reduz o valor de i_F . Em situações como a que está representada na **Figura 1.16**, ou seja, sobreposição entre os espectros de absorção e fluorescência, os fotões emitidos pelas moléculas na superfície da célula podem ser novamente absorvidos por moléculas nas redondezas (transporte radiativo) [7,29,30].

A equação 1.63 pode ser integrada em toda a gama dos λ_F e com isso, ser definida em função de Φ_F , da seguinte forma,

$$E_F(\lambda_E) \approx f \Phi_F \times I_0(\lambda_E) \times 2.3\varepsilon(\lambda_E) Cl.$$
(1.64)

A equação 1.64 mostra que intensidade integrada da fluorescência E_F de um fluoróforo, depende não só do Φ_F , mas também do seu ε (λ_E). Do produto destes dois parâmetros obtém-se uma propriedade, muito utilizada para caracterizar os fluoróforos, chamada de brilho.

Absorvência	% de desvio em i_F
0,001	0,1
0,01	1,1
0,05	5,5
0,1	10,6

Tabela 1.7 – Desvio da linearidade da relação de i_F , com os vários valores de A [20].

O Φ_F de um fluoróforo pode ser obtido utilizando um método absoluto, o que permite o cálculo directo, sem recorrer a qualquer referência (utiliza-se uma esfera integradora), ou relativo, que permite o cálculo indirecto, com recurso a uma referência. O método relativo⁴ é possivelmente o mais usado, muito por força da simplicidade instrumental (contrariamente ao método absoluto, que requer adicionalmente uma esfera integradora e outros procedimentos, o método relativo pode ser obtido utilizando apenas um fluorímetro), no entanto é preciso ter em conta determinadas condições experimentais. O cálculo do Φ_F , de um determinado fluoróforo M, é obtido pelo método relativo comparando a área do seu espectro de fluorescência com a área do espectro de fluorescência de uma referência R, cujo Φ_F é bem conhecido. O valor de $\Phi_F(M)$ pode ser obtido a partir da **equação 1.64**, através da seguinte relação

$$\Phi_F(M) = \frac{A_R}{A_M} \times \frac{E_F(M)}{E_F(R)} \times \left(\frac{n_M}{n_R}\right)^2 \times \Phi_F(R), \qquad (1.65)$$

onde A_R e A_M correspondem ao valor da absorvência da referência e da molécula, respectivamente, ao mesmo valor de λ_E , $E_F(R)$ e $E_F(M)$ correspondem à intensidade integrada da fluorescência da referência e da molécula, respectivamente, e n_R e n_M correspondem ao índice de refracção do solvente, onde está dissolvida a referência e a molécula, respectivamente. Tal como foi mencionado, o método relativo é, do ponto de vista instrumental, algo simples, no entanto, a sua precisão depende muito das condições em que a experiência é realizada. Uma das condições fundamentais é a diluição das soluções de M e R. Da **equação 1.63**, vimos que a relação linear entre a i_F e A é válida apenas para soluções muito diluídas. De modo a evitar o EFI, os valores de absorvência devem estar compreendidos entre 0,05 e 0,1. Outra condição experimental a ter em conta são os valores de λ , onde M e R emitem fluorescência. Como a eficiência do sistema de detecção (monocromador e fotomultiplicador) varia com λ , é necessário utilizar um factor correctivo. Por fim, é necessário ter em conta alguma condições instrumentais, como utilizar a correcção para a excitação (com vista a evitar oscilações da fonte de excitação) ou manter as mesmas fendas tanto para *M*, como para *R* [7,20,33].

Da mesma forma que é aplicada ao cálculo do Φ_F relativo, a **equação 1.65** também pode ser ajustada para determinar Φ_P relativo, apesar das condições experimentais serem ainda mais complexas do que no cálculo do Φ_F . Além da temperatura ser muito baixa (~ 77 K), tem de se utilizar misturas de soluções que, quando congeladas, produzam vidros [10].

De acordo com a regra de Kasha, a probabilidade de uma molécula excitada relaxar para S_1 ($\nu = 0$) é máxima e independente do comprimento de onda de excitação. Assim, o valor do rendimento quântico

⁴ Um método relativo que também pode ser utilizado é a calorimetria fotoacústica. Neste método, é possível determinar a eficiência dos processos não-radiativos (*IC* e *ISC*), de uma molécula, que, indirectamente, permitem calcular o Φ_F .

de fluorescência vai ser também independente do comprimento de onda de excitação (Regra de Vavilov). Existem, no entanto, excepções à regra de Vavilov, em particular as moléculas que contém átomos pesados ou metais (por exemplo, os complexos organometálicos) [29].

1.3.2.6. Determinar a energia entre os estados singuleto e tripleto, a partir dos espectros de emissão (método espectroscópico)

A energia electrónica de uma molécula excitada pode ser estimada directamente do seu espectro de emissão. Tal como mencionamos anteriormente, a estrutura vibracional, do espectro de emissão, que possui maior energia corresponde à transição 0 - 0, dessa respectiva emissão. A energia do estado singuleto E_S e a energia do estado tripleto E_T é definida como a diferença de energia entre a transição $S_1(\nu = 0) \rightarrow S_0(\nu = 0)$ da fluorescência e a transição $T_1(\nu = 0) \rightarrow S_0(\nu = 0)$ da fosforescência, respectivamente.

Em certos casos, ambos os espectros de emissão possuem uma estrutura vibracional pouco resolvida, algo que não permite uma estimativa clara dos valores de $E_S \ e E_T$. Nesse caso, o valor no início do espectro de emissão deve ser usado para estimar os valores máximo de $E_S \ e E_T$. Caso o espectro de absorção possua uma estrutura vibracional bem definida, determinar a transição $S_0(\nu = 0) \rightarrow S_1(\nu = 0)$ pode ser uma boa alternativa ao espectro de emissão de fluorescência, principalmente quando este é muito pouco intenso [11].

1.3.2.7. Acoplamento spin-orbital em transições radiativas

As transições radiativas $T_1 \leftarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$ são formalmente proibidas por *spin*, no entanto pode ser observada experimentalmente devido à mistura de T_1 com outros estados singuleto excitados (S_n , com n \geq 1) ou de T_1 com S_0 . A magnitude de ε ($T_1 \leftarrow S_0$) e k_P ($T_1 \rightarrow S_0$) estão directamente relacionados com a eficiência do acoplamento *spin*-orbital, que mistura o estado T com o estado S [34]. É também importante relembrar que a eficiência da mistura depende também da ΔE entre os dois estados T e S.

O acoplamento *spin*-orbital (SOC, do inglês *spin-orbit coupling*) é um efeito relativista que actua simultaneamente no momento magnético orbital $(\vec{\mu}_L)$ e no momento magnético de *spin* $(\vec{\mu}_S)$. A eficiência desta interacção depende das orientações, magnitudes e separação espacial entre estes dois momentos magnéticos e é caracterizada pelo operador acoplamento *spin*-orbital (\hat{H}_{SOC}), que pode expresso, de uma forma aproximada, por

$$\widehat{H}_{SOC} \sim \xi_{SOC} \vec{\mu}_S \vec{\mu}_L, \tag{1.66}$$

onde ξ_{SOC} corresponde à constante de acoplamento *spin*-orbital, que é directamente proporcional à carga nuclear efectiva e inversamente proporcional à distância do electrão ao núcleo [35]. Esta constante é, portanto, responsável pelo efeito de átomo pesado. Em átomos leves (*H*, *C*, *O*, *N* e *S*), a magnitude de ξ_{SOC} é geralmente mais baixa do que as energias vibracionais, entre ~ 350 – 1700 cm⁻¹. Por sua vez, a magnitude de ξ_{SOC} em átomos pesados (*Br*, *I* e *Pb*) pode ser igual ou superior às energias vibracionais, entre ~ 3500 – 7000 cm⁻¹ [11]. Em certas situações, moléculas que são formadas apenas por átomos leves, como acontece com os PAHs, podem apresentar um acoplamento *spin*-orbital extremamente eficiente. Quando dois estados estão próximos em energia, a eficiência da mistura é grande porque ΔE é pequeno, o que permite que a mistura destes estados ocorra em condições de quasi-ressonância. Para além do ΔE pequeno, outra condição para que a eficiência do acoplamento *spin*-orbital, em átomos leves, seja elevada é o tipo de orbitais que estão envolvidas no cruzamento intersistemas [21,36]. Este tema será discutido mais à frente, na **Secção 1.3.3**.

Para os electrões em átomos, a dependência do acoplamento *spin*-orbital é proporcional a Z^4 . Em moléculas, o acoplamento *spin*-orbital é um efeito local que é mais eficiente quando o electrão envolvido na mudança de *spin*, está mais próximo do núcleo do átomo pesado. Devido à atracção electroestática, a aceleração do electrão é tanto maior quanto maior for o valor de *Z*. Como a magnitude de $\vec{\mu}_S \in \vec{\mu}_L$ dependem da aceleração do electrão, a eficiência do acoplamento aumenta quanto maior for *Z* e a distância do electrão ao núcleo for menor. Desta breve descrição, podemos então resumir que a força do acoplamento *spin*-orbital:

- é directamente proporcional à magnitude de $\vec{\mu}_S$ e $\vec{\mu}_L$.
- aumenta com o aumento de Z, visto que ξ_{SOC} é directamente proporcional a Z.
- é máxima quando o electrão se encontra numa orbital muito próxima do núcleo.
- é máxima quando J é conservado, ou seja, $\Delta J = 0$.

Estima-se que a força do oscilador de uma transição radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, esteja relacionada com a magnitude de ξ_{SOC} , tendo em conta que o acoplamento *spin*-orbital é provavelmente a única interacção responsável pela mistura de estados singuleto e tripleto, em moléculas [11,18,21,36].

1.3.3. Desactivação por processos não-radiativos

Vimos, na **Secção 1.2.1** (página 13), que o espaçamento entre níveis de energia electrónica é muito superior ao espaçamento entre níveis de energia vibracional. Devido a esta grande diferença, podemos considerar que as funções de onda são produtos simples, sem termos de mistura, sendo a energia total igual à soma da energia electrónica e vibracional. No entanto, a interpretação das transições não-radiativas requer uma abordagem algo diferente. Como estas ocorrem através da passagem por diferentes níveis vibracionais e estados electrónicos, o cálculo da sua eficiência é conseguido apenas ao considerar a combinação dos estados. É por esta razão que o tratamento das transições não-radiativas constitui uma quebra da aproximação de Born-Oppenheimer. Enquanto as transições radiativas ocorrem entre níveis vibracionais de diferente energia, as transições não-radiativas ocorrem entre níveis vibracionais de diferente energia, as transições não-radiativas ocorrem entre níveis vibracionais isoenergéticos e por isso, são designadas por transições horizontais.

As transições não-radiativas são consideradas como uma forma de relaxamento entre estados electrónicos, em que parte do excesso da energia de excitação é convertida em energia cinética, que está associada ao movimento vibracional dos núcleos, e transferida para o meio em que a molécula está inserida. A interpretação destas transições é facilitada pelo conhecimento de algumas regras. No caso da IC, o princípio de Franck-Condon e a lei da diferença de energia ajudam a compreender o porquê de o relaxamento da molécula excitada ocorrer, para S₁, numa escala de tempo muito curta. Por sua vez, a ISC é influenciada pelo acoplamento *spin*-orbital, que por sua vez, depende do efeito do átomo pesado e das

regras de selecção de El-Sayed. A noção destes conceitos, que será discutida nesta secção, é fundamental para a interpretação dos capítulos subsequentes.

1.3.3.1. Probabilidade de desactivação

A concepção clássica das transições não-radiativas resulta da interpretação feita em termos do percurso da molécula ao longo de diferentes superfícies de energia potencial (SEP). Uma transição não-radiativa ocorre para uma configuração nuclear crítica (r_c) quando existe uma configuração nuclear semelhante entre as duas SEP, que estão próximas em energia e, entre as quais, existe uma condição de ressonância, que é determinada por uma interacção (e.g. electrónica, vibrónica, *spin*-orbital, etc.), ou quando existe uma configuração nuclear que corresponde ao mínimo da SEP, no qual a molécula persiste por um longo período de tempo, o que permite a "procura" pela interacção que desencadeia a desactivação não-radiativa. Quando a molécula se encontra num ponto não-mínimo de uma SEP, que está separada de outras SEP por um ΔE elevado, então a probabilidade desta transição ocorrer, para qualquer configuração, é muito baixa, porque existe uma relaxação rápida para o ponto mínimo.

A probabilidade de uma molécula transitar de forma não-radiativa, de uma SEP, que define o estado ψ_2 , para outra SEP, que define o estado ψ_1 , assim que se aproxima de r_c é dada por

$$P \sim \exp(-\Delta E^2 / v \Delta s), \tag{1.67}$$

onde ΔE corresponde à diferença de energia entre as SEP envolvidas na transição, a uma configuração nuclear r_c , v corresponde à velocidade, que se relaciona com a energia cinética do núcleo à medida que este se aproxima de r_c , e Δs corresponde à diferença dos declives das duas SEP [11]. A interpretação clássica das transições não radiativas atribui um movimento ao longo da SEP, de $\psi_2 \rightarrow \psi_1$: a molécula evolui, ao longo de ψ_2 , no sentido de diminuir a energia, transferindo o excesso da energia de excitação, para o meio em que está dissolvida, por intermédio da relaxação vibracional. Quando as duas SEP, ψ_2 e ψ_1 são separadas por um ΔE elevado, a um ponto r (em que $r > r_c$), a probabilidade de transição, de ψ_2 para ψ_1 , é baixa, de acordo com a **equação 1.67**. Assim, a molécula mantém o movimento ao longo de ψ_2 , até o núcleo atingir o ponto r_c , que corresponde à região onde ΔE é mínimo e por isso, $P \sim 1$. É importante relembrar que este processo (movimento ao longo da SEP que define de ψ_2) decorre entre 10^{-12} e 10^{-13} s, ver **Tabela 1.4** [11,18,37,38].

1.3.3.2. Desactivação não-radiativa por acoplamento vibrónico

Numa aproximação de ordem-zero, os estados electrónicos podem ser classificados, para uma determinada configuração nuclear, de acordo com a sua configuração electrónica e multiplicidade. Pode-se considerar que estes estados são "puros" quando não possuem outro carácter, para além do próprio. Numa aproximação de primeira-ordem, dois estados electrónicos (aqui vamos considerar dois estados, com a mesma multiplicidade, $n, \pi^* \in \pi, \pi^*$) podem ser combinados como resultado das interacções electrão-electrão (uma interacção que é fraca) ou dos movimentos vibracionais. A combinação entre dois estados como resultado dos movimentos vibracionais, é designada por acoplamento vibrónico. É por intermédio do acoplamento vibrónico que as transições electrónicas proibidas, definidas de acordo com as regras de selecção, podem

ser experimentalmente detectadas. A relaxação desta proibição está relacionada com as vibrações (simétricas e antissimétricas), que alteram a simetria da molécula e, por consequente, o momento dipolar de transição. As vibrações simétricas contribuem para as transições electrónicas, como progressões de Franck-Condon, sempre que a configuração do estado excitado é deslocada ao longo da normal, relativamente à configuração do estado fundamental. Por sua vez, as vibrações antissimétricas contribuem também para as transições electrónicas que são acompanhadas por uma alteração de simetria (e.g. quando os estados fundamental e excitado pertencem a diferentes grupos). As transições electrónicas que derivam de uma quebra da aproximação de Born-Oppenheimer, são designadas por transições vibrónicas permitidas e resultam de um acoplamento entre os estados electrónicos e os modos vibracionais antissimétricos. Em certos casos, este acoplamento induz um desdobramento dos estados electrónicos degenerados, o que produz uma distorção da molécula e, por consequente, diminui a sua simetria (efeito de Jahn-Teller) [11, 18].

Numa perspectiva da mecânica quântica, a magnitude do acoplamento vibrónico entre dois estados electrónicos é maior quando o dipolo eléctrico criado pelas vibrações dos núcleos, coincide com o momento dipolar de transição dos estados envolvidos. Tomando como exemplo os estados $n, \pi^* \in \pi, \pi^*$, podemos assumir que as vibrações que induzem a combinação entre estes dois estados são as que induzem o deslocamento dos átomos com maior densidade electrónica, de $n \in \pi$. No entanto, nem todas as vibrações são eficazes para a combinação entre estados. Por exemplo, na molécula de acetona, qualquer vibração que não influencie a sua geometria não é eficaz em gerar um dipolo eléctrico, porque as orbitais $n \in \pi$ são ortogonais (a transição $S_1 \leftarrow S_0$ é proibida por simetria e o integral de sobreposição é nulo). De forma contrária, vibrações não-planares podem induzir uma mistura entre as OMs $n \in \pi$ (as OAs p do oxigénio passam a ter um carácter s) e com isso o integral de sobreposição passa a ser não-nulo (em geometrias não-planares) [10,11].

1.3.3.3. Factor de Franck-Condon nos processos não-radiativos

O factor de Franck-Condon foi referido anteriormente para explicar a eficiência nos processos de absorção de um fotão, quando se passa do estado ψ_0 para o estado ψ_1 . A eficiência da transição está relacionada com a extensão da sobreposição entre o quadrado das funções de onda vibracionais inicial (θ_a) e final (θ_b), ver **equação 1.32**. Numa transição horizontal $\psi_2 \rightarrow \psi_1$, a constante velocidade da IC e ISC é controlada pela extensão da sobreposição entre θ_b e θ_a , em que cada θ_v pertence a uma SEP diferente. Para compreender melhor este processo, vamos considerar três formas de sobreposição vibracional, em diferentes SEP, como está representado na **Figura 1.16**.

Na situação (a), as duas superfícies de energia não estão electronicamente relacionadas. Embora a configuração nuclear seja muito semelhante, o ΔE entre estes dois estados é elevado, com o nível vibracional ($\nu = 0$) de ψ_2 , a estar muito próximo do nível vibracional ($\nu = 7$) de ψ_1 .

A probabilidade experimental de uma transição não-radiativa (que pode ser quantificada como uma constante de velocidade experimental, k_{exp}) pode ser obtida através do produto de uma constante de velocidade associada a uma transição totalmente permitida ($k_{máx}$) por f_i , cujo valor está compreendido

entre 0, para uma transição totalmente proibida, e 1, para uma transição totalmente permitida. Assim, podemos definir k_{exp} através da seguinte equação,

$$k_{exp} = k_{max} f_e f_F f_s. \tag{1.68}$$



Figura 1.16 – Efeito das diferentes formas de sobreposição das funções de onda vibracionais, entre duas SEP, ψ_1 e ψ_2 , nas transições não-radiativas. Adaptado de [6].

Tal como definimos na Secção 1.3.2.4 (página 37), as magnitudes de f_e e f_s são determinadas pelas regras de selecção da simetria das orbitais e do *spin* electrónico, respectivamente. Por sua vez, a magnitude de f_F está directamente relacionada com factor de Franck-Condon e segue, geralmente, a lei da diferença de energia. Com isto podemos definir f_F através da seguinte aproximação

$$f_F = |F_{ab}|^2 \sim \exp(-\alpha \Delta E). \tag{1.69}$$

A equação 1.69 relaciona o valor do factor de Franck-Condon com o valor de ΔE , sendo que o primeiro diminui à medida que o segundo aumenta, isto assumindo que f_e e f_s não são os factores limites da transição. Para além do efeito do ΔE , é preciso também ter em conta que o factor de Franck-Condon depende igualmente da sobreposição entre as funções de onda vibracionais (na Figura 1.16, definido por θ_0 (de ψ_2) e θ_7 (de ψ_1), que é dada pelo primeiro termo da equação 1.32. Assumindo que as SEP não são limitadas por f_s (ψ_2 e ψ_1 possuem a mesma multiplicidade) nem por f_e (as paridades de ψ_2 e ψ_1 são diferentes), então podemos tirar as seguintes conclusões:

• Na situação (a), estima-se que o valor de k_G^S seja baixo, muito por força da fraca sobreposição entre as funções de onda vibracionais, dos diferentes estados, e do elevado valor de ΔE . Neste sentido, a fluorescência torna-se o principal processo para a desactivação do estado excitado.

• Na situação (b), as duas SEP apresentam configurações nucleares muito semelhantes ($r_c \, \text{em} \, \psi_2$ é idêntico ao r_c , em ψ_1), com o valor de ΔE a ser mínimo, e com θ_0 , de ψ_2 , a sobrepor-se a θ_1 , de ψ_1 . Com um ΔE mínimo, o factor de Franck-Condon é elevado, o que significa que o processo não-radiativo é eficiente e o valor de constante de velocidade radiativa será menor.

• Na situação (c), as duas SEP apresentam configurações nucleares distintas e um valor de ΔE elevado. Como a extensão da sobreposição das funções de onda vibracionais é elevada, o valor de k_r , apesar do ΔE ser elevado, é menor, ou seja, a transição principal é a desactivação por IC.

Capítulo 1 – Introdução

Da interpretação da **Figura 1.16**, podemos depreender que a constante velocidade dos processos nãoradiativos depende tanto dos factores electrónicos, como dos vibracionais, sendo que os factores electrónicos definem a probabilidade da transição entre os vários estados electrónicos ocorrer, ver **equação 1.67**, e os factores vibracionais relacionam-se com a sobreposição das funções de onda vibracionais, entre os dois estados electrónicos, ver **equação 1.32**. No entanto, é importante não esquecer que estes dois factores são relacionados, ver **equação 1.31** [6,7,11,19].

Em PAHs, como é o caso do antraceno, que está representado na Figura 1.7, a constante de velocidade para as transições não-radiativas depende largamente das maiores frequências de vibração, que correspondem ao movimento de alongamento das ligações C - H, ver **Tabela 8**. A energia dos movimentos vibracionais pode ser descrita através do oscilador harmónico, que relaciona a energia de uma vibração com a sua frequência, através da seguinte expressão

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right)hv,\tag{1.70}$$

onde v corresponde ao número quântico vibracional e v corresponde ao valor da frequência do oscilador, que é dada por,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu'}} \tag{1.71}$$

em k (N. m⁻¹) é a constante de força (constante de proporcionalidade entre a força e o desvio à posição de equilíbrio) e μ é a massa reduzida. Se as ligações C - H forem substituídas por ligações C - D, com menor energia de vibração, ver **Tabela 1.8**, a constante de velocidade das transições não-radiativas deve ser afectada, visto que esta depende da sobreposição dos níveis vibracionais, entre as diferentes SEP, ver **Figura 1.17**. Pode-se assumir que a substituição dos átomos de H pelos átomos de D (processo que se designa por deuteração) afecta o valor do factor de Franck-Condon, que é geralmente maior para vibrações de maior frequência. Isto significa que, para as ligações C - D, a sobreposição entre as funções de onda vibracionais, de duas SEP diferentes, envolvem números quânticos maiores, quando comparados com as ligações C - H, razão pela qual o ΔE da energia vibracional é menor (anarmonicidade da SEP). Se assumirmos que a desactivação $S_1 \rightarrow S_0$ ocorre por intermédio de um mecanismo de interacção, entre a energia electrónica e vibracional, podemos prever que o tempo de vida associado a essa transição, τ_s , vai aumentar, após a deuteração, porque o valor de k_G^S diminui [10,11,16,21,37].

Tabela 1.8 – Frequências e tipos de vibrações associadas a determinados tipos de ligação [11].

Ligação	Vibração (cm ⁻¹)	Frequência (10^{13} s^{-1})	Energia de ligação (kJ/mol)
C = C	Alongamento 2200	5,6	418
C = C	Alongamento 1600	4,2	690
С — С	Alongamento 1000	3,1	356
С — Н	Alongamento 3000	9	418
С — D	Alongamento 2700	6	418

Contudo, a deuteração de PAHs tem uma influência muito fraca os valores de $\tau_s \in \Phi_F$, uma vez que o efeito de k_G^S na desactivação de S_1 , não é significativo. Por exemplo, a molécula de pireno perdeuterada (pireno- d_{10}) apresenta, a 77 K, um Φ_F e τ_s de 0,90 e 450 ns, respectivamente, valores que são idênticos à molécula de pireno per-hidrogenada (pireno- h_{10}). Como $\tau_s = (k_F + k_G^S + k_{ISC}^S)^{-1}$ e τ_s (pireno- h_{10}) = τ_s (pireno- d_{10}), facilmente se conclui que $k_F + k_{ISC}^S \gg k_G^S$. Apesar da inexistência de qualquer tipo de efeito em S_1 , a deuteração tem um efeito significativo nas transições que decorrem a partir de T_1 .

Em contraste com o efeito observado no pireno, a deuteração pode ter influência na desactivação de acetonas e aldeídos, a partir de S_1 , fruto do seu carácter (n, π^*) . Por exemplo, o Φ_F da molécula de formaldeído aumenta cerca de 20 % quando esta é deuterada. Neste caso, é claro que o efeito da substituição intensifica a diminuição do k_G^S e k_{ISC}^S . De forma contrária, o efeito do deuteração na acetona é menos pronunciado, afectando apenas o τ_s , que passa de 1,17 ns(H) para 2,3 ns (D). Neste caso, o efeito do deutério aparenta diminuir apenas o k_{ISC}^S , possivelmente devido a uma diminuição do termo f_v , ver equação 1.68 [11].



Figura 1.17 – Efeito da deuteração nas transições não-radiativas (IC). A substituição do hidrogénio (a) por deutério (b) diminui o ΔE entre os níveis vibracionais, o que dá origem a uma diminuição da sobreposição das funções de onda vibracionais, dos factores de Franck-Condon e, por conseguinte, uma diminuição da k_G^S . Adaptado de [6].

1.3.3.4. Lei da diferença de energia na IC $(S_1 \rightarrow S_0)$

A IC é uma transição entre estados com a mesma multiplicidade, que decorre entre níveis vibrónicos isoenergéticos, sendo por isso designada por transição horizontal. Na secção anterior vimos que a transição entre duas superfícies de energia apresenta uma probabilidade que é proporcional ao quadrado da sobreposição das funções de onda vibracionais. Na situação (a) da Figura 1.16, podemos prever que a IC decorre por via de um mecanismo que é proibido pelo princípio de Franck-Condon, ou seja, devido à baixa sobreposição entre as funções de onda vibracionais das duas superfícies de energia, a IC apenas ocorre através de uma alteração da posição e momento dos núcleos. É adequado dizer que, em situações semelhantes, a constante de velocidade de IC é limitada pelo valor de f_F . Se tomarmos 10¹³ s⁻¹ como o valor máximo de k_G^S (máx), podemos definir o valor experimental de k_G^S da seguinte forma,

$$k_G^S \sim k_G^S(\max) \times f_F. \tag{1.72}$$

A magnitude de f_F pode ser estimada experimentalmente, a partir dos espectros de absorção e emissão. No entanto, da **equação 1.69**, sabemos que a magnitude de f_F depende largamente do ΔE entre os níveis vibracionais (v = 0) das duas SEP, entre as quais a transição ocorre. Assim, podemos definir a **equação 1.72** da seguinte forma,

$$k_G^S \sim 10^{13} \times \exp(-\alpha \Delta E), \tag{1.73}$$

onde α corresponde a um factor de proporcionalidade. A **equação 1.73** relaciona a dependência da lei da diferença de energia com o factor de Franck-Condon, sendo que este diminui exponencialmente com o aumento do ΔE . É também comum, como resultado do ΔE elevado entre S_1 e S_0 , assumir que $\Phi_{IC} \ll \Phi_F + \Phi_{ISC}$ [6,7,11,38].

1.3.3.5. Intersecções cónicas

A intersecção entre diferentes SEP é algo comum em moléculas orgânicas. Embora sejam normalmente simplificadas numa representação em 2D, as SEP são multidimensionais e, de certa forma, impossíveis de visualizar. Quando a SEP é simplificada numa representação tridimensional (3D), a vizinhança do ponto de cruzamento (r_c à qual decorre a passagem para outra SEP) pode ser representada por um cone duplo, em que o cone superior corresponde à superfície do estado de maior energia e o cone inferior corresponde à superfície do estado de maior energia e o cone inferior corresponde à superfície do estado de maior se intersectam (intersecção cónica), as funções de onda dos dois estados são degeneradas. A intersecção cónica é um conceito importante no estudo dos processos fotofísicos, nomeadamente nos processos não-radiativos [11,18,37].

Em casos favoráveis, o movimento de uma molécula ao longo de uma intersecção cónica pode ocorrer na mesma escala de velocidades da relaxação vibracional (que é superior à escala de velocidades da conversão interna). Assim, as intersecções cónicas servem para explicar as elevadas velocidades das transições não-radiativas.

1.3.3.6. Transferência de energia não-radiativa

A transferência da energia de excitação electrónica entre duas moléculas, um dador excitado (D^*) e um aceitante no estado fundamental (A), pode ocorrer desde que o espectro de emissão do dador se sobreponha, mesmo que seja parcialmente, com o espectro de absorção do aceitante. A transferência de energia pode ser definida com base na estrutura química de D e A (se D \neq A, o processo é designado heterotransferência, e se D = A, o processo é chamado homotransferência) e no tipo de transição que está na base da transferência (se é radiativa ou não-radiativa). Nesta secção vamos discutir apenas o mecanismo de transferência de energia não-radiativo. O mecanismo de transferência radiativa será discutido, em detalhe, no **Capítulo 3**.

A energia de excitação de D^* pode ser transferida de forma não-radiativa para A, através de dois tipos de interacções, interacção de Coulomb ou interacção de permuta, que decorrem em condições de ressonância e são geralmente mais lentas do que os processos de conversão interna. É por esta razão, que se admite que a relaxação vibracional de D^* precede sempre a transferência de energia, isto é, D^* encontrase sempre no seu estado emissivo (que pode ser S_1 ou T_1) e em equilíbrio térmico quando o processo de transferência de energia se dá, ver **Figura 1.18**.

Para um acoplamento muito fraco, como é o caso do acoplamento por ressonância, a expressão da constante de velocidade para a transferência de energia (k_T) pode ser obtida a partir da regra de ouro de Fermi,

Capítulo 1 – Introdução

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} \beta^2 \rho_E \tag{1.74}$$

onde β corresponde ao integral da interacção electrónica, que é dado pelos termos de Coulomb (β^{C}) e permuta (β^{P}), e ρ_{E} corresponde à densidade de estados e está associada à sobreposição espectral (*J*), como está representado na **Figura 1.18**. Cada um dos termos β^{C} e β^{P} depende das características e condições experimentais das moléculas envolvidas no processo de transferência, ou seja, D^{*} e *A* (o *spin* dos estados fundamentais e excitados, a distância entre as duas moléculas, etc.), ver **Figura 1.19**.



Figura 1.18 – Diagrama esquemático dos níveis de energia (em cima) e sobreposição espectral (em baixo) entre a luminescência de D^* , definida por I_D (u. a.), e absorção de A, definida por ε_A (M^{-1} cm⁻¹). Assumindo que λ (nm) aumenta da esquerda para a direita, podemos atribuir o espectro I_D (u. a.) à linha preta e ε_A (M^{-1} cm⁻¹) à linha vermelha, para três casos diferentes: (a) $E(D^*) < E(A^*)$, (b) $E(D^*) = E(A^*)$ e (c) $E(D^*) > E(A^*)$. Adaptado de [9].

O termo de Coulomb (β^{c}), que geralmente se caracteriza por ser de longo alcance, pode ser representado por uma expansão de interacções multipolares, cujo primeiro termo é a interacção dipolodipolo, o segundo termo é interacção quadrupolo-dipolo, o terceiro termo é a interacção quadrupoloquadrupolo, e assim por diante. Se as transições entre D^* e *A* são permitidas por *spin*, a interacção dipolodipolo é o termo dominante da expansão. Por sua vez, o termo da interacção de permuta (β^{P}) resulta das propriedades de simetria das duas funções de onda electrónicas em relação à permuta dos electrões (as coordenadas espaciais e de *spin*) de D^* e *A*. Este termo, que é de curto alcance, é relevante apenas quando as nuvens electrónicas de D^* e *A* se sobrepõem. Este termo é predominante no caso em que as transições, entre D^* e *A*, são proibidas por *spin* [7,9,19,39].



Interacção de Coulomb

Interacção de permuta

Figura 1.19 – Esquema das interacções de Coulomb (dipolo-dipolo) e permuta, entre dois estados singuleto, para gerar um D, no estado fundamental, e um A, no estado excitado (A^*). Adaptado de [39].

1.3.3.6.1. Interacção de coulomb (mecanismo de Förster)

O mecanismo de interacção de Coulomb foi proposto por Theodore Förster (1948) e consiste numa transferência não-radiativa da energia de D^* para A, devido a uma interacção do tipo dipolo-dipolo, de

longo alcance e que por isso, não requer o contacto físico entre D^* e A. Na descrição clássica, o mecanismo de Förster é interpretado como uma interacção entre dois dipolos eléctricos: o dipolo oscilante do dador excitado induz o dipolo, inicialmente em repouso, do aceitante para uma oscilação. Quando a condição de ressonância é alcançada, a energia de excitação do dador é progressivamente transferida para o aceitante, ou seja, a eficiência da transferência é maior, quando a frequência de oscilação do dador e do aceitante são semelhantes (do ponto de vista da mecânica quântica, a transferência ocorre repentinamente, num momento aleatório, o que implica que a descrição clássica deve ser vista como uma média estatística). Para que se observe uma condição de ressonância, é necessário que ocorra uma sobreposição espectral entre a emissão do dador e a absorção do aceitante, e que a orientação espacial entre os dois dipolos eléctricos tenham um determinado ângulo.

Com base nas considerações da teoria clássica e da mecânica quântica, Förster deduziu a constante de velocidade de transferência de energia (k_T^F) entre D* e A, que é dada por

$$k_T^F = k_D \left[\frac{R_0}{r_{DA}}\right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{r_{DA}}\right]^6,$$
(1.75)

onde k_D ($k_D = k_R + k_{NR}$) e τ_D^0 é a constante de velocidade e tempo de vida de D*, respectivamente, na ausência de A, r_{DA} é a distância entre D* e A (que se assume permanecer inalterada durante o τ_D) e R_0 (nm) é a distância crítica (ou raio de Förster⁵), ou seja, a distância na qual a eficiência da transferência, entre D e A, é 50 % (enquanto 50 % de D* desactiva por transições radiativas ou não-radiativas para S_0 , os outros 50 % traduzem a transferência da energia de excitação para A). R_0 , que geralmente varia entre 1 – 10 nm, pode ser obtido a partir dos dados experimentais. A expressão obtida por Förster para R_0 é

$$R_0^{\ 6} = \frac{9(ln10)\kappa^2 \Phi_F^D}{128\pi^5 N_A n^4} J_F,$$
(1.76)

em *n* corresponde ao índice de refracção do meio, J_F corresponde ao integral de sobreposição de Förster, que vem definido em λ e é dado por

$$J_F = \int I_D(\lambda) \,\varepsilon_A(\lambda) \,\lambda^4 \,d\lambda, \qquad (1.77)$$

sendo que I_D corresponde ao espectro de emissão de D* normalizado e ε_A o coeficiente de absorção molar de A. Na **equação 1.76** identificamos também o termo κ^2 , que corresponde ao factor de orientação dos dipolos, ver **Figura 1.20**, que é dado pela equação

$$\kappa = \cos\theta_{DA} - 3\cos\theta_D \cos\theta_A,\tag{1.78}$$

onde θ_{DA} corresponde ao ângulo entre M_D e M_A e θ_D e θ_A são os respectivos ângulos entre M_D e M_A e r_{DA} . Quando D* e A são estão desimpedidos para rodar a uma velocidade mais rápida do que a velocidade de desactivação de D*, o valor médio de κ^2 é 2/3. A despolarização completa da fluorescência em sistemas

⁵Apesar de ser vulgarmente conhecido como raio de Förster, R_0 foi introduzido por Francis Perrin, um dos pioneiros da teoria da transferência de energia.
D - A pode ser usada como meio para verificar a rotação dos M_D e M_A , durante o τ_D . Em meio rígido, o valor médio de κ^2 é 0,476, isto se assumirmos os vários A estão distribuídos em torno de D, com uma distância e orientação aleatória [7,9,19,39].



Figura 1.20 – Esquema da interacção entre dois dipolos eléctricos, D e A. Adaptado de [39].

A eficiência para a transferência (η_T), entre D e A, pode ser calculada a partir da seguinte relação

$$\eta_T = \frac{k_T^F}{k_T^F + \frac{1}{\tau_D}}.$$
(1.79)

A equação 1.75 mostra que R_0 , mais propriamente J_F , é independente da f_D (o espectro de emissão é normalizado), mas dependente de f_A e da sobreposição espectral, entre D e A. Assim, desde que a transição de A seja permitida (regra de Wigner) e a sua absorção sobreponha o espectro de emissão de D, são possíveis vários tipos de transferência:

• Transferência de energia singuleto-singuleto

$$D^*(S_1) + A(S_1) \to D(S_0) + A^*(S_1)$$
 (1.80)

Um exemplo deste processo é a interacção entre o antraceno e perileno.

• Transferência de energia singuleto-tripleto de maior energia

$$D^*(S_1) + A^*(T_1) \to D(S_0) + A^{**}(T_1)$$
 (1.81)

Este tipo de transição requer a sobreposição entre o espectro de fluorescência de D e o espectro de absorção tripleto-tripleto de A. Apesar de ambas as moléculas estarem no estado excitado, o formalismo do mecanismo de Förster continua a ser válido.

• Transferência de energia tripleto-singuleto

$$D^*(T_1) + A(S_1) \to D(S_0) + A^*(S_1)$$
 (1.82)

Este tipo de transferência dá origem à supressão de fosforescência de *D*. Um exemplo deste mecanismo é a interacção entre o estado tripleto do fenantreno e o estado singuleto da rodamina-B.

• Transferência de energia tripleto-tripleto de maior energia

$$D^*(T_1) + A^*(T_1) \to D(S_0) + A^{**}(T_1)$$
(1.83)

Este tipo de transferência requer a sobreposição entre o espectro de fosforescência de D e o espectro de absorção tripleto-tripleto de A. Tanto D como A estão no estado excitado [7].

Por fim, é importante notar que, apesar de a transferência ser definida como um processo nãoradiativo, a equação de k_T^F é directamente proporcional a Φ_F^D e inversamente proporcional a τ_D^0 . A razão de Φ_F^D por τ_D^0 define a k_r de D^* , ou seja, a constante de velocidade radiativa do dador. Esta definição contrasta, como já referimos, com o reconhecimento do processo, como não-radiativo. Talvez seja por esta razão que o acrónimo FRET, que advém da seguinte expressão "*Förster Resonance Energy Transfer*" seja geralmente confundido pelo acrónimo "*Fluorescence Resonance Energy Transfer*". A explicação da dependência deste mecanismo com k_r , que envolve fotões virtuais (ao invés dos fotões reais, como acontece no transporte radiativo), vai para além do âmbito desta dissertação, no entanto, está sucintamente exposta na referência [7].

1.3.3.6.2. Interacção de permuta (mecanismo de Dexter)

David L. Dexter generalizou, em 1953, a análise de Förster às interacções que envolvem as interacções de permuta electrónica, também chamada de mecanismo de permuta, e multipolares, como dipolo-quadrupolo ou quadrupolo-quadrupolo. A eficiência do mecanismo de permuta é determinada pela sobreposição da nuvem electrónica de D^* e A, ou seja, além da sobreposição espectral, entre a emissão de D e a absorção de A, também é necessário que haja uma sobreposição das respectivas funções de onda. A sobreposição das funções de onda implica que D e A têm de estar muito próximos, um do outro, para que a permuta electrónica possa acontecer. É por esta razão que o mecanismo de Dexter é, por vezes, chamado de interacção de curto alcance, ver **Figura 1.19**.

A constante de velocidade para o mecanismo de permuta (k_T^D) pode ser expressa pela seguinte equação,

$$k_T^D = B J_D \exp(-2r_{DA}/L), \tag{1.84}$$

onde B corresponde à constante de acoplamento entre as orbitais de D e A, L corresponde à soma dos dois raios de van der Waals (também pode ser definido pela soma dos raios de Bohr) e J_D corresponde ao integral de sobreposição espectral, que é dado por

$$J_D = \int_0^\infty F_D(\lambda) \,\varepsilon_A(\lambda) \,d\lambda, \qquad (1.85)$$

onde, contrariamente ao valor de J_F , ver **equação 1.77**, os espectros de emissão e absorção de D e A estão normalizados,

$$\int_{0}^{\infty} F_{D}(\lambda) d\lambda = \int_{0}^{\infty} \varepsilon_{A}(\lambda) d\lambda = 1.$$
 (1.86)

Isto significa que J_D não depende da grandeza de $\varepsilon_A(\lambda)$ e por consequente, da magnitude de f. Assim, é possível concluir que, em contraste com o mecanismo de Förster, a probabilidade do mecanismo de permuta é independente de M_D e M_A. A probabilidade do mecanismo de permuta também diminui exponencialmente com o aumento de r_{DA} , o que faz com que k_T^D seja desprezável para valores de r_{DA} superiores a um ou dois diâmetros moleculares (cerca de 0,5 – 1 nm) [7,9,19,39].

A independência da eficiência da interacção de permuta de M_D e M_A e, por consequente, de f_D e f_A , torna possível a transferência de energia tripleto-tripleto,

$$D^*(T_1) + A(S_0) \to D(S_0) + A^*(T_1).$$
 (1.87)

Um exemplo deste processo é a interacção entre o naftaleno e a benzofenona. A transferência de energia por permuta tripleto-tripleto é geralmente usada para popular o estado tripleto de moléculas em que k_{ISC}^S é muito pouco eficiente. Um caso particular do mecanismo de permuta é o mecanismo de aniquilação tripleto-tripleto, que será discutido mais à frente, na **Secção 1.4**.

1.3.3.7. Acoplamento spin-orbital na conversão intersistemas

De acordo com a teoria das perturbações, se uma molécula é excitada num estado singuleto "puro", uma perturbação que produza uma alteração da multiplicidade de *spin*, dá origem a um acoplamento entre o estado inicial (*a*), que é singuleto, e o estado final (*b*), que é produzido pela alteração da multiplicidade de *spin* e pode ser tripleto. Se o acoplamento entre estes estados for pequeno em relação ao seu ΔE , a constante de velocidade de transferência de população, *k*, pode ser, para uma perturbação de primeira ordem, descrita pela regra de Ouro de Fermi,

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{b} \left| \langle \Psi_{b} | \widehat{H}_{ab} | \Psi_{a} \rangle \right|^{2} \delta(E_{a} - E_{b}), \qquad (1.88)$$

onde Ψ_a e Ψ_b correspondem às funções de onda total dos estados inicial e final, respectivamente, \hat{H}_{ab} é o Hamiltoniano que descreve o acoplamento entre os dois estados (para a discussão da eficiência do SOC, \hat{H}_{ab} é definido por \hat{H}_{SOC}) e δ corresponde à função que garante a conservação da energia, durante a transição não-radiativa. Se assumirmos que o acoplamento não depende dos graus de liberdade vibracionais, as contribuições electrónicas e vibracionais podem ser separadas (aproximação de Condon). Assim, a **equação 1.88** pode ser reescrita para o processo do ISC da seguinte forma,

$$k_{ISC}^{S} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{b} \left| \langle \psi_{b} | \hat{H}_{SOC} | \psi_{a} \rangle \right|^{2} \sum_{f} \left| \langle \theta_{f} | \theta_{i} \rangle \right|^{2} \delta(E_{ai} - E_{bf}).$$
(1.89)

A **equação 1.89** destaca a importância do acoplamento *spin*-orbital, que decorre entre os dois estados electrónicos puros, e da densidade de estados vibracionais, para determinar a grandeza do k_{ISC}^S . Foi o estudo destes termos que levou ao desenvolvimento de regras qualitativas para estimar a eficiência do ISC [21,34, 35,40,41].

1.3.3.7.1. Regras de selecção para o ISC (regras de el-Sayed)

Vimos que o acoplamento *spin*-orbital é eficiente na produção da conversão intersistemas, se um conjunto de regras forem cumpridas. Estas condições determinam as regras de selecção para a conversão intersistemas, em moléculas orgânicas. Estas regras foram sugeridas por Mustafá El-Sayed, são normalmente conhecidas como regras de El-Sayed, e definem que o valor de k_{ISC}^S é maior, quando a transição ocorre entre duas OMs diferentes, ver **Figura 1.21**.

Para uma explicação qualitativa das regras de El-Sayed, vamos considerar duas moléculas orgânicas: a acetona e a benzofenona. Tanto a acetona como a benzofenona possuem uma configuração n, π^* , em S_1 , que deriva do par não-ligante do oxigénio. Dito isto, podemos identificar duas configurações de conversão intersistemas diferentes: a primeira é ${}^1(n, \pi^*) \rightarrow {}^3(n, \pi^*)$ e a segunda é ${}^1(n, \pi^*) \rightarrow {}^3(\pi, \pi^*)$. Se assumirmos que o k_{ISC}^S está directamente relacionado com a magnitude do acoplamento *spin*-orbital então a eficiência do primeiro pode ser estimada com base nas configurações do estado inicial e do estado final. As transições de conversão intersistemas mais lentas decorrem com constantes de velocidade da ordem dos $10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$. É através das regras de selecção de El-Sayed que se consegue explicar as diferenças no k_{ISC}^S para as cetonas alifáticas (acetona) e aromáticas (benzofenona), **Figura 1.21 (a)** e (b), respectivamente. Enquanto na acetona o k_{ISC}^S decorre entre OMs com uma natureza idêntica, ou seja, ${}^1(n, \pi^*) \rightarrow {}^3(n, \pi^*)$, na benzofenona, o k_{ISC}^S decorre entre OMs de diferente natureza, ou seja, ${}^1(n, \pi^*) \rightarrow$ ${}^3(\pi, \pi^*)$ [6,11,21,36]. No entanto, tal como existem excepções à regra de Kasha (i.e., azuleno, ovaleno, etc), também existem excepções às regras de El-Sayed. Exemplos dessas excepções foram observadas na emissão fosforescente de pequenas moléculas orgânicas, como o benzeno [42].



Figura 1.21 – Diagrama simplificado de Perrin-Jablonski para a acetona (**a**) e benzofenona (**b**). Enquanto em (**a**) a conversão intersistemas não envolve a mudança de orbital, em (**b**) a conversão intersistemas ocorre entre dois estados de orbitais diferentes. Adaptado de [6].

1.3.3.7.2. Efeito do átomo pesado no processo do ISC

O efeito do átomo pesado descreve a influência de um átomo pesado, geralmente o cloro, bromo ou iodo, nas transições radiativas $(T_1 \rightarrow S_0)$ e não-radiativas $(S_1 \rightarrow T_n \ e \ T_1 \rightarrow S_0)$, que já vimos serem proibidas por *spin*. Por sua vez, as transições radiativas $(S_1 \rightarrow S_0)$ e não radiativas $(S_1 \rightarrow S_0)$, que são permitidas por *spin*, não são significativamente afectadas pelo átomo pesado. Nesta aproximação, as constantes k_{ISC}^S , k_G^T e k_P apresentam uma diminuição, ou seja, a sua velocidade aumenta (até uma certa extensão) pela incorporação do átomo pesado. Este efeito também está implícito no aumento do ε da transição $T_1 \leftarrow S_0$. Experimentalmente, é comum observar uma diminuição do Φ_F (quando, na molécula simples, o k_F compete com o k_{ISC}^S) e, no seguimento desta primeira observação, um aumento do Φ_{ISC} . O aumento do Φ_{ISC} e, por consequente, do k_{ISC}^S , pode alterar o τ_s . Por sua vez, $\Phi_P \ e \ \Phi_G^T$ também são influenciados pelo átomo pesado, podendo aumentar ou diminuir, consoante este efeito seja em k_G^T ou k_P . A alteração destas constantes de velocidade, pelo átomo pesado, afecta inevitavelmente o τ_P , ver **Tabela 1.9**.

É certo que o átomo pesado tem um efeito em todas transições, sejam radiativas ou não radiativas, que são proibidas por *spin*, no entanto, o seu efeito não é semelhante para todas as moléculas. Por essa razão, pode-se qualificar a grandeza do seu efeito, quando o aumento do k_{ISC}^S ($k_G^T e k_P$) afecta o valor do τ_S (τ_P). Experimentalmente, o efeito do átomo pesado numa molécula, depende se acoplamento *spin*orbital, que é introduzido pelo átomo pesado e é responsável pela alteração de todas as constantes de velocidade associadas ao estado tripleto, é comparável com o acoplamento *spin*-orbital intrínseco da molécula. Esta comparação pode ser feita através do cálculo de todas as constantes de velocidade inerentes aos processos intrínsecos da molécula, sem átomos pesados. Empiricamente, o efeito máximo que um átomo pesado tem no k_{ISC}^S , pode ser estimado após a adição de átomos de bromo, o que dá origem a um aumento desta constante de velocidade, para $10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$. Caso as constantes de velocidade associadas ao estado singuleto, k_F e k_G^S , sejam da ordem de $10^9 - 10^{10} \text{ s}^{-1}$, o efeito do átomo pesado no Φ_F e τ_S é mínimo [6,7,10,11,21].

Molécula	$\Phi_{_F}$	k_{ISC}^{S} (s ⁻¹)	Φ_P	$\tau_P(s)$
Naftaleno	0,55	$1,6 \times 10^{6}$	0,051	2,3
1-Fluoronaftaleno	0,84	$5,7 \times 10^{5}$	0,056	1,5
1-Cloronaftaleno	0,054	4,9 × 10 ⁷	0,30	0,29
1-Bromonaftaleno	0,0016	1,9 × 10 ⁹	0,27	0,02
1-Iodonaftaleno	< 0,0005	$> 6 \times 10^{9}$	0,38	0,002

Tabela 1.9 – Efeito do átomo pesado nos parâmetros fotofísicos, do estado tripleto, do naftaleno e seus derivados [7].

1.4. Fluorescência retardada

A fluorescência retarda é um processo de desactivação radiativo que decorre entre S_1 e S_0 (tal como a fluorescência), após a passagem pelo estado tripleto. Devido à passagem pelo tripleto, a fluorescência retardada desactiva para S_0 com um tempo de vida mais longo do que a fluorescência (para evitar qualquer tipo de confusão com os processos que aqui vão ser descritos, daqui em diante vamos passar a designar a fluorescência por fluorescência imediata (PF, do inglês *Prompt Fluorescence*), como resultado do seu tempo de vida curto). A fluorescência retardada tem origem, geralmente, em dois tipos de mecanismos: aniquilação tripleto-tripleto (TTA) e activação térmica (TA). De acordo com o mecanismo que lhe dá origem, a fluorescência retardada é geralmente designada por TTA ou TADF. O foco desta dissertação é, como já foi mencionado, o estudo do mecanismo da TADF. No entanto, antes de aprofundarmos o tema da TADF é importante definir sucintamente a TTA, visto que este mecanismo compete, em certas moléculas, com a TADF.

1.4.1. Fluorescência retardada (aniquilação tripleto-tripleto)

A emissão de fluorescência retardada por aniquilação tripleto-tripleto é geralmente observada em PAHs, para os quais se distingue duas componentes emissivas, de $S_1 \rightarrow S_0$, em função dos seus tempos de vida. Enquanto a primeira componente, que corresponde à fluorescência imediata, desactiva com o tempo de vida na escala dos ns, a segunda componente, que corresponde à fluorescência retardada, desactiva com um tempo de vida, que corresponde a cerca de metade do tempo de vida, que é observado para a fosforescência [20]. O mecanismo pelo qual a TTA é produzida foi inicialmente sugerido por Parker e Hatchard e baseia-se no facto da intensidade de emissão da TTA, I_{DF} , ser proporcional ao quadrado de I_A . Isto significa que o rendimento quântico da TTA, Φ_{TTA} , varia com a primeira potência de I_A , ou seja,

$$I_{DF} \propto I_A^{\ 2} \tag{1.90}$$

e

$$\Phi_{TTA} \propto I_A. \tag{1.91}$$

O mecanismo proposto por Parker e Hatchard foi baseado no pressuposto de que a transferência de energia entre duas moléculas no tripleto (${}^{3}M^{*}$) dão origem a uma espécie intermediária (${}^{1}M_{2}^{*}$), que posteriormente se dissocia e dá origem a duas moléculas, uma em S_{1} (${}^{1}M^{*}$) e outra em S_{0} (${}^{1}M$),

$${}^{3}M^{*} + {}^{3}M^{*} \to ({}^{1}M^{*}_{2}) \to {}^{1}M^{*} + {}^{1}M.$$
 (1.92)

Como este mecanismo foi estudado detalhadamente em soluções de pireno, Parker e Hatchard propuseram a designação "tipo-p" para a TTA, de modo a criar uma distinção da TADF [20].

1.4.2. Fluorescência retardada (activação térmica)

A TADF é actualmente motivo de grande interesse, tendo em conta a sua recente aplicação, em díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês *Organic Light Emitting Diodes*). O tema dos OLEDs será abordado no penúltimo capítulo desta dissertação (**Capítulo 4**), onde será realizada uma breve revisão sobre este tema. Nesta secção vamos apresentar uma breve discussão do mecanismo e posteriormente, rever bibliograficamente a TADF, até ao culminar da aplicação em OLEDs (~ 2012).

A TADF, tal como a TTA, caracteriza-se por apresentar, simultaneamente, propriedades do estado singuleto (a sua emissão decorre na mesma zona espectral da fluorescência imediata) e do estado tripleto (o tempo de vida associado a esta transição é geralmente idêntico ao da fosforescência). Na **Figura 1.22** está representado o mecanismo de desactivação por TADF.



Figura 1.22 – Diagrama de Perrin-Jablonski com a desactivação pelo processo de fluorescência retardada por activação térmica (TADF).

Após relaxar para S_1 , a desactivação de uma molécula, para S_0 , pode ocorrer através da emissão de fluorescência, IC ou ISC. No mecanismo da TADF, a desactivação da molécula dá-se por ISC, para o estado tripleto, onde posteriormente relaxa para $T_1(\nu = 0)$. Em $T_1(\nu = 0)$, a juntar à desactivação por emissão de fosforescência e ISC/VR (ISC para um nível vibracional elevado, de S_0 , e posteriormente VR), a molécula pode ser activada termicamente, se a temperatura do meio não for muito baixa, e assim, ultrapassar a barreira de energia, que separa T_1 de S_1 (a activação térmica promove a molécula de $T_1(\nu = 0)$ para $T_n(\nu =$ n), que possui a mesma energia um nível $\nu =$ n, em S_1). Por esta razão, a grande limitação deste processo é normalmente a magnitude do ΔE_{ST} , e por isso, a caracterização fotofísica de uma molécula com TADF, implica determinar este parâmetro. A importância do ΔE_{ST} está também implícita na magnitude de R_{ISC}^T que, tal como todas as constantes de velocidade dependentes do tempo, segue a relação de Arrhenius [11,20,43]. Com isso, podemos definir que

$$k_{ISC}^{T}(T) = A \exp(-\Delta E_{ST}/k_{B}T), \qquad (1.93)$$

onde $A(s^{-1})$ corresponde ao factor pré-exponencial e T(K) corresponde à temperatura absoluta do sistema.

Quando a molécula regressa a S_1 , fica novamente sujeita às diferentes eficiências de desactivação do estado singuleto, ou seja, à magnitude de Φ_F , Φ_{IC} e Φ_{ISC} . Assim, pode-se definir que o rendimento quântico da TADF (Φ_{DF}) é dado por

$$\Phi_{DF} = \frac{k_{DF}}{k_P + k_G^T + k_{ISC}^T} \Phi_F \Phi_{ISC} = k_{ISC}^T \tau_P \Phi_F \Phi_{ISC}.$$
(1.94)

Caso $\Phi_{ISC} > \Phi_F + \Phi_{IC}$, a molécula pode ser novamente induzida para este processo cíclico, até que desactive, por Φ_F ou Φ_{IC} , para S_0 . Para esta situação pode-se definir que a eficiência da TADF requer um conjunto de condições, que são transversais aos estados singuleto e tripleto [20,43]:

• O ΔE_{ST} tem de ser mínimo ou, na melhor das hipóteses, nulo. Isto pode parecer ideal, do ponto de vista do mecanismo da TADF, no entanto, do ponto de vista da fotofísica molecular, não é favorável.

• Tendo em conta que a TADF sucede à transição $S_1 \leftarrow T_1$, quanto maior for a eficiência do Φ_{ISC} , maior a concentração de moléculas que atravessam para o tripleto, o que representa uma maior probabilidade da TADF ocorrer (caso a condição descrita no ponto seguinte se verifique). No entanto, se recordamos a **equação 1.47**, percebemos que a ideia do "quanto maior o Φ_{ISC} , melhor pode ser a eficiência da TADF" pode não se verificar.

• Uma condição fundamental, e que tem uma grande influência para a emissão de TADF, é a eficiência da transição $S_1 \leftarrow T_1$, que é caracterizada pela magnitude do rendimento quântico de formação de singuleto (Φ_{ISC}^T), geralmente designado por Φ_{rISC} , que é definido por

$$\Phi_{rISC} = \frac{k_{ISC}^T \tau_{DF}}{1 + k_{ISC}^T \tau_{DF} \Phi_{ISC}}.$$
(1.95)

• A quarta e última condição está directamente relacionada com o estado tripleto. Visto que o mecanismo da TADF contempla uma passagem das moléculas pelo estado tripleto, podemos definir que a eficiência da TADF é tanto maior quanto menor for o k_P e o k_G^T , ou seja, quando $k_{ISC}^T \gg k_P + k_G^T$. Normalmente esta condição vem definida em função do tempo de vida, ou seja, quando maior for o τ_P , e isso reflete-se no k_G^T , maior a competição entre o k_{ISC}^T (para um τ_P longo, esta constante não precisa de ser muito elevada) e o $k_P + k_G^T$ e, por consequente, existe maior probabilidade da transição $S_1 \leftarrow T_1$ ocorrer.

A correcta caracterização fotofísica da TADF requer assim o cálculo destes quatro parâmetros. No entanto, experimentalmente apenas se consegue obter dois destes quatro parâmetros, τ_P (através do decaimento da fosforescência) e ΔE_{ST} (através do método espectroscópico), sendo que este último possui uma grande incerteza associada [22,44]. A obtenção do valor de Φ_{rISC} , por sua vez, é algo mais complexo e pode ser realizada através da técnica de fotólise por pulso de laser (do inglês, *Laser Flash Photolysis*),

apesar de também possuir uma grande incerteza associada. Por fim, o Φ_{rISC} apenas pode ser obtido indirectamente, através da combinação de vários parâmetros experimentais.

O estudo da TADF motivou o aparecimento de métodos de análise para determinar, o seu parâmetro mais importante, o ΔE_{ST} . Com o desenvolvimento destes métodos, surgiram outros métodos que, de uma forma adicional ao ΔE_{ST} , permitem também o cálculo de Φ_{rISC} [43]. Estes métodos serão discutidos, em detalhe, mais à frente, no **Capítulo 2**.

A história da TADF é um tema de interesse, que, actualmente, tem sido introduzido em vários artigos [45–53]. Até 2012, poucos eram os livros/artigos que reviam bibliograficamente as observações da TADF que, contrariamente à fluorescência imediata ou fosforescência, não tinha um interesse tão relevante. Embora não tenha grande influência para o conhecimento actual do processo, que, sem dúvida, é superior ao que Lewis, Lipkin e Magel possuíam quando publicaram o seu famoso artigo, na década de 40, a história da TADF acaba por ser uma curiosidade, tendo em conta que é o tema central deste trabalho. Tal como foi mencionado, actualmente, a história da TADF é citada em vários artigos/livros sobre OLEDs (nunca mais do que dois parágrafos). No entanto, em cada um destes artigos/livros, não existe uma posição definida acerca de quem observou a TADF pela primeira vez. Alguns autores assumem que foi Francis Perrin [45,46,48,51,52]; outros que foi Cecil Parker [49,53–56] (o próprio Parker assume que foi Simone Boudin [20]); outros que foi Lewis [50]. No entanto, tudo isto parece ser incerto e por isso, este tema, requer uma investigação detalhada, algo que Palmeira e Berberan-Santos realizaram em 2017 [57]. É importante referir que uma investigação exaustiva sobre a TADF é algo complicada, visto que artigos anteriores a 1930 são difíceis de encontrar em formato digital, para além de uma boa parte não estar disponíveis em bibliotecas nacionais. A juntar a isto, existe também a limitação da língua. Dos vários artigos encontrados, com uma data anterior a 1960, cerca de 30 % foram publicados em alemão, 20 % em francês e 5 % em russo. Em datas posteriores a 1960, podem ser encontrados artigos, sobre a TADF, publicados em japonês (neste caso, o abstract e as tabelas estão em inglês) [58,59].

A viagem temporal desta investigação permite-nos perceber que as propriedades das moléculas com TADF criaram, ao longo de várias décadas, alguma confusão para quem as estudava. Isto é percpetível na literatura de artigos anteriores a 1961, onde é normal ter que procurar no texto, evidências que nos indiquem que realmente se trata da TADF. Muitos artigos publicados na década de 30 e 40, do século passado, identificam a TADF como "fosforescência", "fosforescência à temperatura ambiente" ou "fosforescência alfa". Ora, estas designações criam alguma confusão para o leitor porque, por sua vez, a fosforescência é identificada como "fosforescência de baixa temperatura", "fosforescência beta" ou "fluorescência de longa duração". Isto, à luz dos conhecimentos atuais, cria uma confusão de terminologias e por isso requer alguma análise cuidada. Daí ser normal a procura de evidências no texto. Após a leitura de vários artigos chega-se à conclusão de que o que cria maior confusão, nas propriedades da TADF, é o tempo de vida. Isso explica o porquê de grande parte das designações terem a palavra "fosforescência". Um tempo de vida longo idêntico ao da fosforescência era, de certa forma, inconcebível, porque só havia um estado metastável, o qual Jablonski identificou como a fonte da emissão de fosforescência. A juntar a esta indefinição, à data

que se estima que este processo tenha sido, pela primeira vez, observado, nem sequer os diagramas dos estados electrónicos tinham sido introduzidos.

1.4.2.1. A história da TADF até ao advento dos OLEDs

Estima-se que o artigo com evidências da primeira observação da TADF tenha sido publicado por Eilhard Wiedemann, no final do século XIX [60]. Esta estimativa resulta de uma interpretação da descrição experimental, em que Wiedemann descreve as cores das diferentes emissões da eosina, observadas entre as baixas e altas temperaturas (Wiedemann observou os três tipos de emissão, previamente mencionados). De entre vários contributos de Wiedemann, os mais conhecidos são os seus estudos acerca de moléculas orgânicas fosforescentes e a introdução do termo "luminescência", para designar a emissão espontânea de luz, à qual não está associada uma temperatura elevada (nesse caso seria radiação térmica e seguiria a lei da radiação térmica de Kirchhoff). No seu artigo mais conhecido "Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz: Abhandlung", o mesmo onde introduz o termo "luminescência", Wiedemann descreve a conversão da fluorescência, que possui um tempo de vida curto, para fosforescência, com um tempo de vida longo, através da adição de gelatina, mudança que interpreta como sendo resultado da redução da mobilidade das moléculas, pelo aumento da viscosidade [61]. A ideia de utilizar a gelatina para induzir a fosforescência (esta ideia está na base do dogma de Wiedemann, assim definido por Nickel, de que a fluorescência pode ser convertida em fosforescência através da limitação da mobilidade das moléculas [23]), já tinha sido aplicada no trabalho de 1892, onde, sem que se apercebesse, observou a emissão da TADF. No seguimento deste e outros trabalhos, Wiedemann continuou a dedicar-se ao estudo da fosforescência em moléculas orgânicas, quase até ao início do século XX. Em 1895, em colaboração com Gerhard Schmidt, Wiedemann publicou um artigo, onde estuda a fosforescência de várias moléculas orgânicas e inorgânicas, dissolvidos em meios viscosos e sólidos (neste artigo não há qualquer indicação de que tenha sido observada a TADF) [62].

Após a observação pioneira de Wiedemann (1892), Schmidt (1921) observou, no decurso dos estudos sobre a luminescência de corantes orgânicos, em solução e em meio sólido, que a cor da emissão da fluorescência dos corantes dissolvidos em solução era semelhante à cor da emissão da "*fosforescência*" (neste caso, o termo "*fosforescência*" corresponde à TADF) dos mesmos corantes, dissolvidos em meio sólido [63]. O termo "*fluorescência retardada*" foi utilizado, pela primeira vez, por Jean Perrin (1925), para designar uma emissão semelhante à fosforescência [64]. Peter Pringsheim e Sergei Vavilov (1926) publicaram um estudo sobre a polarização da luminescência em compostos orgânicos, dissolvidos em solução e meio sólido, onde observaram que a emissão da "*fosforescência*", que possuía um tempo de vida longo, possuía um valor de polarização semelhante ao obtido para a emissão da fluorescência [65].

Em 1929, Francis Perrin, filho de Jean Perrin, publicou a sua dissertação de doutoramento, um dos documentos que se considera ser um dos alicerces da fotofísica molecular [26]. Entre vários temas de interesse, Francis propõe, no seguimento de uma primeira proposta de seu pai, um diagrama de estados electrónicos, onde apresenta a primeira distinção teórica entre a emissão da fluorescência e fosforescência. Simone Boudin, investigadora no grupo de Jean Perrin, publicou, em 1930, um estudo detalhado da

fosforescência da eosina em glicerol, estudo este que Parker assume, tal como já foi mencionado, ter sido a primeira observação experimental da TADF [66]. Uma leitura detalhada deste trabalho, que está publicado em francês, não permite identificar qualquer evidência que remeta para uma emissão da TADF. Uma curiosidade da investigação de Boudin é que este trabalho vem no seguimento de um trabalho publicado por Francis Perrin, em 1924, sobre o efeito da concentração nos tempos de vida de fosforescência de derivados de xantenos (eosina, eritrosina e rodamina) [67].

Em 1933, Alexander Jablonski transformou a forma como, até então, os fenómenos fotofísicos eram interpretados. Numa curta publicação, na revista Nature, Jablonski propôs a sua versão do diagrama de estados electrónicos que, de certa forma, pode ser considerado uma generalização do diagrama sugerido por Perrin (Jablonski não cita qualquer contributo de Jean ou Francis Perrin) [27]. O porquê de Jablonski não citar os artigos de Jean e Francis Perrin é discutido em detalhe, por Nickel, nas várias publicações, intituladas "Pioneers in Photochemistry" [23-25]. Baseado nos trabalhos de Hans Kautsky, sobre o efeito do oxigénio na fluorescência de compostos orgânicos, Jablonski atribuiu a origem da fosforescência ao estado metastável (é dos trabalhos de Kautsky que surge a primeira evidência de TTA, que é também conhecida como fluorescência retardada do tipo Müller-Kautsky) [68-71]. No seguimento da sua publicação vanguardista, Jablonski aprofunda as suas ideias num novo artigo, publicado em 1935 [72]. Para além de identificar correctamente a origem de todas formas emissivas conhecidas (assume que existem duas emissões fosforescentes, uma que tem origem no estado "instável", de onde surge a fluorescência, e outra no estado metastável) e definir as constantes de velocidades para cada um dos processos fotofísicos (através das quais define o rendimento quântico e o tempo de vida da transição), Jablonski introduz o primeiro tratamento semi-quantitativo para, a partir do quociente das intensidades da TADF e fosforescência, obter uma energia de activação (com a distribuição de Boltzmann), que corresponde à diferença de energia entre os dois estados "instável" e metastável.

A evidência de que a desactivação do estado metastável podia ocorrer por dois processos distintos, mas relacionados, surgiu por intermédio do trabalho de Levshin e Vinokurov (1936), que, para a fluoresceína dissolvida numa matriz sólida de ácido bórico, observaram que os tempos de vida da TADF e fosforescência eram semelhantes [73]. A confirmação experimental do tratamento teórico de Jablonski, surgiu no início da década de 40, por intermédio do trabalho de Gilbert Lewis, David Lipkin e Theodore Magel [22]. Com um sistema idêntico ao utilizado por Levshin e Vinokurov (fluoresceína dissolvida em ácido bórico), Lewis, Lipkin e Magel mediram os espectros de absorção e emissão (fluorescência, fosforescência e TADF) e os tempos de vida (fosforescência e TADF) e, com estes dados, construíram um diagrama de estados, mais elaborado do que o diagrama de Jablonski, com uma representação detalhada da TADF, processo que os autores designam por fosforescência- α . Dos resultados experimentais (espectros de emissão e tempos de vida), os autores determinam o ΔE_{ST} da molécula em estudo através do método espectroscópico e da variação da constante de velocidade da TADF, com a temperatura, e confirmam que a relação de Jablonski, permitindo determinar a energia de activação, estava essencialmente correcta. Embora as características da fosforescência já fossem conhecidas (o tempo de vida longo, a sensibilidade ao oxigénio e a sua origem), a natureza do estado metastável ainda era desconhecida.

Em 1943, a interpretação dos modos vibracionais e das SEP de moléculas aromáticas, em vários estados electrónicos, levou a que Aleksander Terenin sugerisse que o estado metastável fosse um estado tripleto [74]. Na base da ideia de Terenin está o processo da relaxação vibracional: uma molécula só pode alcançar um determinado estado electrónico excitado, sem que relaxe rapidamente para o estado fundamental, se este tiver uma multiplicidade diferente do estado fluorescente (esta ideia surge após Terenin considerar que a transição do estado fluorescente para um nível isoenergético vibracional de maior energia, do estado fundamental, é seguida de uma relaxação vibracional, para um estado vibracional de menor energia. A confirmação experimental da natureza do estado metasestável surgiu, em 1944, por intermédio de Gilbert Lewis e Michael Kasha [28]. As moléculas, no estado fundamental, podem formar o estado fluorescence, quando são excitadas. Por sua vez, quando as moléculas são excitadas no estado metastável podem formar estados com maior energia que o estado fluorescente, no entanto, a baixas temperaturas, estas moléculas relaxam sempre para o estado de origem, ou seja, o estado metastável. Desta observação, Lewis e Kasha concluíram que existem dois tipos de estados electrónicos, entre os quais as transições são proibidas, como resultado da diferente multiplicidade de spin (o estado metastável é um estado tripleto). Neste sentido, Lewis e Kasha avançaram que uma molécula no estado tripleto deve possuir um momento magnético e que, para o sistema da fluoresceína dissolvida em ácido bórico, a formação de um estado tripleto, pela absorção de luz, pode resultar numa susceptibilidade paramagnética. Esta condição foi demonstrada por Lewis e Calvin, em 1945 [75]. Por sua vez, Lewis e Kasha publicaram os espectros de absorção, do estado fundamental, para o estado tripleto [76]. A continuidade deste trabalho foi, em parte, afectada pela morte trágica de Gilbert Lewis, em 1946. Esta tragédia fez com que Kasha ficasse sozinho a defender todas estas ideias, suportadas por vários trabalhos experimentais, em volta do estado tripleto, contra as inúmeras questões da comunidade científica [77]. Nomes como James Franck, Edward Teller, Robert Livingston eram contra a hipótese do estado tripleto. Jablonski também não acreditava na multiplicidade atribuída ao estado metastável. Esta natureza só seria confirmada por intermédio dos trabalhos sobre fotomagnetismo de moléculas orgânicas, por Dennis Evans (1955), e o estudos de ressonância paramagnética electrónica (EPR, do inglês Electron Paramagnetic Resonance) do naftaleno em cristais de dureno, por Hutchison e Mangum [78].

Entrando novamente no tema da TADF, o trabalho de Lewis, Lipkin e Magel e a identificação da natureza estado metastável permitiu, que os estudos subsequentes sobre este tema, já tivessem um fundamento teórico e experimental. De forma a não estender muito a discussão, e até porque a parte que se achava ser fundamental já foi discutida, todos os trabalhos encontrados, que mencionam a emissão de TADF, e que são posteriores ao de Lewis, Lipkin e Magel, são apresentados na **Tabela 1.10**.

Ano	Autores	Moléculas	Observações	Referência
1960	J. Rosenberg e D. Shombert	Acriflavina	Os autores apresentam um método, para determinar a energia de activação da fluorescência retardada ao estudar esta emissão na acriflavina. Este método aperfeiçoa aquele que foi introduzido por Jablonski.	[79]
1961	C. Parker e C. Hatchard	Eosina	Os autores apresentam um método idêntico ao apresentado por Rosenberg e Shombert (sem citar estes autores), para estudar a fluorescência retardada (TADF) da eosina. Parker introduz o termo "tipo-E" para criar uma distinção entre a TADF e a TTA.	[30]
1964	J. Grzywacz e R. Pohoski	Fluoresceína	Os autores estudam a TADF da fluoresceína, numa matriz sólida, onde observam que o máximo do espectro de emissão da fluorescência retardada (TADF) é desviado para comprimentos de onda maiores, relativamente ao máximo do espectro de emissão da fluorescência imediata (PF).	[80]
1966	S. Leach e E. Migiricyan	_	Os autores apresentam uma revisão teórica detalhada acerca dos três tipos de fluorescência retardada conhecidos. É neste trabalho que é apresentado, pela primeira vez e em forma de revisão, uma referência ao mecanismo da fluorescência retardada por recombinação de cargas.	[81]
1967	J. Kropp e W. Dawson	Coroneno	Os autores estudam, pela primeira vez, o efeito isotópico da deuteração nos parâmetros fotofísicos da fluorescência retardada (TADF), para o coroneno, em solução e numa matriz sólida.	[82]
1968	F. Wilkinson e A. Horrocks	_	Os autores apresentam uma revisão teórica do mecanismo da fluorescência retardada, onde introduzem, pela primeira vez, o famoso acrónimo TADF.	[83]
1970	J. Saltiel, H. Curtis <i>et al.</i>	Benzofenona	Os autores apresentam o estudo da fluorescência retardada na benzofenona, em tetracloreto de carbono, no entanto, sem identificar a sua origem (uma observação similar, já havia sido feita, por N. Borisevich e V. Gruzinskii, para a benzofenona vaporizada).	[84]
1970	P. Jones e A. Calloway	Benzofenona	Os autores investigam a origem da fluorescência retardada na benzofenona, em polímeros, sendo esta atribuída a um mecanismo de activação térmica.	[85]
1971	P. Jones e A. Calloway	Benzofenona	Os autores estudam o efeito da temperatura na fluorescência retardada (TADF) e fosforescência da benzofenona, aplicando diferentes métodos teóricos para obter o ΔE_{ST} e as constantes de velocidade. Alguns dos métodos teóricos aplicados recentemente, já se encontram neste trabalho.	[86]

Tabela 1.10 - Publ	icações que	investigam o p	processo da TADF,	compreendidas	entre 1960 e 2012.
--------------------	-------------	----------------	-------------------	---------------	--------------------

1971	J. Callis, M. Gouterman, <i>et</i> <i>al</i> .	Derivados de Porfirinas (PdOEP, PdP, PdTTP e PtEtio)	Os autores estudam a emissão e os tempos de vida da fluorescência retardada, de várias porfirinas.	[87]
1972	R. Brown, L. Singer e J. Parks	Benzofenona	Os autores apresentam um estudo detalhado da emissão da fluorescência imediata (PF), fluorescência retardada (TADF) e fosforescência, da benzofenona, resolvida no tempo.	[88]
1975	K. Naqvi e U. Wild	Eosina	Os autores estudam a anisotropia resolvida no tempo da fluorescência retardada (TADF) da eosina, em PMMA, sugerindo também a sua utilização para a quantificação da difusão rotacional de proteínas em membranas biológicas.	[89]
1977	R. van der Werf, D. Zevenhuijzen e J. Jortner	Diacetilo	Os autores apresentam um método teórico para lidar com a fluorescência retardada (TADF) de moléculas poliatómicas. Este método é posteriormente aplicado a um sistema, com resultados satisfatórios.	[90]
1979	R. Greinert, H. Staerk, A. Stier e A. Weller	Eosina	Os autores apresentam um estudo da despolarização da fluorescência retardada (TADF) da eosina, para medir a difusão rotacional das proteínas inseridas em membranas.	[91]
1979	P. Garland e C. Moore	Eosina e Eritrosina	Os autores estudam a polarização da fluorescência retardada (TADF) e da fosforescência, da eosina e eritrosina, quando ligada de uma forma não covalente à albumina, em solução aquosa.	[92]
1981	T. Jovin, M. Bartholdi, W. Vaz e R. Austin	Eosina	Os autores utilizam a técnica de anisotropia de fluorescência retardada (TADF) resolvida no tempo para, com a eosina, caracterizar a fluidez das membranas, a partir do tempo de difusão rotacional.	[93]
1981	Y. Onoue, K. Hiraki e Y. Nishikawa	Derivados de Porfirinas (Protoporfirinas (PP), derivados de PP e Clorofilas)	Os autores utilizam a emissão de fluorescência retardada (TADF) para determinar a concentração de derivados de porfirinas, em combinação com técnicas cromatográficas, na análise de amostras biológicas.	[59]
1982	Y. Onoue, K. Hiraki e Y. Nishkawa	Xantenos (Eosina, Eritrosina e Rosa de Bengala), PP, Protoporfirina dimetil éster (PPDE) e alguns derivados (Mg- PPDE, Zn-PPDE, Cd- PPDE e Sn-PPDE)	Os autores estudaram as propriedades fotofísicas da fluorescência retardada (TADF) de derivados de protoporfírinas, adsorvidas em papel de filtro e alumina.	[58]
1982	Y. Onoue, M. Kotani, <i>et al</i> .	Clorofila c	Os autores utilizam a emissão da clorofila c, que possui uma fluorescência retardada (TADF) forte, para determinar a sua presença, em águas naturais, quando adsorvido num papel de filtro.	[94]

1984	Y. Yoshitake, Y. Onoue, K. Morishige e Y. Nishikawa	Protoclorofila a	Os autores estudam as propriedades da fluorescência retardada (TADF) da protoclorofila a, quando esta é adsorvida num papel de filtro.	[95]
1986	A. Maciejewski, M. Szymanski e R. Steer	Derivados de Tionas Aromáticas (PT, BPT, XT e TMIT)	Os autores estudam as propriedades fotofísicas de várias tionas aromáticas, em diferentes solventes, onde identificam a presença de fluorescência retardada (TADF).	[96]
1995	J. Fister III, D. Rank e J. Harris	Acridina	Os autores estudam a aplicação dos tempos de vida da fluorescência retardada da acridina amarela, como um sensor de temperatura, quando é dissolvido num vidro de sacarose.	[97]
1996	J. Fister III, D. Rank e J. Harris	Acridina	Os autores exploram o trabalho do sensor de temperatura, obtendo os espectros de emissão resolvidos no tempo, da fluorescência retardada.	[98]
1996	M. Berberan- Santos e J. Garcia	Fulereno C ₇₀	Os autores apresentam, pela primeira vez, a fluorescência retardada (TADF) no fulereno C_{70} . A partir deste estudo é introduzido um novo método de análise, que permite determinar, simultaneamente, o ΔE_{ST} e Φ_{ISC} .	[43]
1997	F. Salazar, A. Fedorov e M. Berberan-Santos	Fulereno C ₆₀	Os autores apresentam um estudo da fluorescência retardada (TADF) do fulereno C_{60} , à semelhança do que foi apresentado para o fulereno C_{70} .	[99]
1997	S. Lam e D. Lo	Eosina e Eritrosina	Os autores apresentam os estudos dos tempos de vida, da fluorescência retardada (TADF) e da fosforescência, da eosina e da eritrosina em matriz de sílica-gel.	[100]
1998	S. Lam, E. Namdas e D. Lo	Eritrosina	Os autores estudam o efeito do oxigénio na fluorescência retardada (TADF) e fosforescência da eritrosina, em matriz de sílica-gel.	[101]
1998	R. Duchowicz, M. Ferrer e A. Acuña	Eritrosina	Os autores estudam as propriedades fotofísicas e a polarização da fluorescência retardada (TADF) da eritrosina em condições semelhantes às condições biológicas.	[102]
1999	L. Coyle, D. Chapman, <i>et al</i> .	Porfirinas (SiOEP)	Os autores, durante os estudos de moléculas luminescentes (tendo em vista a sua aplicação em tintas sensíveis à pressão do ar), observam e estudam a fluorescência retardada (TADF) de uma porfirina contendo silício como átomo central.	[103]
2000	S. Bachilo, A. Benedetto, <i>et al</i> .	Fulereno C ₇₀ e C ₇₀ H ₂	Os autores apresentam um estudo sobre as propriedades termodinâmicas e cinéticas da fluorescência retardada (TADF) resolvida no tempo, para o C ₇₀ e derivados do C ₇₀ .	[104]
2003	S. Anthony, S. Bachilo e R. Weisman	Isómeros do Fulereno C ₆₀ H ₂	Os autores apresentam, na continuação do trabalho apresentado em 2000, um estudo sobre a TADF de derivados do C ₆₀	[105]
2006	C. Baleizão e M. Berberan-Santos	Fulereno C ₇₀	Os autores apresentam um estudo sobre a caracterização da fluorescência retardada (TADF) do C ₇₀ , dissolvido numa matriz de polistireno (PS)	[106]

2007	C. Baleizão, S. Nagl, <i>et al</i> .	Fulereno C ₇₀	Os autores apresentam uma aplicação para a fluorescência retardada (TADF) do C ₇₀ disperso num filme de polímero, como um termómetro óptico, com resultados muito satisfatórios.	[107]
2007	C. Baleizão, S. Nagl, <i>et al</i> .	Fulereno C ₇₀	No seguimento do trabalho anterior, os autores estudam também a aplicação da fluorescência retardada (TADF) do C ₇₀ , disperso num filme de polímero, em sensores de oxigénio, mostrando ser um sistema altamente sensível.	[108]
2007	C. Baleizão e M. Berberan-Santos	Fulereno C ₇₀ e um derivado	Os autores expõem a componente teórica do mecanismo cíclico da fluorescência retardada (TADF) do C ₇₀ , comparando depois a propriedades fotofísicas, obtidas com recurso aos vários modelos teóricos, deste com o derivado sintetizado.	[109]
2007	C. Baleizão e M. Berberan-Santos	Fulereno C ₇₀	Os autores apresentam uma revisão do processo da fluorescência retardada (TADF) do C ₇₀ .	[110]
2008	C. Baleizão, S. Nagl, <i>et al</i> .	Fulereno C ₇₀	Os autores estudam a aplicação do C ₇₀ como sensor dual de temperatura/oxigénio, tendo obtido resultados extremamente satisfatórios, no que diz respeito à sensibilidade.	[111]
2008	C. Baleizão e M. Berberan-Santos	Fulereno C ₇₀	Os autores discutem os aspectos fundamentais e as aplicações da fluorescência retardada (TADF) do sistema C ₇₀ /polímero.	[112]
2009	A. Endo, M. Ogasawara, <i>et</i> <i>al.</i>	Complexos de Porfirinas com Sn ⁴⁺	Os autores apresentam, pela primeira vez, a electroluminescência da fluorescência retardada (TADF) em complexos de porfirinas.	[113]
2010	V. Augusto, C. Baleizão, M. Berberan-Santos e J. Farinha	Fulereno C ₇₀	Os autores apresentam a encapsulamento do C ₇₀ em nanoparticulas de PS para a aplicação como sensor de temperatura, sem que seja afectado pelo oxigénio.	[114]
2010	C. Baleizão e M. Berberan-Santos	Fulereno C ₇₀ e um derivado	Os autores estudam o efeito do átomo pesado externo na fluorescência retardada (TADF) do C_{70} e do derivado apresentado na referência [109].	[115]
2010	J. Deaton, S. Switalski, <i>et al</i> .	[Cu(PNP-'Bu)]2	Os autores apresentam um estudo completo, desde a caracterização fotofísica até a aplicação em OLEDs, do [Cu(PNP-'Bu)]2.	[116]
2011	A. Endo, K. Sato, <i>et al</i> .	PIC-TRZ	Os autores apresentam um composto orgânico (PIC-TRZ) com fluorescência retardada (TADF) e aplicam-no em OLEDs, tendo sido obtidos resultados satisfatórios ($\Phi_{EL}(ext) = 5,3\%$).	[117]
2011	C. Baleizão e M. Berberan-Santos	Isótopos dos Fulerenos C ₇₀ e C ₆₀	Os autores apresentam, pela primeira vez, a influência do enriquecimento com carbono-13 nas propriedades fotofísicas da fluorescência retardada (TADF) do C ₇₀ e C ₆₀ .	[118]

2011	R. Czerwieniec, J. Yu e H. Yersin	Complexos de Cu (I)	Os autores estudam a fluorescência retardada (TADF) em complexos de cobre (I) e sugerem a aplicação deste mecanismo para aplicações em OLEDs e LEECs (do inglês L <i>ight Emitting</i> <i>Electro-chemical Cells</i>)	[119]
------	---	---------------------	--	-------

A partir de 2012 (o primeiro artigo com a aplicação de moléculas puramente orgânicas, em OLEDs, data de 2011, ver referência [117]), o número de artigos referentes ao mecanismo da TADF e a sua aplicação em OLEDs cresceu de uma forma extraordinária, sendo actualmente um dos temas fundamentais, no que diz respeito ao desenvolvimento de *displays*. A TADF de moléculas para a aplicação em OLEDs, será brevemente discutida, no início do **Capítulo 4**. No capítulo que se segue, **Capítulo 2**, é apresentado o estudo da TADF, de um ponto de vista fundamental, em conexão com o efeito isotópico do carbono-13.

1.5. Referências

- [1] P. Suppan, Chemistry and Light. Royal Society of Chemistry, 1994.
- [2] J. Li, W. Gao, Visual Saliency Computation. Springer, 2014.
- [3] P. Bamfield, M. Hutchings, Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [4] I. Hertel, C. Schulz, Atoms, Molecules and Optical Physics 2. Springer, 2015.
- [5] G. R. Fowles, Introduction to Modern Optics. Dover Publications, 1989.
- [6] B. Wardle, Principles and Applications of Photochemistry. John Wiley & Sons, 2009.
- [7] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2^a Edição.
 Wiley-VCH, 2012.
- [8] L. Pauling, General Chemistry. W. H. Freeman And Company, 1970.
- [9] V. Balzani, P. Ceroni, J. Alberto, Photochemistry and Photophysics. Wiley-VCH, 2014.
- [10] J. G. Calvert, J. N. Pitts, Photochemistry. Wiley, 1966.
- [11] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, Principles Of Molecular Photochemistry: An Introduction. University Science Books, 2009.
- [12] M. Klessinger, J. Michl, Light Absorption and Photochemistry of Organic Molecules. VCH Publishers, 1993.
- [13] M. N. Berberan-Santos, "Apontamentos de Espectroscopia", 2017.
- [14] P. Atkins, J. de Paula, *Elements of Physical Chemistry*, 5^a Edição. Oxford University Press, 2009.
- [15] R. Mortimer, Physical Chemistry. Elsevier Academic Press, 2008.
- [16] J. M. Hollas, Modern Spectroscopy. John Wiley & Sons, 2004.
- [17] M. N. Berberan-Santos, "Polarização da Luminescência Molecular", 1987.
- [18] J. L. McHale, Molecular Spectroscopy, 2ª Edição. CRC Press, 2017.
- [19] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, 1970.
- [20] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*. Elsevier Publishing Company, 1968.
- [21] S. P. McGlynn, T. Azumi e M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State. Prentice-Hall,

1969.

- [22] G. Lewis, D. Lipkin, T. Magel, "Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State." J. Am. Chem. Soc. 63, 1941.
- [23] B. Nickel, "Pioneers in Photophysics: From the Perrin Diagram to the Jablonski Diagram." *EPA Newsl.* 58, 1996.
- [24] B. Nickel, "Pioneers in Photophysics: From the Perrin Diagram to the Jablonski Diagram. Part 2." EPA Newsl. 61, 1997.
- [25] B. Nickel, "Pioneers in Photophysics: From the Widemann's Discovery to the Jablonsky Diagram. Part 2." *EPA Newsl.* 64, **1998**.
- [26] F. Perrin, "La fluorescence des solutions." Ann. Phys. (Paris), 10, 1929.
- [27] A. Jablonski, "Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes." Nature 131, 1933.
- [28] G. N. Lewis, M. Kasha, "Phosphorescence and the Triplet State." J. Am. Chem. Soc. 66, 1944.
- [29] P. Klán, J. Wirz, Photochemistry of Organic Compounds. John Wiley & Sons, 2009.
- [30] C. A. Parker, C. G. Hatchard, "Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin" *Trans. Faraday Soc.* 57, 1961.
- [31] P. Atkins, R. Friedman, Molecular Quantum Mechanics. Oxford University Press, 2005.
- [32] I. N. Levine, Quantum Chemistry. 7ª Edição. Pearson Education, 2014.
- [33] J. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3ª Edição. Springer US, 2006.
- [34] G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren, "Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon." *Chem. Rev.* 117, **2017**.
- [35] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, "Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing." Chemical Reviews 118, 2018.
- [36] S. K. Lower, M. A. El-Sayed, "The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules." *Chem. Rev.* 66, 1966.
- [37] H. J. Kupka, Transitions in Molecular Systems. Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [38] G. W. Robinson, "Molecular Electronic Radiationless Transitions." em *Excited States, Vol. 1*, E. C. Lim, Ed. Academic Press, Inc, 1974, pp. 1–34.
- [39] G. Lanzani, The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics. Wiley, 2012.
- [40] P-T. Chou, Y. Chi, M.-W. Chung, C.-C. Lin, "Harvesting luminescence via harnessing the photophysical properties of transition metal complexes." *Coord. Chem. Rev.* 255, **2011**.
- [41] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, "The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs." *Coord. Chem. Rev.* 255, 2011.
- [42] B. R. Henry and W. Siebrand, "Spin-Orbit Coupling in Aromatic Hydrocarbons. Calculation of the Radiative Triplet Lifetimes of Naphthalene, Anthracene, and Phenanthrene." J. Chem. Phys. 51, 1969.
- [43] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, "Unusually Strong Delayed Fluorescence of C₇₀." J. Am. Chem. Soc. 118, 1996.

- [44] X. Tian, H. Sun, Q. Zhang, C. Adachi, "Theoretical predication for transition energies of thermally activated delayed fluorescence molecules." *Chinese Chem. Lett.* 27, 2016.
- [45] T. J. Penfold, F. B. Dias, A. P. Monkman, "The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes." *Chem. Commun.* 54, 2018.
- [46] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, "Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules." *Methods Appl. Fluoresc.* 5, 2017.
- [47] T. Hosokai, H. Noda, H. Nakanotani, T. Nawata, Y. Nakayama, H. Matsuzaki, C. Adachi, "Solventdependent investigation of carbazole benzonitrile derivatives: does the ³LE⁻¹CT energy gap facilitate thermally activated delayed fluorescence?." *J. Photonics Energy* 8, **2018**.
- [48] J. Gibson, T. J. Penfold, "Nonadiabatic coupling reduces the activation energy in thermally activated delayed fluorescence." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 2017.
- [49] M. Z. Shafikov, A. F. Suleymanova, R. Czerwieniec, H. Yersin, "Design Strategy for Ag(I)-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Reaching an Efficiency Breakthrough." *Chem. Mater.* 29, 2017.
- [50] R. Al-Saadon, C. Sutton, W. Yang, "Accurate Treatment of Charge-Transfer Excitations and Thermally Activated Delayed Fluorescence Using the Particle–Particle Random Phase Approximation." *J. Chem. Theory Comput.* 14, 2018.
- [51] X-K. Chen, D. Kim, J-L. Brédas, "Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Path toward Efficient Electroluminescence in Purely Organic Materials: Molecular Level Insight." Acc. Chem. Res. 51, 2018.
- [52] P. L. dos Santos, M. K. Etherington, A. P. Monkman, "Chemical and conformational control of the energy gaps involved in the thermally activated delayed fluorescence mechanism." *J. Mater. Chem. C*, 6, 2018.
- [53] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. Aldred, "Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials." *Chem. Soc. Rev.* 46, 2017.
- [54] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, "Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes." *Adv. Mater.* 29, 2017.
- [55] D. Volz, "Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays." *J. Photonics Energy* 6, **2016**.
- [56] T. Huang, W. Jiang, L. Duan, "Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes." J. Mater. Chem. C 6, 2018.
- [57] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "Da fluorescência imediata à fluorescência retardada." *Química* 41, 2017.
- [58] Y. Onoue, K. Hiraki, Y. Nishkawa, "Studies on the delayed fluorometric analysis of metalloporphyrins." *Bunseki kagaku* 31, 1982.
- [59] Y. Onoue, K. Hiraki, Y. Nishikawa, "Studies on Room Temperature Phosphorometric and Delayed Fluorometric Analysis. I. Delayed Fluorometric Analysis of Porphyrin Derivatives." *Bull. Chem. Soc.*

Jpn. 54, 1981.

- [60] E. Wiedemann, "Beitrag zur kenntniss der luminescenzerscheinungen." Jahrb. der Photog. 6, 1892.
- [61] E. Wiedemann, "Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz I. Abhandlung." Ann. der Phys. und Chemie 270, 1888.
- [62] E. Wiedemann, G. C. Schmidt, "Ueber Luminescenz von festen Körpern und festen Lösungen." Ann. der Phys. und Chemie 292, 1895.
- [63] G. C. Schmidt, "Über Lumineszenz von festen Lösungen." Ann. Phys. 370, 1921.
- [64] J. Perrin, "Lumière et réactions chimiques." em *Deuxiéme Conseil de Chimie Solvay*, Paris: Gauthier-Villars, 1926, pp. 322–398.
- [65] P. Pringsheim, S. J. Wawilow, "Polarisierte und unpolarisierte Phosphoreszenz fester Farbstofflasungen." *Zeitschrift für Phys.* 37, **1926**.
- [66] S. Boudin, "Phosphorescence des solutions glycériques d'éosine influence des iodures." *J. Chim. Phys.* 27, 1930.
- [67] F. Perrin, "Loi de décroissance du pouvoir fluorescent en fonction de la concentration." *Comptes Rendus* 178, **1924**.
- [68] H. Kautsky, "Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, II. Mitteil.: H. Kautky, A. Hirsch, W. Baumeister: Photoluminescenz fluorescierender Farbstoffe an Grenzflächen." *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft A B Ser.* 64, 1931.
- [69] H. Kautsky, A. Hirsch, and F. Davidshöfer, "Energie-Umwandlungen an Grenzflächen, VI. Mitteil.: Kohlensäure-Assimilation." *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft A B Ser.* 65, **1932**.
- [70] H. Kautsky, G. Müller, "Phosphoreszenzumwandlung durch Sauerstoff." *Naturwissenschaften* 29, 1941.
- [71] B. Nickel, M. Flor, R. Prieto, "Delayed Fluorescence of the Kautsky-Müller Type from Liquid Solutions of Aromatic Compounds and Oxygen." *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* 92, 1988.
- [72] A. Jablonski, "Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren." Zeitschrift für Phys. 94, 1935.
- [73] W. L. Levshin, V. L. Vinokurov, "An investigation into the quenching of boron and aluminium phosphors." *Phys. Z. Sowjetunion* 10, **1936**.
- [74] A. N. Terenin, "Photochemical process in aromatic compounds." Acta Physicoshim USSR 18, 1943.
- [75] G. N. Lewis, M. Calvin, "Paramagnetism of the Phosphorescent State." J. Am. Chem. Soc. 67, 1945.
- [76] G. N. Lewis, M. Kasha, "Phosphorescence in Fluid Media and the Reverse Process of Singlet-Triplet Absorption." J. Am. Chem. Soc. 67, 1945.
- [77] M. Kasha, "The triplet state: An example of G. N. Lewis' research style." J. Chem. Educ. 61, 1984.
- [78] D. Evans, "Photomagnetism of Triplet States of Organic Molecules." Nature 176, 1955.
- [79] J. L. Rosenberg, D. J. Shombert, "The Phosphorescence of Adsorbed Acriflavine." J. Am. Chem. Soc. 82, 1960.

- [80] J. Grzywacz, R. Pohoski, "Über die Verschiebung zwischen α-Phosphoreszenz- und Fluoreszenz-Spektrum des Fluoresceins in Borsäure." *Zeitschrift für Naturforsch. A* 19, **1964**.
- [81] S. Leach, E. Migiricyan, "Fluorescence a longue durée de vie de composés organiques." in Actions chimiques et biologiques des radiations, M. Haissinsky, Ed. Paris: Masson & Cie, 1966, pp. 117–186.
- [82] J. L. Kropp, W. R. Dawson, "Radiationless deactivation of triplet coronene in plastics." *J. Phys. Chem.* 71, **1967**.
- [83] F. Wilkinson, A. Horrocks, "Phosphorescence and Delayed Fluorescence of Organic Substances." in *Luminescence in Chemistry*, E. J. Bowen, Ed. London: Van Nostrand, 1968, pp. 116–153.
- [84] J. Saltiel, H. C. Curtis, L. Metts, J. W. Miley, J. Winterle, and M. Wrighton, "Delayed Fluroescence and Phosphorescence of Aromatic Ketones in Solution." J. Am. Chem. Soc. 92, 1970.
- [85] P. F. Jones, A. R. Calloway, "Temperature effects on the luminescence of benzophenone in polymers." J. Am. Chem. Soc. 92, 1970.
- [86] P. F. Jones, A. R. Calloway, "Temperature effects on the intramolecular decay of the lowest triplet state of benzophenone." *Chem. Phys. Lett.* 10, **1971**.
- [87] J. Callis, M. Gouterman, Y. Jones, B. Henderson, "Porphyrins XXII: Fast fluorescence, delayed fluorescence, and quasiline structure in palladium and platinum complexes." *J. Mol. Spectrosc.* 39, 1971.
- [88] R. E. Brown, L. A. Singer, J. H. Parks, "Prompt and delayed fluorescence from benzophenone." *Chem. Phys. Lett.* 14, 1972.
- [89] K. Razi Naqvi, U. P. Wild, "The use of E-type delayed fluorescence for probing rotational relaxation." *Chem. Phys. Lett.* 36, 1975.
- [90] R. van der Werf, D. Zevenhuijzen, J. Jortner, "Theory of delayed molecular fluorescence." *Chem. Phys.* 27, **1978**.
- [91] R. Greinert, H. Staerk, A. Stier, A. Weller, "E-type delayed fluorescence depolarization, a technique to probe rotational motion in the microsecond range." *J. Biochem. Biophys. Methods* 1, **1979**.
- [92] P. B. Garland, C. H. Moore, "Phosphorescence of protein-bound eosin and erythrosin. A possible probe for measurements of slow rotational mobility." *Biochem. J.* 183, 1979.
- [93] T. Jovin, M. Bartholdi, W. L. Vaz, R. H. Austin, "Rotation Diffusion of Biological Macromolecules bt Time-Resolved Delayed Luminescence (Phosphorescence, Fluorescence) Anisotropy." Ann. N. Y. Acad. Sci. 366, 1981.
- [94] Y. Onoue, M. Kotani, K. Hiraki, T. Shigematsu, Y. Nishikawa, "Delayed fluorometric determination of chlorophyll c in natural waters." *Bunseki kagaku* 31, **1982**.
- [95] Y. Yoshitake, Y. Onoue, K. Morishige, Y. Nishikawa, "Thermally activated delayed fluorometric analysis of protochlorophyll a." *Bunseki kagaku* 33, **1984**.
- [96] A. Maciejewski, M. Szymanski, R. P. Steer, "Thermally activated delayed S₁ fluorescence of aromatic thiones." J. Phys. Chem. 90, 1986.
- [97] J. C. Fister, D. Rank, J. M. Harris, "Delayed Fluorescence Optical Thermometry." Anal. Chem. 67

1995.

- [98] J. C. Fister, J. M. Harris, "Time and Wavelength Resolved Delayed Fluorescence Emission from Acridine Yellow in an Inhomogeneous Saccharide Glass." *Anal. Chem.* 68, **1996**.
- [99] F. A. Salazar, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, "A study of thermally activated delayed fluorescence in C₆₀." *Chem. Phys. Lett.* 271, **1997**.
- [100] S. Lam, D. Lo, "Time-resolved spectroscopic study of phosphorescence and delayed fluorescence of dyes in silica-gel glasses." *Chem. Phys. Lett.* 281, **1997**.
- [101] S. Kuan Lam, E. Namdas, D. Lo, "Effects of oxygen and temperature on phosphorescence and delayed fluorescence of erythrosin B trapped in sol–gel silica." *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 118, 1998.
- [102] R. Duchowicz, M. L. Ferrer, A. U. Acuña, "Kinetic Spectroscopy of Erythrosin Phosphorescence and Delayed Fluorescence in Aqueous Solution at Room Temperature." *Photochem. Photobiol.* 68, **1998**.
- [103] L. Coyle, D. Chapman, G. Khalil, E. Schibli, M. Gouterman, "Non-monotonic temperature dependence in molecular referenced pressure-sensitive paint (MR-PSP)." *J. Lumin.* 82, **1999**.
- [104] S. M. Bachilo, A. F. Benedetto, R. B. Weisman, J. R. Nossal, W. E. Billups, "Time-Resolved Thermally Activated Delayed Fluorescence in C₇₀ and 1,2-C₇₀H₂." J. Phys. Chem. A 104, 2000.
- [105] S. M. Anthony, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, "Comparative Photophysics of C₆₁H₂ Isomers." J. Phys. Chem. A 107, 2003.
- [106] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "A Molecular Thermometer Based on the Delayed Fluorescence of C₇₀ Dispersed in a Polystyrene Film." J. Fluoresc. 16, 2006.
- [107] C. Baleizão, S. Nagl, S. M. Borisov, M. Schäferling, O. S. Wolfbeis, M. N. Berberan-Santos, "An Optical Thermometer Based on the Delayed Fluorescence of C₇₀." *Chem. - A Eur. J.* 13, 2007.
- [108] S. Nagl, C. Baleizão, S. M. Borisov, M. Schäferling, M. N. Berberan-Santos, O. S. Wolfbeis, "Optical Sensing and Imaging of Trace Oxygen with Record Response." *Angew. Chemie Int. Ed.* 46, 2007.
- [109] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "Thermally activated delayed fluorescence as a cycling process between excited singlet and triplet states: Application to the Fullerenes." J. Chem. Phys. 126, 2007.
- [110] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "Thermally Activated Delayed Fluorescence in Fullerenes." Ann. N. Y. Acad. Sci. 1130, 2008.
- [111] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M. N. Berberan-Santos, O. S. Wolfbeis, "Dual Fluorescence Sensor for Trace Oxygen and Temperature with Unmatched Range and Sensitivity." *Anal. Chem.* 80, 2008.
- [112] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "Recent Developments in the Thermally Activated Delayed Fluorescence of Fullerenes." em ECS Transactions, 2008, pp. 3–12.
- [113] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, "Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence." *Adv. Mater.* 21, 2009.

- [114] V. Augusto, C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, J. P. S. Farinha, "Oxygen-proof fluorescence temperature sensing with pristine C₇₀ encapsulated in polymernanoparticles." *J. Mater. Chem.* 20, **2010**.
- [115] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "External Heavy-Atom Effect on the Prompt and Delayed Fluorescence of [70]-Fullerenes." *ChemPhysChem* 11, **2010**.
- [116] J. C. Deaton, S. C. Switalski, D. Y. Kondakov, R. H. Young, T. D. Pawlik, D. J. Giesen, S. B. Harkins, A. J. M. Miller, S. F. Mickenberg, J. C. Peters, "E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported Cu₂(μ-NAr₂)₂ Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs." J. Am. Chem. Soc. 132, 2010.
- [117] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, "Efficient upconversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.* 98, 2011.
- [118] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "The Brightest Fullerene: A New Isotope Effect in Molecular Fluorescence and Phosphorescence." *ChemPhysChem* 12, 2011.
- [119] R. Czerwieniec, J. Yu, and H. Yersin, "Blue-Light Emission of Cu(I) Complexes and Singlet Harvesting." *Inorg. Chem.* 50, 2011.

Capítulo 2

Estudo do Efeito Isotópico na TADF do Fulereno C70

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

A influência da substituição isotópica nos processos fotofísicos, nomeadamente nos processos que dependem das transições não-radiativas, é um fenómeno largamente estudado em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). A substituição do hidrogénio (H) por deutério (D), que se traduz num aumento da massa para o dobro, origina, em alguns PAHs, uma diminuição significativa da constante de velocidade da transição não-radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, o que motiva um aumento importante do tempo de decaimento de fosforescência (τ_p). Estas alterações resultam da menor frequência dos modos normais de vibração associados às ligações C - D, quando comparados com as frequências dos modos normais de vibração associados às ligações C - H. Poucos são os estudos que existem sobre a influência da substituição do carbono-12 (a abundância natural é ~ 99 %), por carbono-13 (a abundância natural é ~ 1 %) em moléculas luminescentes. Se compararmos esta substituição com a do hidrogénio por deutério, é de esperar que o efeito seja menor. Além disso, são as frequências dos modos normais de vibração das ligações C - H que geralmente dominam as transições não-radiativas. No entanto, estudos com o fulereno C_{70} indicam que a substituição de carbono-12 por carbono-13 (a percentagem de enriquecimento é próxima de 90 %) promove uma alteração do tempo de decaimento de fosforescência, a 77 K, para o dobro.

Se tomarmos em consideração que o quociente das massas do carbono-13 pelo carbono-12 corresponde a cerca de 1,08 e que o spin nuclear do carbono-13 é 1/2 (o spin nuclear do carbono-12 é nulo), somos levados a assumir que as mudanças dos processos fotofísicos, observadas com o enriquecimento do C70, podem também ter origem num efeito isotópico magnético. Este tipo de efeito isotópico ocorre por meio de um acoplamento hiperfino electrão-núcleo e tem sido largamente estudado em reacções de recombinação de radicais. Os estudos destas reacções demonstram que, em condições favoráveis, a substituição isotópica do carbono-12 pelo carbono-13 leva a uma redução das constantes de velocidade das transições não-radiativas, que envolvem a alteração da multiplicidade de spin. O único estudo conhecido com moléculas luminescentes, nomeadamente o C_{70} e C_{60} , aponta igualmente neste sentido (a substituição isotópica do carbono-12 pelo carbono-13 apresenta um efeito nas constantes de velocidade das transições não-radiativas $S_1 \leftarrow T_1 e T_1 \rightarrow S_0$). No sentido de identificar a natureza do efeito isotópico e de melhor caracterizar, procedemos a um estudo sistemático e detalhado da influência do enriquecimento com carbono-13 nos processos fotofísicos do fulereno C_{70} , nomeadamente na emissão e tempos de decaimento da fosforescência e TADF. Para isso, foram estudadas várias amostras com diferentes percentagens de carbono-13 (1, 3, 30, 50, 85 e 88 %), em duas matrizes sólidas poliméricas, o poliestireno (PS), uma matriz aromática, e o Zeonex (ZX), uma matriz alifática.

O cálculo dos rendimentos quânticos de fluorescência imediata (Φ_{PF}) e conversão intersistemas (Φ_{ISC}), sendo que este último parâmetro foi estimado através da aplicação de um método teórico aos resultados experimentais, permitiu estimar o rendimento quântico de conversão interna (Φ_{IC}) e, com isso, observar que este parâmetro é afectado, de uma forma linear, pela alteração da percentagem de carbono-13. Foi também observado que a alteração da polaridade da matriz, de PS para ZX, induz mudanças na estrutura dos espectros de fluorescência imediata/TADF e fosforescência. Por sua vez, os processos fotofísicos que têm origem no estado tripleto são fortemente afectados com a alteração da percentagem de carbono-13, nomeadamente o τ_P . O aumento da percentagem de carbono-13, em 87 %, tem uma influência significativa na TADF, nomeadamente na sua intensidade de emissão (os tempos de decaimento da TADF são influenciados na mesma escala que o τ_P). Assim, o C_{70} enriquecido com 87 % de carbono-13, apresenta um aumento da intensidade da emissão de TADF, que é cerca 1,7 vezes a intensidade da emissão de TADF do C_{70} com 1 % de carbono-13.

A natureza do efeito isotópico, responsável pelas alterações dos processos fotofísicos do C_{70} , é o principal tema de investigação, deste capítulo. No sentido de averiguar a existência de um efeito isotópico magnético, o τ_P das amostras de $C_{70}(1)$, com 1 % de carbono-13, e $C_{70}(88)$, com 88 % de carbono-13, foi estudado sob a influência de um campo magnético forte (9 Tesla), a muito baixas temperaturas (2 K). Na expectativa de observar um aumento do τ_P , isto para o caso da natureza do efeito isotópico ter origem magnética, os resultados obtidos desta experiência não evidenciaram qualquer alteração deste parâmetro, apontando, por isso, para um possível efeito de massa nuclear. A investigação do efeito de massa nuclear surgiu por intermédio do cálculo dos rendimentos quânticos de fosforescência (Φ_P), utilizando o método relativo. Dos resultados experimentais, obteve-se uma dependência linear do Φ_P com a percentagem de carbono-13. Com base neste parâmetro e no τ_P , foi observado que na origem da dependência linear do Φ_P está a constante de velocidade não-radiativa, para o processo $T_1 \rightarrow S_0$, sendo que a sua grandeza é significativamente afectada pela percentagem de carbono-13. Estes resultados, em conjunto com os resultados obtidos para o Φ_{IC} , são uma forte evidência de que a natureza do efeito isotópico no C_{70} tem origem na alteração da massa nuclear, o que indica uma forte influência dos modos vibracionais C - C, nos processos de desactivação não-radiativa.

2.1. Introdução

O tempo de decaimento radiativo do estado tripleto é, em alguns hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), extremamente longo, da ordem das dezenas de segundos [1]. O tempo de decaimento intrínseco do estado tripleto, também designado por tempo de decaimento de fosforescência (τ_P), é mais baixo do que o radiativo, devido à influência das transições não-radiativas no processo de desactivação. Em geral, o tempo de decaimento intrínseco do estado tripleto apresenta uma grande dependência com o solvente e a temperatura, e por isso, o seu limite máximo é normalmente atingido quando um luminóforo diluído, numa matriz inerte, é levado à temperatura de ebulição normal do azoto (ca. 77 K). Em certos casos é mesmo necessário descer até à temperatura de ebulição normal do hélio (ca. 2 K), para se atingir esse limite máximo. A estas temperaturas, a desactivação por transições não-radiativas, que são maioritariamente reguladas pelos processos de transferência de energia intramolecular, é muito reduzida, o que faz com que o tempo de decaimento intrínseco seja próximo do tempo de decaimento radiativo.

A composição isotópica de um luminóforo pode ter efeito nas suas propriedades fotofísicas, nomeadamente nas propriedades que dependem das transições não-radiativas. Este efeito foi extensamente estudado em diversos PAHs que, após deuteração, apresentam uma diminuição significativa das transições não-radiativas. Como a deuteração implica um aumento da massa nuclear, é comum designar este efeito por efeito isotópico mássico. Um segundo tipo de efeito isotópico que também pode afectar as propriedades fotofísicas, nomeadamente as transições por conversão intersistemas, é o efeito isotópico magnético. Este tipo de efeito isotópico resulta do acoplamento hiperfino entre o momento magnético de *spin*, do electrão, e o momento magnético de *spin*, do núcleo. Sob o efeito de um campo magnético externo, pode influenciar, a velocidade do processo de conversão intersistemas.

Nesta secção pretende-se discutir os dois tipos de efeito isotópico mencionados, tendo em conta que o seu entendimento é essencial para a discussão do tema principal do presente capítulo.

2.1.1. Efeito isotópico mássico

É sabido que a deuteração completa (perdeuteração) de um luminóforo aromático induz uma diminuição significativa nas constantes de velocidade das transições não-radiativas dos estados singuleto ($k_G^S e k_{ISC}$) e tripleto ($k_G^T e k_{rISC}$) [2]. Os estudos sobre o efeito da deuteração nas propriedades fotofísicas do estado tripleto tiveram um papel importante para o desenvolvimento de vários métodos para interpretar as transições não-radiativas. As observações pioneiras de Hutchison e Mangum, para o naftaleno, e Wright, Frosch e Robinson, para o benzeno, mostraram, claramente, que a deuteração induz um aumento no tempo de decaimento de fosforescência que, no caso particular do naftaleno, chega a ser cerca de 8 vezes o valor do tempo de decaimento de fosforescência da forma hidrogenada [3,4]. Estas observações foram, posteriormente, interpretadas por Robinson e Frosch como uma forte evidência para a importância dos factores de Franck-Condon nos modos vibracionais C – H, ver **Tabela 2.1**. Em dois trabalhos bem estruturados, Robinson e Frosch apresentam uma descrição teórica detalhada sobre as transições não-radiativas, dando especial atenção à importância dos factores de Franck-Condon nos modos vibracionais

intramoleculares de maior energia (e.g. vibrações C – H) [5,6]. Nestes dois trabalhos, os autores propõem que a redução da constante de velocidade da transição não-radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ (k_G^T) resulta de uma diminuição do valor do integral de sobreposição vibracional entre a função de onda de ordem zero do estado tripleto e a função de onda isoenergética do estado fundamental, que corresponde ao modo de vibração C – D. Sabendo que o integral de sobreposição vibracional corresponde ao produto das funções de onda vibracionais do luminóforo, é de esperar que a substituição do hidrogénio por deutério influencie o integral e isso reflecte-se na grandeza do k_G^T . No seguimento deste trabalho, Robinson e Frosch relacionam a eficiência das transições não-radiativas com a diferença de energia entre T_1 e S_0 (ΔE_{TS}), em cm⁻¹, e obtêm um modelo empírico, a partir do qual obtêm uma expressão, ver **equação 2.1**, que traduz a dependência do quadrado do factor de Franck-Condon com o ΔE_{TS} entre os estados electrónicos envolvidos [6]. É com base na interpretação de Robinson e Frosch que é dado o primeiro passo para o desenvolvimento da lei da diferença energética (do inglês *Energy gap Law*), já discutida na **Secção 1.3.3.4** (página 47).

$$\log \langle \theta_a \theta_b \rangle^2 = -0.11 \Delta E_{TS}^{0.43} \tag{2.1}$$

Tabela 2.1 – Factores de Franck-Condon para as transições não-radiativas $T_1 \rightarrow S_0$ de alguns PAHs perhidrogenados e perdeuterados. Adaptado de [7].

Moléculas	Perhidrogenadas	Perdeuteradas
Benzeno	$2,9 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Naftaleno	59	1,8
Antraceno	$2,7 imes 10^4$	8,3 × 10 ³
Fenantreno	$1,4 \times 10^{2}$	8,8
Trifenileno	97	62
Coroneno	$4,4 \times 10^{3}$	9,5 × 10 ²

Com um tratamento teórico diferente daquele que foi apresentado por Robinson e Frosch, mas tendo em consideração a importância dos processos intramoleculares na eficiência das transições não-radiativas, McCoy e Ross discutiram a importância da deformação das ligações C – C [8], nos espectros de excitação e emissão das formas normais (hidrogenadas) e perdeuteradas do naftaleno, antraceno e azuleno. As transições electrónicas destas moléculas são caracterizadas em função de um parâmetro *R*, que determina a distribuição da intensidade das transições vibrónicas. Este parâmetro é comparado com um parâmetro *R* teórico, calculado a partir da relação empírica entre a ordem e o comprimento da ligação das ligações C – C, no estado excitado. Embora os autores considerem que os resultados obtidos são satisfatórios, à exceção do azuleno, o efeito da deuteração na magnitude das vibrações C – C é demasiado pequeno e não explica as alterações observadas experimentalmente, no caso do naftaleno, benzeno. No seguimento de uma sugestão de Robinson [9], Hunt, McCoy e Ross utilizaram a relação entre a ordem e o comprimento de ligação para investigar a hipótese das transições não-radiativas decorrerem por efeito de túnel, entre as superfícies de energia potencial (SEP) [10]. A constante de velocidade das transições não-radiativas entre dois estados electrónicos foi derivada empiricamente a partir da distância entre as duas SEP correspondentes. Ainda que o resultado apresente uma dependência da constante de velocidade nãoradiativa com a distância entre as duas SEP, esta abordagem não permite obter resultados precisos.

A importância da anarmonicidade nos factores de Franck-Condon é um dos temas discutidos por Siebrand (Robinson e Frosch [6] já haviam sugerido a importância da anarmonicidade para as transições não-radiativas entre estados com elevado ΔE_{TS}). Num conjunto de três artigos, Siebrand propõe uma expressão para o cálculo dos factores de Franck-Condon (à semelhança da relação utilizada por McCoy e Ross [8]), sugere uma relação quantitativa entre estes factores e o ΔE_{TS} , entre o tempo de decaimento nãoradiativo do tripleto e o número de átomos de carbono e hidrogénio do luminóforo e clarifica a importância da anarmonicidade e da simetria dos modos vibracionais, nomeadamente os modos de alongamento C – H (Siebrand assume que estes modos são os principais responsáveis pela desactivação não-radiativa em PAHs) [11–13]. Embora a maior importância seja atribuída aos modos vibracionais de alongamento C – H, Siebrand realça igualmente a importância dos modos de alongamento C – C, na velocidade das transições não-radiativas. Na sequência dos trabalhos de Siebrand, Watts e Strickler sugerem que a anarmonicidade pode ser a explicação para a origem da dependência do tempo de decaimento de fosforescência com a posição do átomo de deutério na molécula [14]. Apesar de apresentar um elevado grau de concordância com os resultados experimentais, nomeadamente os que estão associados às transições $T_1 \rightarrow S_0$, a teoria de Siebrand assenta num conjunto de suposições simplistas, que tem por base parâmetros empíricos [7].

Numa abordagem diferente das teorias discutidas até ao momento (as abordagens de Robinson e Frosch [5,6], Hunt, McCoy e Ross [8,10] e Siebrand baseiam-se em argumentos estatísticos para definir, de uma forma aproximada, a regra de ouro de Fermi [7,15,16]), Lin propõe uma teoria dinâmica, no qual as funções de correlação temporal do sistema são consideradas explicitamente para o mecanismo de acoplamento vibrónico, e trata as transições não-radiativas como um processo de múltiplos fonões, separando as vibrações em dois modos diferentes: promoção e aceitação. Enquanto os modos de promoção são responsáveis pela perturbação vibracional, sendo geralmente modos antissimétricos (acoplamento vibrónico de Herzberg-Teller), os modos de aceitação correspondem a todos os modos simétricos, que permitem determinar os factores de Franck-Condon (na teoria da densidade de estados, apenas se consideram os modos de aceitação) [16,17]. Em conjunto com Bersohn, Lin aplicou a sua teoria para explicar o efeito da deuteração no naftaleno, no qual sugere que as transições não-radiativas dependem do número de átomos de deutério e não das suas posições especificas na molécula [18]. Esta sugestão deu origem à conclusão de que os modos de alongamento C – H são os principais modos de aceitação do sistema (Siebrand já havia sugerido a importância dos modos de alongamento C - H na dissipação da energia [19]). Watts e Strickler confirmaram a veracidade desta conclusão, no entanto verificaram experimentalmente que, na realidade, existe uma dependência entre as transições não-radiativas e a posição dos átomos de deutério na molécula (os deuterões nas posições α são cerca de 1,6 vezes mais eficazes do que os deuterões nas posições β) [14]. É do trabalho de Watts e Strickler que também surge uma confirmação experimental importante, que já havia sido referida por Hirota e Hutchison: o aumento do tempo de decaimento do tripleto de um sistema deuterado num solvente deuterado, quando comparado com o mesmo sistema, num solvente hidrogenado, sugere que os modos vibracionais do solvente influenciam a taxa das transições não-radiativas

da molécula [20]. A principal desvantagem da teoria de Lin é o elevado grau de complexidade que, embora seja baseado numa aproximação harmónica, limita as conclusões que se podem tirar da sua análise [17]. Para além disso, Lin considera que a matriz serve apenas para dissipar o excesso de energia vibracional, não apresentando, por isso, qualquer efeito nas transições não-radiativas. Bixon e Jortner, tal como Lin havia sugerido, atribuem o carácter não estacionário dos estados electrónicos excitados ao acoplamento vibrónico [21]. Esta abordagem, assim como a de Englman e Jortner [22] permitiu aprofundar o entendimento sobre o impacto da diferença energética e o efeito do deutério nas transições não-radiativas, tendo sido também utilizada para explicar a situação particular do azuleno [22]. Burland e Robinson assumem que a causa para as transições não-radiativas é o acoplamento vibrónico de Herzberg-Teller. No seguimento da teoria de Robinson e Frosch [6], Burland e Robinson estudam a magnitude do k_G^T para as formas hidrogenadas e deuteradas do benzeno, C₆H₆ e C₆D₆, respectivamente, e confirmam que os modos de vibração fora do plano, nomeadamente os modos C - C, apresentam uma forte contribuição nos factores de Franck-Condon, quando comparados com os modos de alongamento C - H [23]. A introdução da anarmonicidade no cálculo do k_G^T , permite que os autores expliquem, em parte, os efeitos da matriz e da temperatura, nos tempos de decaimento do tripleto. Englman e Jortner demonstraram que a expressão da constante de velocidade das transições não-radiativas implica uma dependência desta com o ΔE , tal como foi observado experimentalmente, e a natureza dos modos de aceitação [22]. Neste sentido, Englman e Jortner apresentaram um estudo detalhado e reduziram a expressão que traduz a probabilidade das transições não-radiativas (P) à forma analítica para os dois casos extremos de acoplamento vibrónico, ver Figura 2.1: forte, ver equação 2.2^1 , e fraco, ver equação 2.3^2 .

$$P = \frac{C^2 \sqrt{2\pi}}{\hbar (E_M k_B T)^{1/2}} \exp\left(-E_A / k_B T\right)$$
(2.2)

$$P = \frac{C^2 \sqrt{2\pi}}{\hbar \sqrt{\hbar v_M \Delta E}} \exp\left(-\gamma \Delta E / \hbar v_M\right)$$
(2.3)



Figura 2.1 – Representação esquemática de duas superfícies de energia potencial adiabáticas, num espaço vibracional de duas dimensões, no (a) limite do acoplamento vibrónico forte (equação 2.2) e (b) acoplamento vibrónico fraco (equação 2.3). Adaptado de [22].

O acoplamento vibrónico forte, ver Figura 2.1 (a), é caracterizado por um deslocamento significativo da

¹ A **equação 2.2** pode ser definida no limite das baixas temperaturas, em que a probabilidade (*P*) é definida pela frequência vibracional média (\bar{v}) e pela energia de activação (E_A), e pelo limite das altas temperaturas, em que *P* depende apenas de E_A . Na **equação 2.2**, *C* corresponde aos parâmetros da energia para as transições não-radiativas e E_M corresponde ao termo de energia do acoplamento linear, dado por $1/2 \sum_j \hbar v_j \Delta_j^2$.

² Na equação 2.3, v_M corresponde aos modos de frequência máxima e γ corresponde ao termo do acoplamento linear, que é dado por $\hbar v_j \Delta_j$.

SEP e é aplicado a transições com um ΔE pequeno. Englman e Jortner obtêm uma relação de Arrhenius, com uma energia de activação definida pelo ponto de interseção das duas parábolas. Para baixas temperaturas, a probabilidade de transição deste tipo de acoplamento é determinada por uma frequência vibracional média, o que significa que o efeito da deuteração nas transições não-radiativas é mínimo. Por sua vez, o acoplamento vibrónico fraco, ver **Figura 2.1 (b)**, é aplicado para os casos em que o ΔE entre os dois estados electrónicos envolvidos é elevado (em comparação com as frequências dos modos vibracionais) e o deslocamento da posição de equilíbrio da SEP, no estado excitado, é pequeno. Englman e Jortner observaram que a probabilidade de transição para este tipo de acoplamento é dominada pelos modos vibracionais de maior energia, ou seja, das ligações C – H, o que significa que o efeito da deuteração é elevado. Freed e Jortner estenderam o trabalho de Englman e Jortner e verificaram que o ΔE efectivo está de acordo com a análise de Siebrand, sendo tomada em consideração a competição entre os modos de esqueleto (que possuem uma alteração significativa da frequência) das ligações C – H e C – C, para a energia electrónica que está envolvida na transição.

Do desenvolvimento teórico de Fischer [24], surgem um conjunto de equações que permitem determinar parâmetros como a dependência do k_G^T com o ΔE_{TS} , a quantidade da energia, E_0 (cm⁻¹), que corresponde à energia que vai para os modos de esqueleto e fora do plano (um parâmetro que havia sido introduzido empiricamente por Siebrand) ou a dependência da contribuição relativa da energia que vai para os modos de alongamento das vibrações C – H, com o ΔE_{TS} . Schneider e Fischer realizaram alguns cálculos, com base nas equações introduzidas por Fischer, ver referência 24, e determinaram que a energia dedicada aos modos vibracionais de esqueleto é maior em sistemas deuterados, pois as frequências dos modos de alongamento C - D não são tão eficazes como as frequências dos modos de alongamento C - H. Uma observação importante que surge destes cálculos é a semelhança entre os valores de E₀ calculados e os valores de E₀ obtidos por Siebrand, para o H e D, o que permite atribuir um significado físico a este parâmetro que, até então, era considerado empírico (define-se E₀ como a energia que é transferida para os modos de deformação do esqueleto e fora do plano, das ligações C - C). No que diz respeito aos modos vibracionais, Schneider e Fischer determinaram que a contribuição relativa das frequências C – H aumenta em função do ΔE (Kellogg e Wyeth já haviam investigado a dependência do k_G^T com o ΔE_{TS} , para um conjunto de PAHs, tendo observado uma dependência semelhante [25]). Isto significa que as frequências C – H têm pouca influência nas transições não-radiativas (conversão interna e conversão intersistemas) para um ΔE pequeno (< 6000 cm⁻¹). Para valores de ΔE elevados (> 6000 cm⁻¹) o valor da energia que vai para as frequências C - H é aproximadamente 80 %, ou seja, os factores vibracionais são dominados pelos modos de alongamento C – H, que correspondem aos osciladores de maior frequência em PAHs. É também estabelecido pelos autores que a influência da anarmonicidade diminui à medida que ΔE diminui [26]. A quantidade de energia que é transferida para os modos de deformação do esqueleto e fora do plano é investigada para as ligações C – H e C – D, sendo, para isso, contabilizada a influência da anarmonicidade [27]. O resumo das várias teorias para a interpretação das transições não-radiativas, nomeadamente as

diferenças entre as teorias propostas por Fischer e Jortner, pode ser encontrado na referência 7. Na **Figura** 2.2 está representado um gráfico semelhante ao que foi apresentado por Kellogg e Wyeth, onde a contribuição dos modos C – H e C – D para o k_G^T , é interpretada, para diferentes PAHs, em função do ΔE_{TS} .



Figura 2.2 – Constante de velocidade da transição não-radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, para vários PAHs, em função da diferença de energia entre os estados T_1 e S_0 . Os pontos a preto representam os PAHs perhidrogenados e os pontos a vermelho representam os PAHs perdeuterados. Os dados apresentados nesta figura foram obtidos a baixa temperatura, na referência 28, e estão representados nas **Tabela 2.A.1** (perhidrogenados) e **2.A.2** (perdeuterados), no **Anexo 2.A.** É de notar a dependência do k_G^T das espécies hidrogenadas, com o ΔE_{TS} .

O efeito da deuteração foi essencial para a compreensão teórica das transições não-radiativas, pois permitiu identificar a extrema importância das ligações C – H. Desde os estudos com moléculas deuteradas em apenas uma posição [20] aos estudos com moléculas perdeuteradas [25,29], passando pelos estudos com solventes deuterados (importância das interacções intermoleculares) [14], a influência do deutério nas propriedades fotofísicas dos luminóforos ficou bem patente na diminuição das transições não-radiativas. É também essencial elucidar a relevância das ligações C – C nestas transições, embora o seu efeito ainda não esteja completamente compreendido. Estima-se que para valores de ΔE reduzidos, os modos de alongamento das ligações C – C podem influenciar a eficiência das transições não-radiativas [30]. Por sua vez, os modos de flexão fora do plano são considerados irrelevantes para qualquer valor de ΔE , uma vez que a magnitude da frequência vibracional, bem como a alteração da frequência e o deslocamento de equilíbrio desses modos, é pequena.

2.1.2. Efeito isotópico magnético

Hutchison e Mangum, no artigo pioneiro sobre a influência do deutério nas propriedades fotofísicas do naftaleno, investigaram, por indicação de McConnell, a possível influência do campo magnético no aumento do tempo de decaimento do tripleto [3]. A base para esta investigação era a possibilidade de existir um acoplamento hiperfino entre o momento magnético nuclear (o *spin* nuclear do deutério é diferente de zero) e o momento magnético electrónico, no estado tripleto. Não se observou, contudo, qualquer efeito neste sistema molecular.

A interação do momento magnético nuclear com o momento magnético electrónico (quando existem electrões desemparelhados), também designada por acoplamento hiperfino, pode influenciar a velocidade

de algumas reacções químicas, nomeadamente reacções que envolvem a recombinação de pares de radicais. Como diferentes isótopos podem possuir momentos magnéticos nucleares diferentes (e.g. o momento magnético nuclear do deutério é cerca de três vezes inferior ao momento magnético nuclear do prótio), existe um efeito por acoplamento hiperfino. Na maioria das reacções químicas, cada passo elementar decorre sem que haja alteração do momento angular de *spin* dos electrões (o *spin* é conservado ao longo da reacção). No entanto, em determinadas reacções a conservação do momento angular de *spin* pode não ocorrer, o que significa que os efeitos químicos que resultam do desemparelhamento dos electrões são mais prováveis [31]. Um par radical é um exemplo de um sistema para o qual o momento angular de *spin* não é conservado, ou seja, dão-se transições entre estados electrónicos com diferentes multiplicidades. Contrariamente ao estado singuleto, de *spin* nulo, o estado tripleto é suscetível à presença de um campo magnético externo

A conversão intersistemas (ISC) entre os estados singuleto S_1 e tripleto (T_1), em pares radicais, pode ter origem em diferentes mecanismos de interação (e.g. acoplamento de *spin*-orbital, acoplamento hiperfino electrão-núcleo, interação com campo magnético externo ou interação entre pares radicais com isótopos paramagnéticos). Quando o mecanismo de interação dominante é o acoplamento hiperfino, o *spin* nuclear pode influenciar a eficiência da ISC e, consequentemente, a probabilidade de recombinação (a recombinação e regeneração da molécula inicial, requer que o par radical, em T_1 , seja induzido, por ISC, novamente para S_1). O efeito isotópico magnético, que também é designado por efeito isotópico de *spin* nuclear, resulta das diferentes velocidades do ISC entre os pares radicais "magnéticos" e "não-magnéticos", ou seja, com diferentes momentos magnéticos nucleares, a probabilidade resulta da combinação dos diferentes pares radicais. A razão entre as taxas de combinação dos pares radicais "magnéticos" e "nãomagnéticos" pode ser tida como uma medida quantitativa do efeito isotópico magnético [32,33].

No seguimento dos estudos de Hutchison e Mangum, Sternlicht e McConnell tentaram compreender melhor o efeito do acoplamento hiperfino [34]. Apesar de saberem que a magnitude deste efeito é cerca de 100 vezes inferior à magnitude do acoplamento de spin-orbital, Sternlicht e McConnell sugeriram que o efeito do deutério observado poderia ser atribuído ao acoplamento hiperfino, após comparar a magnitude entre a razão dos tempos de decaimento de fosforescência do naftaleno deuterado e hidrogenado ($\approx 8,1$) com a razão do quadrado da magnetização nuclear média do naftaleno hidrogenado e deuterado (≈ 16). Embora esta relação seja um pouco forçada, o que é facto é Hutchison e Mangum não observaram qualquer alteração no tempo de decaimento do tripleto, para o naftaleno deuterado, com a aplicação do campo magnético, mesmo com diferentes orientações (o acoplamento hiperfino é conhecido por ser fortemente anisotrópico). Em 2011, Baleizão e Berberan-Santos reportaram um estudo pioneiro sobre o efeito do enriquecimento com carbono-13 nos estudos dos estados excitados dos fulerenos C_{60} e C_{70} , nomeadamente na sua TADF [35]. Contrariamente ao enriquecimento com o deutério, que corresponde a um aumento da massa do hidrogénio em duas vezes, no enriquecimento com o carbono-13, o aumento da massa reduzida, em relação ao carbono-12, é muito menor (ca. 1,08 vezes). O aumento pouco significativo da massa reduzida com a substituição isotópica levou a que estes autores considerassem, para além de um possível efeito isotópico de massa nuclear, um efeito isotópico magnético, resultante do acoplamento hiperfino (o

spin nuclear do carbono-13 é, em contraste com o do carbono-12, diferente de zero).

2.1.3. Objectivo do presente trabalho

No seguimento do estudo pioneiro de Baleizão e Berberan-Santos, o objectivo do presente trabalho é a investigação do efeito isotópico responsável pela alteração dos processos fotofísicos dos fulerenos, nomeadamente os processos associados à TADF. Para isso foram estudadas várias amostras do fulereno C_{70} , com diferentes percentagens de carbono-13. As amostras estudadas, por ordem crescente de percentagem de carbono-13, são as seguintes: 1 (abundância natural), 3, 30, 50, 85 e 88 %. Cada uma das seis amostras estudadas corresponde, de facto, a uma mistura de diferentes isotopólogos, que diferem não só na composição, mas também no arranjo espacial dos átomos de carbono-13, ver **Anexo 2.B**. Na **Figura 2.3** estão representadas as composições das várias amostras, seguindo uma distribuição binomial, para os diferentes isotopólogos estudados (esta distribuição está em concordância com os respectivos espectros de massa).



Figura 2.3 – Composição isotópica, em carbono-13, das várias amostras de C_{70} estudadas, de acordo com uma distribuição binomial.

Por via da simplicidade, cada uma destas seis amostras será identificada, por ordem crescente de percentagem de carbono-13, da seguinte forma: $C_{70}(1)$, $C_{70}(3)$, $C_{70}(30)$, $C_{70}(50)$, $C_{70}(85)$ e $C_{70}(88)$. Caso a amostra não seja identificada da forma mencionada, esta pode ser feita pelas cores atribuídas a cada uma das amostras presentes na **Figura 2.3**. É importante referir, no seguimento do que foi discutido na **Secção 1.1.3** (página 10), que as energias dos estados electrónicos são independentes da composição isotópica (alteração da massa nuclear). No contexto da TADF, Kropp e Dawson observaram que a deuteração do coroneno não tem qualquer efeito nas energias dos estados electrónicos, nomeadamente no ΔE entre S_1 e T_1 (ΔE_{ST}) [36]. Por sua vez, a energia dos níveis vibrónicos é afectada pela composição isotópica, ver **Secção 1.3.3.3** (página 44). No entanto, contrariamente ao que foi mencionado para o deutério, o efeito do enriquecimento isotópico com carbono-13 deverá ser menor devido ao menor valor do quociente das frequências de vibração, $\nu({}^{12}C)/\nu({}^{13}C) = \sqrt{13/12} = 1,04$ (no caso do deutério o quociente das frequências de vibração é 1,36). Esta diferença é válida para todos os modos normais de vibração.

2.1.3.1. Fulerenos

A descoberta dos fulerenos por Kroto, Smalley e Curl, em 1985, atraiu um grande interesse da comunidade científica [37]. No entanto, só em 1990 é que o C_{60} e C_{70} , os dois fulerenos mais abundantes, se tornaram disponíveis em quantidades macroscópicas, através do método de Krätschmer e Huffman [38]. A título de curiosidade, a referência [39] contém uma curta biografia da vida científica de Kroto, com várias histórias interessantes, nomeadamente a sua curiosa reacção à publicação do método de Krätschmer e Huffman.

O C_{60} , cuja estrutura está representada na **Figura 2.4**, contém 60 átomos de carbono dispostos em 20 anéis, cada um composto por 6 átomos de carbono (hexágonos), e 12 anéis, cada um composto por 5 átomos de carbono (pentágonos). A estrutura mais estável, dos inúmeros isómeros possíveis para o C_{60} , segue a regra dos pentágonos isolados. Consequentemente, esta estrutura mais estável pertence ao grupo de simetria I_h (depois da esfera, o grupo de maior simetria).



Figura 2.4 – Estrutura molecular do C₆₀ (Buckminsterfulereno).

Por sua vez, a molécula de C_{70} , cuja estrutura está representada na **Figura 2.5**, contém 70 átomos de carbono dispostos em 25 hexágonos e 12 pentágonos. Consequentemente, esta estrutura mais estável pertence a um grupo de simetria elevada, mas inferior ao do C_{60} , o D_{5h} . Os grupos de simetria elevada têm um efeito profundo nas propriedades fotofísicas.



Figura 2.5 – Estrutura molecular do fulereno C_{70} .

As propriedades fotofísicas dos fulerenos, seja para o C_{60} ou C_{70} , resultam maioritariamente da deslocalização, da curvatura e do elevado número de electrões- π . No que diz respeito ao espectro de absorção, a simetria do C_{60} (grupo I_h) é a principal causa para a proibição das transições electrónicas (transições proibidas por dipolo), na região do visível. No C_{70} , embora continue a ser elevada, existe uma redução da simetria (grupo D_{5h}). Esta redução tem influência nas transições electrónicas que decorrem na região do visível e que, apesar de possuírem um coeficiente de absorção molar (ε_S) baixo, são mais intensas do que as transições observadas para o C_{60} , para a mesma região do visível, ver **Figura 2.6** [40].



Figura 2.6 – Espectros de absorção do C_{60} e C_{70} , em tolueno, à temperatura ambiente.

Os elevados picos de absorção na região do ultravioleta e as bandas fracas na região do visível caracterizam os espectros de absorção do C_{60} e C_{70} . Quando funcionalizados, o C_{60} e o C_{70} mantêm as características electrónicas básicas, no entanto, os espectros de absorção destes derivados perdem geralmente a resolução estrutural no ultravioleta e são desviados para a região do azul, ver **Figura 2.C.1**, no **Anexo 2.C** [41,42]. O C_{60} contém trinta ligações conjugadas (sessenta electrões- π), ao passo que o C_{70} contém trinta e cinco ligações conjugadas (setenta electrões- π). A deslocalização desta elevada quantidade de electrões- π ao longo de uma grande superfície, como é o caso dos fulerenos, produz múltiplas bandas de absorção, que vão da região do visível até ao ultravioleta. Esta grande quantidade de electrões- π implica igualmente uma elevada densidade de estados excitados, o que dá origem a um espectro de absorção contínuo em toda a região do visível. No entanto, o elevado grau de simetria de ambos fulerenos restringe o número de transições electrónicas permitidas, tornando, por exemplo, a transição $S_1 \leftarrow S_0$ proibida. Assim, os espectros de absorção de ambos fulerenos apresentam bandas pouco intensas na região do visível, que apenas surgem por intermédio da actividade de vibrações não-totalmente simétricas (acoplamento vibrónico de Herzberg-Teller), e bandas mais intensas na região do ultravioleta [43,44].

Os espectros de absorção do C_{60} e C_{70} apresentam um elevado grau de semelhança, com excepção para a região do visível: o C_{70} possui uma absorção mais forte devido ao menor grupo de simetria, que relaxa a natureza proibida das transições electrónicas [45]. A absorção do C_{60} inicia-se a 690 nm, é seguida de várias bandas pouco definidas, com um máximo a aproximadamente 540 nm ($\varepsilon \approx 710 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e possui uma região transparente, entre os 420 e 440 nm. A estrutura da absorção, na região do visível, é sugestiva de uma estrutura vibracional, correspondente a uma ou duas transições electrónicas proibidas. A segunda parte da absorção do C_{60} (definimos como primeira parte, a absorção na região do visível) decorre na região do ultravioleta e apresenta uma única banda, com uma forte absorção, a 328 nm ($\varepsilon \approx$ 51000 M⁻¹cm⁻¹). Contrariamente à região do visível, a banda a 328 nm corresponde a uma transição permitida, para um estado electrónico de energia superior (S_n , com n > 1) [40].

No C_{70} , a primeira parte da absorção é caracterizada, ao longo da região do visível, por um aumento semi-contínuo (observam-se várias bandas, pouco definidas, centradas a 643, 618 e 550 nm) até próximo
dos 471 nm ($\varepsilon \approx 14500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), onde passa por um máximo amplo. Tal como foi mencionado para o C_{60} , a absorção do C_{70} , com uma estrutura vibracional pouco resolvida, sugere a existência de uma ou mais transições electrónicas pouco permitidas (tal como mencionamos, a natureza da proibição das transições electrónicas do C_{70} é relaxada devido à redução da simetria). Após passar por um mínimo, a 413 nm, a segunda parte do espectro de absorção, na região do ultravioleta, passa a ser mais definida, com bandas bem estruturadas, nomeadamente a 381 e 332 nm. Tal como foi observado para o C_{60} , o aumento da absorção na região do ultravioleta pode indicar uma transição electrónica permitida, que pode ser definida por uma boa estrutura vibracional.

A emissão de fluorescência do C_{60} e C_{70} , em tolueno, à temperatura ambiente, está representada na **Figura 2.7**.



Figura 2.7 – Espectros de emissão de fluorescência do C_{60} (linha a preto) e C_{70} (linha a vermelho), em tolueno, à temperatura ambiente.

A emissão de fluorescência, em ambos os casos, é muito reduzida, como resultado do carácter proibido da transição $S_1 \rightarrow S_0$. É por esta razão e pelo facto do ΔE_{ST} ser reduzido (como resultado da elevada deslocalização electrónica) que a forma dominante para a desactivação do estado excitado é por conversão intersistemas, para o estado tripleto. Aliás, o rendimento quântico de formação do tripleto (Φ_{ISC}) é aproximadamente unitário, para ambos os casos. Na **Tabela 2.2** estão representados alguns parâmetros fotofísicos importantes, para o C_{60} e C_{70} . Os tempos de decaimento de fluorescência de ambas as amostras são bastante curtos e correspondem aproximadamente ao inverso da constante de velocidade do ISC (k_{ISC}). Como o ISC não é activado termicamente, o rendimento quântico e o tempo de decaimento de fluorescência são insensíveis à temperatura. Tendo em conta a elevada eficiência do Φ_{ISC} é de esperar que o Φ_F seja mínimo. No entanto, e tal como vamos apresentar mais à frente, a eficiência Φ_F pode aumentar, a temperaturas suficientemente elevadas, entre 40 a 140 vezes a intensidade inicial, por intermédio do ISC inverso (rISC), de $S_1 \leftarrow T_1$.

A emissão de fluorescência do C_{60} e C_{70} já foi alvo de estudos detalhados, quer teoricamente [43,44,50], quer experimentalmente [51–53]. No caso do C_{60} , a emissão de fluorescência apresenta dois máximos, um a 672 e outro a 706 nm, ver **Figura 2.7**. Estudos a baixas temperaturas (1,2 – 5 K) indicam uma dependência da intensidade e do comprimento de onda, da transição 0 – 0, com a polaridade do

solvente. Este efeito resulta de uma alteração do carácter de S_1 , que tem origem numa mistura entre os três estados de simetria semi-degenerados, e das interacções especificas do C_{60} com o solvente [43]. Com o espectro de fluorescência semelhante ao do C_{60} , o C_{70} apresenta geralmente duas bandas, uma a 670 nm, que corresponde à transição $S_1(\nu = 0) \rightarrow S_0$ ($\nu = 0$), e outra a 700 nm, que corresponde à transição $S_1(\nu = 0) \rightarrow S_0$ ($\nu = n$). Por vezes, quando as condições assim o permitem, é possível observar uma terceira banda. Tal como o azuleno e o ovaleno, o C_{70} também exibe uma emissão de um estado electrónico excitado superior a S_1 [53–55]. Este estado electrónico, que Sassara *et al.* observaram ser S_2 , é superior a S_1 em cerca de 167 cm⁻¹. Além disso, contrariamente à transição $S_1 \rightarrow S_0$, a transição $S_2 \rightarrow S_0$ é permitida por simetria, o que sugere um tempo de decaimento muito menor para S_2 , comparativamente com S_1 [56]. Embora a emissão radiativa possa ocorrer de dois estados electrónicos, S_2 relaxa por conversão interna (IC) para S_1 que, de acordo com os parâmetros fotofísicos apresentados na **Tabela 2.2**, desactiva por ISC. Como o ΔE_{SS} é pequeno, $S_1 \in S_2$ podem ser novamente formados por activação térmica [56]. Da mesma forma que a transição $S_1 \leftarrow S_0$ é proibida por simetria, a transição $S_1 \rightarrow S_0$ também possui um carácter proibido. A emissão de estados proibidos por simetria decorre através do mecanismo de Herzberg-Teller, por empréstimo da intensidade que é medida pelos modos normais de vibração [43,57,58].

	C ₆₀	C ₇₀
$\lambda (S_1 \rightarrow S_0)/\mathrm{nm}$	648	650
$\lambda (T_1 \rightarrow S_0)/\mathrm{nm}$	795	750
ΔE_{ST} (kJ/mol)	34	25
τ_F/ns	1,3 ^a	0,65 ^{<i>a</i>}
Φ_{F}	2×10^{-4}	$5,9 \times 10^{-4(b)}$
Φ_{ISC}	1,0 [0,93 ^c]	0,994
τ_P/ms	0,4	50
Φ_{P}	_	$1,3 \times 10^{-3}$

Tabela 2.2 – Alguns parâmetros fotofísicos do C_{60} e C_{70} [40].

^{*a*} ver referência 46; ^{*b*} ver referência 47; ^{*c*} ver referência 48; ^{*d*} ver referência 49;

Por fim, a emissão de fosforescência do C_{70} está representada na **Figura 2.8** (a emissão de fosforescência do C_{60} pode ser encontrada na referência [59]), e está de acordo com os espectros apresentados nas referências [60,61]. A emissão de fosforescência do C_{70} exibe várias bandas (790, 806, 828 e 843 nm), cuja intensidade relativa depende da matriz em que a molécula está dissolvida [55]. Esta observação é igualmente válida para a emissão de fosforescência do C_{60} . Registar a emissão de fosforescência do C_{60} pode ser encarado como um desafio experimental devido à sobreposição da fluorescência, que é muito mais intensa (cerca de 100 vezes mais) do que a fosforescência [59]. Para contornar esta limitação, Zeng, Biczok e Linschitz utilizaram o iodoetano para reduzir a emissão de fluorescência e provocar a emissão de fosforescência, através do efeito do átomo pesado externo [62]. Contrariamente à emissão de fosforescência do C_{60} , a emissão de fosforescência do C_{70} é mais simples de observar experimentalmente. Enquanto Orlandi e Negri [43] e Rice, Galaup e Leach [63] consideram que a transição $T_1 \rightarrow S_0$ é proibida por *spin* e simetria, Sibley, Argentine e Francis [61], Palewska, Sworakowski et al. [45] e Saal, Weiden e Binse [60] consideram que esta transição é permitida por simetria, mas proibida

por sobreposição (Sibley, Argentine e Francis argumentam que o facto das transições $S_1(\nu = 0) \leftarrow S_0(\nu =$ 0) e $S_1(\nu = 0) \rightarrow S_0(\nu = 0)$ coincidirem no comprimento de onda, é indicativo de que a transição é permitida, ainda que fraca, por dipolo eléctrico). É com base na proibição por sobreposição que Sibley, Argentine e Francis justificam a razão para que o ΔE_{ST} seja pequeno, isto quando comparado com outros PAHs (o valor calculado através do método espectroscópico é de 2600 cm⁻¹) [61]. Palewska, Sworakowski et al. [45], não só confirmam o argumento de Sibley, Argentine e Francis, como observam uma banda correspondente à emissão de fosforescência de um estado tripleto superior a T_1 , ainda que esta não seja identificado como tal (identificam a banda correspondente a essa emissão como a banda 0 - 0, da fosforescência). Saal, Weiden e Dinse identificam a emissão de um estado tripleto de maior energia, que dista a ~ 300 cm^{-1} da banda 0 – 0, da fosforescência (~ 12400 cm^{-1}). A sugestão de um equilíbrio térmico entre estes dois estados electrónicos resulta dos estudos a baixas e muito baixas temperaturas, 77 e 1,2 K (-196 e -271,8 °C), respectivamente, onde a 1,2 K se observa o desaparecimento completo da banda de maior energia (~ 12700 cm⁻¹). Rice, Galaup e Leach, confirmam a atribuição de Saal, Weiden e Dinse e atribuem um valor, para o ΔE_{TT} , de 240 cm⁻¹. Este valor é muito inferior ao valor calculado por Orlandi e Negri (1600 cm⁻¹) [43,58]. Com base nos resultados da simulação de Negri e Orlandi [58], Rice, Galaup e Leach sugerem que a observação da emissão deste estado electrónico, que os últimos assumem ser T₂, se prende com o facto desta resultar de uma transição que é permitida por simetria. Tendo em consideração estes resultados, Palmeira e Berberan-Santos estudaram os tempos de decaimento de fosforescência e TADF do C₇₀, numa vasta gama de temperaturas, assumindo um esquema cinético de quatro estados electrónicos e estimaram um ΔE_{TT} de 370 cm⁻¹. Esse estudo será mencionado mais à frente, neste capítulo. A confirmação de que o estado tripleto de maior energia seria o estado T_2 , surgiu por intermédio do trabalho de Uvarov, Behrends e Kulik, utilizando a técnica de EPR (do inglês Electron *Paramagnetic Resonance*), que obtiveram um valor para o ΔE_{TT} de 172 cm⁻¹ [64]. Orlandi e Negri [43], como resultado do caracter proibido da emissão de fosforescência, sugerem que esta transição é induzida através de uma combinação entre o acoplamento de spin-orbital e perturbações vibrónicas, induzida por modos vibracionais antissimétricos, que promovem falsas origens. É sabido que as vibrações totalmente simétricas também podem contribuir para a estrutura vibracional da transição electrónica, através do mecanismo de Franck-Condon. No entanto, este mecanismo, que tem como base a deslocação da posição de equilíbrio no estado excitado, relativamente ao estado fundamental, é pouco eficiente nos fulerenos.

O tempo de decaimento de fosforescência do C_{70} (τ_P), a 77 K (-196 °C), encontra-se próximo dos 50 ms e apresenta uma ligeira dependência com a matriz (\pm 3 ms) [60,65,66]. É importante mencionar que o τ_P do C_{60} é cerca de 100 vezes menor do que o τ_P do C_{70} , para a mesma temperatura, como resultado da menor magnitude do k_G^T . A característica marcante dos espectros de luminescência do C_{60} e C_{70} é a dependência da intensidade das bandas, com a natureza do solvente e as condições de formação da matriz (no caso de medidas a baixas temperaturas). A incorporação destes fulerenos em matrizes sólidas poderá resultar na deformação da estrutura e, por consequente, da simetria.



Figura 2.8 – Espectro de emissão de fosforescência do C₇₀, em EPA.

O trabalho pioneiro de Berberan-Santos e Garcia demonstrou a existência experimental de TADF no C₇₀, tendo sido também demonstrada a capacidade de obter teoricamente alguns parâmetros fundamentais para a caracterização fotofísica [67]. Salazar, Fedorov e Berberan-Santos demonstraram também a existência de TADF no C_{60} [68]. Bachilo, Benedetto et al. apresentaram o estudo da TADF resolvida no tempo do C_{70} e 1,2 – $C_{70}H_2$ [69]. Posteriormente, Anthony, Bachilo et al. apresentaram um estudo idêntico para o C₆₀ e 1,2 - C₆₀H₂ [70]. Entre 2006 e 2010, Berberan-Santos, em conjunto com Baleizão, apresentaram vários estudos sobre a TADF no C70 [42,71-74]. Em colaboração com o grupo de Wolfbeis, na universidade de Regensburg, Berberan-Santos e Baleizão estudaram a aplicabilidade do sistema do C70/poliestireno como sensor de temperatura [75], oxigénio [76] e temperatura/oxigénio [77]. O estudo do C70 encapsulado em nanoparticulas de poliestireno, realizado por Augusto, Baleizão, Farinha e Berberan-Santos demonstrou a aplicabilidade deste sistema em solventes polares e em matrizes impermeáveis, como um sensor de altas temperaturas (até 105 °C) [78]. O trabalho que serve de base a este capítulo foi publicado em 2011 e apresenta, pela primeira vez, o estudo do efeito do carbono-13 nas propriedades fotofísicas da TADF do C₆₀ e C₇₀ [35]. No seguimento deste estudo, os autores estudaram, novamente em colaboração com o grupo de Wolfbeis, a aplicabilidade deste sistema como sensor de temperatura/oxigénio [79]. Em 2014, Palmeira e Berberan-Santos apresentaram um estudo detalhado da TADF resolvida no tempo a baixas temperaturas (até 77 K), para as amostras de C₇₀ normal (1 %) e C₇₀ com 88 % de carbono-13, estudo este que será apresentado mais à frente [80]. Tendo em conta a limitação de temperatura das matrizes estudadas com C70 [73], Palmeira, Miranda, Marcos e Berberan-Santos, estudaram a aplicabilidade de um calixareno como matriz de alta temperatura [81]. Zalibera, Krilov et al. estudaram a introdução e confinamento de átomos dentro da estrutura esférica do fulereno C_{80} , tendo demostrado a existência de TADF entre 60 e 120 K (-213 e -153 °C) [82].

Tal como já foi mencionado, o principal interesse do presente capítulo é o estudo do efeito isotópico e a caracterização da TADF das amostras de C_{70} , com várias percentagens de carbono-13. Neste sentido, existem vários métodos teóricos, já mencionados num contexto de moléculas com TADF, que podem ser aplicados aos resultados experimentais para obter alguns parâmetros fotofísicos fundamentais. Na **Secção 2.2**, são discutidos, em detalhe, alguns destes métodos.

2.2. Formalismo teórico

Nesta secção são apresentados vários métodos que, aplicados aos resultados experimentais, permitem calcular os parâmetros fundamentais para a caracterização da TADF. Tal como foi referido anteriormente, o ΔE_{ST} é um parâmetro fundamental para definir a TADF, pois quanto menor for o seu valor, maior será a magnitude da constante de velocidade do rISC e, possivelmente, a intensidade desta emissão. Tendo em conta a sua importância, todos os métodos aqui apresentados permitem o cálculo deste parâmetro. No seguimento desta ideia, um método que permita, para além do cálculo do ΔE_{ST} , o cálculo do Φ_{ISC} , é tido como um método de análise fundamental.

Os métodos de análise podem ser desenvolvidos para ser aplicados às intensidades de emissão, aos tempos de decaimento (medidas temporais) ou a uma combinação entre as intensidades de emissão e os tempos de decaimento. Uma grande variedade de métodos de análise permite uma maior escolha, que depende dos resultados experimentais obtidos. De modo a realizar uma escolha adequada, é preciso tem em conta as vantagens e desvantagens de cada um destes métodos.

2.2.1. Modelo cinético da TADF

O modelo básico para descrever a TADF é um esquema de três estados, de acordo com a Figura 2.9.



Figura 2.9 – Esquema cinético de três estados $(S_1, T_1 \in S_0)$, para a TADF.

A constante de velocidade do rISC (k_{ISC}^T) é dependente da temperatura e pode ser descrita da seguinte forma [83],

$$k_{ISC}^{T}(T) = \sum_{\nu} f_{\nu}(T) k_{\nu}(E_{\nu}), \qquad (2.4)$$

em que $f_v(T)$ é dado por

$$f_{\nu}(T) = \frac{\exp(-E_{\nu}/k_{B}T)}{\sum_{\nu} \exp(-E_{\nu}/k_{B}T)},$$
(2.5)

 k_{ν} corresponde ao k_{ISC}^{T} do ν -enésimo nível vibracional de T_{1} (ν representa o conjunto completo de números quânticos vibracionais) e E_{ν} corresponde energia do ν -enésimo nível vibracional. Se assumirmos que k_{ν} corresponde a uma função degrau, que é igual a uma constante A para $E_{\nu} \ge \Delta E_{ST}$, que a diferença de energia entre dois níveis vibrónicos consecutivos é inferior a $k_{B}T$ e que a densidade dos níveis vibracionais é aproximadamente constante, podemos transformar a **equação 2.4** na equação de Arrhenius, ver **equação 1.93** (página 57), que, devido à ausência de informação sobre o k_{ν} e a densidade dos níveis vibracionais, é a forma mais comum de definir o k_{ISC}^{T} [84]. A natureza empírica, baseada em diversas aproximações, da

equação de Arrhenius pode, desta forma, explicar a diferença observada entre os valores do ΔE_{ST} obtidos por esta equação e o método espectroscópico. Este é um dos motivos pelo qual o ΔE_{ST} deve ser considerado como uma energia de activação para o rISC, que possui um valor próximo, mas não idêntico, ao ΔE_{ST} espectroscópico.

É importante referir que o modelo dos três estados pressupõe a existência de um equilíbrio rápido entre os subníveis do estado tripleto, o que permite tratar este estado como uma entidade única cujo tempo de decaimento intrínseco é uma média ponderada dos tempos de decaimento de cada um dos subníveis [2,80]. Esta aproximação é válida para todas as temperaturas de interesse, às quais a TADF é operativa, pois o desdobramento de campo nulo é muito inferior ao valor de k_BT , quando T é superior em algumas dezenas de K (o desdobramento de campo nulo em moléculas aromáticas é tipicamente da ordem das dezenas de cm⁻¹), e a cinética de equilíbrio entre os subníveis do tripleto é muito rápida, quando comparada com os processos radiativos e não-radiativos [2]. É também assumido que que os estados tripleto de maior energia (T_n , com n > 1) não apresentam qualquer contribuição para o processo da TADF (de acordo com a regra de Kasha, existe uma relaxação rápida, que se sobrepõem aos outros processos de relaxação, de um estado T_n para o estado T_1), apesar de pelo menos haver um caso em que os resultados experimentais indicam a possibilidade de uma contribuição de um estado T_2 , que é dependente da temperatura [80].

No limite das altas temperaturas, a equação de Arrhenius é definida por $k_{ISC}^T = A$. Assumindo que a molécula é estável a essas temperaturas e que existe um equilíbrio rápido entre T_1 e S_1 , podemos definir que

$$k_{ISC}^{T}(T = \infty)[T_1] = k_{ISC}^{S}[S_1].$$
(2.6)

É também no limite das altas temperaturas e ausência de diferenças significativas na estrutura da molécula, entre S_1 e T_1 , que a população relativa em cada estado pode ser definida de acordo com os respectivos pesos estatísticos de *spin* [85,86],

$$\frac{[T_1]}{[S_1]} = 3,$$
(2.7)

e com isso, podemos definir a equação 2.6 da seguinte forma

$$k_{ISC}^{T}(T=\infty) = A = \frac{k_{ISC}^{S}}{3} = \frac{\Phi_{ISC}}{3\tau_{F}}.$$
 (2.8)

É importante relembrar que

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}^{S}}{k_{F} + k_{G}^{S} + k_{ISC}^{S}} = k_{ISC}^{S} \tau_{F}.$$
(2.9)

Se k_{ISC}^S for independente da temperatura, então a relação dada pela **equação 2.8** é válida para todas as temperaturas. Com base nesta aproximação, a equação de Arrhenius pode ser descrita da seguinte forma [85,86],

$$k_{ISC}^{T} = \frac{\Phi_{ISC}}{3\tau_{F}} \exp(-\Delta E_{ST}/k_{B}T).$$
(2.10)

Devido aos valores típicos do ΔE_{ST} , para moléculas com TADF, a magnitude de k_{ISC}^T é, na maioria dos casos, dependente da temperatura.

2.2.2. Mecanismo de excitação óptica

A TADF obtida por excitação óptica implica que se tenha em consideração algumas limitações, quanto à formação dos estados excitados, nomeadamente do estado tripleto. A primeira limitação a ter em conta é a proibição da transição radiativa $T_1 \leftarrow S_0$. Como já foi discutido no **Capítulo 1**, uma transição que envolva a alteração de *spin* apenas ocorre por intermédio de perturbações (e.g. acoplamento *spin*-orbital). Em geral, no caso molecular, as transições $T_1 \leftarrow S_0$ são fracas e o coeficiente de absorção molar do tripleto é muito baixo. No entanto, quando uma molécula é sujeita ao efeito de átomo pesado (interno ou externo), por exemplo por utilização de xénon ou krípton, ou a intensidade de excitação (I_{exc}) é elevada, existe uma maior probabilidade de observar este tipo de absorções [9,87,88].

A segunda limitação a ter em conta é a magnitude do Φ_{ISC} . Na excitação óptica, a formação do estado tripleto ocorre por intermédio do estado singuleto e, por isso, caso a magnitude do Φ_{ISC} seja muito baixa, e aqui vamos assumir que o ΔE_{ST} é pequeno, a probabilidade da TADF ocorrer é também muito baixa. Por sua vez, caso a magnitude deste parâmetro seja muito elevada, a probabilidade da TADF ocorrer pode ser maior [67].

A terceira limitação está relacionada com a magnitude do τ_P . Um τ_P elevado pode ter influência na eficiência da TADF, pois é necessário que a velocidade do k_{ISC}^T se sobreponha à velocidade do k_G^T e do k_P . Do ponto de vista da excitação óptica, esta condição é essencial, no entanto, quando o processo de excitação é eléctrico, a redução deste parâmetro é fundamental (aqui tomamos em consideração apenas a aplicação da TADF em OLEDs).

Por fim, a quarta limitação a ter em conta está relacionada com a magnitude dos processos de desactivação de S_1 . Assim que a molécula é induzida num rISC, para S_1 , a transição $S_1 \rightarrow S_0$ depende da magnitude dos vários processos de desactivação, ou seja, os rendimentos quânticos de fluorescência imediata (Φ_{PF}), conversão interna (Φ_{IC}) e cruzamento intersistemas inverso (Φ_{ISC}^S , que também pode ser definido por Φ_{rISC}). Recordando a **equação 1.47** (página 29), a soma dos diferentes processos de desactivação de S_1 , é igual à unidade. Assim, facilmente se depreende que uma magnitude muito elevada do Φ_{rISC} implica uma magnitude reduzida do Φ_{PF} . Esta compensação tem influência na magnitude do rendimento quântico de TADF (Φ_{DF}), no entanto, esta influência não é tão acentuada como a que é observada para a TADF obtida por excitação eléctrica, devido à importância extrema de popular o estado tripleto. No **Capítulo 4** será discutida a importância dos parâmetros fotofísicos, na TADF, do ponto de vista da excitação eléctrica.

Tendo em conta todas as limitações mencionadas, é importante conjugar os vários parâmetros fotofísicos de uma molécula, para poder maximizar a eficiência da TADF [89]. Este tema será discutido

mais à frente, nesta secção.

2.2.2.1. Equações de velocidade

As equações de velocidade para uma excitação óptica fraca (i.e., sem saturação e a evitar a interação tripleto-tripleto) são dadas por

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_{exc}(t) - \frac{1}{\tau_F}[S_1] + k_{ISC}^T[T_1]$$
(2.11)

e

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{ISC}^S[S_1] - \frac{1}{\tau_{DF}}[T_1].$$
(2.12)

onde o τ_{DF} , devido à TADF, não corresponde ao tempo de decaimento de fosforescência real. Este sistema de equações diferenciais pode ser resolvido analiticamente, por intermédio de vários métodos, sendo a solução conhecida, ver referência 72. As **equações 2.11** e **2.12** são matematicamente idênticas às equações que descrevem a cinética do monómero-excímero [1,90].

2.2.2.2. Tempos de decaimento de fluorescência e fosforescência

No caso de um excitação com impulso-delta, $I_{exc}(t) = I_0 \delta(t)$, o tempo de decaimento do singuleto é dado por uma soma de duas exponenciais do tempo (**equação 2.13**), ao passo que o tempo de decaimento do tripleto é dado pela diferença entre essas duas exponenciais (**equação 2.14**) [1,72,90].

$$[S_1] = \frac{[S_1]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} [(\lambda_2 - \frac{1}{\tau_F}) \exp(-\lambda_1 t) + (\frac{1}{\tau_F} - \lambda_1) \exp(-\lambda_2 t)]$$
(2.13)

$$[T_1] = \frac{k_{ISC}^S [S_1]_0}{\lambda_2 - \lambda_1} [\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)]$$
(2.14)

Em ambos os casos, para a equação 2.13 e 2.14,

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_P} + k_{ISC}^T \pm \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_P} + k_{ISC}^T - \frac{1}{\tau_F}\right)^2 + 4k_{ISC}^S k_{ISC}^T} \right\},\tag{2.15}$$

onde τ_P corresponde a um tempo de decaimento de fosforescência hipotético, com $k_{ISC}^T \approx 0$.

Embora a cinética da TADF seja muito semelhante à cinética do monómero-excímero (a intensidade do emissor de maior energia aumenta com a temperatura, como resultado do aumento da constante de velocidade do processo inverso), existe uma importante diferença, para além do número de entidades moleculares envolvidas, que são os tempos de decaimento. Enquanto os tempos de decaimento intrínsecos do monómero e excímero não são muito diferentes, os tempos de decaimento do estado singuleto e tripleto diferem em várias ordens de grandeza. Por esta razão, as constantes de decaimento, que são dadas pela **equação 2.15**, podem, no caso da TADF, ser simplificadas para

Capítulo 2 – Estudo do Efeito Isotópico na TADF do Fulereno C70

$$\lambda_1 = \frac{\frac{1}{\tau_P} + (1 - \Phi_{ISC}) k_{ISC}^T}{1 + k_{ISC}^T \tau_F}$$
(2.16)

e

$$\lambda_2 = \frac{1}{\tau_F} + k_{ISC}^T. \tag{2.17}$$

Das **equações 2.16** e **2.17**, observa-se que o tempo de decaimento da fluorescência possui uma componente curta, correspondente à fluorescência imediata (PF), com um tempo de decaimento igual a $1/\lambda_2$ (menor do que o τ_F), e uma componente longa (correspondente à TADF), com o tempo de decaimento igual a $1/\lambda_1$ (menor do que o tempo de decaimento de fosforescência a baixa temperatura). Quanto maior for a temperatura, menores são os tempos de decaimento.

Para $k_{ISC}^T \tau_F \ll 1$, como é normalmente o caso, a **equação 2.16** pode ser reduzida à equação

$$\lambda_1 = \frac{1}{\tau_{DF}} = \frac{1}{\tau_P} + (1 - \Phi_{ISC}) k_{ISC}^T$$
(2.18)

onde τ_{DF} corresponde ao tempo de decaimento da TADF que está associado à componente lenta da fluorescência total e fosforescência. A dedução simples da **equação 2.18** é apresentada na referência 91. Por sua vez, a **equação 2.17** é reduzida à forma

$$\lambda_2 = \frac{1}{\tau_F} \tag{2.19}$$

e define o tempo de decaimento da fluorescência imediata.

Da equação 2.13 é possível estimar que a amplitude relativa da componente longa é dada por

$$\frac{\lambda_2 - \tau_F^{-1}}{\tau_F^{-1} - \lambda_1} = k_{ISC}^T \tau_F \tag{2.20}$$

e é sempre curta $(k_{ISC}^T \tau_F \ll 1)$.

2.2.2.3. Intensidade da fluorescência e fosforescência

No caso de excitação contínua (também designada por estado estacionário, ou *ee*), ao considerar a seguinte relação

$$I_{exc} = I_0, \tag{2.21}$$

onde I_0 corresponde ao número de moles de fotões (einstein) absorvidos por unidade de tempo e volume, e ao definir as derivadas em função do tempo (**equação 2.13** e **2.14**) iguais a zero, pode-se descrever as concentrações de S_1 e T_1 por

$$[S_1]_{ee} = \frac{\tau_F I_0}{1 - \Phi_{rISC} \Phi_{ISC}}$$
(2.22)

e

Capítulo 2 – Estudo do Efeito Isotópico na TADF do Fulereno C70

$$[T_1]_{ee} = \frac{\Phi_{ISC}\tau_F I_0}{1 - \Phi_{rISC}\Phi_{ISC}},$$
(2.23)

As intensidades da fluorescência (I_F) e fosforescência (I_P) correspondentes (integradas para todos os comprimentos de onda) são dadas por

$$I_F = k_F[S_1] = \frac{\Phi_{PF}I_0}{1 - \Phi_{rISC}\Phi_{ISC}}$$
(2.24)

e

$$I_P = k_P[T_1] = \frac{\Phi_{ISC} \theta_P I_0}{1 - \Phi_{rISC} \Phi_{ISC}} = \frac{\Phi_P I_0}{1 - \Phi_{rISC} \Phi_{ISC}},$$
(2.25)

onde Φ_P corresponde ao rendimento quântico de fosforescência e θ_P corresponde à eficiência quântica de fosforescência, que está definida na **equação 1.46** (página 29).

Na ausência de rISC (e.g. $\Phi_{rISC} = 0$, como resultado da forte extinção do tripleto, pelo oxigénio), toda a fluorescência é PF, ou seja,

$$I_{PF} = \Phi_{PF} I_0. \tag{2.26}$$

Consequentemente, I_F pode ser descrito por

$$I_F = \frac{I_{PF}}{1 - \Phi_{rISC}\Phi_{ISC}} \tag{2.27}$$

e a intensidade da TADF (I_{DF}) , pode ser descrita por

$$I_{DF} = I_F - I_{PF} = \frac{\Phi_{rISC}\Phi_{ISC}}{1 - \Phi_{rISC}\Phi_{ISC}}I_{PF}.$$
(2.28)

A razão entre I_{DF} e I_{PF} é dada por [35,67,72,85]

$$\frac{I_{DF}}{I_{PF}} = \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{PF}} = \frac{1}{\frac{1}{\Phi_{rISC}\Phi_{ISC}} - 1} = \frac{1}{\frac{1}{\Phi_{ISC}} - 1 + \frac{1}{\Phi_{ISC}k_{ISC}^{T}\tau_{P}}} = \Phi_{ISC}k_{ISC}^{T}\tau_{DF}.$$
(2.29)

A equação 2.29 pode ser utilizada para obter, quando aplicada aos resultados experimentais, o k_{ISC}^{T} (ou pelo menos o ΔE_{ST}), através da seguinte forma

$$k_{ISC}^{T} = \frac{I_{DF}/I_{PF}}{\Phi_{ISC}\tau_{DF}}.$$
(2.30)

Por sua vez, a razão entre I_{DF} e I_P é dada por [92–94]

$$\frac{I_{DF}}{I_P} = \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_P} = \frac{\Phi_{PF}}{\tau_P} k_{ISC}^T.$$
(2.31)

A equação 2.31, apresentada por Parker [94], mas deduzida anteriormente por Shombert [93], foi inicialmente proposta por Jablonski [92].

O valor máximo possível para o rendimento quântico de fluorescência é obtido quando $\Phi_{rISC} = 1$. Assim, as **equações 2.26** e **2.27** dão

$$\Phi_F^{máx} = \frac{\Phi_{PF}}{1 - \Phi_{ISC}}.$$
(2.32)

Neste sentido, uma TADF eficiente elimina, por completo, a desactivação não-radiativa pelo ISC, com a molécula sempre a regressar para o estado excitado S_1 .

2.2.2.4. Ciclos no estado excitado

Na descrição geral do mecanismo da TADF, assume-se que, após a excitação óptica para S_n (n ≥ 1), e assim que a molécula relaxa para S_1 , ocorre o ISC com relaxação para T_1 , sendo seguido de um rISC, de T_1 para S_1 , de onde, posteriormente, decorre a emissão de fluorescência (neste caso TADF) [72,95]. Embora seja generalizada, esta descrição da TADF é incompleta. Já foi demonstrado que a molécula, antes da emissão de TADF ocorrer, pode passar por vários ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, de acordo com o esquema dado na **Figura 2.10**.



Figura 2.10 – Exemplo de vários ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ para uma única molécula de TADF. Antes da emissão de fluorescência, após três ciclos (neste exemplo), a molécula excitada alterna, em instantes aleatórios, entre os estados $S_1 \in T_1$, por conversão intersistemas (ISC e rISC). Os tempos de espera são, em cada estado, variáveis aleatórias cujas médias correspondem aos respectivos tempos de decaimento de fluorescência e fosforescência, $\tau_F \in \tau_P$, respectivamente. Adaptado de [96].

Na **Figura 2.10**, o ISC e o rISC são, por simplicidade, definidos como linhas verticais. No entanto, é importante mencionar que estes processos (ISC e rISC) ocorrem entre estados isoenergéticos. No caso da transição $S_1 \rightarrow T_1$, o ISC é rapidamente seguido por uma relaxação vibracional para o nível vibracional de menor energia de T_1 , de acordo com a regra de Kasha, ao passo que a transição $T_1 \rightarrow S_1$ é promovida por uma activação térmica (de acordo com a distribuição de Boltzmann), para um nível vibracional excitado, no estado tripleto, que é isoenergético a um determinado nível vibracional, do estado singuleto excitado.

A ideia da existência de ciclos no estado excitado é compatível com os resultados cinéticos, já derivados. Esta pode ser explicitamente demonstrada utilizando a abordagem da convolução [97], onde as equações da evolução são escritas numa forma integral [72]. As populações em S_1 e T_1 são dadas pelas seguintes equações acopladas,

$$[S_1] = I_{exc}(t) \otimes \exp(-t/\tau_F) + k_{ISC}^T[T_1] \otimes \exp(-t/\tau_F)$$
(2.33)

$$[T_1] = k_{ISC}^S[S_1] \otimes \exp(-t/\tau_P),$$
(2.34)

onde \otimes corresponde à convolução entre duas funções ($f \otimes g = \int_0^t f(u)g(t-u)du$). A solução geral pode ser obtida por uma transformação de Laplace ou pela combinação entre as **equações 2.33** e **2.34**,

$$[S_1] = I_{exc}(t) \otimes \exp(-t/\tau_F) + k_{ISC}^T k_{ISC}^S [S_1] \otimes \exp(-t/\tau_P) \otimes \exp(-t/\tau_F), \qquad (2.35)$$

e, em seguida, pela substituição repetida do lado esquerdo no lado direito,

$$\begin{split} &[S_1] \\ &= I_{exc}(t) \otimes \exp(-t/\tau_F) \\ &+ k_{ISC}^T k_{ISC}^S I_{exc}(t) \otimes \exp(-t/\tau_F) \otimes \exp(-t/\tau_P) \otimes \exp(-t/\tau_F) \\ &+ (k_{ISC}^T k_{ISC}^S)^2 I_{exc}(t) \otimes \exp(-t/\tau_F) \otimes \exp(-t/\tau_P) \otimes \exp(-t/\tau_F) \otimes \exp(-t/\tau_F) \otimes \exp(-t/\tau_F) + \cdots \end{split}$$

O primeiro termo da **equação 2.36**, que corresponde ao decaimento do estado singuleto, pode ser associado à PF (zero ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$), ao passo que os restantes termos são associados à TADF (o n-ésimo termo que resulta do n – 1 ciclo $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$). A soma dos termos dados pela **equação 2.36** dá origem à **equação 2.13** (após a convolução com I_{exc}). Resultados análogos são obtidos para o decaimento do tripleto.

Regressando novamente ao estado estacionário, para uma TADF eficiente ocorrer, tem se observar as seguintes desigualdades, $k_{ISC}^S \gg k_F + k_G^S e k_{ISC}^T \gg k_P + k_G^T$. Na maioria dos casos é também observado que $k_{ISC}^S \gg k_{ISC}^T e k_G^T \gg k_P$. A interconversão entre os estados singuleto e tripleto de menor energia (S_1 e T_1) pode ocorrer várias vezes, antes da emissão de fotões ou a relaxação não-radiativa ocorrer. Assim, podese considerar a existência de um pré-equilíbrio entre $S_1 e T_1$, que faz com que o ciclo $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ decorra várias vezes, antes da emissão de TADF ocorrer. Neste sentido, é relevante saber, para um determinado conjunto de constantes de velocidade, qual o número médio de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, antes da molécula regressar ao estado fundamental, por emissão de TADF. Para que exista um pré-equilíbrio, o ciclo $S_1 \rightarrow$ $T_1 \rightarrow S_1$ tem de ocorrer muitas vezes. Para que possamos quantificar o "muitas vezes", vamos interpretar a TADF como um processo sequencial, que é descrito pelo esquema representado na **Figura 2.11**.

$$S_{0} \xrightarrow{I_{exc}} S_{1} \xrightarrow{\Phi_{ISC}} T_{1} \xrightarrow{\Phi_{rISC}} S_{1} \xrightarrow{\Phi_{ISC}} \cdots$$

$$\downarrow 1 - \phi_{ISC} \qquad \downarrow 1 - \phi_{rISC} \qquad \downarrow 1 - \phi_{ISC}$$

$$S_{0} \qquad S_{0} \qquad S_{0}$$

Figura 2.11 – Esquema da sequência de processos da TADF.

De acordo com a **Figura 2.11**, a magnitude de Φ_{PF} é definida por

$$\Phi_{PF} = \Phi_{DF} [1 + \Phi_{ISC} \Phi_{rISC} + (\Phi_{ISC} \Phi_{rISC})^2 + \cdots] = \frac{\Phi_{DF}}{1 - \Phi_{ISC} \Phi_{rISC}},$$
(2.37)

onde o primeiro termo, do desenvolvimento em série, corresponde à PF (0 ciclos), ao passo que os restantes termos correspondem à TADF, sendo que o *n*-ésimo termo resulta do n - 1 ciclo $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$. A **equação** 2.37 pode ser deduzida a partir da **equação** 2.36.

A probabilidade de emissão de fluorescência ocorrer, após n ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, obedece a uma distribuição de probabilidade geométrica (p_n) , que é dada por

$$p_n = (1 - \Phi_{ISC} \Phi_{rISC}) (\Phi_{ISC} \Phi_{rISC})^n.$$
(2.38)

Com base na equação 2.38, pode-se definir que o número médio de ciclos (\bar{n}) é dado por

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} np_n = \frac{\Phi_{ISC} \Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC} \Phi_{rISC}} = \frac{1}{\frac{1}{\Phi_{ISC} \Phi_{rISC}} - 1}.$$
(2.39)

Da comparação entre a equação 2.29 e 2.39, é possível chegar à seguinte relação

$$\bar{n} = \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{PF}} = \frac{I_{DF}}{I_{PF}}.$$
(2.40)

Utilizando a equação 2.28, pode-se definir a equação 2.41 da seguinte forma

$$\bar{n} + 1 = \frac{\Phi_F}{\Phi_{PF}} = \frac{I_F}{I_{PF}}.$$
 (2.41)

Portanto, o aumento da intensidade de fluorescência como resultado da TADF é uma medida directa do número médio de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ realizados. Este resultado deriva do facto de cada regresso a S_1 corresponde a uma nova oportunidade de emissão de fluorescência.

Na ausência de reversibilidade, $\bar{n} = 0$. Por outro lado, para um equilíbrio rápido do estado excitado $(k_{ISC}^T \rightarrow A, \Phi_S \approx 1)$, tem-se que o número médio máximo de ciclos, que é dado por

$$\bar{n}_{m\acute{a}x} \approx \frac{1}{\frac{1}{\Phi_{ISC}} - 1},$$
(2.42)

onde o factor de intensificação máxima para a fluorescência é dado por $1/(1 - \Phi_{ISC})$, de acordo com o que foi discutido anteriormente (conferir a **equação 2.32**).

Utilizando os parâmetros fotofísicos obtidos para o fulereno $C_{70}(1)$, em Zeonex ($\Phi_{ISC} \approx 0,995$, $\tau_F \approx 640$ ps, $\tau_P \approx 51,0$ ms e o $\Delta E_{ST} \approx 33,0$ kJ/mol), o número médio máximo de ciclos calculado é 166 e o factor de intensificação máxima para a fluorescência é 167. Para o fulereno $C_{70}(88)$, em Zeonex ($\Phi_{ISC} \approx 0,996$, $\tau_F \approx 630$ ps, $\tau_P \approx 94$ ms e o $\Delta E_{ST} \approx 32,8$ kJ/mol), o número médio máximo de ciclos calculado é 274 e o factor de intensificação máxima para a fluorescência é 275. O número médio de ciclos em função da temperatura, que é calculado através da **equação 2.28**, está representado na **Figura 2.12** (por via da simplicidade, a dependência do τ_P com a temperatura é desprezado).

Na **Figura 2.12** observa-se que a desactivação através da emissão de TADF é iniciada próximo dos 210 K (-63 °C) e que à temperatura ambiente, \bar{n} é muito próximo de 63. O $\bar{n}_{máx}$ é obtido para uma temperatura próxima dos 550 K (277 °C), no entanto, para chegar a estas temperaturas é necessário utilizar uma matriz adequada, que não pode ser o ZX [81]. Palmeira, Miranda, Marcos e Berberan-Santos, estudaram a TADF do $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$ numa matriz de altas temperaturas, mas só até 413 K (140 °C).

Além disso para atingir valores de \bar{n} , próximos de $\bar{n}_{máx}$, é necessário que não ocorra extinção do estado tripleto nem reacções térmicas.



Figura 2.12 – Número médio de ciclos em função da temperatura, calculado através da **equação 2.28**, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em Zeonex. A linha tracejada a vermelho corresponde ao número médio máximo de ciclos, dado pela **equação 2.42**, e a linha tracejada a preto e a magenta corresponde à temperatura limiar da TADF do $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, respectivamente, e dada pela **equação 2.46**.

2.2.2.5. Temperatura limiar da TADF

Uma TADF eficiente apenas pode ocorrer na ausência de oxigénio molecular (ou outro extintor do estado tripleto), caso contrário, o quase equilíbrio entre os estados $S_1 e T_1$ será interrompido, pela desactivação de T_1 . Contudo, tendo em consideração que o rISC é um processo activado termicamente, a remoção do oxigénio não é suficiente para assegurar a TADF. É, além disso, necessário estar acima de uma temperatura mínima. Esta, T_0 , corresponde à temperatura à qual a TADF se inicia, ou seja, a temperatura a que o mecanismo do rISC compete eficientemente com os restantes mecanismos de desactivação de T_1 , e é característica de cada molécula e do meio em que esta se encontra. Isto pode ser expresso quantitativamente impondo uma determinada razão I_{DF}/I_{PF} , por exemplo $I_{DF}/I_{PF} = 1$, o que significa um aumento para o dobro da I_F , devido à TADF. De acordo com a **equação 2.40**, isto também significa que \overline{n} é igual a 1, para essa temperatura.

Através da combinação das equações 2.29 e 2.40,

$$\bar{n} = \frac{1}{\frac{1}{\Phi_{ISC} - 1 + \frac{1}{\Phi_{ISC} k_{ISC}^T \tau_P}}}.$$
(2.43)

Resolvendo a equação 2.10 em função de T, a equação 2.43 torna-se

$$T = \frac{T_g}{\ln\left\{\left(\frac{\Phi_{ISC}\tau_P}{3\tau_F}\right)\left[\left(1+\frac{1}{\bar{n}}\right)\Phi_{ISC}-1\right]\right\}'}$$
(2.44)

onde T_g corresponde à temperatura característica do ΔE_{ST} , que é dada por

$$T_g = \frac{\Delta E_{ST}}{R}.$$
(2.45)

Consequentemente, o valor de T_0 (para o qual, $\bar{n} = 1$) pode ser definido da seguinte forma,

$$T_{0} = \frac{T_{g}}{\ln\left[\frac{(2\Phi_{ISC} - 1)\Phi_{ISC}\tau_{P}}{3\tau_{F}}\right]}.$$
 (2.46)

A equação 2.46 é controlada por quatro parâmetros: Φ_{ISC} , ΔE_{ST} e a razão entre τ_P e τ_F . Por exemplo, o valor de T_0 , na Figura 2.12, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em Zeonex, é 218 K (-41 °C) e 213 K (-46 °C), respectivamente. Da forma que é definida, T_0 não pode ser obtido para um valor de $\Phi_{ISC} < 0,5$. A eficiência da TADF para $\Phi_{ISC} < 0,5$ é mínima, no sentido em que I_F não pode ser o dobro, independentemente da temperatura, ver equação 2.42. O mesmo se aplica à seguinte relação,

$$\frac{(2\Phi_{ISC}-1)\Phi_{ISC}\tau_P}{3\tau_F} \le 1. \tag{2.47}$$

No entanto, verifica-se sempre que $\tau_P \gg \tau_F$.

2.2.2.6. Condições para uma TADF eficiente

Tal como foi discutido nas secções anteriores, o aumento da fluorescência pela TADF significa que o Φ_{PF} é moderado na sua ausência, o que implica um Φ_{ISC} elevado, ou seja $k_{ISC}^S \gg k_F + k_G^S$. A ausência de TADF pode-se dever à baixa temperatura do sistema ou à extinção do tripleto, por intermédio do oxigénio. A supressão do k_{ISC}^S pela TADF dá origem ao aumento do Φ_F até um máximo, que é definido por $\Phi_F^{máx} = k_F/(k_F + k_G^S)$. Neste sentido é ideal que $k_F \gg k_G^S$. De forma a obter uma reversibilidade elevada, $\Phi_{rISC} \approx$ 1. Para isso, $k_{ISC}^T \gg k_P + k_G^T$. Por outro lado, a discussão da eficiência da TADF pode também ser baseada na **equação 2.27**, que é reescrita sob a forma

$$\frac{\Phi_F}{\Phi_F^{máx}} = \frac{1 - \Phi_{ISC}}{1 - \Phi_{rISC}\Phi_{ISC}}.$$
(2.48)

Esta função está representada na **Figura 2.13**, na qual se observa que Φ_F se aproxima do $\Phi_F^{máx}$ não só quando Φ_{ISC} é baixo, mas também quando Φ_{ISC} é elevado, isto se Φ_{rISC} for também elevado. Na **Figura 2.14** está representada uma perspetiva alternativa, com a evolução da razão $\Phi_F / \Phi_F^{máx}$ em função de Φ_{rISC} , para vários valores de Φ_{ISC} .

Para uma determinada razão Φ_F / Φ_F^{max} , o valor de Φ_{rISC} e, por consequente, \bar{n} , podem ser definidos pelo valor de Φ_{ISC} , da seguinte forma

$$\Phi_{rISC} = \frac{R - (1 - \Phi_{ISC})}{\Phi_{ISC}R}$$
(2.49)

e

$$\bar{n} = \frac{R}{1 - \Phi_{ISC}} - 1. \tag{2.50}$$

Por exemplo, se $\Phi_{ISC} = 0.9$ e o valor que se pretende obter de *R* for 0.9, então o valor de Φ_{rISC} tem de ser igual a 0.99, ver **Figura 2.13**, para o qual $\bar{n} = 8$.

Capítulo 2 – Estudo do Efeito Isotópico na TADF do Fulereno C70



Figura 2.13 – Eficiência da fluorescência em função do Φ_{rISC} e Φ_{ISC} , que demonstra o efeito da TADF. Adaptado de [96].

A equação 2.46 pode também ser usada para estimar o valor máximo possível do ΔE_{ST} , para um determinado T_0 ,



Figura 2.14 – Eficiência da fluorescência em função do Φ_{rISC} , para diferentes valores de Φ_{ISC} . Adaptado de [96]. Para demonstrar a aplicabilidade da **equação 2.51**, vamos tomar em consideração os seguintes parâmetros: $\Phi_{ISC} = 0.9$, $\tau_F = 5$ ns e $\tau_P = 50$ µs. Considerando que a TADF deve ser operacional a uma temperatura superior a -25 °C ($T_0 = 258$ K), pode-se estimar $\Delta E_{ST}^{máx} = 17$ kJ/mol = 1420 cm⁻¹ = 176 meV.

2.3. Resultados e discussão

A aplicação dos métodos teóricos, apresentados na Secção 2.2, aos resultados experimentais das intensidades e dos tempos de decaimento, permite obter os parâmetros fotofísicos que são fundamentais para a caracterização da TADF. O ΔE_{ST} é, como já foi referido, o parâmetro mais importante desta caracterização e, por isso, é transversal a quase todos os métodos aqui apresentados. Adicionalmente, existem métodos que permitem obter, em simultâneo com o ΔE_{ST} , o Φ_{ISC} . Estes métodos são uma mais valia, pois para calcular experimentalmente o Φ_{ISC} é necessário recorrer a técnicas experimentais, como a

calorimetria fotoacústica ou a fotólise por relâmpago, que, para além de serem métodos relativos, possuem erros associados significativos, ca. ≈ 20 % e ≈ 15 %, respectivamente [98,99]. É importante referir que, na técnica de fotólise por relâmpago, o erro associado depende do método experimental que é utilizado para determinar o Φ_{ISC} [99]. A combinação do ΔE_{ST} e Φ_{ISC} com o Φ_{PF} , τ_F e τ_P , permite o cálculo do Φ_{IC} e do Φ_{rISC} . Por fim, a caracterização fotofísica do C_{70} fica completa com o cálculo do Φ_P . Este parâmetro, quando obtido pelo método relativo, ver equação 1.65 (página 40), requer um controlo rigoroso das condições experimentais, cujo procedimento está descrito no Capítulo 5). Na presente secção é apresentado o estudo detalhado do efeito da substituição isotópica nas propriedades fotofísicas do C₇₀, nomeadamente na sua TADF. Paralelamente, são também estudados os efeitos da interação entre o C70 e a matriz. Tendo em conta que o C_{70} é uma molécula com solubilidade reduzida em muitos dos comuns (e.g. clorofórmio, diclorometano ou ciclohexano), as matrizes selecionadas, para além de serem apolares, têm que ser solúveis em tolueno, um dos melhores solventes para o C_{70} (S = 1,4 g/L) [100]. Para além da solubilidade do C_{70} , era necessário que as matrizes apresentassem uma temperatura de transição vítrea (T_g) superior a 100 °C, a fim de estudar a TADF nas altas temperaturas (até 95 °C). Com base em todas estas limitações, foram escolhidas as matrizes de Poliestireno ($T_g = 100$ °C), uma matriz aromática insaturada, e Zeonex ($T_g =$ 138 °C), uma matriz alifática saturada [101]. Sendo duas matrizes quimicamente diferentes, é de esperar que as propriedades fotofísicas do C_{70} sejam afectadas, ainda que numa escala pequena. As estruturas do Poliestireno (PS) e Zeonex (ZX), estão representadas no Anexo 2.D, assim como os respectivos espectros de absorção. O procedimento experimental para a elaboração dos filmes com as várias composições isotópicas do C₇₀ aqui estudadas, está descrito no Capítulo 5.

A investigação das propriedades fotofísicas das várias composições isotópicas do C_{70} , em PS e ZX, tem como base a apresentação e discussão das características dos espectros de emissão de PF, fosforescência e TADF (Secção 2.3.1). Os métodos teóricos que consideram os quocientes das intensidades de emissão $(I_{DF}/I_{PF} \in I_{DF}/I_P)$, ou apenas a intensidade de emissão de TADF (I_{DF}) , são aplicados aos resultados experimentais apresentados na Secção 2.2 e, através dos melhores ajustes, obtêm-se os parâmetros fotofísicos. De seguida, são apresentados e discutidos os tempos de decaimento das emissões da PF, fosforescência e TADF (Secção 2.3.2). Os métodos teóricos que consideram apenas os tempos de decaimento de fosforescência e TADF são aplicados aos resultados experimentais apresentados, com os parâmetros fotofísicos a serem obtidos dos melhores ajustes. A par com estas duas abordagens (ajuste às intensidades e aos tempos de decaimento) são também considerados os métodos de combinação entre as intensidades e os tempos de decaimento das emissões da fosforescência e TADF (Secção 2.3.3). A influência da substituição isotópica, com o carbono-13, nas propriedades fotofísicas dos fulerenos C_{60} e C70, embora seja conhecida [35], não tem uma natureza identificada, sendo por isso necessário efetuar um estudo do efeito isotópico (magnético e mássico). Neste sentido, são realizados estudos com os tempos de decaimento, na presença de um campo magnético forte, e os rendimentos quânticos de fosforescência, para as diferentes composições isotópicas do C₇₀ (Secção 2.3.4). As propriedades fotofísicas, obtidas a partir dos vários métodos teóricos aplicados, são apresentadas e discutidas de uma forma global (Secção 2.3.5).

Por fim, serão apresentados vários estudos, realizados em paralelo com os estudos do efeito isotópico, no âmbito da TADF em fulerenos (**Secção 2.3.6**).

2.3.1. Estudo fotofísico baseado nos espectros de emissão

Uma das condições fundamentais para a realização do estudo da TADF é a ausência de oxigénio molecular (O_2) . Neste sentido, os estudos da TADF apresentados nesta secção foram todos realizados na ausência de O_2 , de modo a evitar a supressão do estado tripleto. O elevado grau de simetria do C_{70} , implica que muitas das transições electrónicas, nomeadamente a transição $S_1 \leftarrow S_0$, sejam proibidas, o que faz com que esta molécula, a par com o C_{60} , apresentem uma eficiência quântica de emissão significativamente baixa, ver **Tabela 2.2**. Isto significa que a intensidade da PF (I_{PF}) é muito fraca. Tal como a I_{PF} , também a intensidade da fosforescência (I_P) é fraca, ainda que o rendimento quântico desta emissão seja superior em uma ordem de grandeza ao obtido para a PF. Contudo, é a combinação de diferentes propriedades, como o ΔE_{ST} reduzido (~ 29 kJ/mol) e o Φ_{ISC} elevado (~ 1), aliado ao τ_P elevado (na região das dezenas de milissegundos, à temperatura ambiente) faz com que, na ausência de O_2 , a desactivação para o estado fundamental ocorra por meio de um ISC reverso para S_1 , cujo mecanismo principal é a activação térmica, e, consequentemente, seja seguido da emissão de TADF. Assim, a desactivação pela TADF dá origem a um aumento significativo da intensidade de emissão de fluorescência (I_F), que é dada pela soma da I_{PF} com a I_{DF} .

De acordo com o que foi observado por Baleizão e Berberan-Santos e, posteriormente, por Palmeira, Fedorov e Berberan-Santos, o aumento da percentagem de carbono-13, para o C_{70} numa solução de tolueno, não provoca qualquer desvio dos máximos dos espectros de absorção ou emissão, ver **Figuras 2.E.1** e **2.E.2** (**Anexo 2.E**), o que significa que não é possível identificar a percentagem de carbono-13 do C_{70} , apenas pela simples aquisição dos espectros de absorção e emissão. Quando estudadas em matriz sólida, as amostras de C_{70} podem apresentar desvios pouco significativos (~ 2 a 3 nm) na absorção e emissão. Estes desvios podem resultar das irregularidades observadas na superfície dos filmes, ver **Capítulo 5**.

Na presença de O_2 , à temperatura ambiente, é observada uma emissão muito fraca, independente da temperatura, correspondente unicamente à PF. Após a remoção do O_2 , observa-se um aumento significativo da intensidade de emissão, que resulta do elevado contributo da I_{DF} . Como a I_{PF} é conhecida (na presença de O_2 tem-se que $I_F = I_{PF}$), a contribuição da I_{DF} pode ser calculada através da relação $I_{DF} = I_F - I_{PF}$. Neste sentido, o factor do aumento da intensidade, em relação à I_{PF} , a 700 nm, pode ser calculado através do quociente $I_F - I_{PF}/I_{PF}$, que é o mesmo que ter I_{DF}/I_{PF} . Para o $C_{70}(1)$, em PS, a 298 K (25 °C), a I_{DF} é superior à I_{PF} por um factor de, aproximadamente, 40. No seguimento da observação pioneira de Baleizão e Berberan-Santos [35], o contributo da I_{DF} é tanto maior, quanto maior for a percentagem de carbono-13 na amostra. Assim, para o $C_{70}(50)$ e $C_{70}(88)$, em PS e a 25 °C, a I_{DF} é superior à I_{PF} por um factor de, aproximadamente. Com o aumento da temperatura, a contribuição da I_{DF} aumenta, como resultado do aumento da eficiência do processo de activação térmica, de $S_1 \leftarrow T_1$, ver **equação 1.93** (página 57). A 368 K (95 °C), a I_{DF} do $C_{70}(1)$ é superior à I_{PF} por um factor de, aproximadamente, 140. Para o $C_{70}(50)$ e $C_{70}(88)$, nas mesmas condições, o factor aumenta para,

aproximadamente, 186 e 214, respectivamente. A dependência da I_{DF} , com a temperatura, é idêntica nas duas matrizes estudadas. No entanto, são evidentes algumas diferenças em termos da intensidade, estrutura e posição dos picos de emissão, como resultado da diferente natureza das matrizes selecionadas, ver Figura 2.F.1, no Anexo 2.F. Enquanto em PS, o espectro de emissão é estruturalmente simples e apresenta apenas dois máximos, a 674 e 699 nm, em ZX, a estrutura do espectro é mais complexa, com vários máximos a 665, 672, 698, 720 e 803 nm. O pico de maior intensidade em PS, a 674 nm, altera a sua estrutura, intensidade e posição quando a polaridade da matriz diminui, ou seja, quando se altera para ZX. Para além de uma diminuição significativa da intensidade e de um pequeno desvio para comprimentos de onda menores (672 nm), é também notório o aparecimento de um pico, com intensidade semelhante ao pico a 672 nm, a um comprimento de onda menor (665 nm). Por sua vez, o pico de menor energia em PS, a 699 nm, embora apresente um desvio pouco significativo (~ 1 nm), apresenta uma estrutura vibracional mais resolvida, quando se altera para ZX: o ombro que é observado em PS, a um comprimento de onda maior do que o máximo a 699 nm (726 nm), passa a ser definido como um máximo relativo, ainda que esteja desviado para um comprimento de onda menor, a 720 nm, quando se altera para ZX. Estas diferenças resultam de uma forte interação com a matriz e reflecte o que é observado, quando se compara a emissão do C70 em metilciclohexano, com as emissões do C70 em tolueno, tetracloreto de carbono e bromobenzeno, sendo que a explicação é a intensificação da transição proibida $S_1 \rightarrow S_0$ (que está localizada a 672 nm, em ZX), devido à perturbação induzida pela matriz, ver referência 102.

As propriedades fotofísicas das amostras de C_{70} estudadas foram calculadas através da aplicação dos métodos de análise apropriados, apresentados na **Secção 2.2**, à dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} , definido a comprimento de onda fixo, com a temperatura. Em PS, o comprimento de onda selecionado foi 699 nm, ao passo que em ZX, o comprimento de onda selecionado foi 698 nm (tendo em conta que a variação das intensidades, com a temperatura, é uniforme, o quociente I_{DF}/I_{PF} é independente do comprimento de onda selecionado). Na **Figura 2.15** está representada a dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para as amostras de C_{70} com 1, 50 e 88 % de carbono-13, em PS e ZX.

Contrariamente à I_{DF} , a I_{PF} não varia com a temperatura, ver **Figura 2.G.1** (Anexo 2.G). Esta observação foi realizada experimentalmente para o $C_{70}(88)$, em PS, no entanto, assume-se um comportamento idêntico para todas as percentagens de carbono-13, quer seja em PS, quer seja em ZX. Com base nesta observação é correcto assumir que a dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura se deve unicamente à variação da I_{DF} com a temperatura, que, tal como já foi referido, resulta do aumento da eficiência do processo de activação térmica. Para além do aumento do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, é também evidente o aumento deste quociente com o aumento da percentagem de carbono-13, o que indica que o enriquecimento tem influência na eficiência da TADF. Estas observações estão em concordância com o que já havia sido publicado por Baleizão e Berberan-Santos, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(90)$, em PS [35] (a diferença entre os valores do quociente I_{DF}/I_{PF} que aqui são apresentados, e os que são publicados nas referências 35, 71 e 72, deve-se às diferentes condições experimentais utilizadas, ver **Capítulo 5**.



Figura 2.15 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. Os pontos apresentados, para ambas as matrizes, correspondem ao valor médio de duas medidas, com exceção para o $C_{70}(50)$, que apenas foi medido uma vez. Os comprimentos de onda de excitação e emissão, para as medições em PS e ZX, são 470 e 700 nm e 470 e 698 nm, respectivamente. Os erros típicos dos resultados são cerca de 4 % e 5 %, para o PS e ZX, respectivamente.

Embora o aumento do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, seja significativo (no caso do $C_{70}(1)$, em PS, o aumento, para as temperaturas compreendidas entre os 25 e 95 °C, é de 3,4), este não é exponencial. Neste sentido, a dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, pode ser dividida em duas regiões operacionais: na primeira região, em que a temperatura é inferior a 338 K (65 °C), o quociente aumenta exponencialmente com a temperatura, ao passo que, na segunda região, em que a temperatura é igual ou superior a 65 °C, o quociente exibe uma quebra à exponencialidade e passa a tender para um valor máximo. A proposta desta divisão pode ter origem em dois factores. O primeiro factor tem como base o mecanismo da TADF, já discutido na Secção 2.2. De acordo com a equação 1.94 (página 57), a eficiência da TADF é directamente proporcional ao produto entre o k_{ISC}^T e o τ_{DF} . Assim, até 55 °C, o quociente I_{DF}/I_{PF} depende fortemente do k_{ISC}^{T} , ver equação 2.29, que é superior à magnitude do k_{G}^{T} . Para temperaturas superiores a 328 K (55 °C), a magnitude do k_G^T passa a ser maior do que o k_{ISC}^T , o que resulta numa quebra da exponencialidade, que pode ser observada na Figura 2.15. O segundo factor, que também pode explicar a quebra da exponencialidade do quociente I_{DF}/I_{PF} , está associado a um processo de supressão da I_{DF} , que pode ter origem na interação entre duas moléculas de C_{70} , no estado tripleto, ou entre uma molécula de C_{70} , no estado tripleto, e a matriz. A irradiação contínua do filme de C_{70} , na ausência de O_2 , provoca uma diminuição da I_{DF} , que depende da temperatura e da matriz. Numa tentativa de compreender este efeito, foram realizados estudos com a amostra de $C_{70}(88)$, em PS e ZX, a diferentes temperaturas, ver Anexo 2.H. Embora estes estudos sejam preliminares, o processo da supressão da I_{DF} varia significativamente com a estrutura da matriz e a concentração de C_{70} . Por sua vez, a I_{PF} não varia com a excitação contínua, ver Figura 2.H.1. Quando dissolvido em PS, o processo de supressão da I_{DF} não é significativo, a I_{DF} reduz para cerca de 10 % com a excitação contínua, e não depende com a temperatura, estando a diferença observada na Figura 2.H.2 relacionada com variações da concentração da amostra. Contrariamente ao PS, em ZX é observada uma quebra significativa da I_{DF} (a 95 °C, a quebra corresponde a cerca 80 % do valor inicial, quando t = 900 s), que depende fortemente com a temperatura, ver Figura

2.H.3. Com a diminuição da concentração, em cerca de 5 vezes, é observado, para ambas as matrizes, um aumento do efeito de supressão da I_{DF} , ver **Figura 2.H.4** e **2.H.5**. Este estudo foi também realizado para o $C_{70}(1)$, em ZX, ver **Figura 2.H.6**. No entanto, a diferença para o $C_{70}(88)$, em ZX, é mínima, sendo que esta diferença tem origem na concentração das amostras. No seguimento desta observação experimental, é importante mencionar que todas as medidas da I_{DF} aqui apresentadas, foram realizadas tendo em conta este processo, ou seja, para além da concentração elevada, o estudo das intensidades e dos tempos de decaimento foi realizado no menor tempo de irradiação possível (as condições experimentais utilizadas estão descritas no **Capítulo 5**). Os valores dos quocientes I_{DF}/I_{PF} , em função da temperatura, foram obtidos para as várias amostras estudadas, em PS e ZX, e estão presentes nas **Tabelas 2.3** e **2.4**. A representação gráfica destes resultados, em PS e ZX, pode ser observada nas **Figuras 2.I.1** e **2.I.2**, no **Anexo 2.I**.

Tabela 2.3 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} , a 700 nm, em função da temperatura, para as várias amostras estudadas, em PS. O erro típico para as medidas em PS é cerca de 4 %.

Carbono-13	25,0 °C	35,0 °C	45,0 °C	55,0 °C	65,0 °C	75,0 °C	85,0 °C	95,0 °C
1 %	40	53	68	83	98	113	126	137
3 %	42	56	70	85	100	114	128	142
30 %	49	64	82	100	118	135	150	165
50 %	53	73	93	114	135	152	169	184
85 %	61	80	102	124	145	165	185	202
88 %	67	86	111	135	156	176	196	214

Tabela 2.4 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} em função da temperatura, para as várias amostras estudadas, em ZX. O erro típico nas medidas em ZX é cerca de 5 %.

Carbono-13	25,0 °C	35,0 °C	45,0 °C	55,0 °C	65,0 °C	75,0 °C	85,0 °C	95,0 °C
1 %	34	49	66	85	104	122	138	154
3 %	35	51	68	86	107	127	143	158
30 %	41	57	76	96	117	136	152	167
50 %	44	61	81	103	123	141	158	173
85 %	52	71	93	115	139	159	176	189
88 %	55	76	100	126	151	172	192	207

À temperatura ambiente, os valores dos quocientes I_{DF}/I_{PF} são, em todas as amostras estudas, maiores em PS. A superioridade do quociente em PS mantém-se para todas as gamas de temperaturas estudadas, com exceção das amostras de 1, 3 e 30 %, que, para temperaturas superiores a 55 °C, apresentam um quociente superior em ZX. A origem desta diferença, com o PS a apresentar uma eficiência de TADF superior, em quase toda a gama de percentagens e temperaturas estudadas, está na natureza da matriz, que influencia as propriedades fotofísicas do C_{70} , ou seja, a eficiência da TADF é influenciada pela forma como o C_{70} interage com a matriz, ainda que, tanto as matrizes, como o C_{70} possuam um momento dipolar praticamente nulo. A diferença das propriedades fotofísicas do C_{70} , quando se passa de PS para ZX, será novamente abordada, no estudo das medições resolvidas no tempo. No entanto, para além da diferente interação com a matriz, é também preciso ter em conta que o processo de supressão possui uma influência significativa na I_{DF} , nomeadamente das amostras que são estudadas em ZX, ver **Anexo 2.H**.

Para além do quociente I_{DF}/I_{PF} , é também possível obter o quociente I_{DF}/I_P , embora este último esteja limitado a uma gama de temperaturas reduzida, como resultado da menor eficiência da fosforescência, quando comparada com a eficiência da TADF. Assim, na ausência de O2, não só não é possível observar a emissão de PF, como a emissão de fosforescência é apenas observada numa pequena gama de temperaturas, às quais a eficiência da TADF é mínima. Neste sentido, para se observar apenas a emissão de fosforescência do C₇₀, ou seja, sem que seja sobreposta por outra forma emissiva (PF ou TADF), é necessário uma abordagem experimental diferente da utilizada até ao momento, onde os resultados do quociente I_{DF}/I_{PF} foram obtidos por excitação contínua, ou seja, em estado estacionário. Tendo em conta que a escala de tempo da TADF é semelhante à da fosforescência, o estudo da relação entre as intensidades destas duas emissões, sem o contributo da IPF, pode ser realizado através da aquisição de espectros emissão, que são desfasados temporalmente relativamente ao pulso de excitação, em função da temperatura. Como a emissão de TADF aumenta exponencialmente com a temperatura, pelo menos até 55 °C, o estudo do quociente I_{DF}/I_P apenas foi realizado entre 198 K (-75 °C) e 278 K (5 °C), a gama de temperaturas em que a eficiência das duas emissões são comparáveis. O limite mínimo desta gama de temperaturas foi estimado, de uma forma aproximada, através do cálculo do parâmetro T₀. Na Figura 2.16 estão representados os espectros de emissão de TADF e fosforescência, adquiridos com atraso de 150 µs, relativamente ao pulso de excitação, em função da temperatura, para o $C_{70}(88)$, em PS e ZX.



Figura 2.16 – Dependência dos espectros de emissão de TADF e fosforescência do $C_{70}(88)$, em (a) PS e (b) ZX, com a temperatura, que está compreendida entre 198 K ($-75 \,^{\circ}$ C) e 278 K ($5 \,^{\circ}$ C), com um passo de 10 K ($10 \,^{\circ}$ C). O atraso temporal dos espectros é 150 µs, ao passo que o comprimento de onda de excitação é 470 nm.

Para temperaturas próximas de T_0 , cerca de 213 K (-60 °C) para o $C_{70}(88)$, a eficiência da fosforescência é comparável à eficiência da TADF. No entanto, o aumento exponencial da intensidade da TADF com a temperatura leva a que esta emissão se sobreponha à emissão de fosforescência. Esta sobreposição produz um aumento dos valores da I_P , como resultado do aumento da linha de base. O aumento da linha de base tem uma influência significativa no quociente I_{DF}/I_P e, por consequente, nos valores do ΔE_{ST} , que são obtidos através da aplicação do método de Rosenberg-Parker. A solução para ultrapassar este problema passa por separar as duas emissões ou selecionar um comprimento de onda da fosforescência, onde a influência do aumento da linha de base seja desprezável. Neste caso, em particular,

a segunda solução para resolver este problema não é, de todo, a melhor abordagem, visto que a emissão de fosforescência do C_{70} decorre numa região em que a eficiência do fotomultiplicador e monocromador é reduzida, ver **Capítulo 5**. Esta limitação leva à escolha da primeira solução. Assim, o tratamento de dados de acordo com a primeira solução, está detalhado no **Anexo 2.J**.

Dos resultados presentes na **Figura 2.16**, é notória a diferença entre a eficiência da TADF e da fosforescência, numa gama reduzida de temperaturas. O efeito da matriz é também observado nos espectros de fosforescência, ver **Figura 2.F.2** (**Anexo 2.F**). É evidente a diferença entre os máximos relativos, quando se passa de PS para ZX. A natureza da matriz afecta as intensidades relativas e a posição dos picos da fosforescência, nomeadamente dos que correspondem a transições proibidas (e.g. a transição $T_1 \rightarrow S_0$). A estrutura do espectro de fosforescência em ZX, é idêntica à estrutura do espectro de fosforescência, reportada em parafina, a 77 K, pois a composição das matrizes é semelhante [67]. Por sua vez, a alteração das intensidades relativas dos picos, com um ligeiro desvio para comprimentos de onda maiores, quando se passa de ZX para PS, reflecte a importância dos anéis aromáticos do PS na estabilização dos vários estados electrónicos, o que é confirmado pela estrutura do espectro de fosforescência, numa solução vítrea de tolueno/metilciclohexano [45].

A temperatura à qual o mecanismo da TADF passa a ser operativo, é essencialmente independente da composição isotópica e da matriz, e está compreendida entre os 198 K ($-75 \,^{\circ}$ C) e os 208 K ($-65 \,^{\circ}$ C). Este valor pode ser experimentalmente identificado através da análise dos espectros de emissão resolvidos no tempo. Quando comparado com o valor teórico, que é calculado através da **equação 2.46**, é observado uma diferença, em cerca de 15 K, sendo o valor teórico, $T_0 = 213 \text{ K} (-60 \,^{\circ}\text{C})$, superior ao experimental. A explicação para esta diferença está no facto do T_0 considerar, por definição, que o quociente I_{DF}/I_{PF} é igual à unidade, o que significa que este parâmetro não representa a temperatura à qual a TADF aparece, mas sim a temperatura à qual se torna significativa (I_{DF} é o dobro da I_{PF}). Na **Figura 2.17** estão presentes os resultados da dependência do quociente I_{DF}/I_P com a temperatura, para as amostras de $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX, de acordo com o tratamento apresentado no **Anexo 2.J**.

De acordo com o que foi mencionado anteriormente, o aumento da I_{DF} , desde o ponto que surge até aos 55 °C, apresenta uma tendência exponencial, que é confirmada pelos resultados presentes na **Figura 2.J.5 (a)** [**Anexo 2.J**]. Contrariamente à I_{PF} , a I_P apresenta uma diminuição linear com o aumento da temperatura, ver **Figura 2.J.5 (b)** [**Anexo 2.J**], no entanto, como esta emissão possui uma eficiência maior do que a I_{PF} , ver **Tabela 2.2**, e varia com a temperatura, a sua influência no quociente I_{DF}/I_P é significativa apenas para uma pequena gama de temperaturas, que estão compreendidas entre 208 K ($-65 \circ$ C) e 248 K ($-25 \circ$ C) e para as quais I_{DF} e I_P são equivalentes. No seguimento do que já foi observado anteriormente, para os quocientes I_{DF}/I_{PF} nas diferentes matrizes, os quocientes I_{DF}/I_P são maiores em PS, do que em ZX. Estes resultados confirmam a existência de uma diferente interação entre as moléculas de C₇₀ e as matrizes. Isto, como seria de esperar, afecta as propriedades fotofísicas da molécula e está na origem da diferença significativa entre os quocientes I_{DF}/I_P em PS e ZX, ver **Figura 2.17**.



Figura 2.17 – Dependência do quociente I_{DF}/I_P com a temperatura, para o (a) $C_{70}(1)$ e (b) $C_{70}(88)$, em PS (pontos a preto) e ZX (pontos a vermelho). O comprimento de onda de excitação é, para ambas as amostras, 470 nm. O comprimento de onda de emissão de I_{DF} e I_P é 690 e 792 nm, respectivamente, para ambas as matrizes. O erro típico dos resultados em PS é cerca de 9 %, ao passo que o erro típico dos resultados em ZX é cerca de 14 %.

Após a apresentação dos resultados dos espectros de emissão, para as várias amostras, passamos a apresentar a análise destes com os métodos teóricos adequados, ou seja, com os métodos que consideram os quocientes I_{DF}/I_{PF} e I_{DF}/I_P e apenas a I_{DF} .

2.3.1.1. Dependência do I_{DF}/I_{PF} com a temperatura (método de Berberan-Santos)

O primeiro método de análise a ser aplicado aos resultados experimentais apresentados foi introduzido por J. Garcia e M. N. Berberan-Santos, aquando do estudo pioneiro da TADF no fulereno C_{70} [67]. Após ter sido utilizado com sucesso no estudo da TADF dos fulerenos, Adachi e colaboradores, em 2012, aplicaram este método, que denominaram por "método de Berberan-Santos", para caracterizar a TADF de emissores, para aplicar em OLEDs. [103]. A grande novidade deste método, e que o torna fundamental para a caracterização da TADF, é a possibilidade de calcular, em simultâneo, o ΔE_{ST} e o Φ_{ISC} , utilizando unicamente os resultados experimentais da dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura. Para isso é necessário que a eficiência da TADF seja significativa, de modo a que I_F apresente uma dependência com a temperatura. Este método tem como base a **equação 2.29**, que pode ser reescrita da seguinte forma [67,68]

$$\ln\left[\frac{I_{PF}}{I_{DF}} - \left(\frac{1}{\Phi_{ISC}} - 1\right)\right] = \ln(-A\tau_P\Phi_{ISC}) + \frac{\Delta E_{ST}}{k_BT}.$$
(2.52)

A atribuição de valores a Φ_{ISC} , altera o quadrado do coeficiente de correlação (R^2) do ajuste linear aplicado. A forma do gráfico depende fortemente do valor do Φ_{ISC} , ver **Figura 2.K.1** (**Anexo 2.K**), não sendo, em geral, uma linha recta. Neste sentido, o melhor R^2 do ajuste corresponde ao valor ideal do Φ_{ISC} e, simultaneamente, do ΔE_{ST} . Este último parâmetro é obtido a partir do valor do declive da recta de ajuste e é extremamente sensível ao valor de Φ_{ISC} . A aplicação deste método às amostras de $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX, está representada na **Figura 2.18**, para várias temperaturas, que estão compreendidas entre 25 e 95 °C.



Figura 2.18 – Dependência do quociente I_{PF}/I_{DF} , de acordo com a **equação 2.52**, com a temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (**a**) PS e (**b**) ZX. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado), em PS, são as seguintes: y = 3415x - 15 [$C_{70}(1)$, $R^2 = 0.999$], y = 3458x - 16 [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0.999$]. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado), em ZX, são as seguintes: y = 3985x - 17 [$C_{70}(1)$, $R^2 = 0.999$], y = 3948x - 18 [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0.999$]. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 4 %, ao passo que em ZX é cerca de 5 %.

Os valores do Φ_{ISC} e ΔE_{ST} obtidos através do ajuste por este método, para todas as amostras estudadas, em

PS e ZX, são dados nas **Tabelas 2.5** e **2.6**, respectivamente.

Tabela 2.5 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C_{70} , estudadas em PS, de acordo com a equação 2.52. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $\Phi_{ISC} \approx 2\%$, $\Delta E_{ST} \approx 3\%$ e $A\tau_P \approx 15\%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
Φ_{ISC}	0,995	0,995	0,996	0,996	0,996	0,997
$A\tau_P/10^6$	4,7	4,5	4,3	6,9	5,4	6,6
ΔE_{ST} (kJ/mol)	28,4	28,2	27,7	28,6	27,7	27,9
$\Delta E_{ST} (\rm cm^{-1})$	2370	2350	2310	2390	2310	2330

Tabela 2.6 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C_{70} , estudadas em ZX, de acordo com a **equação 2.52**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $\Phi_{ISC} \approx 2\%$, $\Delta E_{ST} \approx 3\%$ e $A\tau_P \approx 20\%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	C ₇₀ (88)
Φ_{ISC}	0,995	0,996	0.996	0,996	0,996	0,996
$A \tau_{P} / 10^{7}$	2,6	2,2	2,6	2,9	3,6	3,9
ΔE_{ST} (kJ/mol)	33,1	32,7	32,7	32,7	32,8	32,8
ΔE_{ST} (cm ⁻¹)	2770	2730	2730	2730	2740	2740

De acordo com o que foi discutido na **Secção 1.1.3** (página 10), a alteração da composição isotópica de uma molécula não tem qualquer efeito na energia dos estados electrónicos. Os resultados apresentados nas **Tabelas 2.5 e 2.6**, indicam que o aumento da percentagem de carbon-13 não influência o ΔE_{ST} .

Para estimar o valor mínimo do Φ_{ISC} , a equação 2.29 pode ser rescrita da seguinte forma

$$\Phi_{ISC} = \frac{1}{1 + \frac{I_{PF}}{I_{DF}}} \frac{1}{\Phi_{rISC}}.$$
(2.53)

Como Φ_{rISC} é menor ou igual que a unidade, o valor mínimo do Φ_{ISC} (Φ_{ISC}^{min}) é dado por [67]

Capítulo 2 – Estudo do Efeito Isotópico na TADF do Fulereno C70

$$\Phi_{ISC}^{min} = \frac{1}{1 + \frac{I_{PF}}{I_{DF}}},$$
(2.54)

onde o valor de Φ_{ISC}^{min} é próximo do valor de Φ_{ISC} , à medida que Φ_{rISC} é próximo da unidade e que a temperatura aumenta. Para as amostras presentes na **Figura 2.18**, o Φ_{ISC}^{min} é 0,993 e 0,994, para o $C_{70}(1)$, e 0,995 e 0,995, para o $C_{70}(88)$, em PS e ZX, respectivamente. Estes valores são muito próximos dos valores obtidos para o Φ_{ISC} , ver **Tabelas 2.5** e **2.6**.

Alternativamente, pode ser aplicado um método não-linear aos resultados obtidos para o quociente I_{DF}/I_{PF} [71]. Ao rescrever a **equação 2.29**, podemos definir esse quociente da seguinte forma,

$$\frac{I_{DF}}{I_{PF}} = \frac{1}{[a+b\exp(c/T)]},$$
(2.55)

onde

$$a = \frac{1}{\phi_{ISC}} - 1, \tag{2.56}$$

$$b = \frac{1}{A\Phi_{ISC}\tau_P} \tag{2.57}$$

e

$$c = \frac{\Delta E_{ST}}{R}.$$
(2.58)

Os ajustes, com a equação 2.55, aos resultados experimentais do $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX, estão representados na Figura 2.19. Os ajustes de todas as amostras estudadas, em PS e ZX, estão presentes nas Figuras 2.K.3 e 2.K.4, (Anexo 2.K), respectivamente.



Figura 2.19 – Ajuste não linear do quociente I_{DF}/I_{PF} , de acordo com a **equação 2.55**, em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em **(a)** PS e **(b)** ZX. As linhas a preto e azul correspondem à dependência teórica do I_{DF} com a temperatura, de acordo com a **equação 2.55**, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, respectivamente. Os resíduos correspondentes ao melhor ajuste estão representados no topo dos gráficos.

Embora a gama de temperaturas experimental esteja compreendida entre 25 e 95 °C, o ajuste com a equação 1.50 permite extrapolar os valores do quociente I_{DF}/I_{PF} entre as baixas e as altas temperaturas. Contrariamente aos parâmetros *b* e *c*, o parâmetro *a* foi obtido através do valor do Φ_{ISC} , que foi estimado pelo método de Berberan-Santos. Assim, o número de parâmetros que são submetidos a ajuste diminui, o que permite aumentar a correlação entre os restantes (esta abordagem deve-se à semelhança entre os dois métodos). Os parâmetros fotofísicos, em PS e ZX, obtidos a partir dos ajustes, são indicados nas **Tabelas 2.7** e **2.8**, respectivamente

Tabela 2.7 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C₇₀, em PS, de acordo com a **equação 2.55**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $b \approx 10 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
b/10 ⁻⁷	2,1	2,2	2,4	1,5	1,9	1,5
ΔE_{ST} (kJ/mol)	28,4	28,1	27,6	28,4	27,6	27,8
$\Delta E_{ST} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	2370	2350	2310	2370	2310	2330

Tabela 2.8 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C₇₀, em ZX, de acordo com a **equação 2.55**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $b \approx 8 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	<i>C</i> ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
b/10 ⁻⁸	4,6	3,5	3,5	3,5	2,7	1,9
ΔE_{ST} (kJ/mol)	33,0	33,2	32,9	32,6	32,8	32,8
$\Delta E_{ST} (\mathrm{cm}^{-1})$	2760	2780	2750	2730	2740	2740

Tendo em conta a semelhança entre a forma linear (equação 2.52) e não-linear (equação 2.55) do método de Berberan-Santos, é de esperar a conformidade observada para os valores do ΔE_{ST} . Dos resultados obtidos para este parâmetro, podemos destacar dois pontos fundamentais: o primeiro é a correspondência, dentro do erro, para todas as amostras estudadas, na mesma matriz, ao passo que o segundo é diferença significativa, deste parâmetro, entre as matrizes de PS e ZX, sendo os resultados obtidos em ZX superiores, em cerca de 5 kJ/mol, aos resultados obtidos em PS. A justificação para esta diferença é referida mais à frente, na Secção 2.3.4, quando os resultados desta secção forem interpretados em conjunto.

2.3.1.2. Dependência do I_{DF}/I_P com a temperatura (método de Rosenberg-Parker)

A existência das emissões da TADF e de fosforescência, permite a utilização do método que considera a dependência do quociente entre estas duas emissões, com a temperatura. Este método, que aqui designamos por "método de Rosenberg-Parker", foi inicialmente sugerido, de uma forma pouco clara, por Jablonski [104]. Posteriormente, Rosenberg e Shombert [93] e Hatchard e Parker [94] aperfeiçoaram (deram um significado físico às constantes que haviam sido sugeridas por Jablonski) e aplicaram este método aos processos de emissão de fluorescência retardada da acridina e eosina, respectivamente. A utilização de um gráfico de Arrhenius, para o quociente I_{DF}/I_P em função da temperatura, ver **equação 2.31**, permite determinar o valor do ΔE_{ST} , a partir do declive da recta de ajuste. A aplicação deste método ao C_{70} está, como já foi referido, limitado a uma pequena gama de temperaturas, compreendidas entre 218 K ($-55 \,$ °C) e 268 K ($-5 \,$ °C). Garcia e Berberan-Santos aplicaram este método ao C_{70} em parafina para determinar o valor do ΔE_{ST} e demonstrar a validade do método de Berberan-Santos [67]. Embora para o C_{70} não seja

facilmente aplicado (a fosforescência, que possui uma eficiência reduzida, varia com a temperatura e encontra-se próxima, em energia, da banda 0 - 0 da TADF, para além de se localizar numa região em que a eficiência do fotomultiplicador é muito baixa), o método de Shombert-Parker é útil quando a eficiência da TADF é reduzida, quando comparada com a eficiência da PF (é fundamental haver uma separação energética entre as emissões da TADF e fosforescência, de modo a observar a variação das intensidades relativas). Este método é geralmente utilizado para determinar o valor do ΔE_{ST} em xantenos e PAHs, pois nestes sistemas, a eficiência da TADF é muito reduzida (a I_F , obtida por excitação contínua, é independente da temperatura) [36,94].

O método de Rosenberg-Parker consiste na combinação das **equações 2.31** e **1.93** (página 57), na seguinte forma linearizada,

$$\ln\left(\frac{I_{DF}}{I_P}\right) = \ln \tau_P \Phi_F A - \frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}.$$
(2.59)

A aplicação da equação 2.59 aos resultados experimentais apresentados na Figura 2.17, permite determinar o ΔE_{ST} , através de uma regressão linear. Na Figura 2.20 estão representados os ajustes lineares, de acordo com a equação 2.59.



Figura 2.20 – Dependência do quociente I_{DF}/I_P com a temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX, de acordo com a **equação 2.59**. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) em PS são as seguintes: $y = 3543x + 15 [C_{70}(1), R^2 = 0.997], y = 3405x + 15 [C_{70}(88), R^2 = 0.995]$. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) em ZX são as seguintes: $y = 3443x + 14 [C_{70}(1), R^2 = 0.995], y = 3589x + 15 [C_{70}(88), R^2 = 0.996]$. Os erros típicos dos resultados em PS é cerca de 9 %, ao passo que em ZX é cerca de 14 %.

Os parâmetros, ΔE_{ST} e $\tau_P \Phi_F A$, obtidos a partir dos ajustes apresentados, são dados nas **Tabelas 2.9** e **2.10**, para as matrizes de PS e ZX, respectivamente.

Tabela 2.9 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C_{70} , em PS, de acordo com a **equação 2.59**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $\tau_P \Phi_F A \approx 30 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	C ₇₀ (88)
$ au_P \Phi_F A/10^6$	3,5	5,3
ΔE_{ST} (kJ/mol)	29,5	28,3
$\Delta E_{ST} (cm^{-1})$	2470	2370

Tabela 2.10 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C_{70} , em ZX, de acordo com a **equação 2.59**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $\tau_P \Phi_F A \approx 15 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 5 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	C ₇₀ (88)
$ au_P \Phi_F A/10^6$	1,5	3,3
ΔE_{ST} (kJ/mol)	29,8	28,6
$\Delta E_{ST} (cm^{-1})$	2490	2390

Para a aplicação do método de Rosenberg-Parker apenas foram medidas, em PS e ZX, as amostras de $C_{70}(1) \in C_{70}(88)$, isto porque o objectivo deste estudo foi demonstrar que o valor do ΔE_{ST} seria idêntico por todos os métodos apresentados e praticamente independente da percentagem de carbono-13. No entanto, como este método requer a aplicação de um tratamento de dados, que tem por base um conjunto de aproximações, o erro associado dos parâmetros obtidos do ajuste é elevado. Ainda assim, observa-se uma boa concordância entre os valores do ΔE_{ST} obtidos por este método e pelo método de Berberan-Santos, isto para o PS. Para o ZX, os valores obtidos pelo método de Berberan-Santos. A explicação para esta diferença está nas condições experimentais e no tratamento de dados aplicado, que tal como referimos, resulta de várias aproximações. É importante mencionar que, apesar do elevado erro associado, os valores do ΔE_{ST} , dos dois extremos, são idênticos, dentro da mesma matriz.

2.3.1.3. Dependência do *I*_{DF} com a temperatura

Embora o estudo das intensidades da TADF em função da temperatura possa parecer simples, existem múltiplos factores que limitam a sua investigação e, por consequente, a aplicação dos métodos apresentados anteriormente. Quando a eficiência da TADF é significativamente inferior à eficiência da PF, algo que não é observado para o C_{70} mas é muito comum em sistemas que apresentam TADF, e o ΔE_{ST} é reduzido, de tal forma que as emissões da TADF e de fosforescência se sobrepõem (em muitos dos sistemas estudados, a emissão de fosforescência nem sequer é observada), os métodos de Berberan-Santos e Rosenberg-Parker não podem ser aplicados. Esta situação é comum em moléculas com TADF, sintetizadas para a aplicação em OLEDs de 3ª geração. Neste sentido, um método que permita o cálculo do ΔE_{ST} , com base apenas na intensidade da TADF, seria uma adição fundamental ao conjunto de métodos, que foram apresentados. É importante referir que a utilização do método espectroscópico, que é tido como alternativa a todos estes métodos, para o cálculo do ΔE_{ST} , depende da observação da emissão de fosforescência. Na ausência desta emissão, porque a eficiência é reduzida ou porque a diferença de energia entre as emissões da TADF e fosforescência é pequena (< 10 kJ/mol ou 810 cm⁻¹), este método não pode ser aplicado.

Recentemente, foi sugerido por nós um método que permite para superar as limitações dos métodos apresentados, ao considerar apenas a dependência dos resultados experimentais, absolutos ou normalizados, da I_{DF} , com a temperatura [96]. A alteração da **equação 2.55** em função de apenas I_{DF} permite obter a seguinte relação

$$I_{DF} = (\alpha + \beta \exp c/T)^{-1}$$
(2.60)

em que $\beta/\alpha = b/a$ e ΔE_{ST} pode ser obtido a partir do parâmetro *c*, ver **equação 2.58**. Tendo em conta a novidade e simplicidade deste método, foram feitos vários estudos para analisar a sua validade, comparando os valores do ΔE_{ST} com os valores obtidos pelo método de Rosenberg-Parker, para vários xantenos, ver **Anexo 2.L**. É importante referir que este método considera que a PF não apresenta qualquer dependência com a temperatura. Na **Figura 2.21** estão representadas as curvas de melhor ajuste, obtidas com a **equação 2.60**, à dependência experimental do I_{DF} com a temperatura, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX.



Figura 2.21 – Ajuste não linear da I_{DF} em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. As linhas a preto e azul correspondem aos ajustes teóricos da I_{DF} , de acordo com a **equação 2.60**, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, respectivamente, sendo que os resíduos correspondentes estão representados no topo de cada gráfico.

O ajuste com a **equação 2.60** assume que $I_{PF} = 1$ e, por isso, o quociente I_{DF}/I_{PF} é equivalente apenas ao I_{DF} . Os valores dos ajustes, em PS e ZX, são dados nas **Tabelas 2.11** e **2.12**, respectivamente.

Tabela 2.11 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C_{70} , em PS, de acordo com a **equação 2.60**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $b \approx 25 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 4 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	C ₇₀ (88)
$b/10^{-5}$	1,8	2,3	2,0	1,5	1,5	1,6
ΔE_{ST} (kJ/mol)	28,8	28,1	28,1	28,4	28,1	27,8
ΔE_{ST} (cm ⁻¹)	2410	2350	2350	2380	2350	2320

Da aplicação do presente método aos xantenos é observado uma boa correlação entre estes valores do ΔE_{ST} e os valores que foram obtidos pelo método de Shombert-Parker, com excepção para a eosina-y e floxina-b, em PVA, em que os valores diferem cerca de 3 kJ/mol, ver **Anexo 2.L**. É certo que ambos os métodos possuem erros associados: o método de Shombert-Parker depende da forma e sobreposição entre os espectros de emissão de TADF e fosforescência, ao passo que o método que aqui apresentamos depende fortemente da evolução do I_{DF} com a temperatura, sendo o ΔE_{ST} afectado quando existe uma quebra do aumento exponencial. Para além disso, a utilização dos máximos, ao invés das áreas, de cada espectro de emissão, é também uma fonte de erro e só permite a comparar os valores do ΔE_{ST} obtidos por diferentes métodos, para o mesmo composto (a comparação dos valores do ΔE_{ST} , obtidos pelos vários métodos, dos vários xantenos estudados, pressupõe a utilização de um factor de correcção experimental, visto que as emissões surgem em regiões diferentes). Para o caso do C_{70} , a aplicação do método do I_{DF} apresenta resultados semelhantes aos obtidos pelos métodos apresentados anteriormente, com as amostras dissolvidas em PS a apresentar resultados menores, em cerca de 5 kJ/mol, relativamente às amostras, em ZX. Estes resultados são, de certa forma, esperados, isto se recordarmos que a **equação 2.60** deriva das **equações 2.52** e **2.55**. Os valores obtidos, através dos métodos apresentados, para o ΔE_{ST} e Φ_{ISC} , são confrontados, mais à frente, na **Secção 2.3.4**, com os mesmo valores, obtidos pelos métodos que combinam a emissão de TADF com os decaimentos.

Tabela 2.12 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C_{70} , em ZX, de acordo com a **equação 2.60**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $b \approx 25 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 2 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	<i>C</i> ₇₀ (85)	<i>C</i> ₇₀ (88)
b/10 ⁻⁶	3,5	3,8	3,6	2,9	2,4	1,9
ΔE_{ST} (kJ/mol)	33,3	33,0	32,8	33,1	33,1	33,6
$\Delta E_{ST} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	2790	2760	2740	2770	2770	2810

2.3.2. Estudo fotofísico com base em medições resolvidas no tempo (decaimentos)

As medições resolvidas no tempo permitem obter informações importantes acerca do meio em que a molécula está dissolvida. Para todas as amostras de C_{70} estudadas, em solução, o tempo de decaimento da PF é descrito apenas por uma exponencial que, dentro do erro típico das medições experimentais (~ 7 %), é praticamente independente do solvente, ver **Figura 2.22**.



Figura 2.22 – Tempos de decaimento da PF (τ_{PF}) das várias composições isotópicas de C_{70} , em tolueno (pontos a azul), PS (pontos a preto) e ZX (pontos a vermelho), à temperatura ambiente. Os erros típicos das medições apresentadas são os seguintes: ≈ 7 %, em tolueno, ≈ 8 %, em PS, e ≈ 6 %, em ZX.

Contrariamente aos tempos de decaimento em solução, os tempos de decaimento em matriz nem sempre são descritos por apenas uma exponencial. Em certos casos, muito por força da excitação intensa que é utilizada, os decaimentos das amostras de C_{70} em matriz, são descritos por duas exponenciais, uma componente curta, que corresponde ao tempo de decaimento de fluorescência do C_{70} (valor aqui

considerado e que é muito próximo do valor obtido em solução, ver **Figura 2.22**), e uma componente longa, com um tempo de decaimento na ordem dos 4 ns, que corresponde, possivelmente, à espécie produzida pela irradiação da amostra. Estudos preliminares demonstram que os tempos de decaimento de amostras que tenham sido estudadas em estado estacionário, na ausência de O_2 , apresentam um contributo maior da componente longa no decaimento total, ver **Anexo 2.M**. Ainda assim, amostras que não foram estudadas, após várias acumulações e consequentes excitações com o LASER, a 532 nm, tendem a formar essa espécie, mesmo na presença de O_2 , ver **Anexo 2.M**. Em todas as amostras estudadas, seja em PS, ZX ou tolueno, é evidente que não existe qualquer efeito da matriz nos tempos de decacimento da PF, ver **Figura 2.22**, contrariamente ao que é observado com os espectros de emissão de PF e TADF. Esta ausência do efeito da matriz resulta do facto da desactivação de S₁ ser totalmente dominada pelo processo de ISC ($\Phi_{ISC} \approx 1$), sendo que este processo não é afectado pelo meio. De forma semelhante, o efeito reduzido do aumento da percentagem de carbono-13, ver os resultados na **Figura 2.24**, no tempo de decaimento da PF, reflecte a influência desprezável no ISC, à semelhança do que se confirmou do cálculo do Φ_{ISC} , pelo método de Berberan-Santos, ver **Tabelas 2.5** e **2.6**, para os resultados em PS e ZX, respectivamente [35].

Contrariamente aos tempos de decaimento da PF, os tempos de decaimento de fosforescência (τ_P) e TADF (τ_{DF}) apresentam uma dependência significativa com a temperatura, percentagem de carbono-13 e matriz, sendo que esta última não é tão significativa como as duas primeiras. Na **Figura 2.23** estão representados os tempos de decaimento de fosforescência e TADF em função da temperatura, para as amostras de $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX.



Figura 2.23 – Tempos de decaimento de fosforescência e TADF em função da temperatura, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. Os comprimentos de onda de excitação e emissão são 470 nm e 699 nm (PS) e 698 nm (ZX), respectivamente. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms. Os decaimentos das restantes amostras estudadas, estão presentes no Anexo 2.N.

Com o aumento da temperatura, o τ_P e τ_{DF} diminuem de uma forma contínua. Os resultados experimentais obtidos demonstram um efeito reduzido da matriz, o que revela que k_G^T é pouco afectado pelo meio, contrariamente ao que acontece com a k_P , ver **Figura 2.F.2** (**Anexo 2.F**). Por sua vez, o aumento do tempo de decaimento de fosforescência e TADF com o aumento da percentagem de carbono-13, é

significativo e está em concordância com os resultados experimentais obtidos por Baleizão e Berberan-Santos [35].

Os resultados experimentais apresentados na **Figura 2.23**, podem ser divididos em três regiões de temperaturas operacionais: a região compreendida entre os 77 K ($-196 \,^{\circ}$ C) e 213 K ($-60 \,^{\circ}$ C), onde apenas se observa os decaimentos de fosforescência; a região compreendida entre os 213 K ($-60 \,^{\circ}$ C) e 288 K ($15 \,^{\circ}$ C), onde se observa, em simultâneo, os decaimentos de fosforescência e TADF (os decaimentos obtidos aos comprimentos de onda máximos da fosforescência, 805 nm, e TADF, 700 nm, são, como seria de esperar, idênticos); e a região superior a 288 K ($15 \,^{\circ}$ C), onde apenas se observa os decaimentos da TADF. Na **Figura 2.24** estão representados os valores, divididos pelas três regiões operacionais.



Figura 2.24 – Tempos de decaimento de fosforescência e TADF em função da temperatura, para a amostra de $C_{70}(1)$ em PS (círculos a cheio) e ZX (círculos abertos), separados pelas diferentes regiões de temperatura operacionais. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms.

A dependência dos tempos de decaimento de fosforescência com a temperatura, observada na **Figura 2.24**, deve-se a duas razões diferentes: até 213 K (-60 °C), a contribuição da transição $S_1 \leftarrow T_1$ (rISC), como processo de desactivação do estado tripleto, é nula e, por isso, a diminuição do tempo de decaimento de fosforescência está associada unicamente à variação do k_G^T com a temperatura. Para temperaturas superiores aos 213 K (-60 °C), a TADF surge e o rISC passa também a contribuir para a desactivação do estado tripleto, o que significa que o tempo de decaimento da PF passa a afectar o tempo de decaimento de fosforescência, por intermédio dos ciclos $S_1 - T_1 - S_1$ (de forma idêntica, o tempo de decaimento de fosforescência também afecta o tempo de decaimento da PF).

2.3.2.1. Tempos de decaimento de fosforescência: região das baixas temperaturas (entre −196 e −60 °C)

Na região das baixas temperaturas, a dependência dos tempos de decaimento com a temperatura não é totalmente uniforme: as amostras com maior percentagem de carbono-13 (50 %, 85 % e 88 %), para temperaturas inferiores a 93 K (-180 °C), os tempos de decaimento de fosforescência são constantes, pois a diferença entre os tempos de decaimento de fosforescência, a 77 K (-196 °C) e 93 K (-180 °C), é mínima. Se compararmos os valores dos tempos de decaimento de fosforescência medidos para o $C_{70}(1)$,

a 77 K (49 ± 0.3 ms, em PS, e 51 ± 0.4 ms, em ZX) com os valores dos tempos de decaimento de fosforescência, publicados a temperaturas muito baixas $(51 \pm 2 \text{ ms}, \text{ em tolueno}/10 \% \text{ poli}(\alpha$ metilestireno), a 9 K, e 52 ± 2 ms, numa matriz de néon, a 4 K [54]), podemos confirmar que, dentro do erro, os tempos de decaimento de fosforescência são, de facto, constantes. É importante mencionar que estes valores são válidos apenas para temperaturas superiores a 2 K. De acordo com o que foi mencionado na Secção 2.1.3.1 (página 85), à temperatura de ebulição do hélio, cerca de 1,2 K, o decaimento do estado tripleto apresenta duas componentes, em que cada uma corresponde ao decaimento de um subnível deste estado (como o estado tripleto possui três subníveis, T_x , T_y e T_z , podemos prever que dois dos três subníveis isoenergéticos). Dos vários estudos a 1,2 K, na presença de campo magnético, foi confirmado que, após o ISC, o subnível do tripleto mais populado é o T_z e que o T_x e o T_y são isoenergéticos, ver Figura 2.25 [65,105]. No que diz respeito aos decaimentos, o tempo de decaimento de T_z (1/ k_z) é cerca de 3 vezes menor do que o tempo de decaimento de T_x/T_y $(1/k_x \approx 1/k_y)$, 26 ± 0.4 ms e 82 ± 1.5 ms, respectivamente [105]. Assim, para temperaturas inferiores a 1,2 K, o equilíbrio térmico entre os diferentes subníveis torna-se muito lento e o tempo de decaimento intrínseco do tripleto, que para temperaturas superiores é descrito apenas por uma exponencial, passa a ser descrito por mais do que uma exponencial, tornando-se também dependente do comprimento de onda de emissão [106].



Figura 2.25 – Diagrama esquemático dos três subníveis do tripleto na ausência e presença de campo magnético (B_0). Adaptado de [65].

O tempo de decaimento de fosforescência é, na maioria dos casos (a exceção são os PAHs deuterados [1]), dominado pelo k_G^T . A dependência desta constante, com a temperatura, pode ser descrita através da seguinte relação,

$$k_{G}^{T}(T) = \frac{1}{\tau_{P}(T)} = k_{G}^{T}(0)[1 - \exp(-E_{a}/RT)] + k_{G}^{T}(\infty)\exp(-E_{a}/RT)$$

$$= k_{G}^{T}(0) + A\exp(-E_{a}/RT),$$
(2.61)

onde $A = k_G^T(\infty) - k_G^T(0)$ e E_a são o factor pré-exponencial e a energia de activação, respectivamente, correspondentes à parte do k_G^T , que é dependente da temperatura. A **equação 2.61** corresponde a um modelo degrau, no qual k_G^T é igual a $k_G^T(0)$, para energias inferiores a E_a , ou igual a $k_G^T(\infty)$, para energias superiores a E_a , cuja população relativa a uma dada temperatura é dada pela distribuição de Boltzmann, ver **equação 1.19** (página 13), sendo que é implicitamente assumido um contínuo de estados. No seguimento da **equação 2.61**, o tempo de decaimento de fosforescência, dependente da temperatura, pode ser definido da seguinte forma,

$$\tau_P(T) = \frac{1}{k_G^T(0) + A \exp(-E_a/RT)}.$$
(2.62)

Para temperaturas muito elevadas (infinitas), a equação 2.62 pode ser definida por

$$\tau_P(\infty) = \frac{1}{k_G^T(0) + A}.$$
(2.63)

Os ajustes individuais dos tempos de decaimento de fosforescência, de acordo com a **equação 2.62**, na região das baixas temperaturas, inferiores a 228 K (-45 °C), estão representados na **Figura 2.26**, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX. Os ajustes individuais de todas as amostras do C_{70} , em PS e ZX, estão representadas nas **Figuras 2.N.4** e **2.N.5** (**Anexo 2.N**).

A fraca dependência do k_G^T , observada na região das baixas temperaturas para muitas moléculas aromáticas, em matrizes poliméricas e outros sólidos, pode ter origem quer em contribuições internas (intramoleculares) quer no meio em que estas se encontram dissolvidas (intermoleculares). Não existe um consenso generalizado relativamente à natureza da contribuição principal para a desactivação não-radiativa, no entanto, é largamente conhecida a importância das contribuições internas, em solução. As energias de activação obtidas para os PAHs na matriz amorfa de polimetilmetacrilato (PMMA) encontram-se compreendidas entre os 200 e os 500 cm⁻¹ e consideram-se que possam ter origem nas vibrações intramoleculares [107,108]. Estudos em fase gasosa permitiram confirmar que os modos vibracionais de menor frequência têm uma grande influência na dependência da velocidade de transição $T_1 \rightarrow S_0$ com a temperatura [83]. Apenas a temperaturas elevadas, superiores à temperatura ambiente, é que foi observado que a supressão por transferência de energia do tripleto para a matriz ocorre quando a diferença de energia entre a molécula e o polímero é pequena [108].



Figura 2.26 – Ajustes individuais do τ_P , de acordo com a **equação 2.62**, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. Os ajustes das restantes amostras estudadas, com os respectivos resíduos, estão presentes no Anexo 2.N. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms.

No presente estudo, os ajustes individuais às várias amostras, em PS e ZX, permitem afirmar que a energia de activação é independente da composição isotópica e, dentro do erro, é idêntica para os dois polímeros. Neste sentido, identificado que não existe uma dependência deste parâmetro com a percentagem de carbono-13, foi realizado um ajuste global de todas as amostras, em PS e ZX, para as baixas temperaturas. Na **Figura 2.27** estão representados os ajustes globais, a baixas temperaturas, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX.



Figura 2.27 – Ajustes globais do τ_P , de acordo com a **equação 2.62**, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. Os ajustes das restantes amostras estudadas, com os respectivos resíduos, estão presentes no **Anexo 2.N**. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms.

Os parâmetros obtidos através deste ajuste são dados nas **Tabelas 2.13** e **2.14**. No **Anexo 2.N** estão representados os parâmetros obtidos através dos ajustes individuais, para o PS e ZX. É também apresentada, no **Anexo 2.N**, a comparação entre os resíduos obtidos a partir dos ajustes globais e dos ajustes individuais, em PS e ZX.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)	
$k_{G}^{T}(0) (\mathrm{ms}^{-1})$	0,021	0,020	0,017	0,014	0,011	0,011	
$\tau_P (ms)$	49	51	60	69	89	92	
$A(s^{-1})$	70	63	56	45	40	33	
E_a (kJ/mol)		4,1					
$E_a (\mathrm{cm}^{-1})$			3	340			

Tabela 2.13 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste global para as várias amostras de C_{70} em PS, de acordo com a **equação 2.62**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) \approx 13$ %, $A \approx 93$ % e $E_a \approx 62$ %.

De acordo com os resultados experimentais, o aumento da composição isotópica do C_{70} reflecte o aumento teórico do $k_G^T(0)$ e, por consequente, do τ_P . A energia de activação obtida do ajuste teórico, é coincidente com as energias típicas dos modos vibracionais do esqueleto (intramoleculares), tal como foi discutido anteriormente. O elevado erro associado à energia de activação, que sugere que este parâmetro é independente do meio, deve-se a uma definição reduzida da curva dos tempos de decaimento com a
temperatura, o que reduz a correlação entre os parâmetros de ajuste. Esta definição é tanto menor, quanto maior é a composição isotópica. Os ajustes individualizados, nas **Figuras 2.N.4** e **2.N.5** (**Anexo 2.N**), reflectem um aumento do E_a com a composição isotópica, no entanto, este aumento deve-se, unicamente, à perda de correlação entre os parâmetros. A perda de correlação dos parâmetros também tem efeito na qualidade do ajuste global.

_	Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
	$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,020	0,019	0,016	0,014	0,011	0,011
-	$\tau_P (ms)$	51	53	61	71	91	95
-	$A(s^{-1})$	56	50	43	36	33	33
-	E_a (kJ/mol)	3,8					
-	$E_a (\mathrm{cm}^{-1})$	320					

Tabela 2.14 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste global para as várias amostras de C_{70} em ZX, de acordo com a **equação 2.62**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) \approx 12 \%$, $A \approx 83 \%$ e $E_a \approx 60 \%$.

Em 2014, apresentamos uma interpretação diferente à que foi apresentada, ao considerar que a energia de activação, definida na **equação 2.62**, corresponde, de facto, a uma diferença de energia entre dois estados tripletos, $T_1 \, e \, T_2$, próximos em energia [80]. Este facto foi confirmado experimentalmente, em 2015, por Uvarov, Behrends e Kulik [64]. Discutimos, na **Secção 2.1.3.1** (página 85), que o C_{70} é uma das excepções à regra de Kasha, quer na emissão de PF quer na emissão de fosforescência. Com base em vários artigos, que apontam para uma emissão de T_2 , que dista a cerca de 250 cm⁻¹ da origem de T_1 (valor estimado pelo método espectroscópico), foi sugerido por nós um método para a análise dos tempos de decaimento do $C_{70}(1) \, e \, C_{70}(88)$, que considera dois estados tripletos, em equilíbrio térmico, sendo que cada estado possui um tempo de decaimento independente. Através da aplicação da equação

$$\tau_P(T) = \frac{1 + (g_2/g_1) \exp(-\Delta E_{TT}/RT)}{k_G^T(0) + (g_2/g_1)(1/\tau_2) \exp(-\Delta E_{TT}/RT)'}$$
(2.64)

onde $g_1 e g_2$ são as degenerescências dos estados $T_1 e T_2$, respectivamente, e ΔE_{TT} corresponde à diferença de energia entre os estados $T_2 e T_1$, é possível obter valores de ΔE_{TT} , para o $C_{70}(1) e C_{70}(88)$, compreendidos entre 3,6 e 5,0 kJ/mol, que dentro do erro, são independentes da matriz e da composição isotópica [80]. Embora se atribua uma degenerescência a $g_1 e g_2$ de 1 (transição radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ proibida) e 2 (transição radiativa $T_2 \rightarrow S_0$ permitida), respectivamente, a variação do quociente g_2/g_1 tem um efeito significativo em τ_2 e um efeito moderado em ΔE_{TT} [80]. O valor obtido para o τ_2 é cerca de 3 a 4 vezes inferior ao valor obtido para o τ_1 , que não depende com o quociente g_2/g_1 , e aumenta para cerca do dobro, quando a percentagem de carbono-13 passa de 1 para 88 % [80]. De forma a aprofundar o estudo presente na referência 80, o ajuste global, com a **equação 2.64**, foi obtido para as várias percentagens de carbono-13 e os valores dos parâmetros, assim como os respectivos resíduos, do ajuste são dados nas **Tabelas 2.0.1** e **2.0.2** e **Figuras 2.0.1** e **2.0.2**, para o PS e ZX, respectivamente, no **Anexo 2.0**. Os resultados com o ajuste global, para as várias percentagens de carbono-13, são idênticos aos resultados obtidos para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$ reflectem, em boa aproximação, a evolução com as composições isotópicas, isto no que ao ΔE_{TT} e à razão τ_1/τ_2 , diz respeito.

2.3.2.2. Tempos de decaimento de fosforescência e TADF: da região intermédia à região das altas temperaturas (superiores a −60 °C)

Tal como foi observado no espectro de emissão resolvido no tempo, ver **Figura 2.16**, a TADF surge a uma temperatura próxima dos 208 K (-65 °C). Este valor pode ser identificado, embora seja aproximado, a partir da **Figura 2.26**, onde o ajuste teórico aos tempos de decaimento de fosforescência se começa a destacar dos resultados experimentais. Os tempos de decaimento para as temperaturas superiores a 208 K foram medidos aos comprimentos de onda máximo de ambas as emissões (815 nm, para a fosforescência, e 700 nm, para a TADF), no entanto, de acordo com o mecanismo da TADF, discutido na **Secção 1.4** (página 55), os tempos de decaimento de fosforescência e TADF são, dentro do erro experimental, semelhantes.

A análise teórica para a região intermédia das temperaturas, passa por considerar, para além do tempo de decaimento de fosforescência, a existência do tempo de decaimento de TADF. Nas medidas resolvidas no tempo, e após um breve período inicial (que corresponde geralmente ao tempo de decaimento de PF), a fosforescência e TADF relaxam exponencialmente (com um tempo de decaimento que está compreendido entre alguns microssegundos e dezenas de segundos) com uma velocidade comum, que é dada por

$$\Gamma = x_S \Gamma_S + x_T \Gamma_T, \tag{2.65}$$

onde Γ_S corresponde à velocidade de relaxação do singuleto, que é definida por

$$\Gamma_S = k_F + k_G^S = \frac{1 - \Phi_{ISC}}{\tau_F},\tag{2.66}$$

 Γ_T corresponde à velocidade de relaxação do tripleto, que é definida por

$$\Gamma_T = k_P + k_G^T = \frac{1}{\tau_P},\tag{2.67}$$

e x_S e x_T corresponde às frações do estado singuleto e tripleto, respectivamente, em equilíbrio no estado excitado. Se considerarmos que $k_{ISC}^S \gg k_{ISC}^T \in \Phi_{ISC} \sim 1$, então podemos definir a **equação 2.65** da seguinte forma,

$$\frac{1}{\tau_{DF}} = \Gamma = (1 - \Phi_{ISC})k_{ISC}^T + \frac{1}{\tau_P},$$
(2.68)

onde τ corresponde a um tempo de decaimento que é comum simultaneamente à fosforescência e TADF. Neste sentido, a conjugação da **equação 2.68** com a **equação 2.62**, permite obter a dependência do tempo de decaimento de fosforescência e TADF com a temperatura,

$$\tau(T) = \frac{1}{k_G^T(0) + A \exp(-E_a/RT) + (1 - \Phi_{ISC})/3\tau_F \exp(-\Delta E_{ST}/RT)'}$$
(2.69)

onde a **equação 2.69** traduz a relaxação temporal para fosforescência e TADF, de acordo com o mecanismo dos três estados, ver **Figura 2.28**.

No seguimento do que foi feito para os ajustes das baixas temperaturas, os ajustes com a **equação 2.69**, em toda a gama de temperaturas, foram realizados globalmente, tendo sido obtidos resultados satisfatórios para os parâmetros de interesse da TADF ($\Delta E_{ST} \in \Phi_{ISC}$). Os ajustes individuais, em PS e ZX, assim como os parâmetros obtidos, são apresentados no **Anexo 2.P** (**Figuras 2.P.1** e **2.P.2** e **Tabelas 2.P.1** e **2.P.2**, respectivamente). É também representado, no **Anexo 2.P**, a comparação entre os ajustes individuais e globais, para todas as composições isotópicas, em PS e ZX (**Figuras 2.P.3** e **2.P.4**, respectivamente).



Figura 2.28 – Ajustes individuais dos tempos de decaimento de fosforescência e TADF, de acordo com a **equação 2.69**, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. Os ajustes das restantes amostras estudadas, com os respectivos resíduos, estão presentes no **Anexo 2.P**. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms.

O contributo dos tempos de decaimento da TADF para o ajuste teórico tem influência significativa na sua qualidade. Contrariamente ao que foi observado com os ajustes das baixas temperaturas (a qualidade do ajuste individual e global são muito semelhantes), a qualidade do ajuste global com as altas temperaturas é inferior à qualidade do ajuste individual, ver **Figuras 2.P.3** e **2.P.4**, ainda que os parâmetros obtidos sejam, dentro do erro, idênticos para ambos os ajustes. Os parâmetros que descrevem os tempos de decaimento de fosforescência e TADF, obtidos do ajuste global, com a **equação 2.69**, estão presentes, para todas as composições isotópicas, nas **Tabelas 2.15** e **2.16**, em PS e ZX, respectivamente.

Tabela 2.15 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste global para as várias composições isotópicas de C_{70} , em PS, de acordo com a **equação 2.69**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte $B \approx 67 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 6 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$B/10^{6} (s^{-1})$	1,7	1,7	1,6	1,3	1,3	1,2
Φ_{ISC}	0,997	0,997	0,997	0,998	0,997	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,5					
$\Delta E_{ST} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	2550					

No que diz respeito à contribuição da TADF, foi observado anteriormente que a composição isotópica não tem influência em parâmetros como o Φ_{ISC} ou o ΔE_{ST} . É na base desta observação que se pode proceder a um ajuste global (o parâmetro ΔE_{ST} é o mesmo para todas as amostras, ao passo que *B* é varia para cada amostra). No sentido de obter uma melhoria do ajuste global, os parâmetros das baixas temperaturas não foram fixos aos valores obtidos nas **Tabelas 2.N.1** e **2.N.2**. Estes parâmetros, em PS e ZX, são apresentados nas **Tabelas 2.P.1** e **2.P.1**, respectivamente, sendo estes parâmetros comparados com os parâmetros obtidos dos ajustes individuais, apenas para as baixas temperaturas.

Tabela 2.16 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste global para as várias composições isotópicas de C_{70} , em ZX, de acordo com a **equação 2.69**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $B \approx 79 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 6 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	<i>C</i> ₇₀ (85)	$C_{70}(88)$
$B/10^{6} (s^{-1})$	1,4	1,4	1,4	1,3	1,2	1,1
Φ_{ISC}	0,997	0,997	0,997	0,998	0,998	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,1					
$\Delta E_{ST} (\text{cm}^{-1})$	2600					

O parâmetro B, apresentado nas Tabelas 2.15 e 2.16, e no Anexo 2.P, é dado pela relação

$$B = (1 - \Phi_{ISC}) / 3\tau_F, \tag{2.70}$$

permite obter a magnitude do Φ_{ISC} , através do tempo de decaimento de fluorescência. Os valores calculados estão em concordância com os parâmetros presentes nas **Tabelas 2.5** e **2.6** e com os valores apresentados nas referências 67 e 35. O ΔE_{ST} é praticamente constante para todas as amostras estudadas e muito próximo do valor espectroscópico, 31,4 kJ/mol, estimado em tolueno, a 5 K [63]. A atribuição de um valor nulo ao Φ_{ISC} na **equação 2.69**, dá origem aos ajustes apresentados na **Figura 2.28**, com **a equação 2.62**, que corresponde à ausência da contribuição da TADF.

Tal como na região das baixas temperaturas, a interpretação dos dois estados tripletos foi também aplicada da região intermédia à região das altas temperaturas, onde se observa TADF. Com base nesta interpretação, a TADF passa a ser definida por um mecanismo de quatro estados, em que os três estados excitados, S_1 , T_1 e T_2 , se encontram em equilíbrio térmico [80]. O diagrama de energia dos estados electrónicos, considerados para este mecanismo, está esquematizado na **Figura 2.29**.



Figura 2.29 – Diagrama de energia para os quatro estados, de acordo com o método dos dois tripletos, com as respectivas constantes de decaimento. Adaptado de [80].

O tempo de decaimento considerando a região das altas temperaturas, pode ser obtido através da equação

$$\tau(T) = \frac{1 + (g_2/g_1) \exp(-\Delta E_{TT}/RT)}{(g_1/\tau_1) + (g_2/\tau_2)(1/\tau_2) \exp(-\Delta E_{TT}/RT) + (g_S(1 - \Phi_{ISC})/3\tau_F) \exp(-\Delta E_{ST}/RT)},$$
(2.71)

onde g_S corresponde à degenerescência do estado S_1 . Enquanto o valor do quociente g_2/g_1 se mantém idêntico ao que foi utilizado na **equação 2.64**, o valor de g_S passa dúvida, visto que não existe um consenso nos resultados relativamente à simetria do estado S_1 e também do estado S_2 (de acordo com o que foi discutido na **Secção 2.1.3.1**, ver página 85, os estados S_1 e S_2 encontram-se próximos em energia e isso pode alterar degenerescência efectiva dos estados) [43,45,65]. Tomando o valor $g_S = 2$, os resultados do Φ_{ISC} , para o ajuste com a **equação 2.71**, são, dentro do erro, idênticos aos resultados obtidos na **Tabela 2.13** e **2.14**, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX. Foi também verificado que a alteração de g_S para 1, não tem uma influência relevante nos valores do Φ_{ISC} . No que diz respeito ao ΔE_{ST} , os valores obtidos com a **equação 2.71** são, dentro do erro, idênticos aos valores do ΔE_{ST} obtidos com a **equação 2.69**. A correspondência dos parâmetros de ajuste, obtidos para as dois métodos, com o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, permite antecipar parâmetros semelhantes aos que foi obtida com a **equação 2.69**, quando os resultados experimentais são interpretados com a **equação 2.71**, para o estudo sistemático.

2.3.3. Combinação entre as medidas em estado estacionário e resolvidas no tempo

Uma forma alternativa aos métodos que apresentamos até aqui, passa por combinar as medições dos quocientes I_{DF}/I_{PF} com as medições dos tempos de decaimento da TADF. Embora possua uma maior exigência experimental, os métodos que combinam as medidas em estado estacionário e resolvidos no tempo destacam-se por apresentar um maior rigor no cálculo dos parâmetros teóricos.

2.3.3.1. Relação linear entre o quociente I_{DF}/I_{PF} e o tempo de decaimento da TADF

Anular o k_{ISC}^{T} das equações 2.18 e 2.29 permite obter a seguinte relação [72],

$$\tau_{DF} = \tau_P - \tau_P \left(\frac{1}{\Phi_{ISC}} - 1\right) \left(\frac{I_{DF}}{I_{PF}}\right).$$
(2.72)

Na **Figura 2.30** estão representados, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX, os gráficos do τ_{DF} em função do quociente I_{DF}/I_{PF} .

A equação 2.72 permite determinar o valor do $\tau_P \in \Phi_{ISC}$ através de um ajuste linear do τ_{DF} em função do quociente I_{DF}/I_{PF} , assumindo que τ_P é constante para a gama de temperaturas medidas, ou seja, o tempo de decaimento de fosforescência, na ausência de TADF, não varia. Tal como foi apresentado na Secção 2.3.2.1 (página 120), a aproximação do τ_P constante é, de certa forma, consistente com a comportamento teórico dos tempos de decaimento de fosforescência, traduzido pela equação 2.62 (para temperaturas superiores a 288 K (15 °C), a dependência do τ_P com a temperatura é inferior a 5 ms, o que pode ser considerado constante).



Figura 2.30 – Ajuste linear do tempo de decaimento de TADF (τ_{DF}) em função do quociente I_{DF}/I_{PF} , de acordo com a **equação 2.72**, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (**a**) PS e (**b**) ZX. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) em PS são as seguintes: y = -0,16x + 30 [$C_{70}(1), R^2 = 0,998$] e y = -0,20x + 56 [$C_{70}(88), R^2 = 0,997$]. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) em ZX são as seguintes: y = -0,13x + 32 [$C_{70}(1), R^2 = 0,998$], y = -0,20x + 58 [$C_{70}(88), R^2 = 0,998$]. Os erros típicos para os resultados das intensidades, em PS, é cerca de 4 %, ao passo que em ZX é cerca de 5 %. O erro típico para os resultados resolvidos no tempo, em PS, é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms.

Os parâmetros teóricos obtidos dos ajustes, com a **equação 2.72**, aos resultados experimentais estão presentes nas **Tabelas 2.17** e **2.18**. A representação, de acordo com a **equação 2.72**, das composições isotópicas, em PS e ZX, podem ser observadas no **Anexo 2.Q**.

Tabela 2.17 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas de C₇₀, em PS, de acordo com a equação 2.72. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $\tau_P \approx 2\%$ e $\Phi_{ISC} \approx 3\%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$\tau_P(ms)$	30,3	31,8	37,5	44,5	51,6	56,3
Φ_{ISC}	0,995	0,995	0,995	0,996	0,996	0,996

Tabela 2.18 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas de C₇₀, em ZX, de acordo com a equação 2.72. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $\tau_P \approx 2\%$ e $\Phi_{ISC} \approx 3\%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$\tau_P (ms)$	31,8	33,6	38,8	46,0	55,7	57,8
Φ_{ISC}	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996	0,997

Os valores teóricos do τ_P , obtidos através da **equação 2.72**, são sempre superiores aos valores médios do τ_P , obtidos da extrapolação da **equação 2.62**, para as altas temperaturas, ver **Tabelas 2.Q.1** e **2.Q.2**. Os resultados obtidos com base nestas duas equações demonstram que a **equação 2.72** sobrevaloriza o valor do τ_P relativamente ao valor médio teórico. Isto significa que a aproximação do τ_P a um valor constante, para a gama de temperaturas aqui estudada, possui um elevado erro associado, para além de sugerir que este parâmetro varia sempre com a temperatura. Podemos prever, de acordo com os ajustes teóricos presentes nas **Figuras 2.26** e **2.27**, que nas altas temperaturas, ou seja, temperaturas superiores a 358 K (85 °C), onde a variação de τ_P com a temperatura é mínima, haja um menor erro associado ao cálculo do τ_P , obtido pela **equação 2.72**.

2.3.3.2. Relação linear para determinar o ΔE_{ST}

A equação 2.29, que foi inicialmente derivada por Callis, Gouterman, Jones e Henderson [85], é frequentemente utilizada para obter o k_{ISC}^{T} , tal como é descrito pela equação 2.30. Através deste parâmetro, em conjunto com o tempo de decaimento de TADF, podemos estimar o Φ_{rISC} , para as temperaturas em que a TADF é operativa. Dos resultados experimentais dependentes da temperatura, a equação 2.29 permite determinar o ΔE_{ST} . Utilizando a equação 1.93 (página 57), a equação 2.29 pode ser rescrita na forma logarítmica,

$$\ln\left(\frac{I_{DF}/I_{PF}}{\tau_{DF}\Phi_{ISC}}\right) = \ln A - \frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}$$
(2.73)

Na Figura 2.31 estão representados, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX, os gráficos de Arrhenius, de acordo com a equação 2.73.



Figura 2.31 – Ajuste linear do logaritmo natural do k_{ISC}^T , de acordo com a **equação 2.73**, em função do inverso da temperatura, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) em PS são as seguintes: y = -3632x + 20 [$C_{70}(1)$, $R^2 = 0.999$], y = -3765x + 20 [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0.999$]. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) em ZX são as seguintes: y = -3753x + 20 [$C_{70}(1)$, $R^2 = 0.999$], y = -3761x + 20 [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0.999$]. O erro típico dos resultados das intensidades, em PS, é cerca de 4 %, ao passo que em ZX é cerca de 5 %. O erro típico dos resultados resolvidos no tempo, em PS, é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms.

Os parâmetros teóricos obtidos do ajuste linear são, para todas as composições isotópicas do C_{70} , dados nas

Tabelas 2.19 e 2.20.

Tabela 2.19 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas do C_{70} , em PS, de acordo com a equação 2.73. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $A \approx 5 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$A/10^8 (s^{-1})$	3,3	3,4	4,2	4,0	4,7	3,5
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,2	30,3	30,8	30,9	31,3	30,6
$\Delta E_{ST} (\text{cm}^{-1})$	2520	2530	2580	2580	2620	2560

Os gráficos de Arrhenius para as várias composições isotópicas do C_{70} , em PS e ZX, são dados nas **Figuras 2.R.1** e **2.R.2** (**Anexo 2.R**), respectivamente. Tendo em conta o erro associado dos parâmetros teóricos, é correcto afirmar que os valores do ΔE_{ST} pelo presente método, em ZX, são idênticos aos valores do ΔE_{ST} , em PS. Estes resultados contrariam a diferença observada para o ΔE_{ST} , quando este parâmetro foi estimado através dos métodos das intensidades. Isto reflecte a fragilidade da aplicação dos métodos das intensidades: quando o sistema não é estável o método das intensidades possui uma incerteza maior, relativamente aos métodos que consideram outros resultados experimentais. Tendo em conta a sensibilidade do ΔE_{ST} ao valor do Φ_{ISC} , é de esperar que a incerteza deste último parâmetro, estimado pelo método das intensidades, seja significativamente menor. Isto, confirma-se ao contrastar os resultados obtidos nas **Tabelas 2.5** e **2.6** com os resultados obtidos nas **Tabelas 2.15** e **2.16**.

Tabela 2.20 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas do C_{70} , em ZX, de acordo com a **equação 2.73**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $A \approx 10 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	<i>C</i> ₇₀ (85)	$C_{70}(88)$
$A/10^8 (s^{-1})$	3,8	3,8	3,6	3,4	3,2	3,6
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,2	31,2	31,1	31,1	31,0	31,3
$\Delta E_{ST} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	2610	2610	2600	2600	2590	2620

De uma forma alternativa, o ΔE_{ST} pode ser obtido através de um ajuste não-linear aos resultados experimentais do k_{ISC}^T . Assim, a **equação 2.29** pode ser definida por

$$\frac{I_{DF}/I_{PF}}{\tau_{DF}\Phi_{ISC}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right).$$
(2.74)

Os parâmetros teóricos obtidos do ajuste não-linear são dados nas **Tabelas 2.21** e **2.22**, para o PS e ZX, respectivamente, ao passo que os gráficos e os respectivos resíduos do ajuste são dados nas **Figuras 2.R.3** e **2.R.4**, para a matriz de PS, e **Figuras 2.R.5** e **2.R.6**, para a matriz de ZX (**Anexo 2.R**).

Tabela 2.21 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas do C_{70} , em PS, de acordo com a equação 2.74. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $A \approx 20 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 6 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$A/10^{8} (s^{-1})$	3,3	2,5	4,7	4,1	4,5	3,9
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,2	29,7	31,2	30,9	31,2	30,9
$\Delta E_{ST} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	2520	2480	2610	2580	2610	2580

Tabela 2.22 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas do C_{70} , em ZX, de acordo com a equação 2.74. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $A \approx 10 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 7 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
$A/10^8 (s^{-1})$	3,0	3,2	3,4	3,2	3,0	3,1
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,5	30,7	30,9	31,0	30,8	30,9
ΔE_{ST} (cm ⁻¹)	2550	2570	2580	2590	2570	2580

Os valores de $A \in \Delta E_{ST}$, estimados pelo método não-linear (**equação 2.74**), são, dentro do erro associado aos ajustes, idênticos aos valores destes parâmetros, quando estimados pelo método linear (**equação 2.73**). A semelhança entre estes parâmetros é expectável, tendo em conta os elevados valores, próximos da unidade, dos coeficientes de determinação, dos ajustes lineares. No entanto, o erro associado pelo método não-linear é significativamente maior, nomeadamente para o ΔE_{ST} , do que o erro associado pelo método linear. Esta diferença pode ser explicada através da interpretação das equações de ajuste, ou seja, enquanto no método linear, o ΔE_{ST} é obtido directamente do declive, no método não-linear encontrase inserido na exponencial e por isso, o seu erro associado é maior. A diferença entre os parâmetros obtidos por estes dois ajustes será abordada novamente, no **Capítulo 4**.

No seguimento do que foi referido para as medições resolvidas no tempo e que está publicado na referência [80], é possível aplicar um método que considera a influencia do estado tripleto T_2 , que se sabe que dista a cerca de 2,0 kJ/mol ($\approx 170 \text{ cm}^{-1}$) de T_1 e tem influencia nos processos de ISC [64] e rISC [80], no k_{ISC}^T .

Recordando que

$$\Delta E_{ST} = E(S_1) - E(T_1) \tag{2.75}$$

e

$$\Delta E_{TT} = E(T_2) - E(T_1), \tag{2.76}$$

então a equação do k_{ISC}^{T} de T_1 e T_2 , assumindo a aproximação de Arrhenius, é a seguinte

$$k_{ISC}^{T}(T_1) = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right)$$
(2.77)

e

$$k_{ISC}^{T}(T_2) = A_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_{TT}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right).$$
(2.78)

Assumindo que existe equilíbrio térmico entre os estados T_1 e T_2 , uma aproximação que é válida para a temperatura em que as medições foram realizadas (RT $\approx 2,5$ kJ/mol, o que corresponde a cerca de 210 cm⁻¹), podemos definir que a fracção de moléculas que se encontra nos estados T_1 e T_2 é dada por

$$f_1 = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E_{TT}}{k_B T}\right)}$$
(2.79)

e

$$f_2 = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E_{TT}}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E_{TT}}{k_B T}\right)},$$
(2.80)

respectivamente, e assim obter o k_{ISC}^{T} global,

$$k_{ISC}^{T} = f_{1}k_{ISC}^{T}(T_{1}) + f_{2}k_{ISC}^{T}(T_{2}) = \frac{(A_{T})\exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_{B}T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E_{TT}}{k_{B}T}\right)},$$
(2.81)

em que $A_T = A_1 + A_2$. Os parâmetros obtidos dos ajustes com a **equação 2.81** estão representados nas **Tabelas 2.23** e **2.24**, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX. Os ajustes aos resultados experimentais e os respectivos resíduos são idênticos aos que foram apresentados nas **Figuras 2.R.3** e **2.R.4**, para a matriz de PS, e **Figuras 2.R.5** e **2.R.6**, para a matriz de ZX (**Anexo 2.R**).

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
$A_T/10^8 ({\rm s}^{-1})$	5,2	4,7	7,5	6,4	7,0	6,2
ΔE_{TT} (kJ/mol)	4,5					
$\Delta E_{TT} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	380					
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,0	30,7	32,0	31,7	32,0	31,7
$\Delta E_{ST} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	2590	2570	2670	2650	2670	2650

Tabela 2.23 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas do C₇₀, em PS, de acordo com a equação 2.81. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $A_T \approx 10\%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3\%$.

Tabela 2.24 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas do C₇₀, em ZX, de acordo com a equação 2.81. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $A_T \approx 10 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
$A_T/10^8 ({\rm s}^{-1})$	4,8	5,1	5,5	5,1	4,8	5,1
ΔE_{TT} (kJ/mol)	4,3					
$\Delta E_{TT} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	360					
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,3	31,5	31,7	31,7	31,6	31,6
$\Delta E_{ST} \ (\mathrm{cm}^{-1})$	2620	2630	2650	2650	2640	2640

Para aplicar a **equação 2.81** aos resultados experimentais e obter uma boa correlação dos parâmetros de ajuste, é necessário fixar o ΔE_{TT} ao valor que foi obtido dos ajustes na região das baixas temperaturas, de acordo com a **equação 2.64**. Tal como seria de esperar, os valores de A_T são superiores aos valores de A, estimados através do ajuste com a **equação 2.74**, e indicam a importância do parâmetro A_2 no ajuste. Por sua vez, a aplicação deste método não apresenta qualquer influência no ΔE_{ST} , já que, dentro do erro, os valores obtidos do ajuste com a **equação 2.81** são idênticos aos valores obtidos do ajuste com a **equação 2.74**. Ainda assim, e apesar do valor do ΔE_{TT} , que é obtido do ajuste com **equação 2.64**, ser superior em cerca de duas vezes ao valor do ΔE_{TT} experimental ($\approx 170 \text{ cm}^{-1}$), a aplicação deste método tem um efeito positivo no erro do ΔE_{ST} , com este a diminuir para cerca de 1 % [64].

Por fim, à semelhança do método do I_{DF} , ver Secção 2.3.1.3, quando não é possível obter o quociente I_{DF}/I_{PF} e, por consequente o k_{ISC}^{T} (a eficiência da I_{DF} é muito inferior à I_{PF} , que se assume ser constante na gama de temperaturas estudadas), a equação 2.29 pode ser rescrita da seguinte forma

$$\ln\left(\frac{I_{DF}}{\tau_{DF}}\right) = \ln C - \frac{\Delta E_{ST}}{k_B T},$$
(2.82)

onde *C* é uma constante. Sendo este um método teórico recente [96], este foi estudado em conexão com a TADF de outras moléculas, que não o C_{70} (a aplicação deste método ao C_{70} dá valores teóricos, para o ΔE_{ST} , idênticos ao método da relação linear, sendo que a única diferença está na ordenada na origem, que passa a ter também o contributo da I_{PF}), nomeadamente com os xantenos, tal como foi apresentado para o método da I_{DF} , definido pela **equação 2.60**. Os resultados deste estudo estão apresentados no **Anexo 2.S**, assim como a comparação entre os vários métodos de análise.

2.3.4. Medições do tempo de decaimento de fosforescência com um campo magnético forte

A diferença entre os parâmetros fotofísicos do C_{70} , com diferentes percentagens de carbono-13, não deixa qualquer dúvida quanto à existência de um efeito isotópico. No entanto, a natureza deste efeito ainda é uma

incógnita. Com base em estudos realizados com o campo magnético, em pares radicais, Baleizão e Berberan-Santos sugeriram que, para além de um possível efeito mássico, a alteração dos parâmetros fotofísicos pode também ter origem num processo de acoplamento hiperfino, entre o *spin* electrónico e nuclear. Esta sugestão resulta dos estudos preliminares das propriedades fotofísicas, nomeadamente as intensidades e tempos de decaimento de fosforescência e TADF, das amostras de C_{70} , enriquecidas com 1 e 90 % de carbono-13. Na base desta sugestão está o aumento, em duas vezes, do k_{ISC}^T [35]. No seguimento destes resultados, os tempos de decaimento de fosforescência do C_{70} , foram estudados na presença de um campo magnético forte (B = 9 T), à temperatura de 2 K. A descrição experimental destes estudos é apresentada no **Capítulo 5**, no entanto também pode ser encontrada, de uma forma detalhada, na referência 109. Na **Tabela 2.25** estão representados os resultados obtidos para os tempos de decaimento de fosforescência do $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS, a 2 K.

Tabela 2.25 – Tempos de decaimento de fosforescência obtidos para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS, na presença de um campo magnético forte, a 2 K. Os erros típicos para as medidas resolvidas no tempo, em PS, é de 2 ms.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	C ₇₀ (88)
$B = 0 \mathrm{T}$	54	90
$B = 9 \mathrm{T}$	54	90

Os resultados presentes na **Tabela 2.25** refletem, de uma forma notória, a ausência do efeito do campo magnético nos tempos de decaimento de fosforescência. Isto indica que as alterações dos parâmetros fotofísicos do C_{70} , promovidas pelo aumento da percentagem de carbono-13, não tem, provavelmente, origem no efeito de acoplamento hiperfino. Assim, é possível inferir que estas alterações se devem unicamente a um efeito mássico, tal como é observado para a substituição isotópica do hidrogénio por deutério [3,36]. Com um desdobramento de campo nulo de 0,005 cm⁻¹ (o efeito da quebra da degenerescência de T_1 , por acção do campo magnético, nos tempos de decaimento de fosforescência é observado apenas para temperaturas inferiores a 2 K [105]), a ausência de variação do tempo de decaimento de fosforescência, mesmo com a aplicação de um campo magnético forte, indica que o efeito do acoplamento hiperfino para o mecanismo do ISC é muito fraco.

Com a hipótese do efeito do acoplamento hiperfino colocada de parte, o efeito mássico é tido como a principal causa para o efeito isotópico observado. Neste sentido, o cálculo dos rendimentos quânticos de fosforescência (Φ_P) e das constantes de velocidade inerentes aos diferentes processos de desactivação do estado tripleto devem indicar a evidência deste efeito.

2.3.4.1. Medições dos rendimentos quânticos de fosforescência

A substituição do hidrogénio por deutério apresenta, tal como mencionamos no início deste capítulo, um efeito significativo nas constantes dos processos não-radiativos, particularmente nos que advêm do estado tripleto. Tendo em conta a importância das vibrações C - H nestes processos, é de esperar que a alteração da massa reduzida provoque o aumento dos tempos de decaimento. Embora não sejam tão fundamentais quanto as vibrações C - H, as vibrações C - C também têm um papel importante na desactivação por processos não-radiativos. Sendo o C_{70} uma molécula composta, apenas, por átomos de carbono, a alteração

da sua massa reduzida pode originar um efeito nas constantes não-radiativas que, embora não possua a mesma magnitude que a deuteração, é possível ser identificado através do Φ_P . O cálculo do Φ_P permitenos confirmar que a natureza do efeito isotópico, que está patente nas amostras estudadas, é, de facto, um efeito de massa nuclear. Através da conjugação de vários parâmetros fotofísicos, é possível calcular o k_G^T para as amostras estudadas e interpretar a sua dependência com a percentagem de carbono-13. Caso o efeito isotópico tenha origem na alteração da massa nuclear, é de esperar um aumento do Φ_P , como resultado da diminuição do k_G^T , com o aumento da percentagem do carbono-13.

Na **Figura 2.32** estão representados os valores do Φ_P , obtidos para as amostras de C_{70} , a 77 K, numa mistura de metilciclohexano/tolueno (MT), numa proporção de 7: 2 (% ν/ν). As condições experimentais para estas medições estão descritas no **Capítulo 5**.



Figura 2.32 – Dependência do rendimento quântico de fosforescência (Φ_P) com a percentagem da composição isotópica do C_{70} , numa solução vítrea de MT, a 77 K. O erro típico para as medidas experimentais é cerca de 5 %.

É evidente o aumento do Φ_P com o aumento da percentagem de carbono-13. Esta tendência crescente do Φ_P indica um efeito de massa nuclear. Como a magnitude do k_P não varia com a temperatura e visto que τ_P aumenta com o aumento da percentagem de carbono-13, ver **Figura 2.23**, pode-se estimar que o efeito isotópico do C_{70} tem origem na variação do k_G^T . Esta estimativa é discutida na **Secção 2.3.4**.

2.3.5. Discussão dos parâmetros fotofísicos obtidos para as diferentes composições isotópicas do C_{70}

A aplicação dos métodos de análise às intensidades em estado estacionário e resolvidas no tempo permitem obter determinados parâmetros fotofísicos, que são fundamentais para a caracterização do C_{70} . Na base destes métodos, está o método de Berberan-Santos que, apesar de apenas ser aplicável quando o I_{DF} é superior ao I_{PF} , permite o cálculo simultâneo do ΔE_{ST} e Φ_{ISC} . Este método contrasta com os restantes métodos que também consideram as intensidades, i.e., o quociente I_{DF}/I_P e o I_{DF} . Tendo em conta que o ΔE_{ST} é transversal a todos estes métodos, na **Figura 2.33** estão representados, para as várias composições isotópicas do C_{70} , em PS e ZX, todos os valores deste parâmetro, obtidos pelos vários métodos que apenas são aplicados às intensidades de PF, TADF e fosforescência.

Quando inserido em PS, o valor do ΔE_{ST} obtido pelo método de Berberan-Santos, para o $C_{70}(1)$, é

28,4 kJ/mol. Este valor está em concordância com o que foi estimado pelo método de Rosenberg-Parker e com o que está publicado na referência 71. Com o aumento da percentagem de carbono-13, observa-se que, dentro do erro experimental (o erro associado ao método de Berberan-Santos, em PS, é $\approx 2 \%$), o ΔE_{ST} é constante, com um valor médio de 28,0 kJ/mol. Este valor é idêntico aos valores médios do ΔE_{ST} , que são obtidos para os métodos não-linear (**Secção 2.3.1.1**) e I_{DF} (**Secção 2.3.1.3**), 28,0 e 28,2 kJ/mol, respectivamente. Quando dissolvido em ZX, o valor do ΔE_{ST} também não varia com o aumento da percentagem de carbono-13. Considerando o erro experimental, é possível estimar um valor médio do ΔE_{ST} , obtido para os métodos não-lineares e da I_{DF} , 33,2 kJ/mol. Este valor é idêntico ao valor médio do ΔE_{ST} , obtido para os métodos não-lineares e da I_{DF} , 33,2 kJ/mol e 33,1 kJ/mol, respectivamente. Por sua vez, e contrariamente ao PS, estes valores são superiores, em cerca de 5 kJ/mol, ao valor médio do ΔE_{ST} , que é estimado pelo método de Rosenberg-Parker, sendo que as diferenças têm origem no método de tratamento dos espectros de emissão, com a separação das duas emissões.



Figura 2.33 – Valores de ΔE_{ST} obtidos através dos vários métodos teóricos, que apenas consideram as intensidades, em (a) PS e (b) ZX. Os diferentes métodos teóricos estão representados por pontos de diferentes cores: vermelho, para o método de Berberan-Santos (**Secção 2.3.1.1**), azul, para o método não-linear (**Secção 2.3.1.1**) e preto, para o método da I_{DF} (**Secção 2.3.1.3**). A linha a tracejado corresponde ao valor médio do ΔE_{ST} , obtido para as seis composições isotópicas estudadas, pelo método de Berberan-Santos.

A ausência de variação do ΔE_{ST} com o aumento da composição isotópica é uma observação esperada, tendo em conta a, já discutida, aproximação de Born-Oppenheimer. No seguimento dessa discussão, a alteração da massa reduzida dos átomos que constituem a molécula tem influência apenas nas suas energias vibracionais e rotacionais, pois só estas é que dependem da posição dos núcleos. Assim, como a emissão ocorre sempre do nível vibracional de menor energia, que é muito pouco afectado pela alteração da composição isotópica, pode-se assumir que a diferença de energia entre os estados electrónicos $S_1 \in T_1$, de onde ocorre a emissão de luminescência, é independente da composição isotópica. Tal observação já havia sido mencionada no estudo da TADF para o coroneno hidrogenado e deuterado [36]. Para este sistema, em particular, é observado um pequeno desvio para comprimentos de onda maiores nos espectros de absorção e emissão (fluorescência e fosforescência) da molécula deuterada, que apenas é observável nas transições vibrónicas de maior energia. Por sua vez, a diferença nos valores do ΔE_{ST} , entre o PS e o Zeonex, reflecte o efeito da matriz na energia dos vários estados electrónicos $(S_1, S_2, T_2 \in T_1)$. Com uma interação de van der Waals mais forte do que em ZX, devido à sua estrutura aromática, o PS tem um efeito maior na estabilização dos estados electrónico S_1 , do que no estado electrónico T_1 . A diferença de energia entre ZX e PS, para o pico correspondente à transição 0 - 0, de S_1 (657 nm vs. 669 nm), é cerca de 4,5 vezes a diferença de energia entre ZX e PS, para o pico correspondente à transição 0 - 0, de T_1 (806 nm vs. 810 nm). Os espectros de emissão de PF/TADF e fosforescência, em ZX e PS, estão representados no **Anexo 2.F**. Não obstante a diferença observada para o ΔE_{ST} nestas duas matrizes, é importante recordar que as intensidades da TADF são afectadas por um processo de supressão, que, para além de ser dependente com a temperatura, tem influência nos resultados obtidos por estes métodos (o valor do ΔE_{ST} pode ser afectado por este efeito). Neste sentido, é importante verificar a foto-estabilidade da molécula, ou, neste caso em particular, escolher outros métodos, que considerem outros resultados, para além das intensidades.

O Φ_{ISC} , por sua vez, apenas pode ser estimado pelas formas lineares e não-lineares do método de Berberan-Santos. Na **Figura 2.34** estão representados os valores do Φ_{ISC} , obtidos pela forma linear do método de Berberan-Santos, para as várias composições isotópicas do C_{70} , em PS e ZX.



Figura 2.34 – Valores do rendimento quântico de formação do tripleto (Φ_{ISC}) obtidos através do método de Berberan-Santos, em (a) PS e (b) ZX. A linha a tracejado, em ambos os gráficos, corresponde ao valor médio do Φ_{ISC} , obtido para as seis composições isotópicas estudadas. O erro típico associado a este parâmetro, em ambas as matrizes, é \approx 2 %.

Com o aumento da composição isotópica, é notório um ligeiro aumento do valor absoluto do Φ_{ISC} , para as amostras em PS. No entanto, se tivermos em conta o erro associado (~ 0,3 %, ver **Tabela 2.5**), podemos considerar que a tendência do Φ_{ISC} com o aumento da percentagem de carbono-13 é constante. Tal observação já havia sido mencionada por Baleizão e Berberan-Santos, para o $C_{70}(1) e C_{70}(90)$ [35]. Por sua vez, em ZX, o Φ_{ISC} apresenta uma tendência constante com o aumento da percentagem de carbono-13. O elevado valor do Φ_{ISC} que, dentro do erro experimental, é independente da matriz, indica que a principal forma de desactivação do singuleto é através do ISC, para o estado tripleto. A elevada eficiência deste processo deve-se, não só ao facto da diferença de energia entre os estados $S_1 e T_1$ ser reduzida, mas também à natureza proibida das transições $S_1 \rightarrow S_0$. Com base nos valores teóricos do Φ_{ISC} e nos valores experimentais do Φ_{PF} , é possível estimar os valores do Φ_{IC} , ver **equação 1.47** (página 29). Na **Figura 2.35** são apresentados os valores do $\Phi_{PF} e \Phi_{IC}$, para as várias composições isotópicas do C_{70} . Enquanto o Φ_{PF} apresenta uma tendência, que dentro do erro é constante, o Φ_{IC} apresenta uma diminuição significativa com o aumento da composição isotópica. Com uma tendência que é bem descrita por uma função exponencial, o Φ_{IC} diminui cerca de 40 %, quando se compara os valores do $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$.



Figura 2.35 – Dependência do rendimento quântico de (a) PF (Φ_{PF}) e (b) conversão interna (Φ_{IC}) com a percentagem da composição isotópica do C_{70} . Os valores apresentados do Φ_{PF} foram obtidos de uma forma relativa, em solução, utilizando o $C_{70}(1)$, cujo Φ_{PF} em tolueno é 5,9 × 10⁻⁴, como padrão [47]. O erro típico para as medidas experimentais do Φ_{PF} é $\approx 4 \%$.

Na Figura 2.36 estão representados os rendimentos quânticos, para todas as amostras estudadas, correspondentes aos três processos de desactivação de S_1 ($\Phi_{singuleto}$).



Figura 2.36 – Rendimentos quânticos dos processos de desactivação que têm origem em S_1 ($\Phi_{Singuleto}$). (a) Φ_{ISC} , pontos a vermelho, (b) Φ_{IC} , pontos a azul, e (c) Φ_{PF} , pontos a vermelho.

Com o $\Phi_{ISC} \Phi_{IC} e \Phi_{PF}$ é possível estimar todas as constantes de velocidade que estão associadas aos processos que têm origem no estado singuleto. Para isso, e tendo em conta que o Φ_{PF} das várias amostras estudadas foi obtido numa solução de tolueno, os tempos de decaimento considerados para o cálculo das constantes são os que foram obtidos em tolueno (houve uma tentativa de medir Φ_{PF} por um método absoluto para as várias amostras, nas duas matrizes. No entanto, a eficiência reduzida deste parâmetro aliado a um conjunto de limitações experimentais, não permitiram a sua determinação). Na **Figura 2.37** estão presentes os valores do k_F , k_{ISC}^S e k_G^S , obtidos de acordo com as **equações 1.41**, **1.45** e **1.44** (página 29), respectivamente, em função da percentagem de carbono-13.



Figura 2.37 – Valores do (a) k_F , (b) k_{ISC}^S e (c) k_G^S em função da percentagem da composição isotópica do C_{70} . As rectas a tracejado, nos gráficos (a) e (b), correspondem aos valores médios do k_F (9,6 × 10⁵ s⁻¹) e k_{ISC}^S (1,6 × 10⁹ s⁻¹), respectivamente, obtidos a partir das várias composições isotópicas estudadas. O erro típico associado ao cálculo do k_F , k_{ISC}^S é cerca de 5 e 6 %, respectivamente.

Tendo em conta a semelhança entre as constantes dieléctricas do tolueno e PS, os parâmetros presentes na **Figura 2.37** foram calculados com os valores do Φ_{ISC} obtidos em PS, ver **Tabela 1.3**. Como seria de esperar, tendo em conta os valores do $\Phi_{PF} e \Phi_{ISC}$, a dependência do $k_F e k_{ISC}^S$ com o aumento da percentagem de carbono-13, é, dentro do erro experimental, constante. Por sua vez, o k_G^S apresenta uma diminuição com o aumento da percentagem de carbono-13. A dependência do k_G^S com a composição isotópica aponta para um efeito mássico, pois este parâmetro é afectado pelos modos vibracionais do sistema. Tal como acontece com o deutério, a alteração da massa nuclear tem um efeito nas constantes de velocidade não-radiativas que desactivam para o estado fundamental. Apesar desta constante apresentar uma magnitude muito reduzida (o principal canal de desactivação de S_1 é através do ISC e é este parâmetro que define a magnitude dos tempos de decaimento de PF), pode-se observar a sua diminuição com a composição isotópica: entre o $C_{70}(1)$ e o $C_{70}(88)$, o k_G^S diminui cerca de 40 % (é importante mencionar que, devido à sua grandeza, este valor traduz, em parte, a variação do Φ_{ISC}). Quando analisamos a dependência do k_G^T com a percentagem de carbono-13, parâmetro

que é estimado indirectamente através do cálculo dos rendimentos quânticos de fosforescência (Φ_P), observamos que este parâmetro diminui cerca de 47 %, entre o $C_{70}(1)$ e o $C_{70}(88)$. Os valores relativos do k_G^S e k_G^T são muito próximos, o que indica que ambos os parâmetros são significativamente afectados pelo aumento da composição isotópica. A grande diferença entre estes dois parâmetros está na sua importância para a desactivação: enquanto k_G^S tem um contribuição mínima na desactivação de S_1 e, por isso, não tem influência no tempo de decaimento de PF, o k_G^T é a principal forma de desactivação de T_1 , o que significa que alteração deste parâmetro tem uma influência significativa no tempo de decaimento de fosforescência (τ_P). Para confirmar a forte influência do k_G^T no τ_P basta calcular a variação deste último parâmetro, entre o $C_{70}(1)$ e o $C_{70}(88)$, e verificamos que a magnitude do k_P , comparada com o k_G^T , é desprezável (a variação do τ_P é cerca de 47 %). Ainda assim, o cálculo do k_P é fundamental e a confirmação de que este parâmetro, dentro do erro experimental, é constante, ver **Figura 2.38 (a)**. Tendo em conta as condições experimentais para o cálculo do Φ_P (o estudo foi feito numa solução de EPA), os valores dos tempos de decaimento utilizados para determinar o k_P e, posteriormente, o k_G^T foram os de PS (a polaridade da matriz. À semelhança do k_G^S , a dependência do k_G^T com a composição isotópica é também bem descrita por uma função exponencial, ver **Figura 2.38 (b**).



Figura 2.38 – Valores do (a) k_P e (b) k_G^T em função da percentagem de carbono-13. A linha a tracejado, no gráfico (a), corresponde ao valor médio do k_P (0,03 s⁻¹), obtido a partir das várias composições isotópicas. O erro típico associado às medidas experimentais do k_P e k_G^T é de 10 e 2 %.

Com base nos resultados experimentais dados nas **Figuras 2.37** e **2.38**, nomeadamente na variação do k_G^S e k_G^T , e tendo em conta a ausência do efeito do campo magnético no τ_P , seria correcto afirmar que a natureza do efeito isotópico, que está implícito nas propriedades fotofísicas das várias amostras de C_{70} , aqui estudadas, se deve a uma alteração da massa nuclear e ao efeito que esta alteração produz nos processos de desactivação não-radiativos, para o estado fundamental. No entanto, uma interpretação mais profunda dos resultados obtidos do k_G^T , com base nas constantes de velocidade dos três subníveis de T_1 , do $C_{70}(1)$, levanta novamente a questão quanto à natureza do efeito isotópico do C_{70} . Assim, na **Figura 2.39** estão representados os valores das constantes de velocidade dos três subníveis de T_1 (k_x , k_y e k_z) para o $C_{70}(1)$, ver referência 105, e os valores dos k_G^T , obtidos para as várias percentagens de carbono-13 do C_{70} , em PS e a 77 K.



Figura 2.39 – Valores do k_G^T , para as várias amostras de C_{70} , em PS e a 77 K, e dos tempos de decaimento associado às constantes de velociadade dos três subniveis do estado T_1 , a 1,2 K, para o $C_{70}(1)$. Valores adaptados de [65].

Com o aumento da percentagem do carbono-13, o valor do k_G^T diminui exponencialmente até ao valor mínimo de 10,9 s⁻¹, isto para a amostra com 88 % de carbono-13. De acordo com a equação de ajuste aos resultados experimentais do k_G^T [$y = 1,1 + 19,3 \times \exp(x/131,5)$], é possível extrapolar um k_G^T , para 100 % de cabono-13, de 10,1 s⁻¹, o que equivale a \approx 99 ms. Quando observamos os valores do k_G^T , para as várias amostras do C_{70} , em conjunto com os valores do k_x , k_y e k_z , do $C_{70}(1)$, ver **Figura 2.39**, verificamos que os primeiros se encontram delimitados, de uma forma aproximada, entre $(2k_x + k_z)/3$, sendo este valor ($\approx 19,2 \text{ s}^{-1}$) o limite máximo (a diferença observada entre os valores das várias amostras do C_{70} , em PS, e o $C_{70}(1)$, em tolueno, deve-se às diferentes temperaturas das medições, 77 e 1,2 K, respectivamente), e k_x , sendo este valor o limite mínimo ($\approx 10,9 \text{ s}^{-1}$). Estes resultados sugerem que a diminuição do k_G^T , devido ao aumento da percentagem de carbono-13, pode estar associada a uma diminuição maior do k_z , visto que os maiores valores das percentagens de carbono-13 tendem para os valores de k_x e k_y [55,65,105].

No que diz respeito ao estudo dos tempos de decaimento de fosforescência/TADF, é evidente a diferença dos valores em PS e ZX, ver **Figura 2.40**, ainda que, dentro do erro experimental, esta não seja significativa. A forma como o C_{70} interage com a matriz de ZX, dá origem a um aumento dos tempos de decaimento, quando comparados com os tempos de decaimento obtidos em PS. No entanto, a ausência dos valores do Φ_P nestas matrizes, não permite assegurar, com resultados experimentais, que a causa para este aumento se deve a uma alteração da magnitude do k_P , quando se passa da matriz de ZX para PS. Através dos cálculos da percentagem de variação do τ_P , entre ZX e PS (o valor médio, para todas as amostras é cerca de 2,7 %), e da equivalência dessa percentagem ao k_P , é possível estimar que esta diferença, que é observada nos tempos de decaimento em PS e ZX, dificilmente se deve à alteração da magnitude do k_P , nas duas matrizes. Para além disso, a diferença significativa (em 3 ordens de grandeza) entre o k_P e o k_G^T , leva-nos a afirmar que esta diferença se deve, maioritariamente, a uma variação do k_G^T , e que resulta da diferente estrutura química das matrizes.



Figura 2.40 – Tempo de decaimento de fosforescência e TADF em função da temperatura, para a amostra de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS (pontos a cheio) e ZX (pontos abertos). Os erros típicos para as medidas experimentais em PS é de 0,3 ms, ao passo que em ZX é de 0,4 ms.

Na Figura 2.41 estão representados os valores do inverso dos tempos de decaimento de fosforescência ($k_P + k_G^T \approx k_G^T$), para as diferentes composições isotópicas do C_{70} , em PS e ZX, a 77 K.



Figura 2.41 – Inverso do tempo de decaimento de fosforescência $(k_P + k_G^T)$ em função da percentagem de carbono-13, em PS (pontos a cheio) e ZX (pontos abertos), a 77 K. As linhas a cheio, $y = 1,0 \times 19\exp(-x/132)$ [$R^2 = 0,99$], e tracejado, $y = -17 \times 21\exp(-x/136)$ [$R^2 = 0,99$], correspondem a um ajuste exponencial da dependência dos tempos de decaimento de fosforescência com a percentagem de carbono-13, em PS e ZX, respectivamente.

Do ajuste exponencial aos resultados presentes na **Figura 2.41**, é possível extrapolar o valor aproximado do $k_P + k_G^T$, para o C_{70} totalmente enriquecido, ou seja, com uma percentagem de carbono-13 igual a 100. Assim, em PS, o k_G^T teórico do $C_{70}(100)$ é 10,1 s⁻¹, ao passo que o tempo de decaimento de fosforescência é 98 ms, isto à temperatura de 77 K. Por sua vez, em ZX, o $k_P + k_G^T$ teórico para o $C_{70}(100)$ é 9,7 s⁻¹, ao passo que o tempo de decaimento de P é 103 ms.

A diminuição do τ_P com o aumento da temperatura (na região das baixas temperaturas), deve-se apenas à dependência do k_G^T , com esta grandeza. O ajuste com a **equação 2.62** indica uma diminuição lenta do τ_P até à temperatura de -15 °C, ver **Figura 2.27**. A partir de uma determinada temperatura, cerca de -60 °C, é a contribuição da TADF que separa os valores teóricos dos valores experimentais. Neste sentido, o ajuste com a **equação 2.69**, que contém a parte correspondente à contribuição da TADF, permite obter não só a energia de activação das baixas temperaturas, mas também o ΔE_{ST} . De uma forma indirecta, por intermédio do parâmetro *B*, também se pode obter o Φ_{ISC} , ver **equação 2.70**. Por sua vez, nas altas temperaturas, a contribuição da TADF tem uma influência significativa nos tempos de decaimento de fosforescência do C_{70} , que passa a ser definido por τ_{DF} , seja em PS ou ZX. Com o aumento da temperatura, a variação do k_G^T é, de acordo com o ajuste teórico da **Figura 2.27**, pequena, o que significa que a grande variação dos tempos de decaimento da TADF é, em grande parte, afectada pela magnitude do k_{ISC}^T . É devido ao aumento exponencial do k_{ISC}^T que se observa a diminuição acentuada do τ_{DF} . No entanto existe uma diferença significativa entre o inverso do τ_{DF} , que é definido por $k_P + k_G^T + k_{ISC}^T$, e o k_{ISC}^T , ver **Figura 2.42**.



Figura 2.42 – Valores do (a) $1/\tau_{DF}$ e (b) k_{ISC}^{T} , estimado através da equação 2.30, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul] em PS (pontos a cheio) e ZX (pontos a abertos), em função da temperatura. O erro típico associado ao k_{ISC}^{T} é cerca de 3 %, para o PS, e 4 % para o ZX.

Os valores obtidos para o inverso do τ_{DF} são cerca de duas ordens de grandeza inferiores aos valores calculados para o k_{ISC}^T . No seguimento do que foi discutido na **Secção 2.2.2.4**, a explicação para esta diferença tem como base a influência dos processos de desactivação do singuleto e do número médio de ciclos no k_{ISC}^T que tende a reduzir a grandeza deste valor. Com o aumento da temperatura e consequente aumento do número de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, é notório o aumento da influência do k_{ISC}^T no τ_{DF} , ainda que a sua magnitude seja significativamente inferior ao valor que é obtido, através do cálculo com a **equação 2.30**. Os resultados presentes na **Figura 2.42**, permitem também verificar que a diferença entre os tempos de decaimento da TADF, nas duas matrizes, tem origem na diferente magnitude do k_{ISC}^T , ainda que o k_G^T , em ZX, seja pouco menor que o k_G^T , em PS. Embora esta diferença, dentro do erro experimental, seja reduzida, é transversal a todas as composições isotópicas, o que aponta para um efeito da matriz. Assim, quando dissolvido em PS, onde o quociente I_{DF}/I_{PF} é geralmente maior, a magnitude do k_{ISC}^T é maior do que em ZX, onde o quociente I_{DF}/I_{PF} é geralmente menor, ver **Figura 2.42**.

Uma região que motivou um forte interesse, devido aos estudos das baixas temperaturas, foi a região de temperaturas inferior a 77 K, que aqui passamos a designar por região das muito baixas temperaturas.

2.3.5.1. Tempo de decaimento de fosforescência: região das muito baixas temperaturas (entre −273 e −196 °C)

A grande vantagem do sistema PPMS (do inglês Physical Property Measurement System), no qual foi investigada a dependência dos tempos de decaimento de fosforescência, a 2 K, com o campo magnético, é, para além da capacidade de variar o campo magnético numa ampla gama, de controlar rigorosamente a temperatura a que se encontra a amostra, também num intervalo alargado. Assim, este sistema permite realizar estudos a várias temperaturas, desde 2 (-271 °C) até 77 K (os estudos superiores a 77 K, foram realizados no nosso laboratório, com um criostato). Este equipamento, conjugado com uma montagem experimental específica, que está descrita na referência 109, permitiu estudar a dependência do tempo de decaimento de fosforescência para a gama de temperaturas, já mencionada. Estes resultados experimentais possibilitam uma interpretação mais completa da dependência do tempo de decaimento de fosforescência com a temperatura, para as várias composições isotópicas do C70. Na Figura 2.43 mostram-se os resultados experimentais dos tempos de decaimento de fosforescência para o $C_{70}(1)$, $C_{70}(50)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX, numa gama alargada de temperaturas, que está compreendida entre −271 e 95 °C. Na região das muito baixas temperaturas, de -271 a -196 °C, observa-se um comportamento distinto, quando se varia a composição isotópica, que é independente da matriz: o tempo de decaimento de fosforescência tende para um valor constante, quando a percentagem de carbono-13 aumenta. Tendo em consideração que a magnitude do k_G^T depende, de entre outros factores, da temperatura e composição isotópica, uma possível explicação para a estabilização deste parâmetro é o facto de na amostra de C70 maior percentagem estudada (88 %), o efeito do carbono-13 é máximo na região das baixas temperaturas, que o k_G^T atinge o valor mínimo possível, antes da região das muito baixas temperaturas. Em contraste com o $C_{70}(88)$, a magnitude do k_G^T para a menor percentagem de carbono-13 estudada (1 %), varia significativamente com a temperatura e, por isso, para temperaturas inferiores a -196 °C, o valor de k_G^T continua a aumentar, embora este aumento não seja tão acentuado como para a gama das baixas temperaturas, compreendida entre -196 e -20 °C.



Figura 2.43 – tempo de decaimento de fosforescência e TADF em função da temperatura, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS (pontos a cheio) e ZX (pontos abertos). Os erros típicos para as medidas experimentais realizadas entre -271 a -196 °C é 0,4 e 0,5 ms, para o PS e ZX, respectivamente. Para as medidas experimentais realizadas entre -196 e 95 °C, o erro típico é 0,3 e 0,4 ms, para o PS e ZX, respectivamente.

Uma interpretação alternativa para explicar estes resultados, e que tem por base o que foi discutido anteriormente, na apresentação dos resultados da **Figura 2.39**, passa por compreender a variação das constantes de velocidade dos diferentes subníveis do tripleto. Na **Figura 2.44** estão representados os valores do k_G^T , em PS, a 2 K.



Figura 2.44 – Valores do k_G^T , para as amostras de C_{70} , em PS, a 1,2 K (pontos a preto) e 77 K (pontos a vermelho), e dos tempos de decaimento associado às constantes de velociadade dos três subniveis do estado T_1 , a 1,2 K, para o $C_{70}(1)$. Valores adaptados de [65].

Com a diminuição da temperatura, de -196 para -271 °C, os valores do k_G^T das amostras com menores percentagens de carbono-13 (1 %, 3 % e 30 %), apresentam uma diminuição acentuada, isto se compararmos com os valores do k_G^T , das amostras com maiores percentagens de carbono-13 (50 %, 85 %) e 88 %). Tal como mencionamos anteriormente, a desactivação a partir de T_1 decorre, preferencialmente, a partir do estado T_z , que apresenta o menor tempo de decaimento, $1/k_z \approx 28$ ms. Por sua vez, as constantes k_x e k_y apresentam um valor, que é cerca de 3 vezes superior ao k_z . Isto significa que, dependendo da natureza do efeito isotópico, estas constantes de velocidade são afectadas de forma diferente: o k_z é afectado numa escala diferente do k_x e k_y , quando o efeito isotópico tem origem magnética. Uma simples observação da Figura 2.44 poderia sugerir que o k_z é a única constante afectada (com o aumento da composição isotópica, o k_G^T tende para o valor de k_x). No entanto, isso não é plausível, visto que k_x e k_y também são afectados, ainda que seja numa escala diferente de k_z . Uma evidência que suporta esta ideia é o facto dos valores de k_x e k_y sobreporem o valor do k_G^T da amostra de C_{70} , apenas a 88 % de carbono-13. A extrapolação do valor do k_G^T para uma percentagem de 100 %, pode ser indicativo de uma variação destas constantes. Apesar da presente interpretação ser hipotética e dos estudos com o campo magnético evidenciarem uma ausência de alteração dos tempos de decaimento, a dúvida quanto à existência de um efeito isotópico magnético só pode ser completamente dissipada após a realização dos estudos experimentais, para as amostras aqui estudadas, a 1,2 K, onde é possível identificar os decaimentos das constantes de velocidade, de cada um dos subníveis de T_1 . Apesar das dúvidas existentes para explicar qual o efeito isotópico predominante no k_G^T , a variação do k_G^S com a composição isotópica não deixa grandes dúvidas quanto à existência de um efeito isotópico mássico.

Dos resultados presentes na Figura 2.43, observa-se que o tempo de decaimento de fosforescência,

para as amostras com percentagens de carbono-13 elevadas (superiores a 50 %), é praticamente constante para temperaturas inferiores a -196 °C, ver Figura 2.T.1 (Anexo 2.T). De forma contrária, as amostras com menores percentagens de carbono-13 continuam a apresentar uma dependência com a temperatura, ainda que esta seja muito inferior à que é observada, na região das baixas temperaturas (entre -196 e -60 °C). Para interpretar a dependência destas amostras com a temperatura, a **equação 2.69** foi reescrita, de forma a contabilizar um novo termo, correspondente a uma energia de activação, que surge nas muito baixas temperaturas. Assim, a **equação 2.83**, toma em consideração a energia de activação na região das muito baixas temperaturas (-271 a -196 °C) e tem a seguinte forma

$$\tau_{P}(T) = \frac{1}{k_{G}^{T}(0) + A_{1} \exp(-E_{a1}/RT) + A_{2} \exp(-E_{a2}/RT) + \frac{1}{(1 - \Phi_{ISC})/3\tau_{F} \exp(-\Delta E_{ST}/RT)}}$$
(2.83)

em que A_1 e E_{a1} correspondem ao factor pré-exponencial e energia de activação da região das muito baixas temperaturas (-271 a -196 °C) e A_2 e E_{a2} corresponde ao factor pré-exponencial e energia de activação da região das baixas temperaturas (-271 a -60 °C). Tal como se fez para os ajustes dos tempos de decaimento, presentes na **Figura 2.28**, inicialmente são realizados os ajustes individualizados de cada composição isotópica. Os ajustes globais dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.43**, são apresentados na **Figura 2.45**, para as amostras de $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em PS e ZX.



Figura 2.45 – Tempo de decaimento de fosforescência e TADF de acordo com a **equação 2.83**, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. Os ajustes das restantes amostras estudadas, com os respectivos resíduos, estão presentes no Anexo 2.T. O erro típico para os resultados obtidos entre -271 a -196 °C é cerca de 0,4 e 0,5 ms, para o PS e ZX, respectivamente. Para os resultados obtidos entre -196 e 95 °C, o erro típico é cerca de 0,3 e 0,4 ms, para o PS e ZX, respectivamente.

Os parâmetros obtidos do ajuste global, para as amostras em PS e ZX, são dados nas **Tabelas 2.26** e **2.27**, respectivamente, e podem ser contrastados com os parâmetros dos ajustes individualizados, dados nas

Tabelas 2.T.1 e **2.T.2** (**Anexo 2.T**). A comparação entre os resíduos dos ajustes individualizados e os ajustes globais, em PS e ZX, estão presentes nas **Figuras 2.T.5** e **2.T.6**, respectivamente.

Tabela 2.26 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias composições isotópicas do C₇₀, em PS, de acordo com a **equação 2.83**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) \approx 2 \%$, $A_1 \approx 15 \%$, $E_{a1} \approx 9 \%$, $A_2 \approx 3 \%$, $E_{a2} \approx 2 \%$, $B \approx 8 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
$k_{G}^{T}(0) (\mathrm{ms}^{-1})$	18,3	18,5	15,7	13,9	11,1	10,8
$\tau_P (ms)$	52	54	64	72	90	93
$A_1(s^{-1})$	4,2	3,8	2,9	1,7	0,7	0,4
E_{a1} (kJ/mol)	0,9					
$E_{a1} ({\rm cm}^{-1})$	80					
$A_2(s^{-1})$	64	59	52	45	41	35
E_{a2} (kJ/mol)	4,3					
$E_{a2} ({\rm cm}^{-1})$	360					
$B/10^{6} (s^{-1})$	1,9	1,8	1,7	1,4	1,4	1,3
Φ_{ISC}	0,996	0,997	0,997	0,997	0,997	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,6					
$\Delta E_{ST} (\mathrm{cm}^{-1})$	2560					

Dos ajustes teóricos individualizados é observado que as energias de activação das muito baixas (E_{a1}) e baixas temperaturas (E_{a2}) apresentam uma dependência com a composição isotópica e a matriz. Estes resultados, nomeadamente a dependência da energia de activação com a composição isotópica, estão em discordância com os resultados apresentados. Vimos anteriormente que a energia de activação das baixas temperaturas não apresenta qualquer dependência com a percentagem de carbono-13, ainda que seja observada uma pequena dependência com a matriz. Assim, seria de esperar um comportamento idêntico para os ajustes individuais dos resultados presentes na Figura 2.45, no entanto, o que se observa é uma forte dependência das energias de activação com a composição isotópica, nomeadamente a energia de activação das muito baixas temperaturas, em ambas as matrizes. O aumento da energia de activação das muito baixas temperaturas é contrastado com uma diminuição da energia de activação das baixas temperaturas. Este contraste entre as duas energias de activação é claramente observado em ZX, no entanto, em PS, esta observação não é evidente. Em PS, é observado um aumento da energia de activação das muito baixas temperaturas, que contrasta com uma diminuição acentuada do factor pré-exponencial correspondente à energia de activação das baixas temperaturas. A explicação para a oscilação destes parâmetros está na correlação dos parâmetros. Em ajustes com um elevado número de parâmetros é comum observar correlação, sendo muitas vezes observada um aumento exagerado de alguns parâmetros, tal como acontece neste caso. Ainda que a correlação dos parâmetros seja uma razão válida para justificar estas alterações, e por isso pode ser corrigida com a diminuição do número de parâmetros a ajustar (ajuste global), a quebra da dependência do k_G^T com a temperatura é uma observação experimental que está inerente ao aumento da composição isotópica.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	18,4	17,6	15,7	13,8	11,0	10,5
$\tau_P (ms)$	54	57	64	72	90	93
$A_1 (s^{-1})$	3,4	2,8	1,3	0,5	0,1	0,1
E_{a1} (kJ/mol)	0,7					
$E_{a1} ({\rm cm}^{-1})$	60					
$A_2 (s^{-1})$	49	46	42	36	35	33
E_{a2} (kJ/mol)	3,9					
$E_{a2} ({\rm cm}^{-1})$	320					
$B \times 10^{6} (s^{-1})$	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,1
Φ_{ISC}	0,997	0,997	0,997	0,998	0,998	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,1					
$\Delta E_{ST} (\mathrm{cm}^{-1})$	2600					

Tabela 2.27 – Parâmetros fotofísicos obtidos para as várias amostras de C₇₀ estudadas, em ZX, de acordo com a **equação 2.83**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte $k_G^T(0) \approx 2 \%$, $A_1 \approx 58 \%$, $E_{a1} \approx 9 \%$, $A_2 \approx 3 \%$, $E_{a2} \approx 2 \%$, $B \approx 8 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Dos parâmetros obtidos através dos ajustes globais, observa-se que o valor da energia de activação das muito baixas temperaturas (E_{a1}), em PS, ver **Tabela 2.26**, é semelhante aos valores da energia de activação, obtidos dos ajustes individuais para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(3)$, 0,86 e 0,76 kJ/mol, respectivamente. Uma observação semelhante é feita para o ZX, em que o valores obtidos, através do ajuste global, para a energia de activação das muito baixas temperaturas é semelhante aos valores obtidos através do ajuste individual, para o $C_{70}(1)$, 0,74 kJ/mol. Isto significa que o aumento deste parâmetro com a percentagem de carbono-13, que é observado através dos ajustes individuais, nas duas matrizes, tem origem na quebra da dependência da magnitude do k_G^T , com a temperatura, ver **Figura 2.46**.



Figura 2.46 – Ajustes globais do tempo de decaimento de fosforescência e TADF de acordo com a **equação 2.83**, para as amostras de $C_{70}(1)$ [pontos a preto] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX, quando A_1 é nulo. O erro típico para os resultados obtidos entre -271 a -196 °C é cerca de 0,4 e 0,5 ms, para o PS e ZX, respectivamente. Para os resultados obtidos entre -196 e 95 °C, o erro típico é cerca de 0,3 e 0,4 ms, para o PS e ZX, respectivamente.

As energias de activação das baixas temperaturas (E_{a2}), obtidas através do ajuste global, está em concordância com os valores apresentados nas **Tabelas 2.13** e **2.14**. Por sua vez, os ΔE_{ST} obtidos através

dos ajustes globais aos resultados experimentais da Figura 2.43, também estão em concordância com os ΔE_{ST} obtidos através dos ajustes globais, com a equação 2.69. Quando obtidos por meio de um ajuste individual, os ΔE_{ST} tendem a ser cerca de 1,4 kJ/mol, em PS, e 0,7 kJ/mol, em ZX, superiores aos valores correspondentes, obtidos através do ajuste global. Esta diferença é mais uma evidência da correlação entre os parâmetros de ajuste, quando os resultados experimentais são tratados de uma forma individual. Contrariamente ao que foi observado através da aplicação dos métodos teóricos às intensidades, ver Figura 2.33, os ΔE_{ST} obtidos pelos métodos que consideram apenas os tempos de decaimento, podem ser considerados, dentro do erro experimental, idênticos para ambas as matrizes, ver Figura 2.47. No seguimento do que já foi discutido, a aplicação dos métodos teóricos que consideram apenas as intensidades é válido quando se presume que a molécula em estudo é foto-estável, o que não é o caso do C_{70} . Tendo em consideração a baixa susceptibilidade dos tempos de decaimento de TADF ao efeito de supressão da I_{DF} , os métodos que permitem maior confiança no cálculo do ΔE_{ST} são os métodos que consideram apenas os tempos de decaimento ou, ainda que contenham algum erro associado, combinam os tempos de decaimento com as intensidades (relação linear pelo gráfico de Arrhenius). Quando se comparam os valores do ΔE_{ST} obtidos pelos métodos resolvidos no tempo, ver Tabelas 2.26 e 2.27, com os valores obtidos pelos métodos que combinam os tempos de decaimento com as intensidades, ver Tabelas 2.19 e 2.20, verifica-se que estes são muito semelhantes, o que significa que o erro associado ao processo de supressão da I_{DF} é minimizado através da utilização do quociente com os tempos de decaimento.



Figura 2.47 – Valores do ΔE_{ST} obtidos através dos vários métodos teóricos, que consideram a combinação entre as intensidades e os tempos de decaimento e apenas os tempos de decaimento, em (a) PS e (b) ZX. Os pontos a preto correspondem aos valores do ΔE_{ST} , obtidos através da **equação 2.73**. As rectas, tracejadas, a azul e vermelho correspondem aos valores do ΔE_{ST} , obtidos para os ajustes globais, com a **equação 2.69** e **equação 2.83**, respectivamente. A recta tracejada a preto corresponde ao valor médio do ΔE_{ST} , dos valores estimados com a **equação 2.73**.

Dos ajustes globais, com a **equação 2.83**, verificamos que E_{a1} e E_{a2} não dependem da composição isotópica da amostra. De acordo com o que foi discutido no **Capítulo 1**, a substituição isotópica tem um efeito nas propriedades fotofísicas do sistema, nomeadamente na energia dos níveis vibracionais. Assim, seria de esperar uma dependência, ainda que reduzida, destas duas energias de activação com a composição isotópica, visto que estas correspondem a energias vibracionais da estrutura do C_{70} (é importante mencionar que num método alternativo, consideramos E_{a2} como sendo correspondente ao ΔE_{TT}). No entanto, o erro associado às medidas experimentais e o facto de estas vibrações serem de baixa energia, pode ser a causa para que não se observe uma dependência com a composição isotópica. Numa tentativa de identificar E_{a1} e E_{a2} , foram realizados, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, espectros de absorção no infravermelho, à temperatura ambiente. Ambas as amostras foram estudadas por DRIFT (do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*), tendo sido dispersas numa matriz de brometo de potássio (KBr), na proporção de proporção de 1:2. Na **Figura 2.48** estão representados os espectros de absorção no infravermelho das amostras de $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, aos quais foi aplicada a teoria de Kubelka-Munk [110], que é descrita pela seguinte equação,

$$F(R) = \frac{(1-R)(1-R)}{2R} = \frac{k}{s'}$$
(2.84)

onde *R* corresponde à reflectância, *k* corresponde ao coeficiente de absorção e *s* ao coeficiente de dispersão de luz.



Figura 2.48 – Espectros de absorção no infravermelho do $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, em KBr, à temperatura ambiente.

Os espectros de absorção no infravermelho, para as duas amostras do C_{70} , apresentam duas regiões bem definidas: uma região de maior energia, onde são identificadas vibrações de distensão deformação (1431, 1321 e 1134 cm⁻¹ e 1383, 1279 e 1097 cm⁻¹, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, respectivamente) e uma região de menor energia, onde são identificadas vibrações de deformação e flexão (795, 673, 642, 577, 565, 534 e 459 cm⁻¹ e 772, 725, 652, 621, 559, 548, 517, 444 e 378 cm⁻¹, para o $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$, respectivamente). Tal como seria de esperar, o espectro de infravermelho da amostra com maior percentagem de carbono-13, 88 %, apresenta um desvio para números de onda menores, o que confirma a influência da percentagem de carbono-13 na frequência dos modos vibracionais do C_{70} . No entanto, embora seja possível identificar os vários picos de absorção, numa ampla escala de frequências, e quantificar o seu desvio, quando se comparam as duas amostras estudadas, não é possível identificar os modos vibracionais de frequências muito baixa (i.e., frequências inferiores a 400 cm⁻¹), devido às restrições das componentes ópticos do equipamento. Neste sentido, a solução idealizada para a corresponder os valores calculados para as energias de activação das baixas e muito baixas temperaturas (77 e 355 cm⁻¹, em PS, e 57 e 323 cm⁻¹, em ZX), passa por recorrer aos métodos computacionais para calcular os espectros de absorção de infravermelho, para estas duas amostras. A utilização dos métodos computacionais para calcular os espectros de infravermelho é uma ferramenta útil para auxiliar a identificação das frequências máximas, observadas nos espectros de infravermelho experimental. É importante mencionar que, para este propósito, os espectros de infravermelho das amostras de $C_{70}(1)$ e $C_{70}(88)$ foram calculados sem a correção anarmónica e para uma molécula isolada, o que significa que esta ferramenta possui um determinado erro associado, que resulta das várias aproximações consideradas. Neste sentido, é de esperar um forte desvio do espectro de infravermelho teórico relativamente ao espectro de infravermelho experimental. Na **Figura 2.49** e **2.50** estão representadas as frequências teóricas, calculadas no programa *Gaussian 09* (Revisão A.02), para um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (*d*, *p*), em forma de espectro (a representação espectral surge através do alargamento dos picos das frequência com uma função gaussiana e um valor de largura a meia altura de 10 cm⁻¹) e os espectros de infravermelho experimentais, obtido para o C_{70} com 1 % e 88 % de carbono-13.



Figura 2.49 – Comparação entre os espectros de infravermelho das amostras de $C_{70}(1)$ teórico (linha a vermelho) e experimental (linha a preto). A escala de frequências do espectro teórico foi multiplicada por um factor, 0,953, de acordo com a referência 111, de modo a compensar pelas aproximações consideradas nos cálculos teóricos. O cálculos da frequência foram realizados a um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d,p).

A aplicação de um factor de correção aos valores teóricos da frequência, permite observar que, na região de maior energia, existe uma boa sobreposição entre as frequências teóricas e as frequências experimentais. Por sua vez, na região de menor energia, a sobreposição entre as frequências teóricas e experimentais é fraca, o que significa que os modos vibracionais nesta região (400 – 800 cm⁻¹), onde se encaixam as vibrações do esqueleto, são fortemente afectados pela presença de outras moléculas de C_{70} . Embora não ocorra uma sobreposição completa entre os dois espectros, algo que, de certa forma, era esperado, estes resultados indicam que é possível recorrer aos cálculos teóricos para auxiliar na identificação dos modos vibracionais que decorrem na mesma região que as energias de activação, obtidas a partir dos ajustes com a **equação 2.83**. Tendo em conta o menor valor de frequência estimado pelo cálculo teórico ($\approx 225 \text{ cm}^{-1}$), não é possível corresponder um modo vibracional ao valor da primeira energia de activação ($\approx 355 \text{ cm}^{-1}$, em PS, e $\approx 59 \text{ cm}^{-1}$, em ZX). Por sua vez, a segunda energia de activação (æ star segunda as movimentos intramoleculares de distensão e flexão. Embora a

alteração da composição isotópica de uma molécula tenha efeito nas frequências dos modos vibracionais, para o valor da energia de activação e tendo em consideração o erro associado ao ajuste, é uma aproximação correcta assumir que este parâmetro é idêntico para todas as amostras estudadas. Tendo em consideração a diferença reduzida, da segunda energia de activação, entre as duas matrizes, pode ser considerado que as frequências destes modos vibracionais também não são afectados pela interação da molécula com a matriz.



Figura 2.50 – Comparação entre os espectros de infravermelho das amostras de $C_{70}(88)$ teórico (linha a vermelho) e experimental (linha a preto). No **Anexo 2.U** está representada a distribuição da composição isotópica pelos vários carbonos do C_{70} , utilizada para calcular o espectro de infravermelho teórico. Esta distribuição é comparada com outras distribuições aleatórias, da composição isotópica pelos vários carbonos do C_{70} , para a percentagem de 88 %. A escala de frequências do espectro teórico foi multiplicada por um factor, 0,953, de acordo com a referência 111, de modo a compensar pelas aproximações consideradas nos cálculos teóricos. O cálculos da frequência foram realizados a um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d,p).

Para finalizar esta Secção, o k_G^T obtido para as várias amostras de C_{70} , é contrastada com o k_G^T de PAHs com ligações C - H e C - D, tal como havia sido apresentado na **Figura 2.2**, ver **Figura 2.53**.



Figura 2.51 – Constante de velocidade da transição não-radiativa $T_1 \rightarrow S_0$, para vários PAHs, em função da diferença de energia entre os estados T_1 e S_0 . Os pontos a preto representam os PAHs perhidrogenados, os pontos a vermelho representam os PAHs perdeuterados e os pontos a azul representam o C_{70} com diferentes percentagens de carbono-13. Os dados dos PAH hidrogenados e deuterados, apresentados nesta figura, foram obtidos a baixa temperatura, na referência 28, e estão representados nas **Tabela 2.A.1** (perhidrogenados) e **2.A.2** (perdeuterados), no **Anexo 2.A**.

2.3.6. Estudos no âmbito da TADF em fulerenos, realizados em paralelo com o estudo do efeito isotópico do C_{70}

Nesta secção são apresentados três trabalhos, realizados no âmbito do estudo da TADF em fulerenos. O primeiro trabalho aqui é apresentado foi realizado em paralelo com o estudo do efeito isotópico do C₇₀ e teve por objectivo não só para compreender melhor o mecanismo da TADF, como também identificar a susceptibilidade deste processo, no C_{70} , quando o sistema- π conjugado é perturbado. A molécula escolhida, o PC₇₁BM, foi estudado na matriz de ZX e os parâmetros calculados foram comparados com os parâmetros obtidos para o $C_{70}(1)$, nas mesmas condições (por via da simplicidade, neste trabalho, vamos abreviar a designação de $C_{70}(1)$ para, apenas, C_{70}). O segundo trabalho, resulta de uma colaboração com um grupo de investigação que trabalha com calixarenos e está descrito na referência 81. Tendo sido apresentado o estudo das propriedades fotofísicas do C_{70} , entre -271 e 95 °C, fica a faltar um estudo da TADF nas muito altas temperaturas, ou seja, temperaturas superiores a 95 °C. Neste sentido, foi idealizada a utilização dos calixarenos como matrizes de altas temperaturas, para o C_{70} . Este trabalho apresenta os estudos da TADF nas muito altas temperaturas, até um máximo de 145 °C. Por fim, o terceiro trabalho a ser apresentado é a investigação do efeito isotópico no C₆₀. Foi anteriormente mencionado que o trabalho pioneiro de Baleizão e Berberan-Santos incluía os estudos preliminares do efeito isotópico para o C₆₀ e C₇₀, no entanto, até ao momento, só apresentamos os estudos para o C_{70} . O baixo rendimento quântico a par com a incapacidade de conseguir uma completa caracterização fotofísica (o Φ_P é muito fraco e não tem um valor atribuído), levou a que este estudo se torna-se secundário e, daí, ser um estudo paralelo ao estudo principal, o do C_{70} . Um dos grandes problemas para o estudo da TADF do C_{60} , para além da emissão significativamente reduzida, é a contaminação destas amostras com C70. No nosso caso, das quatro amostras adquiridas, $C_{60}(1), C_{60}(25), C_{60}(50) \in C_{60}(90)$, apenas duas, $C_{60}(25) \in C_{60}(50)$, é que não estão contaminadas com C70. Neste sentido, o trabalho aqui apresentado, para além de ser apenas com intensidades, corresponde aos estudos destas duas amostras, na matriz de PS e ZX.

2.3.6.1. Estudo fotofísico do PC₇₁BM em ZX

O espectro de absorção, do $PC_{71}BM$, em tolueno, foi apresentado no **Anexo 2.C**, onde é comparado com o espectro de absorção do C_{70} , na mesma solução. A estrutura molecular do $PC_{71}BM$ está representada na **Figura 2.52**.



Figura $2.52 - \text{Estrutura molecular do P}C_{71}\text{BM}$.

A perturbação do sistema- π do C_{70} , pela adição de um substituinte, como acontece no caso do P C_{71} BM e das moléculas apresentadas nas referências 63, 112 e 113, tem influência no processo de

conjugação electrónica e, por consequente, nas suas propriedades fotofísicas. No entanto, embora a perturbação da conjugação tenha uma forte influência nas propriedades fotofísicas destes sistemas, tanto o $PC_{71}BM$ como a molécula apresentada na referência 63 exibem emissão de TADF. Na **Figura 2.53** estão presentes os espectros de absorção e emissão de fluorescência do $PC_{71}BM$, em ZX, à temperatura ambiente.



Figura 2.53 – Espectros de absorção (linha a preto) e emissão de fluorescência (linha a vermelho) do $PC_{71}BM$, em ZX, à temperatura ambiente.

Quando comparado com os espectros de absorção e emissão de fluorescência do C₇₀, o PC₇₁BM apresenta uma resolução espectral reduzida, com a absorção a apresentar apenas dois máximos bem definidos, a 463 e 375 nm, à semelhança do que é observado para as moléculas apresentadas na referência 112. O pico máximo, a maiores comprimentos de onda, apresenta um desvio de \approx 8 nm, relativamente ao C_{70} , em ZX, o que é consistente com uma quebra da conjugação do sistema aromático, do C_{70} . Esta quebra da conjugação é também evidente na emissão de fluorescência. A adição do grupo substituinte ao C₇₀ tem como consequência uma redução da simetria da molécula e isto reflecte-se principalmente na magnitude do k_F . Com um Φ_{PF} de $\approx 1.3 \times 10^{-3}$ e τ_{PF} de ≈ 0.86 ns, o k_F do PC₇₁BM é, em tolueno, 1.5×10^6 s⁻¹, o que corresponde a um aumento em ≈ 37 %, relativamente ao k_F do C_{70} , 9,5 × 10⁵ s⁻¹, também em tolueno. A estrutura do espectro de fluorescência do PC71BM é significativamente afectada com a adição do grupo substituinte, à semelhança do que foi observado para a emissão de fluorescência, das moléculas apresentadas nas referências 112 e 113. Se compararmos com a estrutura do espectro de fluorescência do C₇₀ observamos o desaparecimento do ombro, a maiores comprimentos de onda, correspondente à transição origem da $S_2 \rightarrow S_0$, e do máximo a maiores comprimentos de onda, correspondente à origem da transição $S_1 \rightarrow S_0$, ver Figura 2.C.1, no Anexo 2.C. O espectro de fluorescência do P C_{71} BM apresenta apenas um máximo, a \approx 700 nm, sendo idêntico aos espectros de fluorescência das moléculas apresentadas nas referências 112 e 113. Esta semelhança indica que a emissão de fluorescência não é afectada pelo tipo de substituinte, que é ligado ao C70. Não sendo possível identificar pico correspondente à origem da transição $S_1 \rightarrow S_0$, no espectro de fluorescência do P C_{71} BM, é difícil estimar o desvio, em comprimentos de onda, relativamente à mesma transição, no C70. No entanto, se assumirmos que a emissão de fluorescência do PC71BM corresponde a uma progressão de várias transições vibracionais, podemos estimar a origem da

transição $S_1 \rightarrow S_0$ no *on-set* do espectro de fluorescência, ou seja, a ≈ 625 nm. Isto corresponde a um desvio de ≈ 45 nm, relativamente ao espectro de fluorescência do C_{70} .

À semelhança do que havia sido observado para o C_{70} , após a remoção do O_2 , é observado o aumento da intensidade da fluorescência que se deve ao aparecimento da TADF. No entanto, este aumento de intensidade é significativamente inferior ao aumento da intensidade observado para o C_{70} . A dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} , ao máximo de emissão de fluorescência (\approx 700 nm), com a temperatura está representado, para o $PC_{71}BM$ e C_{70} , na **Figura 2.54**, em ZX.



Figura 2.54 - Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o P C_{71} BM (pontos a vermelho) e C_{70} (pontos a preto), em ZX. Os comprimentos de onda de excitação e emissão para o P C_{71} BM e C_{70} são 460 e 700 nm, respectivamente, e 470 e 698 nm, respectivamente. Os erros típicos para as medidas experimentais são cerca de 3 % e 4 %, para o P C_{71} BM e C_{70} , respectivamente.

Como seria de esperar, tendo em conta o mecanismo da TADF, com o aumento da temperatura é observado um aumento da emissão de TADF. No entanto, contrariamente ao quociente I_{DF}/I_{PF} do C_{70} , o quociente I_{DF}/I_{PF} do PC_{71} BM é significativamente menor. Esta diferença, que se reflecte num menor Φ_{DF} para o PC_{71} BM, foi igualmente observada para a molécula estudada na referência 63 e deve-se à influência que a adição do grupo substituinte tem nas suas propriedades fotofísicas. À semelhança do C_{70} , os estudos aqui apresentados foram realizados tendo em conta o processo de supressão da I_{DF} , que também é observado para o PC_{71} BM. A aplicação do método de Berberan-Santos ao quociente I_{DF}/I_{PF} do PC_{71} BM permite, tal como foi efectuado para o C_{70} e a molécula na referência 63, estimar a magnitude do ΔE_{ST} e do Φ_{ISC} . Assim, os valores estimados através da aplicação deste método estão presentes na **Tabela 2.28**.

Tabela 2.28 – Parâmetros fotofísicos obtidos para o C_{70} , P C_{71} BM e M C_{71} DC, de acordo com a **equação 2.52**. O erro típico dos parâmetros obtidos para o P C_{71} BM é o seguinte: $\Phi_{ISC} \approx 2\%$, $\Delta E_{ST} \approx 3\%$ e $A\tau_P \approx 5\%$.

Zeonex	$C_{70}{}^{a}$	PC ₇₁ BM ^a	$MC_{71}DC^{b,c}$	
Φ_{ISC}	0,995	0,980	0,960	
$A au_P/10^6$	2,6	8,8	-	
ΔE_{ST} (kJ/mol)	33,1	34,1	34,0	
$\Delta E_{ST} (cm^{-1})$	2770	2850	2840	
^a em ZX; ^b em PS; ^c ver referência 72.				

O valor estimado para o Φ_{ISC} do $PC_{71}BM$ é inferior, em cerca de 2 %, ao Φ_{ISC} do C_{70} e superior, em cerca de 2 %, ao Φ_{ISC} do $MC_{71}DC$, respectivamente. Por sua vez, o ΔE_{ST} é idêntico para todas as três

amostras. Tal como verificamos anteriormente, para o C_{70} , os valores do ΔE_{ST} , quando estimados pelos métodos de intensidades, tendem a ser afectados devido ao processo de supressão da I_{DF} . Nesse sentido, é necessário confirmar os valores do ΔE_{ST} , visto que este parâmetro é mais sensível do que o Φ_{ISC} e, por isso, possui um erro associado maior, através da aplicação dos métodos que consideram a combinação entre os tempos de decaimento da TADF e o quociente das intensidades. Adicionalmente, foi estimada a evolução teórica do quociente I_{DF}/I_{PF} , através do ajuste não-linear, que é dado pela **equação 2.55** e está representado na **Figura 2.55**.



Figura 2.55 – Ajuste não linear do quociente I_{DF}/I_{PF} , de acordo com a **equação 2.55**, em função da temperatura, para o P C_{71} BM (pontos a vermelho) e C_{70} (pontos a preto), em ZX. As linhas a vermelho e preto correspondem à dependência teórica do I_{DF} com a temperatura, de acordo com a **equação 2.55**, para o P C_{71} BM e C_{70} , respectivamente. Os resíduos correspondentes ao melhor ajuste estão representados no topo dos gráficos.

Tal como esperado, tendo em conta os valores experimentais para o quociente I_{DF}/I_{PF} , o valor teórico máximo do quociente I_{DF}/I_{PF} é significativamente inferior ao do C_{70} . Por sua vez, e à semelhança do que foi demonstrado para o C_{70} , os parâmetros do ajuste, estimados com a **equação 2.55**, são idênticos aos parâmetros estimados pelo método de Berberan-Santos, ver **Tabela 2.28**.

Os tempos de decaimento de TADF foram medidos para o $PC_{71}BM$ na mesma gama de temperaturas das intensidades, ver **Figura 2.54**, e estão representados na **Figura 2.56**.

À temperatura ambiente, o τ_{DF} do P C_{71} BM é cerca de 70 % inferior ao τ_{DF} do C_{70} , sendo que esta diferença se mantém para toda a gama de temperaturas estudada. Quando comparado com o τ_{DF} do MC_{71} DC, à temperatura ambiente, o τ_{DF} do P C_{71} BM é inferior em cerca de 20 %, o que significa que a adição do grupo substituinte pode ter influencia na constante de velocidade da transição $T_1 \rightarrow S_0$. Com o aumento da temperatura, a diferença entre o τ_{DF} do MC_{71} DC e P C_{71} BM aumenta e a 95 °C é cerca de 50 %. Esta diferença pode ser explicada, caso se considere que o grupo substituinte tem influência nas constantes não-radiativas. Neste sentido, se interpretarmos estes resultados com base nas estruturas dos grupos substituintes, ou seja, no caso do PC_{71} BM, com 14 ligações C - H, é de esperar um k_G^T superior ao do MC_{71} DC, que apresenta apenas 6 ligações C - H. Para confirmar este raciocínio, o valor do τ_P , a 77 K, foi medido experimentalmente para o $PC_{71}BM$, sendo observado uma diferença de 33 e 81 %, para o $MC_{71}DC$ e C_{70} , respectivamente, ver **Tabela 2.29**. É importante mencionar que o $MC_{71}DC$ foi estudado numa matriz de PS. Se tomarmos em consideração a diferença observada entre os τ_P e τ_{DF} do C_{70} , em PS e ZX, é de esperar que a diferença percentual entre o τ_P do $PC_{71}BM$ e $MC_{71}DC$, a 77 K, quando este último é dissolvido numa matriz de ZX, seja superior ao obtido.



Figura 2.56 – Dependência dos tempos de decaimento da TADF (τ_{DF}), do P C_{71} BM (pontos a vermelho) e C_{70} (pontos a preto) em ZX, com a temperatura. Os erros típicos para as medidas experimentais, resolvidas no tempo, do P C_{71} BM é 0,2 ms, ao passo que para o C_{70} é de 0,4 ms.

Tabela 2.28 – Valores do τ_P obtidos para o PC₇₁BM, C₇₀ e MC₇₁DC, a 77 K de acordo com a **equação 2.52**. O erro típico dos parâmetros obtidos para o PC₇₁BM é o seguinte: $\tau_P \approx 0,2$ ms.

77 K	$C_{70}{}^{a}$	$PC_{71}BM^{a}$	$MC_{71}DC^{b,c}$	
$\tau_P (\mathrm{ms})$	51	9,4	14	
^a em ZX: ^b em PS: ^c ver referência 72.				

A combinação entre os quocientes I_{DF}/I_{PF} e os tempos de decaimento de TADF, de acordo com a equação 2.30, permite estimar o ΔE_{ST} , com um menor erro associado, através de um gráfico de Arrhenius. Na Figura 2.57 estão representados os gráficos de Arrhenius para o P C_{71} BM e C_{70} , em ZX. Os parâmetros obtidos através do ajuste com a equação 2.73, para o P C_{71} BM e C_{70} , em ZX, estão presentes na Tabela 2.29.

Tabela 2.29 – Parâmetros fotofísicos obtidos para o P C_{71} BM, C_{70} e M C_{71} DC, de acordo com a **equação 2.73**. O erro típico dos parâmetros obtidos para o P C_{71} BM é o seguinte: $A \approx 2 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Zeonex	$C_{70}{}^{a}$	P <i>C</i> ₇₁ BM ^{<i>a</i>}	$MC_{71}DC^{b,c}$		
$A/10^{8} (s^{-1})$	3,8	5,8	2,0		
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,2	32,1	34,0		
$\Delta E_{ST} (cm^{-1})$	2610	2680	2840		

^a em ZX; ^b em PS; ^c ver referência 72.

Os parâmetros obtidos dos ajustes com a **equação 2.73** indicam que a adição do grupo substituinte ao C_{70} não tem uma forte influência no ΔE_{ST} . No entanto, tal como já discutimos anteriormente, a adição do grupo substituinte reduz a simetria da molécula, promovendo a sua redução (é importante mencionar que a redução da simetria depende da estrutura do substituinte). À semelhança do que acontece, do C_{60} para o C_{70} , a redução da simetria tem efeito nas constantes de velocidades radiativas. Esse efeito está evidenciado na magnitude dos k_F das amostras aqui estudadas. Por sua vez, a estrutura do grupo substituinte também tem influência na magnitude das constantes não-radiativas.



Figura 2.57 – Ajuste linear do logaritmo natural do k_{ISC}^{T} , de acordo com a **equação 2.73**, em função do inverso da temperatura, para o $PC_{71}BM$ (pontos a vermelho) e C_{70} (pontos a preto), em ZX. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) são as seguintes: y = -3854x + 20,1, para o $PC_{71}BM$ ($R^2 = 0,999$) e y = -3753x + 19,8, para o C_{70} , ($R^2 = 0,999$). Os erros típicos para as medidas experimentais das intensidades, para o $PC_{71}BM$ e C_{70} é 0,2 e 0,4 ms, respectivamente.

Na **Tabela 2.30** estão representados os valores dos rendimentos quânticos e das constantes de velocidade que correspondem aos processos de desactivação de S_1 , para o P C_{71} BM, C_{70} e M C_{71} DC, à temperatura ambiente.

	C ₇₀	PC ₇₁ BM	M <i>C</i> ₇₁ DC
Φ_{PF}	$5,9 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3} (a)$	$9,4 \times 10^{-4(a,d)}$
$k_{F}(s^{-1})$	$9,5 \times 10^{5}$	$1,5 \times 10^{6}$	$1,1 \times 10^{6}$
Φ_{ISC}	0,995 ^b	0,98 ^b	0,96 ^c
$k_{ISC}^{S}(s^{-1})$	1,6 × 10 ⁹	$1,1 \times 10^{9}$	1,1 × 10 ⁹
Φ_{IC}	$4,4 \times 10^{-3(e)}$	$1,9 \times 10^{-2(e)}$	$3,9 \times 10^{-2} {}^{(e)}$
$k_G^S(\mathbf{s}^{-1})$	$7,1 \times 10^{6}$	2,2 × 10 ⁷	4,6 × 10 ⁷
τ_{PF} (ns)	0,62 ^a	0,86 ^b	0,85 ^{<i>a</i>}

Tabela 2.30 – Parâmetros fotofísicos obtidos para o P C_{71} BM, C_{70} e M C_{71} DC, de acordo com a **equação 2.73**. O erro típico dos parâmetros obtidos para o P C_{71} BM é o seguinte: $\Phi_{PF} \approx 1 \%$, $\Phi_{ISC} \approx 0.5 \%$ e $\tau_{PF} \approx 4 \%$.

^{*a*} em tolueno; ^{*b*} em ZX; ^{*c*} em PS; ^{*d*} ver referência 72; ^{*e*} estimado a partir da relação $\Phi_{PF} + \Phi_{IC} + \Phi_{ISC} = 1$.

A adição do grupo substituinte ao C_{70} tem um efeito reduzido no k_{ISC}^S . No entanto, é evidente que esta adição influência significativamente o k_F e o k_G^S . No caso do k_F é possível observar uma dependência com o volume molecular do grupo substituinte, que aponta para uma maior redução da simetria da molécula. Quando comparados com o k_F do C_{70} , é evidente um aumento em cerca de 13 e 37 %, para o $MC_{71}DC$ e $PC_{71}BM$, respectivamente. Por sua vez, o k_G^S segue uma tendência oposta ao k_F . Contrariamente à interpretação apresentada, para explicar as diferenças no k_G^T das três amostras, o k_G^S do $MC_{71}DC$ é superior, em cerca de 53 %, ao k_G^S do $PC_{71}BM$. Na referência 72, onde foram obtidos os parâmetros fotofísicos do $MC_{71}DC$, não está representado o espectro de emissão desta amostra e por isso, não é possível interpretar a diferença no k_G^S com base na diferença de energia dos estados S_1 e S_0 . No entanto, podemos estimar que o

aumento do k_G^S das duas amostras substituídas pode também ter origem no aumento reduzido do valor do ΔE_{ST} , que tem um efeito mínimo no k_{ISC}^S .

No estado tripleto, a adição do grupo substituinte tem efeito no k_G^T . O espectro de fosforescência de um derivado do C_{70} , na referência 112, indicam um desvio de ≈ 40 nm, para maiores comprimentos de onda, relativamente ao espectro de fosforescência do C_{70} . Neste caso em particular, a ausência dos espectros de fosforescência do $PC_{71}BM$ e $MC_{71}DC$ não nos permite interpretar correctamente a variação deste parâmetro com base na diferença de energia entre os estados T_1 e S_0 . No entanto, para o $PC_{71}BM$, foi observado, a 77 K, um pico de emissão de fosforescência, a 839 nm, o que corresponde a um desvio de ≈ 30 nm, relativamente ao C_{70} em ZX. Ainda assim, os resultados experimentais, obtidos para os tempos de decaimento, apontam para uma dependência do k_G^T com o tipo de ligações que predominam no grupo substituinte.

Por fim, no que diz respeito à eficiência da TADF é evidente, com base no quociente I_{DF}/I_{PF} , que esta é menor no P C_{71} BM. Para a discussão deste processo só podemos comparar os resultados do P C_{71} BM com os resultados do C_{70} , visto que as condições experimentais do M C_{71} DC foram diferentes das condições experimentais do P C_{71} BM e C_{70} , aqui apresentados, e isso tem influência na magnitude do k_{ISC}^T . Assim, na Figura 2.58 estão representados os valores do k_{ISC}^T , para o P C_{71} BM e C_{70} , em ZX, em função da temperatura.



Figura 2.58 – Dependência do k_{ISC}^T com a temperatura, para o P C_{71} BM (pontos a vermelho) e C_{70} (pontos a preto), em ZX. Estes valores foram estimados com base no quociente das intensidades e dos tempos de decaimento, dado pela **equação 2.30**.

À temperatura ambiente, o k_{ISC}^T do $PC_{71}BM$ é superior ao k_{ISC}^T do C_{70} , em cerca de 5 %. Com o aumento da temperatura é observado um crescimento exponencial para ambas as amostras, sendo que este mais destacado para o $PC_{71}BM$. A 95 °C, o k_{ISC}^T do $PC_{71}BM$ é superior, em cerca de 10 %, ao k_{ISC}^T do C_{70} . Estes resultados indicam que a adição do grupo substituinte ao C_{70} tem uma influência positiva no k_{ISC}^T que, embora não seja significativa, contribui para a diferença entre o τ_{DF} do $PC_{71}BM$ e do C_{70} . No entanto, estes resultados também indicam que a maior contribuição para esta diferença, está no k_G^T (com este raciocínio estamos a assumir que $k_G^T + k_P \approx k_G^T$, à semelhança do que é observado para o C_{70}). Quando interpretamos os valores a 77 K, verificamos que o k_G^T do $PC_{71}BM$ é superior ao do C_{70} , em cerca de 80 %,
o que indica um efeito significativo do grupo substituinte, na desactivação $T_1 \rightarrow S_0$. No entanto, quando comparamos a dependência deste parâmetro com a temperatura, entre 77 e 298 K, verificamos que o τ_P do C_{70} diminui cerca de 50 %, entre 51 ms, a 77 K, e 28 ms, a 298 K (a esta temperatura é necessário contar com a contribuição do k_{ISC}^T). Para o $PC_{71}BM$, o τ_P passa de 9,4 ms, a 77 K, e 6,3 ms, a 298 K, o que corresponde a uma diminuição em cerca de 30 % (como o k_{ISC}^T , a 298 K, é idêntico para as duas amostras, esta diferença é atribuída apenas ao k_G^T). Por sua vez, na região das altas temperaturas, entre 298 e 368 K, a variação do inverso do τ_{DF} é idêntico para as duas amostras, cerca de 60 %. Na **Figura 2.59** está representado o inverso do τ_{DF} em função da temperatura, para o $PC_{71}BM$ e C_{70} , em ZX.



Figura 2.59 – Dependência do $1/\tau_{DF}$ com a temperatura, para o P C_{71} BM (pontos a vermelho) e C_{70} (pontos a preto), em ZX.

À semelhança do que foi discutido para o C_{70} , ver **Secção 2.3.4**, a influencia dos ciclos $S_1 - T_1 - S_1$ e do τ_{PF} é notória na magnitude do inverso do τ_{DF} que, de uma forma aproximada, é definido por $k_G^T + k_{ISC}^T$. Por intermédio desta influência, pode-se considerar a existência de um pré-equilíbrio entre S_1 e T_1 , que leva a que τ_P corresponda a uma média ponderada entre a constante de velocidade dos processos que desactivam do estado singuleto e do estado tripleto. Como a magnitude do k_{ISC}^T do $PC_{71}BM$ é semelhante à do C_{70} , a diferença percentual dos tempos de decaimento para as duas amostras, entre 298 e 368 K, é idêntica. Assim, quanto menor for o número de ciclos $S_1 - T_1 - S_1$, menor a influencia do k_{ISC}^T no τ_P .

De uma forma resumida, podemos concluir que a adição do grupo substituinte ao sistema conjugado do C_{70} afecta significativamente o k_G^T . Com o aumento da temperatura, a diminuição do τ_P passa a ser totalmente controlada pelo k_{ISC}^T . Este parâmetro, por sua vez, é pouco influenciado pela adição do grupo substituinte. No estado singuleto, embora seja observado um aumento significativo do k_F e do k_G^S , relativamente ao k_F e k_G^T do C_{70} , a desactivação de S_1 continua a ser fortemente controlada pelo k_{ISC}^S .

2.3.6.2. Estudos do C_{70} , numa matriz de altas temperaturas

A emissão de TADF na região das muito altas temperaturas não foi explorada, aquando o estudo da natureza isotópica do C_{70} . A razão para isso prende-se com a T_g da matriz, que no caso do PS é inferior a 100 °C, e com o fenómeno de supressão da I_{DF} , que no caso do Zeonex limita significativamente os estudos para

temperaturas superiores a 95 °C, ver **Anexo 2.H**. Com base nas limitações destas matrizes, surgiu a ideia de utilizar o *p-terc*-butildihomoxacalix[4]areno, que possui quatro unidades arílicas, como matriz de altas temperaturas (por via da facilidade, vamos designar esta matriz por CX4). A estrutura deste sistema é dada no **Anexo 2.V**. Por sua vez, os espectros de absorção e emissão de fluorescência foram apresentados na referência 81. Os calixarenos são uma classe versátil de macromoléculas, largamente utilizados na área da química supramolecular. Das várias propriedades físicas conhecidas, destacam-se os elevados pontos de fusão (normalmente superiores a 300 °C), a insolubilidade em água e a baixa solubilidade na grande maioria dos solventes orgânicos. É devido a esta última propriedade que o solvente utilizado para este conjunto de experiências, ao contrário do que se utilizou até ao momento, é o diclorometano (a solubilidade do C_{70} baixa drasticamente, quando comparada com a solubilidade em tolueno, ver referência 100). Com uma conformação em forma de cone (a conformação em cone é a que apresenta maior estabilidade termodinâmica, no entanto, existem outras conformações, como o cone parcial, 1,2-alterada ou 1,3-alterada, ver **Anexo 2.V**), o CX4 possui uma cavidade interna com um grande sistema de eletrões- π , que permite alojar sistemas moleculares esféricos que sejam também compostos por sistemas de electrões- π , como é o caso do C_{70} .

O espectro de absorção e emissão do C_{70} em PS e CX4 foi obtido à temperatura ambiente e está representado na Figura 2.60.



Figura 2.60 – Espectro de absorção (linhas a cheio) e emissão (linhas a tracejado) do C_{70} em PS (a preto) e CX4 (a azul). Adaptado da referência 81.

Contrariamente ao espectro de absorção em PS, o C_{70} em CX4 apresenta uma menor resolução das bandas vibracionais, como resultado da maior dispersão de luz. Por sua vez, o espectro de emissão do C_{70} em CX4 é semelhante ao espectro de emissão em PS, sendo observados dois máximos. Enquanto o máximo a maiores comprimentos de onda não varia com a alteração da matriz, o máximo a menores comprimentos de onda, que em PS é observado a 670 nm, apresenta um desvio, em cerca de 6 nm, para o vermelho. A par com este desvio, a alteração da matriz, de PS para CX4, torna ainda mais evidente a transição $S_2 \rightarrow S_0$, a cerca de 630 nm. Os tempos de decaimento de PF, do C_{70} em CX4, são ajustados apenas com uma exponencial e são idênticos aos tempos de decaimento de PF, obtidos para o C_{70} em PS, ver **Tabela 2.31**. À semelhança dos resultados em PS, os tempos de decaimento de PF, em CX4, são independentes da temperatura.

Tabela 2.31 – Tempos de decaimento de PF, obtidos para o C₇₀, em PS e CX4. Adaptado da referência 81.

<i>C</i> ₇₀	PS	CX4	
$ au_{PF}$ (ns)	0,63	0,54	

Após a remoção do O_2 , o contributo da TADF é evidente através do aumento da I_F , à semelhança do que é observado para o C_{70} em PS. À temperatura ambiente, o factor de intensificação da I_F , devido à I_{DF} , é cerca de 7,4. Tendo em conta que I_{PF} não varia com a temperatura, o quociente I_{DF}/I_{PF} foi estimado assumindo o valor da I_{PF} , na presença de O_2 , à temperatura ambiente. De acordo com o esperado, o aumento da temperatura produz um aumento exponencial do I_{DF} e a 100 °C, o quociente I_{DF}/I_{PF} é cerca de 26. Se compararmos este valor com o valor do quociente I_{DF}/I_{PF} em PS, observamos que existe uma diferença significativa entre os quocientes, nas duas matrizes, com o valor em CX4 a ser menor, em mais de 70 %. Na origem desta diferença está uma interação de van der Waals mais forte entre o C_{70} e o CX4. Com o CX4 como matriz, foi possível ultrapassar a barreira dos 100 °C e atingir a temperatura máxima, de 140 °C. A utilização do CX4 permite atingir temperaturas superiores aos 140 °C, no entanto, este limite deve-se à configuração experimental aqui utilizada. À temperatura de 140 °C, o quociente I_{DF}/I_{PF} é cerca de 31, sendo observado também o efeito de supressão da I_{DF} .

A caracterização fotofísica do C_{70} em CX4 foi realizada com recurso a alguns métodos de análise, que foram apresentados na **Secção 2.2**, à semelhança do que foi feito para o estudo do efeito isotópico, da **Secção 2.3.1** à **Secção 2.3.5**, e para a caracterização fotofísica do P C_{71} BM, na **Secção 2.3.6.1**. Na **Figura 2.61**, está representada a dependência do I_{DF}/I_{PF} do C_{70} , em PS e CX4, em função da temperatura.



Figura 2.61 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o C_{70} , em PS (pontos a preto) e CX4 (pontos a azul). Os comprimentos de onda de excitação e emissão para as medições em PS e CX4 são 470 e 700 nm, respectivamente. As linhas a tracejado, a preto e azul, correspondem ao melhor ajuste, com a **equação 2.55**. A linha a tracejado a vermelho corresponde à T_q do PS. Adaptado da referência 81.

Os parâmetros obtidos da aplicação da equação 2.52 aos resultados experimentais, são dados na Tabela 2.32, para o C_{70} em PS e CX4.

Quando dissolvido em CX4, o Φ_{ISC} obtido para o C_{70} apresenta uma pequena redução, em cerca de 3 %, relativamente ao mesmo parâmetro, em PS. No entanto, a diminuição do τ_{PF} , observada para o C_{70} em CX4, em cerca de 14 %, permite antecipar um aumento das constantes de velocidade dos processos de desactivação de S_1 , relativamente ao C_{70} em PS. Através do cálculo do k_{ISC}^S , verificamos que a diminuição do τ_{PF} é fortemente influenciada pelo k_{ISC}^S , que aumenta cerca de 12 %, relativamente ao C_{70} em PS. Por sua vez, o ΔE_{ST} do C_{70} em CX4, diminui cerca de 10 %, relativamente ao mesmo parâmetro, em PS. De acordo com o que foi discutido na **Secção 1.3.3**, no **Capítulo 1**, o aumento observado para o k_{ISC}^S é consistente com a diminuição da ΔE_{ST} .

Tabela 2.32 – Parâmetros fotofísicos obtidos para C_{70} em PS e CX4, de acordo com a **equação 2.52**. O erro típico dos parâmetros é o seguinte: $\Phi_{ISC} \approx 0,5 \%, A\tau_P \approx 5 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

C ₇₀	PS	CX4	
Φ_{ISC}	0,995	0,974	
k_{ISC}^S (s ⁻¹)	1,6 × 10 ⁹	1,8 × 10 ⁹	
$A\tau_P/10^6 ({ m s}^{-1})$	4,7	0,38	
ΔE_{ST} (kJ/mol)	28,4	25,9	
$\Delta E_{ST} (cm^{-1})$	2370	2170	

Os tempos de decaimento de TADF, para o C_{70} em CX4, foram obtidos para a mesma gama de temperaturas, que foi estudada para as intensidades. Na **Figura 2.62** estão representados os tempos de decaimento de TADF (τ_{DF}), para o C_{70} em PS e CX4, em função da temperatura.



Figura 2.62 – Dependência do τ_{DF} com a temperatura, para o C_{70} em PS (pontos a preto) e CX4 (pontos a azul). Os erros típicos para as medidas em CX4 é de 0,2 ms.

Com a alteração da matriz, de PS para CX4, observa-se uma redução nos valores dos tempos de decaimento da TADF. A 20 °C, em CX4, o tempo de decaimento da TADF é cerca de 21 ms, ao passo que, a 25 °C, o tempo de decaimento da TADF, em PS, é cerca de 24 ms. Com o aumento da temperatura, os tempos de decaimento da TADF em CX4 continuam a ser inferiores aos tempos de decaimento da TADF em PS, no entanto, observa-se que diferença entre os valores, nas duas matrizes, tende a diminuir. A 100 °C, em CX4, o tempo de decaimento da TADF é cerca de 5,6 ms, ao passo que, a 95 °C, o tempo de decaimento da TADF, em PS, é cerca de 5,6 ms, ao passo que, a 95 °C, o tempo de decaimento da TADF, em PS, é cerca de 5,6 ms, ao passo que, a 95 °C, o tempo de decaimento da TADF, em PS, é cerca de 6,1 ms. De acordo com os estudos apresentados na **Secção 2.3.4**, a contribuição do k_P no tempo de decaimento do tripleto é desprezável. Neste sentido, é possível antever que redução dos

tempos de decaimento da TADF, em CX4, possa ter origem no aumento das constantes não-radiativas, que desactivam de T_1 . Assim, através do estudo do k_{ISC}^T , que pode ser estimado através da **equação 2.30**, é possível identificar qual das constantes, k_{ISC}^T ou k_G^T , apresenta o maior contributo para a redução dos tempos de decaimento da TADF. Na **Figura 2.63**, está representada a dependência do k_{ISC}^T com a temperatura, para o C_{70} em PS e CX4.



Figura 2.63 – Dependência do k_{ISC}^{T} com a temperatura, para o C_{70} , em PS (pontos a preto) e CX4 (pontos a azul). Estes valores foram estimados com base no quociente das intensidades e dos tempos de decaimento, dado pela **equação 2.30**. O erro típico associado ao cálculo do k_{ISC}^{T} do C_{70} e, CX4, é cerca de 8 %.

Dos resultados apresentados na **Figura 2.63**, é notória a diferença entre os k_{ISC}^T , nas duas matrizes, com os valores obtidos em CX4 a serem significativamente menores, para a mesma temperatura, que os valores, em PS. Esta diferença, com o k_{ISC}^T em PS a aumentar exponencialmente, a temperaturas mais baixas, justifica a aproximação dos tempos de decaimento da TADF, em PS e CX4, nas altas temperaturas. Recordado a **equação 2.30**, o k_{ISC}^T é directamente proporcional à magnitude do I_{DF}/I_{PF} . Com um valor significativamente menor em CX4, a contribuição do k_{ISC}^T para a desactivação de T_1 e, por consequente, eficiência da TADF, deixa de ser expressiva. À semelhança do que foi referido anteriormente, a diferença entre os quocientes I_{DF}/I_{PF} , em PS e CX4, reflecte uma interação mais forte do C_{70} com o CX4, que afecta a energia dos estados electrónicos, nos estados singuleto e tripleto. O efeito desta interação foi observado na **Figura 2.60**, onde foi observado o desvio da transição $S_1 \rightarrow S_0$ para comprimentos de onda maiores. Embora este desvio, cerca de 6 nm, não seja significativo, é possível que este possa influenciar, de forma positiva, a eficiência do k_G^S . A redução do Φ_{ISC} , de 0,995, em PS, para 0,974, em CX4, é um bom suporte para esta interpretação. Por sua vez, no estado tripleto, a menor magnitude do k_{ISC}^T indica que o k_G^T apresenta um forte contributo nos tempos de decaimento da TADF.

A aplicação da **equação 2.73** aos resultados presentes na **Figura 2.65**, permite estimar o ΔE_{ST} com um rigor superior ao que é obtido pelos métodos das intensidades. Na **Tabela 2.33** estão representados os parâmetros obtidos a partir do ajuste linear, para o C_{70} em PS e CX4.

Tabela 2.33 – Parâmetros fotofísicos obtidos para o C_{70} , em PS e CX4, de acordo com a **equação 2.73**. O erro típico dos parâmetros apresentados, para o C_{70} em CX4, é o seguinte: $A \approx 12 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

C ₇₀	PS	CX4
$A/10^8 (s^{-1})$	3,3	0,54
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,2	29,1
$\Delta E_{ST} (\mathrm{cm}^{-1})$	2520	2450

A redução do ΔE_{ST} , em cerca de 1 kJ/mol, é consistente com os resultados obtidos para o k_{ISC}^S , em CX4, e pode estar na origem do seu aumento, relativamente ao PS. De forma contrária ao k_{ISC}^S , o k_{ISC}^T , diminui significativamente. Quando comparado com o PS, não só é observada a diminuição da sua magnitude, como o aumento exponencial surge a temperaturas muito mais elevadas. Esta diferença, entre o k_{ISC}^T em PS e CX4, pode ser interpretada com base no k_G^T . Se assumirmos que o aumento do k_G^T , que resulta do desvio da emissão para comprimentos de onda maiores por estabilização dos estados electrónicos, é compensado com a redução do k_{ISC}^T , conseguimos explicar a diminuição do τ_{DF} , em CX4. O efeito da estabilização dos estados electrónicos foi observada também no estado singuleto, para o qual se identificou um desvio da transição $S_1 \rightarrow S_0$, para maiores comprimentos de onda, e uma diminuição do Φ_{ISC} , para 0,974. Assim, com a desactivação de T_1 a ser maioritariamente controlada pelo k_G^T , é possível explicar a redução da eficiência, mesmo para um ΔE_{ST} pequeno, observada para a TADF.

De uma forma resumida, podemos concluir que a interação entre o C_{70} e a matriz tem uma forte influência na eficiência da TADF. Embora esta a alteração da propriedades fotofísicas, devido à interação com a matriz, não seja facilmente observada para a alteração entre ZX e PS, esta é facilmente identificada quando se passa de PS para CX4. A interação mais forte com a matriz e consequente estabilização dos estados electrónicos tem um efeito significativo nas constantes não-radiativas, que desactivam para S_0 , sendo esse efeito facilmente identificado na eficiência da TADF.

2.3.6.3. Estudo do efeito isotópico no C_{60}

A investigação do efeito isotópico no C_{60} é o trabalho experimental que finaliza o presente capítulo. Dado às suas propriedades fotofísicas peculiares, o C_{60} foi o último sistema a ser estudado, pois foi essencial ter um conhecimento profundo da TADF e das condições experimentais, para não interpretar os resultados de forma incorreta. Para o estudo do efeito isotópico do C_{60} foram adquiridas, à semelhança do C_{70} , três amostras com diferentes percentagens de carbono-13, isto a juntar à amostra de C_{60} com 1 %: 25, 50 e 90 % (A notação utilizada para identificar as amostras de C_{70} , com diferentes percentagens de carbono-13, é aqui aplicada para o C_{60}). O procedimento experimental utilizado para o C_{60} é o mesmo do utilizado para o C_{70} e está descrito, de forma resumida, no **Capítulo 5**.

À semelhança do que foi feito para o C_{70} , o estudo com o C_{60} foi iniciado com as amostras de 1 e 90 %. O espectro de absorção do C_{60} foi apresentado na **Figura 2.6** e não apresenta qualquer dependência com a matriz ou percentagem de carbono-13. O espectro de fluorescência do C_{60} foi apresentado na **Figura 2.7** e também não apresenta qualquer dependência com a matriz ou percentagem de carbono-13. Algumas dos parâmetros fotofísicas do C_{60} foram apresentados na **Tabela 2.2**. Na **Figura 2.64**, estão representados os espectros de emissão do $C_{60}(90)$, em PS, na presença e ausência de O₂.



Figura 2.64 – Espectros de fluorescência do $C_{60}(90)$, em PS, na presença (linha a preto) e ausência (linha a vermelho) de O_2 , à temperatura ambiente.

Após a remoção do O_2 , o espectro de fluorescência do $C_{60}(90)$ difere significativamente do espectro de fluorescência na presença de O_2 . Embora seja observado um aumento significativo da intensidade, a estrutura do espectro de fluorescência, na ausência de O_2 , é claramente idêntica à estrutura do espectro de fluorescência do C_{70} , ver **Figura 2.7**. Isto indica que a amostra do $C_{60}(90)$ apresenta uma contaminação com C_{70} , que, embora seja reduzida (inferior 0,01 %), impede o estudo da TADF. A contaminação com C_{70} foi também observada para a amostra de $C_{60}(1)$. Por sua vez, o estudo na presença e ausência de O_2 com o $C_{60}(25)$ e $C_{60}(50)$, não evidencia a contaminação com o C_{70} , o que permite realizar o permite estudar a eficiência da TADF, em função da temperatura, ver **Figura 2.65**.



Figura 2.65 – Espectros de fluorescência do $C_{60}(50)$, em ZX, na presença (linha a preto), à temperatura ambiente, e na ausência de O₂ (linha a vermelho), a 85 °C.

Para confirmar a ausência de contaminação por C_{70} , as amostras de $C_{60}(25)$ e $C_{60}(50)$ foram aquecidas, sem O_2 , até à temperatura de 85 °C. Na **Figura 2.65** é evidente que não existe qualquer diferença entre os dois espectros de fluorescência do $C_{60}(50)$, para além daquela que é induzida pela presença de O_2 e da temperatura, a que os espectros foram registados. O mesmo procedimento foi aplicado para o $C_{60}(25)$,

tendo sido observado um comportamento semelhante ao do $C_{60}(50)$, apresentado na **Figura 2.65**, com o aumento da intensidade a surgir após a remoção do O₂ e o aumento da temperatura. Na **Figura 2.66**, são apresentados os resultados da dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o $C_{60}(25)$ e $C_{60}(50)$, em ZX.



Figura 2.66 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o $C_{60}(25)$ [pontos a vermelho] e $C_{60}(50)$ [pontos a azul], em ZX. O erro típico das medidas experimentais é cerca de 10 %. Os comprimentos de onda de excitação e emissão das medidas experimentais são 310 e 726 nm, respectivamente.

À semelhança do C_{70} , o I_{PF} do C_{60} não varia significativamente com a temperatura, ver **Figura 2.X.1** (**Anexo 2.X**). Neste sentido, o valor do I_{PF} , a 25 °C, é mantido constante, no cálculo do factor de aumento da I_{DF} . A baixa eficiência quântica da PF associada à baixa eficiência quântica da TADF são as principais causas para o elevado erro associado, das medidas experimentais. Como a eficiência da TADF é muito reduzida, o efeito do aumento, em 25 %, do carbono-13, apenas é observado nas altas temperaturas. No entanto, a 85 °C, a diferença entre o $C_{60}(25)$ e $C_{60}(50)$ é, apenas, de 17 %. Se considerarmos o erro típico associado às medidas experimentais, este valor é inferior a 10 %. A aplicação do método de Berberan-Santos, dado pela **equação 2.52**, aos resultados experimentais, presentes na **Figura 2.66**, permite estimar o ΔE_{ST} , ver **Tabela 2.34**.

Tabela 2.34 – Parâmetros fotofísicos obtidos para o $C_{60}(25)$ e $C_{60}(50)$, em ZX, de acordo com a **equação 2.52**. O erro típico dos parâmetros é o seguinte: $\Phi_{ISC} \approx 10 \%$, $A\tau_P \approx 14 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 8 \%$.

Zeonex	$C_{60}(25)$	$C_{60}(50)$
Φ_{ISC}	0,85	0,91
$A \tau_P / 10^{-5}$	3,4	1,5
ΔE_{ST} (kJ/mol)	29,8	31,9
$\Delta E_{ST} (cm^{-1})$	2490	2670

O elevado erro associado dos resultados experimentais tem influência nos parâmetros que são obtidos pelo método de Berberan-Santos. O Φ_{ISC} é próximo da unidade e, dentro do erro experimental, apresenta uma tendência constante, com o aumento da percentagem de carbono-13. O ΔE_{ST} , por sua vez, está próximo dos valores obtidos, para o C_{70} em ZX. Dentro do erro experimental, não é observada qualquer dependência com a percentagem de carbono-13. Os resultados do $C_{60}(25)$ e $C_{60}(50)$ foram também medidos em PS, no entanto, os ajustes com a **equação 2.52** só apresentam um coeficiente de determinação elevado quando

os valores atribuídos ao Φ_{ISC} são superiores a 2. Como valores desta magnitude não têm qualquer significado físico, é necessário rever novamente as condições experimentais, para os estudos com esta matriz. Embora o erro associado às medidas experimentais, apresentadas na **Figura 2.66**, seja elevado, não foi observado qualquer efeito da supressão da I_{DF} , nas duas amostras de C_{60} estudadas. Esta confirmação surgiu por intermédio dos estudos da reversibilidade.

De uma forma resumida, podemos concluir que o C_{60} , devido às suas propriedades fotofísicas peculiares, exibe uma TADF muito pouco eficiente, em comparação com a que é observada para o C_{70} . A sua dependência com o carbono-13, à luz do que foi anteriormente apresentado para o C_{70} , é mínima. No entanto, o Φ_{ISC} e o ΔE_{ST} não apresentam uma diferença significativa relativamente aos mesmos parâmetros, que foram obtidos para o C_{70} . Embora não apresente o efeito de supressão da I_{DF} , as condições experimentais necessárias para o estudo da TADF do C_{60} são mais complexas: para além dos tempos de decaimento se localizarem numa escala de tempo de difícil detecção para nós (tendo em conta a fonte de excitação do nosso sistema de estudos resolvidos no tempo, não nos foi possível medir os tempos de decaimento de TADF do C_{60}), a segunda harmónica do máximo de excitação, sobrepõem parte do espectro de fluorescência, o que afecta a sua linha de base e, por consequente, o quociente I_{DF}/I_{PF} . A forma utilizada para contornar este problema, é mencionada no **Capítulo 5**.

2.4. Conclusão

No presente capítulo foi apresentado um estudo sistemático do efeito isotópico nas propriedades fotofísicas do C70, tendo sido observado que o aumento da percentagem de carbono-13 não tem qualquer efeito no ΔE_{ST} . Por sua vez, o k_G^S e o k_G^T são fortemente afectados pelo aumento da percentagem de carbono-13, com os tempos de decaimento de fosforescência, a 77 K, a aumentarem exponencialmente. Ainda que a diminuição do k_G^S e k_G^T , em cerca de ≈ 50 %, aponte, de forma clara, para um efeito isotópico mássico, a pequena variação da massa nuclear, de ¹²C para o ¹³C, sugeria a existência de um segundo efeito isotópico, que seria magnético. Estudos com campos magnéticos fortes, a 2 K, descartaram esta possibilidade. No entanto, foi através destes estudos que foi possível realizar uma investigação detalhada do tempo de decaimento de fosforescência, entre 2 e 77 K, onde foi sugerida a existência de uma energia de activação muito reduzida ($\approx 70 \text{ cm}^{-1}$), que é independente da composição isotópica e da matriz. Este estudo veio complementar a investigação que havia sido realizada para este parâmetro e para os tempos de decaimento da TADF, entre 77 e 288 K, e a partir da qual foi sugerida a existência de uma energia de activação (≈ 340 cm⁻¹), que também é independente da composição isotópica e da matriz. Enquanto a energia de activação de maior energia foi associada a movimentos intramoleculares de flexão e distensão do esqueleto do C₇₀, a energia de activação de menor energia não foi possível de ser atribuída a um movimento vibracional, sendo por isso associada a uma pseudo-rotação do C70. Os tempos de decaimento de TADF foram estudados entre 298 e 368 K e da análise destes parâmetros foi estimada a magnitude do ΔE_{ST} , que apresenta uma pequena variação com a matriz (30,6 kJ/mol, em PS, e 31,1 kJ/mol, em ZX), e do Φ_{ISC} ,

que não varia com a composição isotópica nem com a matriz.

O cálculo dos parâmetros fotofísicos das várias amostras de C_{70} foi realizado através da aplicação de métodos de análise aos resultados experimentais. Os métodos para analisar as intensidades permitem estimar o ΔE_{ST} e o Φ_{ISC} com algum rigor. No entanto, um efeito de supressão da I_{DF} , devido à excitação continua, afecta os valores das intensidades e isso influencia significativamente a magnitude do ΔE_{ST} . Os métodos para analisar os tempos de decaimento são ideais para determinar o ΔE_{ST} e o Φ_{ISC} , tal como já foi mencionado. Tendo em conta que o tempo de decaimento da TADF não é afectado pelo processo de supressão da I_{DF} , o rigor dos parâmetros obtidos por este método é superior ao dos parâmetros obtidos pelos métodos das intensidades. Por fim, é possível aplicar métodos que combinam as intensidades e os tempos vida, para estimar apenas o ΔE_{ST} , sendo observado uma correspondência com os valores do ΔE_{ST} obtidos para os métodos de análise aos tempos de decaimento.

2.5. Perspetivas futuras

Embora o estudo do efeito isotópico se encontre numa fase final, novas ideias foram surgindo à medida que os resultados foram analisados. Um dos trabalhos que desperta um maior interesse é a investigação sistemática e os estudos dos espectros de infravermelho, das várias amostras de C_{70} . Dos estudos que foram realizados em paralelo com estudo do efeito isotópico do C_{70} , o estudo efeito isotópico do C_{60} ainda não se encontra completo, sendo que apenas é possivel estudar as amostras de 25 e 50 %. O próximo passo para completar este trabalho, tendo em conta as limitações fotofísicas desta molécula, é a medição dos tempos de decaimento, para uma vasta gama de temperaturas, à semelhança do que foi realizado para o C_{70} .

2.6. Referências

- [1] J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley-Interscience, 1970.
- [2] S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*. Prentice-Hall, 1969.
- [3] C. Hutchison, B. Mangum, "Effect of Deuterium Substitution on the Lifetime of the Phosphorescent Triplet State of Naphthalene." J. Chem. Phys. 32, 1960.
- [4] M. Wright, R. Frosch, G. Robinson, "Phosphorescence Lifetime of Benzene. An Intermolecular Heavy-Atom Effect, a Deuterium Effect, and a Temperature Effect." J. Chem. Phys. 33, 1960.
- [5] G. Robinson, R. Frosch, "Theory of Electronic Energy Relaxation in the Solid Phase." J. Chem. Phys. 37, 1962.
- [6] G. Robinson, R. Frosch, "Electronic Excitation Transfer and Relaxation." J. Chem. Phys. 38, 1963.
- [7] E. Schlag, S. Schneider, S. Fischer, "Lifetimes in Excited States." Annu. Rev. Phys. Chem. 22, 1971.
- [8] E. McCoy, I. Ross, "Electronic States of Aromatic Hydrocarbons: The Franck-Condon Principle and Geometries in Excited States." Aust. J. Chem. 15, 1962.

- [9] G. W. Robinson, "Spectra and energy transfer phenomena in crystalline rare gas solvents." J. Mol. Spectrosc. 6, 1961.
- [10] G. Hunt, E. McCoy, I. Ross, "Excited States of Aromatic Hydrocarbons: Pathways of Internal Conversion." Aust. J. Chem. 15, 1962.
- [11] W. Siebrand, "Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. I. Calculation of Franck-Condon Factors." J. Chem. Phys. 46, 1967.
- [12] W. Siebrand, "Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons." J. Chem. Phys. 47, 1967.
- [13] W. Siebrand, D. Williams, "Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. III. Anharmonicity, Isotope Effects, and Singlet-to-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons." *J. Chem. Phys.* 49, 1968.
- [14] R. Watts, S. Strickler, "Deuterium Isotope Effects on the Lifetime of the Phosphorescent Triplet State of Naphthalene." J. Chem. Phys. 49, 1968.
- [15] B. Henry, M. Kasha, "Radiationless Molecular Electronic Transitions." Annu. Rev. Phys. Chem. 19, 1968.
- [16] G. W. Robinson, "Molecular Electronic Radiationless Transitions." em *Excited States, Vol. 1*, E. C. Lim, Ed. Academic Press, Inc, 1974, pp. 1–34.
- [17] S. H. Lin, "Rate of Interconversion of Electronic and Vibrational Energy." J. Chem. Phys. 44, 1966.
- [18] S. Lin, R. Bersohn, "Effect of Partial Deuteration and Temperature on Triplet-State Lifetimes." J. Chem. Phys. 48, 1968.
- [19] W. Siebrand, "Mechanism of Radiationless Triplet Decay in Aromatic Hydrocarbons and the Magnitude of the Franck-Condon Factors." J. Chem. Phys. 44, 1966.
- [20] N. Hirota, C. Hutchison, "Effect of Deuteration of Durene on the Lifetime of the Phosphorescent Triplet State of Naphthalene in a Durene Host Crystal." J. Chem. Phys. 46, 1967.
- [21] M. Bixon, J. Jortner, "Intramolecular Radiationless Transitions." J. Chem. Phys. 48, 1968.
- [22] R. Englman, J. Jortner, "The energy gap law for radiationless transitions in large molecules." Mol. Phys. 18, 1970.
- [23] D. Burland, G. Robinson, "Calculated Radiationless Transition Rates for Benzene and Deuterobenzene." J. Chem. Phys. 51, 1969.
- [24] S. Fischer, "Correlation Function Approach to Radiationless Transitions." J. Chem. Phys. 53, 1970.
- [25] R. Kellogg, N. Wyeth, "Evidence of Franck-Condon Factors in Radiationless Transitions." J. Chem. Phys. 45, 1966.
- [26] S. Fischer, S. Schneider, "Where does the energy go for radiationless transitions? The ${}^{3}B_{1u} \twoheadrightarrow {}^{1}A_{1g}$ transition for benzene and deuterobenzene." *Chem. Phys. Lett.* 10, **1971**.
- [27] S. Fischer, "Anharmonicities in the theory of non-radiative transitions for polyatomic molecules." *Chem. Phys. Lett.* 11, **1971**.
- [28] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, and M. T. Gandolfi, Handbook of Photochemistry. CRC Press, 2006.
- [29] R. Kellogg, R. Bennett, "Radiationless Intermolecular Energy Transfer. III. Determination of

Phosphorescence Efficiencies." J. Chem. Phys. 41, 1964.

- [30] H. J. Kupka, Transitions in Molecular Systems. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [31] A. L. Buchachenko, "Mass-Independent Isotope Effects." J. Phys. Chem. B 117, 2013.
- [32] K. M. Salikhov, Magnetic Isotope Effect in Radical Reactions: An Introduction. Springer, 1996.
- [33] H. Hayashi, Introduction to Dynamic Spin Chemistry. World Scientific, 2004.
- [34] H. Sternlicht, H. McConnell, "Effect of Deuterium Substitution on the Lifetime of the Phosphorescent Triplet State of Naphthalene." J. Chem. Phys. 33, 1960.
- [35] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "The Brightest Fullerene: A New Isotope Effect in Molecular Fluorescence and Phosphorescence." *ChemPhysChem* 12, 2011.
- [36] J. Kropp, W. Dawson, "Radiationless deactivation of triplet coronene in plastics." J. Phys. Chem. 71, 1967.
- [37] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, R. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene." *Nature* 318, **1985**.
- [38] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, "Solid C₆₀: a new form of carbon." *Nature* 347, **1990**.
- [39] A. J. C. Varandas, "H. W. Kroto: curta biografia ou Sussex revisitada." em Fronteiras da Ciência: desenvolvimentos recentes, desafios futuros, Imprensa da Universidade de Coimbra, 2003, pp. 39–45.
- [40] M. N. Berberan-Santos, "Some Aspects of the Photochemistry of Fullerenes." *Rev. Port. Quim.* 3, 1996.
- [41] M. Rae F. Perez-Balderas, C. Baleizão, A. Fedorov, J. A. S. Cavaleiro, A. C. Tomé, M. N. Berberan-Santos, "Intra- and Intermolecular Heavy-Atom Effects on the Fluorescence Properties of Brominated C₆₀ Polyads." *J. Phys. Chem. B* 110, 2006.
- [42] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "External Heavy-Atom Effect on the Prompt and Delayed Fluorescence of [70]Fullerenes." *ChemPhysChem* 11, **2010**.
- [43] G. Orlandi, F. Negri, "Electronic states and transitions in C₆₀ and C₇₀ fullerenes." *Photochem. Photobiol. Sci.* 1, 2002.
- [44] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui, F. Negri, G. Orlandi, "The visible emission and absorption spectrum of C₆₀." J. Chem. Phys. 107, 1997.
- [45] K. Palewska, J. Sworakowski, H. Chojnacki, E. C. Meister, U. P. Wild, "A photoluminescence study of fullerenes: total luminescence spectroscopy of C₆₀ and C₇₀." *J. Phys. Chem.* 97, 1993.
- [46] M. Lee O.-K.Song, J.-C. Seo, D. Kim, Y. D. Suh, S. M. Jin, S. K. Kim, "Low-lying electronically excited states of C₆₀ and C₇₀ and measurement of their picosecond transient absorption in solution." *Chem. Phys. Lett.* 196, **1992**.
- [47] Y. P. Sun, C. E. Bunker, "Fluorescence of (5,6)-fullerene-C₇₀ in room-temperature solutions: quantum yields and well-resolved spectra as a function of excitation wavelength." *J. Phys. Chem.* 97, **1993**.
- [48] L. Biczok, H. Linschitz, and R. I. Walter, "Extinction coefficients of C₆₀ triplet and anion radical, and one-electron reduction of the triplet by aromatic donors." *Chem. Phys. Lett.* 195, **1992**.
- [49] M. R. Wasielewski, M. P. O'Neil, K. R. Lykke, M. J. Pellin, D. M. Gruen, "Triplet states of fullerenes C₆₀ and C₇₀. Electron paramagnetic resonance spectra, photophysics, and electronic structures." J. Am.

Chem. Soc. 113, 1991.

- [50] S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, "Electronic spectra and transitions of the fullerene C₆₀." Chem. Phys. 160, **1992**.
- [51] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui, "Fluorescence spectra of isolated molecules in neon and argon matrices: assignment of the lowest emitting states." J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 29, 1996.
- [52] S. M. Argentine, A. H. Francis, C.-C. Chen, C. M. Lieber, J. S. Siegel, "Unusual Photoluminescence Behavior of C₇₀." *J. Phys. Chem.* 98, 1994.
- [53] S. M. Argentine, K. T. Kotz, A. H. Francis, "Temperature and Solvent Effects on the Luminescence Spectrum of C₇₀: Assignment of the Lowest Singlet and Triplet States." J. Am. Chem. Soc. 117, 1995.
- [54] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui, "Assignment of the Lowest Excited States of C₇₀ and Evidence for Fluorescence from the S₂ State." *J. Phys. Chem. A* 102, **1998**.
- [55] J. B. M. Warntjes, I. Holleman, G. Meijer, E. J. J. Groenen, "Photoluminescence of molecular C₇₀ at 1,5 K. On the nature of the lowest excited states." *Chem. Phys. Lett.* 261, **1996**.
- [56] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui, V. Ciulin, J.-D. Ganière, B. Deveaud, "Picosecond studies of the intramolecular relaxation processes in isolated C₆₀ and C₇₀ molecules." *J. Chem. Phys.* 111, **1999**.
- [57] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, "Interpretation of the vibrational structure of the emission and absorption spectra of C₆₀." *J. Chem. Phys.* 97, **1992**.
- [58] F. Negri, G. Orlandi, "Vibronic structure in the multiple state fluorescence spectrum of C₇₀: A theoretical investigation." *J. Chem. Phys.* 108, **1998**.
- [59] D. J. van den Heuvel, I. Y. Chan, E. J. J. Groenen, J. Schmidt, G. Meijer, "Phosphorescence of C₆₀ at 1,2 K." *Chem. Phys. Lett.* 231, 1994.
- [60] C. Saal, N. Weiden, K.-P. Dinse, "Zero-field optical detected magnetic resonance of [70]-fullerene," *Appl. Magn. Reson.* 11, **1996**.
- [61] S. P. Sibley, S. M. Argentine, A. H. Francis, "A photoluminescence study of C₆₀ and C₇₀." *Chem. Phys. Lett.* 188, **1992**.
- [62] Y. Zeng, L. Biczok, H. Linschitz, "External heavy atom induced phosphorescence emission of fullerenes: the energy of triplet C₆₀." J. Phys. Chem. 96, 1992.
- [63] J. H. Rice, J.-P. Galaup, S. Leach, "Fluorescence and phosphorescence spectroscopy of C₇₀ in toluene at 5 K: site dependent low lying excited states." *Chem. Phys.* 279, 2002.
- [64] M. N. Uvarov, J. Behrends, L. V. Kulik, "Higher triplet state of fullerene C₇₀ revealed by electron *spin* relaxation." *J. Chem. Phys.* 143, 2015.
- [65] X. L. R. Dauw, O. G. Poluektov, J. B. M. Warntjes, M. V. Bronsveld, E. J. J. Groenen, "Triplet-State Dynamics of C₇₀." J. Phys. Chem. A 102, 1998.
- [66] T. Palmeira M. N. Berberan-Santos, "Distinctive characteristics of the decay function for phosphorescence in the presence of reabsorption." *J. Math. Chem.* 52, **2014**.
- [67] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, "Unusually Strong Delayed Fluorescence of C₇₀." J. Am. Chem. Soc. 118, 1996.
- [68] F. A. Salazar, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, "A study of thermally activated delayed

fluorescence in C₆₀." Chem. Phys. Lett. 271, 1997.

- [69] S. M. Bachilo, A. F. Benedetto, R. B. Weisman, J. R. Nossal, W. E. Billups, "Time-Resolved Thermally Activated Delayed Fluorescence in C₇₀ and 1,2-C₇₀H₂." *J. Phys. Chem. A* 104, **2000**.
- [70] S. M. Anthony, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, "Comparative Photophysics of C₆₁H₂ Isomers." J. Phys. Chem. A 107, 2003.
- [71] C. Baleizão M. N. Berberan-Santos, "A Molecular Thermometer Based on the Delayed Fluorescence of C₇₀ Dispersed in a Polystyrene Film." *J. Fluoresc.* 16, **2006**.
- [72] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "Thermally activated delayed fluorescence as a cycling process between excited singlet and triplet states: Application to the fullerenes." J. Chem. Phys. 126, 2007.
- [73] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "Thermally Activated Delayed Fluorescence in Fullerenes." Ann. N. Y. Acad. Sci. 1130, 2008.
- [74] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "Recent Developments in the Thermally Activated Delayed Fluorescence of Fullerenes." em ECS Transactions, 2008, pp. 3–12.
- [75] C. Baleizão, S. Nagl, S. M. Borisov, M. Schäferling, O. S. Wolfbeis, M. N. Berberan-Santos, "An Optical Thermometer Based on the Delayed Fluorescence of C₇₀." *Chem. - A Eur. J.* 13, 2007.
- [76] S. Nagl, C. Baleizão, S. M. Borisov, M. Schäferling, M. N. Berberan-Santos, O. S. Wolfbeis, "Optical Sensing and Imaging of Trace Oxygen with Record Response." *Angew. Chemie Int. Ed.* 46, 2007.
- [77] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M. N. Berberan-Santos, O. S. Wolfbeis, "Dual Fluorescence Sensor for Trace Oxygen and Temperature with Unmatched Range and Sensitivity." *Anal. Chem.* 80, 2008.
- [78] V. Augusto, C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, and J. P. S. Farinha, "Oxygen-proof fluorescence temperature sensing with pristine C₇₀ encapsulated in polymernanoparticles." *J. Mater. Chem.* 20, **2010**.
- [79] S. Kochmann, C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, and O. S. Wolfbeis, "Sensing and Imaging of Oxygen with Parts per Billion Limits of Detection and Based on the Quenching of the Delayed Fluorescence of ¹³C₇₀ Fullerene in Polymer Hosts," *Anal. Chem.* 85, 2013.
- [80] T. Palmeira, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, "Temperature dependence of the phosphorescence and of the thermally activated delayed fluorescence of ¹²C₇₀ and ¹³C₇₀ in amorphous polymer matrices. Is a second triplet involved?" *Methods Appl. Fluoresc.* 2, 2014.
- [81] T. Palmeira, A. S. Miranda, P. M. Marcos, M. N. Berberan-Santos, "Calixarenes as high temperature matrices for thermally activated delayed fluorescence: C₇₀ in dihomooxacalix[4]arene." *Molecules* 23, 2018.
- [82] M. Zalibera, D. S. Krylov, D. Karagiannis, P.-A. Will, F. Ziegs, S. Schiemenz, W. Lubitz, S. Reineke,
 A. Savitsky, A. A. Popov, "Thermally Activated Delayed Fluorescence in a Y₃N@C₈₀ Endohedral Fullerene: Time-Resolved Luminescence and EPR Studies." *Angew. Chemie* 130, 2018.
- [83] H. Kono, S. H. Lin, E. W. Schlag, "On the role of low-frequency modes in the energy or temperature dependence of intersystem crossing." *Chem. Phys. Lett.* 145, **1988**.
- [84] H. Fukumura, K. Kikuchi, K. Koike, H. Kokubun, "Temperature effect on inverse intersystem crossing of anthracenes." J. Photochem. Photobiol. A Chem. 42, 1988.

- [85] J. Callis, M. Gouterman, Y. Jones, B. Henderson, "Porphyrins XXII: Fast fluorescence, delayed fluorescence, and quasiline structure in palladium and platinum complexes." J. Mol. Spectrosc. 39, 1971.
- [86] P. Jones, A. Calloway, "Temperature effects on the intramolecular decay of the lowest triplet state of benzophenone." *Chem. Phys. Lett.* 10, **1971**.
- [87] D. S. McClure, N. W. Blake, P. L. Hanst, "Singlet-Triplet Absorption Bands in Some Halogen Substituted Aromatic Compounds." J. Chem. Phys. 22, 1954.
- [88] D. Evans, E. Warhurst, E. Roe, "The effect of environment on singlet-triplet transitions of organic molecules." Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 255, 1960.
- [89] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "Kinetic Criteria for Optimal Thermally Activated Delayed Fluorescence in Photoluminescence and in Electroluminescence." J. Phys. Chem. C 121, 2017.
- [90] L. Martelo, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, "Phasor Representation of Monomer-Excimer Kinetics: General Results and Application to Pyrene." J. Phys. Chem. B 119, 2015.
- [91] M. Rae, M. N. Berberan-Santos, "Pre-equilibrium approximation in chemical and photophysical kinetics." *Chem. Phys.* 280, 2002.
- [92] A. Jablonski, "Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren." Zeitschrift für Phys. 94, 1935.
- [93] J. L. Rosenberg, D. J. Shombert, "The Phosphorescence of Adsorbed Acriflavine." J. Am. Chem. Soc. 82, 1960.
- [94] C. A. Parker, C. G. Hatchard, "Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin." *Trans. Faraday Soc.* 57, 1961.
- [95] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "How Fast is a Fast Equilibrium? A New View of Reversible Reactions." *ChemPhysChem*, 10, 2009.
- [96] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "TADF Kinetics and Data Analysis in Photoluminescence and in Electroluminescence." em *Highly Efficient OLEDs*, H. Yersin Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, pp. 229–255.
- [97] M. N. Berberan-Santos, "Extending the convolution method: A general integral formalism for chemical kinetics. Application to enzymatic reactions." *MATCH Commun. Math. Comput. Chem.* 63, 2010.
- [98] M. Pineiro, A. L. Carvalho, M. M. Pereira, A. M. d'A. R. Gonsalves, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, "Photoacoustic Measurements of Porphyrin Triplet-State Quantum Yields and Singlet-Oxygen Efficiencies." *Chem. - A Eur. J.* 4, 1998.
- [99] I. Carmichael, G. L. Hug, "Triplet–Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases." J. Phys. Chem. Ref. Data 15 1986.
- [100] K. N. Semenov, N. A. Charykov, V. A. Keskinov, A. K. Piartman, A. A. Blokhin, A. A. Kopyrin, "Solubility of Light Fullerenes in Organic Solvents." J. Chem. Eng. Data 55, 2010.
- [101] M. Schaub, "Plastic Optics," em *Handbook of Optomechanical Engineering*, 2nd Edition. A. Ahmad, Ed. CRC Press, 2017, p. 36-42.

- [102] S. Foley, M. N. Berberan-Santos, A. Fedorov, R. V Bensasson, S. Leach, B. Gigante, "Effect of halogenated compounds on the photophysics of C₇₀ and a monoadduct of C₇₀: Some implications on optical limiting behaviour." *Chem. Phys.* 263, 2001.
- [103] T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, C. Adachi, "Electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence generated by a spirobifluorene donor-acceptor structure." *Chem. Commun.* 48, 2012.
- [104] B. Nickel, "Pioneers in Photophysics: From the Perrin Diagram to the Jablonski Diagram." EPA Newsl. 58, 1996.
- [105] M. V. Bronsveld, X. L. R. Dauw, E. J. J. Groenen, "The triplet state of C₇₀. A zero-field study," *Chem. Phys. Lett.* 293, 1998.
- [106] D. S. Tinti, M. A. El-Sayed, "New Techniques in Triplet State Phosphorescence Spectroscopy: Application to the Emission of 2,3-Dichloroquinoxaline." *J. Chem. Phys.* 54, **1971**.
- [107] S. Rodriguez, H. Offen, "Temperature and Pressure Dependence of Phosphorescence Lifetimes in PMMA." J. Chem. Phys. 52 1970.
- [108] W. E. Graves, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, "Temperature Dependence of Phosphorescence Characteristics of Aromatic Hydrocarbons in Poly(methylmethacrylate)." *J. Chem. Phys.* 56, **1972**.
- [109] T. Palmeira, E. Chikoidze, J. Scola, M. N. Berberan-Santos, Y. Dumont, "Millisecond Time-Resolved Photoluminescence Measurements Using PPMS." *Application Note* 1070-215, 2016.
- [110] A. K. Choudhury, "Instrumental colourant formulation." em Principles of Colour and Appearance Measurement, Elsevier, 2015, p. 117–173.
- [111] https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp
- [112] S. Foley, M. N. Berberan-Santos, A. Fedorov, D. J. McGarvey, C. Santos, B. Gigante, "Photophysical Properties of Pseudo-Dihydro Derivatives of C₇₀." *Phys. Chem. A* 103, **1999**.
- [113] S. Foley, M. N. Berberan-Santos, A. Fedorov, R. Bensasson, S. Leach, B. Gigante, "Effect of halogenated compounds on the photophysics of C₇₀ and a monoadduct of C₇₀: Some implications on optical limiting behaviour." *Chem. Phys.* 263, 2001.

Capítulo 3

Estudo da Reabsorção Tripleto-Tripleto em PAHs

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

O transporte radiativo, fenómeno que consiste em vários eventos de absorção-emissão por átomos ou moléculas idênticas, é estudado para o caso particular da absorção transiente, uma situação que é relevante para o estudo do estado tripleto em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). Este fenómeno difere, em alguns aspectos, dos fenómenos de reabsorção atómica e fluorescência molecular e dá origem a decaimentos de intensidade com formas peculiares. Neste capítulo, apresentamos os estudos do efeito da reabsorção nos decaimentos de fosforescência das formas hidrogenadas e deuteradas do coroneno e trifenileno, dois PAHs que apresentam, para além de um tempo de decaimento longo (nas dezenas de segundos), uma boa sobreposição entre os espectros de emissão de fosforescência e absorção tripleto-tripleto. Para isso, é introduzida uma função generalizada, baseada na distribuição de percursos ópticos, que podem ser uniformes ou exponenciais. Adicionalmente, procedeu-se a uma soma de termos discretos, para a distribuição de percursos ópticos. Verificou-se que ambas as funções (uniforme e exponencial) descrevem satisfatoriamente os decaimentos de fosforescência sob o efeito de reabsorção, com a função da soma de termos discretos a ser a melhor opção para o ajuste destes decaimentos, como resultado da múltipla descrição de percursos ópticos. O efeito da deuteração também foi estudado em conexão com a reabsorção, tendo sido observado que a substituição isotópica tem influência significativa na magnitude deste processo, sendo esta influência maior para o caso do coroneno, como resultado do maior aumento do Φ_P .

3.1. Introdução

A transferência de energia que é mediada por duas transições radiativas, também conhecida como transferência trivial, é um processo que consiste em duas etapas: uma molécula emite um fotão (molécula emissora, D*), que é posteriormente absorvido por uma segunda molécula (molécula aceitante, A), que pode ser diferente (heterotransferência) ou semelhante (homotransferência) à molécula emissora. As equações que traduzem este processo, no caso da heterotransferência, são

$$D^* \to D + h\nu, \tag{3.1}$$

e

$$\mathbf{A} + h\mathbf{\nu} \to \mathbf{A}^*. \tag{3.2}$$

Sendo mediado por uma transição radiativa, a eficiência da transferência radiativa apresenta um fraca dependência com a distância (a probabilidade da transferência diminui com o inverso da segunda potência da distância, R^{-2}) e a direcção, entre o emissor e o aceitante [1–3]. Por outro lado, apresenta uma forte dependência do coeficiente de absorção molar e da concentração do aceitante, ε_A e C_A , respectivamente), do percurso óptico dos fotões do emissor e da sobreposição entre os espectros de luminescência do emissor e a absorção do aceitante. Pode-se, por isso, definir que a transferência radiativa manifesta-se pela reabsorção dos fotões do emissor, o que dá origem a uma diminuição do seu rendimento quântico de luminescência (Φ_L) [1,4].

A fracção média de fotões (\bar{f}_{D^*}) do emissor, que são reabsorvidos pelo aceitante, pode ser definida por

$$\bar{f}_{\mathsf{D}^*} = \frac{1}{\Phi_L^0} \int_0^\infty I_{\mathsf{D}^*}(\lambda) [1 - 10^{-\mathsf{C}_{\mathsf{A}}\varepsilon_{\mathsf{A}}(\lambda)l}] d\lambda$$
(3.3)

onde Φ_L^0 corresponde ao rendimento quântico de luminescência do emissor, na ausência de reabsorção, *l* corresponde à espessura óptica do meio e $I_D(\lambda)$ corresponde à intensidade de luminescência do emissor, normalizado segundo a seguinte condição,

$$\Phi_L^0 = \int_0^\infty I_{\mathrm{D}^*}(\lambda) \, d\lambda. \tag{3.4}$$

Caso a absorvência do aceitante seja baixa (A < 0,2) a equação 2.3 pode ser aproximada por

$$\bar{f}_{\mathrm{D}^*} = \frac{\ln 10}{\Phi_L^0} C_{\mathrm{A}} l \int_0^\infty I_{\mathrm{D}^*}(\lambda) \varepsilon_{\mathrm{A}}(\lambda) \, d\lambda \tag{3.5}$$

onde o integral representa a sobreposição entre o espectro de luminescência do emissor e o espectro de absorção do aceitante [1,3,4].

Se ao invés de heterotransferência radiativa tivermos homotransferência radiativa, então o processo de absorção-emissão pode repetir-se sequencialmente, até que a radiação consiga escapar dos limites que definem a amostra. Na **Figura 3.1** está representado o esquema cinético de um processo de

homotransferência radiativa, para um conjunto genérico de moléculas D.

Figura 3.1 – Sequência de vários eventos de absorção-emissão (homotransferência radiativa). Adaptado de [5].

A aplicação de um pulso de excitação dependente do tempo, I(t), dá origem à primeira geração de moléculas excitadas, D_1^* , cuja desactivação pode ocorrer através da perda da energia de excitação, quer seja pela via radiativa (emissão de luminescência) ou não-radiativa (transferência de energia, sob a forma de calor, para o meio envolvente), ou por reabsorção de luminescência, dando origem à segunda geração de moléculas excitadas, D_2^* . Na primeira geração de moléculas excitadas, α_1 corresponde à fracção de fotões emitidos por D_1^* , que são posteriormente absorvidos por D_2^* , e $1 - \alpha_1$ corresponde à fracção de fotões que escapam dos limites da amostra, sob a forma de emissão de luminescência, e chegam ao detector. Estes fotões são chamados de fotões primários (a emissão, por sua vez, é chamada de emissão primária) e apresentam uma lei de decaimento exponencial, com o tempo de decaimento de luminescência (τ_L) de D_1^* a ser idêntico ao τ_L de D^* , na ausência de reabsorção (tempo de decaimento intrínseco).

O mesmo conjunto de processos de desactivação que afecta D_1^* também afecta D_2^* , com α_2 a corresponder à fracção de fotões emitidos por D_2^* e absorvidos por D_3^* . À medida que o número de gerações aumenta, a quantidade de fotões que são reabsorvidos vai diminuindo. O facto de existirem fotões com tempos de espera diferentes (cada geração, à excepcção da primeira, emite fotões com uma escala de tempo diferente) afecta a lei de decaimento total (tal condição não se verifica na heterotransferência radiativa), visto que esta resulta da contribuição das várias gerações e por isso, é algo complexa. É por esta razão que o decaimento de luminescência de uma molécula com reabsorção não é exponencial.

Por ser um processo sequencial, é comum definir-se a homotransferência radiativa pelos termos transporte radiativo, migração radiativa, reabsorção ou auto-absorção. A eficiência deste processo depende de factores como a sobreposição entre os espectros de emissão e absorção, ou seja, o desvio de Stokes (diferença entre o último pico máximo da absorção e o primeiro pico máximo da luminescência) tem de ser nulo (este atributo está representado para a molécula de antraceno, na **Figura 1.12**, ver página 32), a concentração, o coeficiente de absorção molar na região da sobreposição espectral, o rendimento quântico de luminescência (Φ_L), a espessura da amostra, o tamanho e a forma da célula (onde está contida a amostra), os comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) e emissão (λ_{emi}), as geometrias de excitação e emissão, etc. A dependência de todos estes factores experimentais tornam o transporte radiativo num processo algo elaborado.

3.1.1. Transporte radiativo da fluorescência

A fluorescência é, provavelmente, a forma de luminescência mais estudada, no contexto da homotransferência radiativa. Quando ocorre experimentalmente, a transferência radiativa pode ser

identificada no decaimento de fluorescência. Assim, as consequências deste processo traduzem-se num decaimento de fluorescência mais lento, em virtude da migração da energia no interior da amostra, e pelo facto de o decaimento passar a ser não-exponencial, como resultado da contribuição das diferentes gerações das moléculas excitadas. Para além do decaimento, também o espectro em estado estacionário e a anisotropia de fluorescência são afectados, uma vez que a densidade de moléculas excitadas é alterada [6]. Por exemplo, em cada passo do transporte radiativo, a anisotropia diminui para cerca de 28 % do valor anterior [7].

O primeiro modelo teórico, com vista a descrever este processo, foi proposto por J. B. Birks, em 1954 [1,7,8]. Com base num modelo cinético simples, Birks sugeriu que o efeito de reabsorção poderia ser explicado considerando uma probabilidade de absorção constante (α). Apesar da sua simplicidade, o modelo cinético de Birks era inadequado para o estudo quantitativo da reabsorção: além de prever que a probabilidade de reabsorção é mesma para todos os fotões emitidos pelas diferentes gerações de espécies excitadas, prevê também que o decaimento de fluorescência deve ser exponencial e independente de λ_{em} . Segundo este modelo, o tempo de decaimento e o rendimento quântico de fluorescência, na presença de reabsorção, $\tau_F^R e \Phi_F^R$, respectivamente, são definidos por

$$\tau_F^R = \frac{\tau_F^0}{1 - \alpha \Phi_F^0'} \tag{3.6}$$

e

$$\Phi_F^R = \frac{\Phi_F^0 - \alpha \Phi_F^0}{1 - \alpha \Phi_F^0},\tag{3.7}$$

onde $\tau_F^0 e \Phi_F^0$ são o tempo de decaimento e o rendimento quântico de fluorescência intrínseco da molécula (calculados na ausência de reabsorção, ou seja, para soluções diluídas). Apesar de ser inadequado, o modelo cinético de Birks foi amplamente utilizado. De forma contrária, o tratamento de S. Kilin e I. Rozman (1959), apesar da sua simplicidade, descrevia correctamente a influência da reabsorção no decaimento e no espectro de emissão de fluorescência [9]. No entanto, a introdução de parâmetros desconhecidos nos coeficientes da expressão teórica para o decaimento, tornavam difícil a previsão do efeito da reabsorção nas grandezas observáveis.

Em 1989, Martinho *et al.* apresentaram um modelo, que abrange também o modelo apresentado por Birks, capaz de explicar a dependência do decaimento de fluorescência com o número de gerações de moléculas excitadas, λ_{exc} , λ_{em} , concentração e também correlacionar as expectativas teóricas com os parâmetros experimentais [5,6,10]. Quase simultaneamente, uma abordagem similar, mas que não dá conta da dependência com o λ_{em} , foi apresentada e aplicada experimentalmente, por Sakai *et al.* [11].

Uma teoria estocástica para o transporte radiativo foi posteriormente introduzida por Berberan-Santos *et al.*, constituindo um avanço sobre todas as contribuições anteriores, uma vez que assume a correlação entre os sucessivos processos de reabsorção (os modelos anteriores eram baseados numa aproximação, em que os sucessivos processos de reabsorção eram independentes) [7]. As simulações de Monte Carlo permitiram determinar, pela primeira vez, o efeito da reabsorção nas medidas de estado estacionário e resolvido no tempo da intensidade e anisotropia de fluorescência e obter a distribuição experimental das diferentes gerações de moléculas excitadas, para a rodamina 101 em etanol [12]. Esta teoria foi posteriormente refinada e estendida para os casos em que o transporte não-radiativo opera simultaneamente com o transporte radiativo [10].

Em 1999, Berberan-Santos *et al.* apresentaram uma revisão histórica dos estudos do fenómeno de reabsorção e uma reinterpretação da equação clássica de Holstein-Biberman, inicialmente desenvolvida para sistemas atómicos, para sistemas moleculares [6].

3.1.2. Transporte radiativo da fosforescência

Contrariamente ao transporte radiativo da fluorescência, o transporte radiativo da fosforescência é um processo muito menos estudado e, até ao nosso trabalho de 2015 [13], nenhum tratamento quantitativo ou estudos experimentais detalhados tinham sido elaborados, embora as principais características referentes a este processo já tivessem sido identificada [15–17]. A reabsorção da fosforescência é geralmente significativa em PAHs, devido às suas propriedades fotofísicas favoráveis, nomeadamente o longo tempo de decaimento e elevado rendimento quântico de fosforescência, $\tau_P \in \Phi_P$, respectivamente, ou a elevada sobreposição entre os espectros de absorção tripleto-tripleto (absorção TT) e a emissão de fosforescência. Para que seja induzida a absorção TT, a molécula tem de estar em T_1 . Tendo em conta a natureza proibida da transição $T_n \leftarrow S_0$, a única forma de popular T_1 é através do singuleto e para isso têm de ser utilizada uma fonte de excitação externa, com uma elevada intensidade (o número e a distribuição espacial dos tripletos depende significativamente da intensidade de excitação). Aquando em T_1 e com as condições ideais, a reabsorção decorre através da migração do fotão emitido por uma molécula, que regressa a S_0 , para outra molécula, em T_1 , que é induzida numa sequência instantânea $T_1 \rightarrow T_n \rightarrow T_1$, o que, na escala de tempo de tripleto, significa dizer que se manteve inalterada. Assim, podemos definir o processo elementar da reabsorção da fosforescência através da seguinte equação

$$T_1 + T_1 \to S_0 + T_1, \tag{3.8}$$

que decorre sequencialmente, durante várias gerações, até a probabilidade de reabsorção ser nula, ver Figura 3.1.

O estudo da reabsorção da fosforescência requer algumas considerações importantes, como por exemplo a concentração dos tripleto não dever ser muito elevada. Quando a concentração do tripleto é elevada ($\approx 0,01$ M) pode-se dar uma transferência não-radiativa do tipo $T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + T_n$ (o estado tripleto final, após a relaxação, é T_1), que decorre através de uma interacção dipolo-dipolo, de longo alcance. Com isto, o decaimento de fosforescência é afectado devido ao aumento da constante de velocidade não-radiativa (o tempo de decaimento do tripleto diminui). Para concentrações de tripleto ainda mais elevadas ($\approx 0,1$ M) a transferência não-radiativa passa a ser efectiva através da interacção de permuta (as moléculas estão muito próximas umas das outras). Assim, para intensidades de excitação elevadas é possível observar o processo de aniquilação tripleto-tripleto que pode, eventualmente, ser precedido de uma migração de energia, do tipo $T_1 + S_0 \rightarrow S_0 + T_1$. Quando a aniquilação tripleto-tripleto ocorre, não só o decaimento de fosforescência é afectado, como também é possível observar a emissão de fluorescência retardada, do tipo-P [1,4].

Outra consideração importante a ter em conta é a dependência da reabsorção com o tempo. A probabilidade de reabsorção não é constante ao longo do tempo, pois a contribuição da absorção TT diminui à medida que o número de moléculas em T_1 também diminui. A tempos longos, a probabilidade de absorção TT torna-se desprezável e a reabsorção deixa de contribuir para a distorção do decaimento.

Por fim, é necessário termos em consideração a ausência de correlação entre os espectros de absorção TT e emissão de fosforescência. Contrariamente aos casos da reabsorção atómica, em que os espectros de absorção e emissão possuem uma grande sobreposição espectral, e reabsorção da fluorescência, em que sobreposição dos espectros de absorção singuleto-singuleto e emissão de fluorescência é, salvo raras exceções, inexistente, na reabsorção da fosforescência não existe qualquer tipo de correlação entre a absorção tripleto-tripleto e a emissão de fosforescência, o que significa que a extensão da sobreposição espectral pode ser extensa ou mínima.

Antes de definirmos os objectivos deste trabalho, torna-se essencial distinguir a influência da transferência radiativa e não-radiativa, esta última introduzida na Introdução, na emissão de luminescência, nomeadamente na fluorescência, da molécula emissora.

3.1.3. Distinção entre a transferência radiativa e não-radiativa

Nas **Tabelas 3.1** e **3.2** estão resumidos os efeitos da heterotransferência e homotransferência (radiativa e não-radiativa), respectivamente, nas propriedades fotofísicas experimentais da molécula emissora.

Tabela 3.1 – Efeito da transferência de energia nas características da fluorescência, de uma molécula emissora (D^{*}), no caso de heterotransferência (D^{*} + A \rightarrow D + A^{*}) [1].

Influência na emissão de D*	Transferência radiativa	Transferência não-radiativa	
Espectro de fluorescência	Modifica-se na região onde há sobreposição espectral	Sem efeito	
Intensidade de fluorescência (estado	Diminui apenas na região onde há	Diminui, para toda a gama	
estacionário)	sobreposição espectral	espectral	
Decaimento de fluorescência	Sem efeito	Mais rápido	

Tabela 3.2 – Efeito da transferência de energia nas características da fluorescência, de uma molécula emissora (D*),no caso de homotransferência (D* + D → D + D*) [1].

Influência na emissão de D*	Transferência radiativa	Transferência não-radiativa	
Espectro de fluorescência	Modifica-se na região onde há sobreposição espectral	Sem efeito	
Intensidade de fluorescência (estado estacionário)	Diminui apenas na região onde há sobreposição espectral	Sem efeito	
Decaimento de fluorescência	Mais lento	Sem efeito	

3.1.4. Objectivo do presente trabalho

O objectivo do presente trabalho passa por estudar teoricamente e experimentalmente os decaimentos de fosforescência, influenciados pela absorção transiente no estado tripleto. Para isso, utilizamos as formas hidrogenadas (h12) e deuteradas (d12) do coroneno e trifenileno, dois PAHs que possuem propriedades

fotofísicas interessantes, no seguimento do que foi anteriormente discutido para o processo da reabsorção radiativa. Os decaimentos de fosforescência destas moléculas são obtidos em função da intensidade de excitação e estes resultados são posteriormente analisados com recurso a três formalismos teóricos, em que cada um destes formalismos assume um percurso específico para a radiação.

3.1.4.1. Propriedades fotofísicas do coroneno e trifenileno

O coroneno foi a molécula que deu origem a este trabalho, devido à forma inesperada do seu decaimento de fosforescência, numa altura em que o seu estudo era motivado pela existência de TADF. Posteriormente, e já com o tema da reabsorção inicialmente definido para o coroneno, o trifenileno foi acrescentado a este estudo, devido às suas propriedades fotofísicas, igualmente peculiares (Φ_P e τ_P elevados). Os espectros de fosforescência das formas d12 do coroneno e trifenileno estão representados na Figura 3.2, juntamente com os respectivos espectros de absorção TT. A comparação entre os espectros de absorção singuleto-singuleto (absorção SS) e emissão de luminescência das formas hidrogenadas e deuteradas do coroneno e trifenileno, pode ser observada nas figuras dadas no Anexo 3.A. Contrariamente ao que é observado para os espectros de absorção SS, a deuteração tem uma influência significativa nos espectros de luminescência, com o aparecimento de novas bandas, alteração das suas intensidades e desvios dos seus comprimentos de onda de emissão. No caso do coroneno, a deuteração tem influência nas intensidades relativas, no aparecimento de novas bandas vibrónicas e induz um desvio, para menores comprimentos de onda, do máximo da fosforescência (564 nm, para o coroneno h12, e 562 nm, para o coroneno d12) e das demais bandas vibrónicas desta emissão, ver Figura 3.A.2, no Anexo 3.A. Um comportamento idêntico é observado para o espectro de emissão de fosforescência do trifenileno, ver Figura 3.A.4, no Anexo 3.A. Após a deuteração do trifenileno, é igualmente observado a alteração das intensidades relativas e um desvio, para menores comprimentos de onda, das bandas vibrónicas (o máximo da fosforescência passa de 463 nm, para o trifenileno h12, e 460 nm, para o trifenileno d12). Tal como a emissão de fosforescência, também a emissão da fluorescência é afectada pela deuteração. Tomando o coroneno como exemplo (a emissão de fluorescência do trifenileno é muito fraca, quando comparada com a emissão de fosforescência, o que não permite uma análise tão detalhada como o coroneno), a deuteração afecta as intensidades relativas e a posição das várias bandas vibrónicas, com estas a serem também desviadas para menores comprimentos de onda. A justificação para o desvio das bandas vibrónicas, com a deuteração, já foi discutido nos Capítulos 1 e 2 e deve-se a um aumento da massa reduzida. A justificação para a alteração das intensidades relativas e o aparecimento de novas bandas (ver Figura 3.A.2, a 538 nm) prende-se com o facto das ligações C - D possuírem uma menor amplitude, quando comparadas com as ligações C – H, o que pode ter uma pequena influência no momento dipolar de transição. Assim, transições vibracionais que são muito intensas (fortemente permitidas) na molécula hidrogenada, podem ter a sua intensidade reduzida, após a deuteração.

Os espectros de fosforescência, que estão representados na **Figura 3.2**, foram obtidos, para ambas as formas deuteradas das moléculas, numa matriz de Zeonex, a matriz escolhida para este trabalho, a 77 K. Enquanto o espectro de absorção TT do trifenileno foi obtido a partir dos valores dos coeficientes de

absorção molar do tripleto (ε_T), que estão publicados na referência [17], o espectro de absorção TT do coroneno foi obtido por nós, numa montagem experimental extremamente simples, que está descrita, de forma detalhada, no **Anexo 3.B**, tendo os valores do ε_T sido obtidos na referência [18].



Figura 3.2 – Espectro de fosforescência do coroneno (**a**) e trifenileno (**b**) *d*12 em Zeonex, a 77 K. A linha a tracejado, em cada gráfico, corresponde aos espectros de absorção TT.

As várias bandas vibrónicas que compõem os espectros de fosforescência do coroneno e trifenileno estão em concordância com os espectros apresentados nas referências [18,19]. O espectro de absorção TT do coroneno, também está em concordância com os espectros apresentados nas referências [18,20]. Como se pode observar na Figura 3.2, os espectros de absorção TT do coroneno e do trifenileno sobrepõem, na totalidade, os respectivos espectros de fosforescência. No caso do coroneno, o espectro de absorção TT sobrepõem também a emissão de fluorescência, ver Figura 3.A.5, no Anexo 3.A). Ao observar a dependência do ε_T do coroneno com o comprimento de onda, esta pode ser considerada, em primeira aproximação, constante. Em contraste com o coroneno, o espectro de absorção TT do trifenileno apresenta uma forte dependência com a variação do comprimento de onda e passa por um máximo absoluto ao comprimento de onda onde o espectro de fosforescência se inicia (≈ 430 nm) e por isso, não se pode aproximar a um valor constante. O τ_F do coroneno é muito longo (300 ns e 320 ns, para o coroneno h12 e d12, respectivamente) e isto deve-se ao facto da transição $S_1 \rightarrow S_0$ ser proibida por simetria, o que influencia também a desactivação por transições não-radiativas [21]. Sendo os processos de desactivação de $S_1 \rightarrow S_0$ pouco eficientes, o ISC, para o estado tripleto, passa a ser a principal forma de desactivação de S₁. Em PMMA, a 77 K, o Φ_F do coroneno h12 e d12 é 0,27 e 0,28, respectivamente. Por sua vez, o Φ_{ISC} é 0,68 e 0,67, respectivamente, ver Tabela 3.3.

O trifenileno possui igualmente um tempo de decaimento de fluorescência (τ_F) longo, apesar de ser uma ordem de grandeza inferior ao τ_F observado para o coroneno. Em Zeonex, a 77 K, o τ_F do trifenileno $h12 e d12 é 45 ns e 56 ns, respectivamente. Quando comparados com o <math>\Phi_F$ do coroneno h12 e d12, o Φ_F do trifenileno h12 e d12 é ainda mais baixo, 0,15 em ambos os casos, como resultado não só da proibição por simetria da transição S₁ \rightarrow S₀, mas também da maior eficiência do ISC, ver **Tabela 3.3**.

	$\tau_{\rm F} ({\rm ns})^a$	$\Phi_{_F}$	$\Phi_{\rm ISC}$	Φ_P	Φ_G^T	$k_{P} (s^{-1})$	k_G^T (s ⁻¹)
coroneno-h12	337 (300 ^b)	0,27 ^c	0,67 ^c	0,12 ^{<i>c</i>}	0,55 ^c	0,019 ^c	0,086 ^c
coroneno-d12	339 (320 ^b)	0,28 ^c	0,68 ^{<i>c</i>}	0,40 ^c	0,28 ^c	0,017 ^c	0,012 ^c
trifenileno-h12	45 (32 ^b)	$0,15^d (0,07^e)$	0,86 ^d (0,93 ^e)	0,42 ^c (0,41 ^c)	0,45 ^d	0,031 ^e	0,040 ^e
trifenileno-d12	56 (39 ^c)	$0,15^d (0,08^e)$	0,85 ^d (0,92 ^e)	$0,47^d (0,53^e)$	0,35 ^d	0,027 ^e	0,020 ^e
^a em Zeonex (neste trabalho). ^b a 293 K. ^c em PMMA [20]. ^d em acetato de celulose [22]. ^e em EPA – dietil éter-isopentano-etanol (5:5:2) [23].							

Tabela 3.3 – Alguns parâmetros fotofísicos do coroneno e trifenileno h12 e d12, a 77 K.

Os valores obtidos para o tempo de decaimento de fosforescência (τ_P) do coroneno e trifenileno d12, são, provavelmente, os valores mais longos, de que há registo em PAHs. Em Zeonex, a 77 K, os valores do τ_P obtidos para o coroneno h12 e d12 são 8,6 e 30 s. A 293 K, ainda na ausência de O₂, os valores ainda continuam a ser elevados, 5,9 e 21 s, respectivamente. Por sua vez, o trifenileno h12 e d12, também em Zeonex e a 77 K, possui um τ_P de 13 e 19 s, respectivamente. A 293 K, estes valores baixam para os 5,5 e 8,7 s, respectivamente. O aumento significativo do τ_P , em PAHs deuterados, deve-se, como já foi discutido nos **Capítulos 1** e **2**, à diminuição dos factores de Franck-Condon para a transição $T_1 \rightarrow S_0$, como resultado do aumento da massa reduzida, após a deuteração. A diminuição destes factores não só influência a eficiência das transições não-radiativas, como também influência os Φ_P dos PAHs, que, após a deuteração, são geralmente maiores do que os Φ_P das respectivas formas hidrogenadas. Assim, o Φ_P do coroneno h12 em PMMA, a 77 K, aumenta de 0,12 para 0,40, após a deuteração. Este aumento pouco significativo deve-se ao facto do Φ_P do trifenileno h12 já ser elevado e por isso, o efeito da deuteração nas transições não-radiativas (ver **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4 – Tempo de decaimento de fosforescência, em segundos (s) para o coroneno e trifenileno h12 e d12 em diferentes matrizes, a 77 K.

	PS	Zeonex	EPA	PMMA	Etanol
coroneno-h12	8,0	8,6 ^a (5,9 ^a)	8,3	9,5 <i>°</i>	12
coroneno-d12	26	30^a (21 ^b)	29	35 ^c	34
trifenileno-h12	12 (12 ^{<i>a</i>})	13 (5,5 ^b)	15 (14 ^e)	15^d	$16(17^d)$
trifenileno-d12	16	19 (8,7 ^b)	20 (21 ^e)	22 ^{<i>d</i>}	25

^{*a*} referência 13. ^{*b*} a 293 K. ^{*c*} referência 20. ^{*d*} referência 19. ^{*e*} referência 23.

3.2. Formalismo teórico

Nesta secção, o efeito da absorção dependente do tempo (absorção transiente) no decaimento de fosforescência é descrito com base em dois tipos de formalismos teóricos. O primeiro formalismo assume um percurso óptico único (Secção 3.2.1), ao passo que o segundo formalismo, que é formulado de forma probabilística, com base no primeiro formalismo, assume uma distribuição de percursos ópticos (Secção 3.2.2), que pode ser uniforme (Secção 3.2.3) ou exponencial (Secção 3.2.4). O efeito da reabsorção no tempo de subida do tripleto (tempo necessário para popular o estado tripleto), foi estudado apenas para as amostras hidrogenadas e deuteradas do coroneno e está descrita, em detalhe, na referência 13.

3.2.1. Percurso óptico único

Um feixe de radiação monocromática que é transmitido, com uma determinada intensidade (I), através de uma solução homogénea de moléculas E, com uma determinada concentração (C_E), coeficiente de absorção molar (ε_E) e percurso óptico (l), pode ser relacionado com a radiação monocromática incidente (I_0) através da lei de Beer-Lambert,

$$I = I_0 10^{-A} = I_0 \exp(-B), \tag{3.9}$$

onde $A = C_E \varepsilon_E l$ e *B*, aqui definido como espessura óptica, é dado por A ln 10. A **equação 3.9** aplica-se também a um único fotão, onde I/I_0 corresponde agora à probabilidade de escape (γ), que traduz a probabilidade do fotão escapar do meio e é dada por

$$\gamma = 10^{-\varepsilon_E C_E l} = \exp(-B). \tag{3.10}$$

Para o caso particular da transferência radiativa, na qual consideramos um emissor (D^{*}) e um aceitante (A), vamos assumir que os emissores estão localizados no centro de uma esfera, de raio r, e se encontram rodeados pelos aceitantes, que estão espalhados de uma forma homogénea, no meio. Sendo os aceitantes moléculas instáveis, que decaem de acordo com uma lei de decaimento de primeira ordem (exponencial), à qual está associado um determinado tempo de decaimento (τ_A), pode-se definir que a probabilidade de escape de um fotão com o tempo [$\gamma(t)$] é dado por

$$\gamma(t) = \exp\left[-B_0 \exp(-t/\tau_A)\right],$$
 (3.11)

onde B_0 corresponde à espessura óptica inicial, do meio. A **equação 3.11** corresponde a um efeito de filtro, cuja transmitância aumenta com o tempo. Para este caso em particular, estamos a assumir que o tempo de propagação da radiação pode ser desprezado (a escala de tempo de τ_A é muito superior ao à escala de tempo de propagação da radiação).

É importante definir que os aceitantes instáveis correspondem a um estado excitado A* (S_1 ou T_1) e que a sua formação só ocorre através da absorção dos fotões que são emitidos por D* (absorção $S_n \leftarrow S_1$ e $T_n \leftarrow T_1$). Devido à velocidade dos processos de desactivação de S_1 , a reabsorção de radiação no singuleto é mais difícil de obter, do que a reabsorção de radiação no tripleto. Uma forma para contornar esta limitação é utilizar intensidades de excitação elevadas, no entanto, esta opção pode dar origem a processos fotofísicos secundários, como por exemplo, a absorção bifotónica. É também assumido que a molécula A*, após ser induzida para um estado excitado de maior energia (A^{**}), relaxa rapidamente para o estado electrónico excitado de menor energia (S_1 ou T_1).

Se os emissores forem excitados por um impulso δ de radiação, a t = 0, então o fluxo de fotões por estes emitidos decai com o tempo, de acordo com a lei de decaimento normalizada, da seguinte forma

$$I_0(t) = \exp(-t/\tau_D),$$
 (3.12)

onde τ_D corresponde ao tempo de decaimento dos emissores. Desta forma, a probabilidade de um fotão emitido ser detectado fora desta esfera de interacção, entre t + dt, é proporcional a

$$I(t) = I_0(t) \gamma(t) = \exp[(-t/\tau_D) - B_0 \exp(-t/\tau_A)].$$
(3.13)

Se definirmos t/τ_D como um parâmetro temporal adimensional (θ) e τ_D/τ_A como um parâmetro correspondente à razão dos tempos de decaimento entre o emissor e o aceitante (α), a **equação 3.13** pode ser reescrita da seguinte forma

$$I(\theta) = \exp[-\theta - B_0 \exp(\alpha\theta)]$$
(3.14)

A equação 3.14 pode ser interpretada como a lei de decaimento efectiva, após o decaimento experimental ser distorcido pela transferência radiativa (a absorção dos fotões pelo aceitante é dependente do tempo). Esta lei de decaimento não é normalizada a t = 0, isto porque o factor que é aplicado à lei do decaimento intrínseco (equação 3.12) das espécies é $\gamma(t)$.

Dado que a transmissão da amostra aumenta quando $t \rightarrow \infty$ (em contraste com a emissão, que diminui quanto $t \rightarrow \infty$), o decaimento dado pela **equação 3.14** pode passar por um máximo, através da combinação dos parâmetros. Esse máximo pode ser obtido quando $\alpha B_0 > 1$.

Uma situação particular da equação 3.14, é quando $\tau_D = \tau_A = \tau$. Isto acontece quando o emissor e o aceitante são idênticos. Em tal situação, a equação 3.14 é simplificada para a equação 3.15,

$$I(\theta) = \exp[-\theta - B_0 \exp(\theta)], \qquad (3.15)$$

sendo que o máximo do decaimento é esperado para $B_0 > 1$, ver Figura 3.3.



Figura 3.3 – Decaimento de luminescência normalizado, dado pela equação 3.15, em função de B₀.

3.2.2. Distribuição de percursos ópticos

Se o emissor e aceitante estiverem distribuídos homogeneamente no mesmo meio, a transferência radiativa pode ser definida como um efeito de filtro interno. Nesta situação, existe uma distribuição de percursos ópticos, que não são obrigatoriamente lineares, devido à possibilidade de dispersão e reflexão interna, nos limites da amostra.

Para uma distribuição de percursos ópticos, vai haver uma distribuição correspondente de espessuras ópticas iniciais $[f(B_0)]$ e assim, pode-se definir que a probabilidade de detecção dos fotões é proporcional a

$$I(\theta) = \int_0^\infty f(B_0) \exp[-\theta - B_0 \exp(\alpha\theta)] dB_0$$
(3.16)

Para um caso particular de homotransferência (D = A), a **equação 3.16** pode ser descrita da seguinte forma,

$$I(\theta) = \int_0^\infty f(B_0) \exp[-\theta - B_0 \exp(\theta)] dB_0$$
(3.17)

3.2.3. Distribuição uniforme de percursos ópticos

Um modelo em que os fotões escapam dos limites da amostra depois de percorrer um percurso óptico *l*, em que o emissor e o aceitante estão distribuídos uniformemente ao longo desse percurso, fornece uma distribuição inicial das espessuras ópticas.

$$f(B_0) = \frac{1}{B_m}$$
(3.18)

com $0 < B_0 < B_m$, onde B_m corresponde à espessura óptica inicial, para um percurso óptico igual a l. Se substituirmos a **equação 3.18** na **equação 3.16**, então podemos definir que esta distribuição é dada por

$$I(t) = \frac{1}{B_m} \{1 - \exp\left[-B_m \exp\left(-t/\tau_A\right)\right]\} \exp[t(1/\tau_A - 1/\tau_D)]$$
(3.19)

onde o factor a multiplicar pelo decaimento intrínseco corresponde à probabilidade média de escape dos fotões emitidos. A lei de decaimento dada pela **equação 3.19**, quando normalizada, pode ser definida da seguinte forma

$$I(\theta) = \frac{1 - \exp[-B_m \exp(-\alpha\theta)]}{1 - \exp(-B_m)} \exp[(\alpha - 1)\theta].$$
(3.20)

O factor dependente do tempo, que é multiplicado à lei do decaimento intrínseco do emissor, pode ser designado de factor de filtro interno $[F(\theta)]$, que é dado por

$$F(\theta) = \frac{1 - \exp[-B_m \exp(-\alpha\theta)]}{[1 - \exp(-B_m)] \exp(-\alpha\theta)}$$
(3.21)

e começa em um, devido à normalização. Como se pode observar na **Figura 3.4**, o factor de filtro interno aumenta assintoticamente e aproxima-se de um valor limite F_{∞} , definido por

$$F_{\infty} = \frac{B_m}{1 - \exp(-B_m)}.$$
(3.22)

Este factor define a razão de atenuação entre a intensidade de luminescência a tempos longos, na ausência do efeito de filtro interno, e a intensidade de luminescência a tempo zero, em que o efeito de filtro interno é máximo. De acordo com a **equação 3.21**, o factor de filtro interno é uma função de apenas dois parâmetros,

$$F(\xi) = F_{\infty} \frac{1 - \exp(-\xi)}{\xi},$$
 (3.23)

onde $\xi = B_m \exp(-\alpha\theta)$.



Figura 3.4 – Lei de decaimento (linha a preto), dada pela **equação 3.20**, e o factor do filtro interno (linha a vermelho), dado pela **equação 3.21**, em função de θ , considerando $B_m = 1$ e $\alpha = 2$.

Caso o tempo de decaimento do emissor seja maior que o tempo de decaimento do aceitante, o que significa dizer que $\alpha > 1$, e se B_m for suficientemente elevado, o decaimento do emissor pode apresentar um tempo de subida, ver Figura 3.5.



Figura 3.5 – Decaimento de luminescência normalizado, dado pela equação 3.24, em função de B_m.

No caso particular, em que $\tau_D = \tau_A = \tau$, ou seja, $\alpha = 1$, a **equação 3.20** pode ser simplificada para a seguinte equação,

$$I(\theta) = \frac{1 - \exp[-B_m \exp(-\theta)]}{1 - \exp(-B_m)}.$$
(3.24)

Esta lei de decaimento nunca exibe um tempo de subida, porque as escalas de tempo do factor de filtro interno e do tempo de decaimento intrínseco, que se relacionam de uma forma oposta, não são duas grandezas independentes. No entanto, o decaimento pode apresentar uma forma diferente, com uma concavidade inicial, desde que $B_m > 1$, ver Figura 3.6.

O significado físico da **equação 3.24** pode ser descrito da seguinte forma: a tempos curtos, a reabsorção desempenha um papel fundamental na distorção do decaimento, provocando um atraso na desactivação, no entanto, à medida que o número de moléculas excitadas diminui, o efeito da reabsorção torna-se desprezável. Assim, o decaimento das últimas moléculas excitadas é praticamente exponencial e

o tempo de decaimento efectivo corresponde ao tempo de decaimento intrínseco. A **equação 3.24** já foi anteriormente derivada utilizando uma abordagem diferente, embora equivalente à abordagem aqui definida [15,16,24].



Figura 3.6 – Lei de decaimento (linha a preto), dada pela **equação 3.20**, e o factor do filtro interno (linha a vermelho), dado pela **equação 3.21**, em função de θ , considerando $B_m = 3$ e $\alpha = 2$.

3.2.4. Distribuição exponencial de percursos ópticos

Vamos considerar, para este modelo específico, uma distribuição exponencial de B_0 , de tal forma que

$$f(B_0) = \frac{1}{\overline{B}_0} \exp\left(-\frac{B_0}{\overline{B}_0}\right),\tag{3.25}$$

onde \overline{B}_0 corresponde a uma média da espessura óptica inicial. A substituição da **equação 3.25** na **equação 3.16** dá a expressão do decaimento normalizado,

$$I(\theta) = \frac{1}{1 - a[1 - \exp(-\alpha\theta)]} \exp(-\theta), \qquad (3.26)$$

onde *a* corresponde a um parâmetro adimensional, que reflete a extensão da reabsorção no decaimento e é definido para valores compreendidos entre 0 e 1,

$$a = \frac{\bar{B}_0}{1 + \bar{B}_0}.$$
 (3.27)

A distribuição exponencial dos percursos ópticos corresponde a um modelo em que a distribuição do emissor e do aceitante ao longo do percurso é novamente uniforme, no entanto, contrariamente ao modelo anterior, em que o fotão só escapa no fim do percurso (que corresponde a l), neste modelo assume-se que o fotão pode escapar em qualquer ponto do percurso, antes de l.

O factor de filtro interno passa, neste modelo especificamente, a ser definido da seguinte forma

Capítulo 3 – Estudo da Reabsorção Tripleto-Tripleto em PAHs

$$F(\theta) = \frac{1}{1 - a[1 - \exp(-\alpha\theta)]'}$$
(3.28)

que começa também em um, devido à condição de normalização. Como está representado na Figura 3.7, o factor de filtro interno aumenta assintoticamente e aproxima-se do valor limite (F_{∞}),



Figura 3.7 – Lei de decaimento (linha a preto), dada pela **equação 3.26**, e o factor do filtro interno (linha a vermelho), dado pela **equação 3.28**, em função de θ , considerando a = 0.85 e $\alpha = 4$.

Numa situação em que o tempo de decaimento do emissor é maior que o tempo de decaimento do aceitante, ou seja $\alpha > 1$, e \overline{B}_0 é suficientemente elevado, de tal forma que $a > 1/\alpha$, então o decaimento do emissor pode apresentar um tempo de subida característico, ver **Figura 3.7**.

Da mesma forma que definimos anteriormente, para o caso particular, em que $\tau_D = \tau_A = \tau$, a equação 3.26 pode ser simplificada,

$$I(\theta) = \frac{1}{1 - a[1 - \exp(-\theta)]} \exp(-\theta).$$
 (3.30)

A lei de decaimento definida pela **equação 3.30**, tal como vimos para a **equação 3.24**, também não exibe um tempo de subida. No entanto, o decaimento também apresenta a concavidade típica da reabsorção, desde que a > 1/2, ver **Figura 3.8**.



(3.29)

Figura 3.8 – Decaimento de luminescência normalizado, dado pela equação 3.30, em função de a.

A **equação 3.30** é análoga a uma equação obtida empiricamente, que apresenta uma grande concordância quando confrontada com os decaimentos de fosforescência sob o efeito de reabsorção [13], [24], [25]. Esta equação é dada por

$$I(t) = \frac{1}{b + (1 - b)\exp(t/\tau_P)'}$$
(3.31)

onde b é igualmente um parâmetro adimensional, no entanto, contrariamente ao parâmetro a, definido na equação 3.30, o parâmetro b não tem um significado físico, sendo que apenas reflecte a extensão da reabsorção e depende do comprimento de onda de emissão [13].

As **equações 3.30** e **3.31** apresentam uma semelhança com equação para o tratamento cinético da TTA [26], definida por

$$I(t) = \frac{1}{-b + (1+b)\exp(t/\tau_P)},$$
(3.32)

em que $b = k_{TT}C_0\tau_P$, com k_{TT} a ser a constante de velocidade biomolecular da aniquilação tripleto-tripleto e C_0 é a concentração inicial, de moléculas no estado tripleto. Apesar da semelhança entre estas equações (os parâmetros definidos nas três equações são intrinsecamente positivos: na TTA pode tomar qualquer valor positivo, ao passo que na reabsorção é sempre inferior a 1), as **equações 3.30** e **3.31** não podem ser convertidas na **equação 3.32**, através da alteração do sinal do parâmetro. Desta forma, tanto a **equação 3.30** como a **equação 3.31**, que traduzem o efeito da reabsorção no tripleto, apresentam um decaimento com uma curvatura positiva, ao passo que a lei de decaimento da TTA apresenta uma curvatura negativa, ver **Figura 3.9**.



Figura 3.9 – A reabsorção devido à absorção TT, resulta num decaimento com uma curvatura positiva, aqui representado pela linha, de cor vermelha (**equação 3.30** e **3.31**), a tracejado (a e b = 0,6) e a cheio (a e b = 0,95). O decaimento da TTA, aqui representado pela linha, de cor azul (**equação 3.32**), a tracejado (b = 1,5) e a cheio (b = 15), apresenta uma curvatura negativa. A linha de cor preta, a cheio, representa um decaimento exponencial, a partir do qual se obtém o tempo de decaimento intrínseco do tripleto. Adaptado de [13].

3.3. Resultados e discussão

Os decaimentos de fosforescência da forma deuterada do coroneno e trifenileno apresentam, para uma intensidade de excitação máxima (que vamos definir como 100 %), uma concavidade inicial positiva, característica do efeito de reabsorção, ver **Figura 3.10** [24]. Todos os resultados aqui apresentados foram obtidos, numa matriz de Zeonex, a 77 K. Os decaimentos para ambas as espécies apresentam uma parte inicial (t < 10 s) lenta e não-exponencial, onde o efeito da reabsorção é máximo, e uma parte final (t >110 s) que é assimptoticamente exponencial, com o efeito da reabsorção a ser desprezável e o tempo de decaimento efectivo a ser idêntico ao tempo de decaimento intrínseco da espécie.



Figura 3.10 – Decaimentos de fosforescência, sob o efeito de reabsorção, do coroneno (linha a preto, $\lambda_{exc} = 340$ nm e $\lambda_{emi} = 562$ nm) e trifenileno (linha a vermelho, $\lambda_{exc} = 320$ nm e $\lambda_{emi} = 460$ nm) d12. As respectivas linhas a tracejado correspondem ao ajuste de um decaimento exponencial à parte final do decaimento, onde se assume que o efeito da reabsorção é desprezável. Os resultados do efeito da reabsorção do coroneno e trifenileno *h*12, estão presentes no **Anexo 3.C**.

Os tempos de decaimento intrínsecos, das espécies representadas na **Figura 3.10**, foram obtidos para uma intensidade de excitação baixa (< 2 % da intensidade de excitação máxima) e são, para as espécies aqui estudadas, dados por uma lei de decaimento exponencial, com os respectivos tempos de decaimento a serem apresentados na **Tabela 3.4**. Com o aumento da intensidade de excitação, começa-se a observar desvios à exponencialidade, com o aparecimento de uma concavidade positiva na parte inicial do decaimento, como resultado do aumento do efeito da reabsorção, ver **Figura 3.C.2**, no **Anexo 3.C**. Este tipo de decaimentos pertencem a uma determinada classe, designada de super-exponenciais, que, até então, apenas estava definida teoricamente [24,25].

Na **Figura 3.10** observamos que a concavidade positiva do decaimento é maior para o coroneno do que para o trifenileno. Esta observação pode precipitar a ideia de que o efeito da reabsorção é maior no coroneno, quando comparado com o trifenileno. No entanto, se compararmos as propriedades fotofísicas de ambas as moléculas, verificamos que o coroneno possui um ε_T maior (o ε_T do coroneno, a 560 nm, é $\approx 5750 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ao passo que o ε_T do trifenileno, a 460 nm, é $\approx 1500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), um τ_P maior (ver

Tabela 3.4), uma maior concentração¹ (2.0×10^{-3} M, para ambas as amostras de coroneno, e 1.0×10^{-3} M, para ambas as amostras de trifenileno) e um comprimento de onda de excitação com um coeficiente de absorção molar do singuleto (ε_S) muito diferente. A influência da magnitude do ε_S no efeito da reabsorção será discutida mais à frente, neste capítulo.

Em contraste com as formas deuteradas, as formas hidrogenadas do coroneno e do trifenileno apresentam um efeito de reabsorção menor, ver Figura 3.C.1, no Anexo 3.C. Na Figura 3.11 são comparadas estas duas formas, para ambas as espécies.



Figura 3.11 – Decaimentos de fosforescência, sob o efeito de reabsorção, do coroneno h12 e d12 (linhas a preto, $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm e } \lambda_{emi} = 564 \text{ e } 562 \text{ nm}$, respectivamente) e trifenileno *h*12 e *d*12 (linha a vermelho, $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ e $\lambda_{emi} = 463 \text{ e } 460 \text{ nm}$, respectivamente). As respectivas linhas a tracejado correspondem ao ajuste de um decaimento exponencial à parte final do decaimento, onde se assume que o efeito da reabsorção é desprezável. As formas *h*12 podem ser distinguidas das *d*12 através do valor do τ_p .

De acordo com o que foi discutido nos **Capítulos 1** e 2, a deuteração de uma espécie tem uma forte influência na constante de velocidade da transição não-radiativa, de $T_1 \rightarrow S_0$, um efeito que se reflecte através do aumento do tempo de decaimento intrínseco e do rendimento quântico de fosforescência. A deuteração tem, por isso, um efeito positivo no estudo da reabsorção. Contrariamente ao coroneno, em que a substituição do hidrogénio por deutério aparenta ter uma contribuição positiva significante no efeito da reabsorção, no trifenileno, essa contribuição aparenta ser pouco significante. Esta análise, embora seja baseada apenas na interpretação dos resultados presentes da **Figura 3.11**, pode ser suportada pela fraca influência da deuteração nas propriedades fotofísicas do tripleto, do trifenileno, ver **Tabela 3.3** e **3.4**. No entanto, uma análise mais detalhada sobre esta diferença requer a observação cuidada das condições experimentais. Por sua vez, a deuteração do coroneno influência significativamente as propriedades fotofísicas do tripleto e isso está bem patente no aumento do τ_P , ver **Tabela 3.4**.

Para além da curvatura dos decaimentos de fosforescência, o efeito da reabsorção também pode ser identificado, tal como foi discutido anteriormente, através das intensidades, dos vários picos, dos espectros de emissão de fluorescência e fosforescência. Na **Figura 3.12** estão representados os espectros de emissão de fluorescência e fosforescência para a forma deuterada do coroneno, em Zeonex e a 77 K, com diferentes

¹ Tendo em consideração que a intensidade de luz absorvida no tripleto (I_A) é dada por $1 - 10^{-\epsilon_T C_T l}$, uma diferença de duas vezes na concentração (2.0×10^{-3} M e 1.0×10^{-3} M, para o coroneno e trifenileno, respectivamente), não apresenta uma influência relevante no efeito da reabsorção.
percentagens de intensidade de excitação.



Figura 3.12 – Espectros de emissão de fosforescência, do coroneno d12 ($\lambda_{exc} = 340$ nm), com diferentes percentagens de intensidade de excitação (por ordem decrescente: 0,71, 13,87, 28,88, 51,75, 78,30 e 100 %).

Tal como é observado nos estudos para o efeito da reabsorção da fluorescência (a reabsorção da fluorescência tem efeito nas intensidades relativas do espectro de emissão de fluorescência, nomeadamente na região que é sobreposta com o espectro de absorção), a reabsorção da fosforescência também apresenta um forte efeito nas intensidades relativas das várias transições vibrónicas da emissão de fosforescência. No entanto, é igualmente notório o efeito da reabsorção da fosforescência na emissão da fluorescência, ou seja, a reabsorção da fosforescência afecta não só o espectro de emissão de fosforescência, mas também o espectro de emissão de fluorescência. Como o espectro de absorção TT se sobrepõem ao espectro de emissão de fluorescência e fosforescência, ver Figura 3.A.5 (Anexo 3.A), os fotões que são emitidos por estas duas formas luminescentes podem ser posteriormente absorvidos pelas moléculas que estão no estado tripleto. Isto faz com que estas moléculas sejam induzidas numa transição vertical $T_1 \rightarrow T_n$. A partir desta observação pode-se confirmar que o efeito da reabsorção não depende exclusivamente dos fotões provenientes da emissão de fosforescência, mas também dos fotões que advêm da emissão de fluorescência. Assim, com o aumento da intensidade de excitação, de 0,71 % até 100 %, a intensidade da emissão de fluorescência (a 450 nm) diminui cerca de 6,8, ao passo que a intensidade da emissão de fosforescência (a 561 nm) diminui cerca de 8,6. Para a forma hidrogenada do coroneno, que possui um Φ_P menor que a forma deuterada em cerca de 3,3, o aumento da intensidade de excitação, de 0,71 % até 100 %, provoca uma diminuição da intensidade da emissão de fluorescência (a 445 nm) em cerca de 6,2, enquanto que a intensidade da emissão de fosforescência (a 564 nm) diminui cerca de 3,2. Estes resultados permitem-nos constatar que o efeito da reabsorção no espectro de emissão da fluorescência não depende da composição isotópica, o que está em concordância com a variação do Φ_F , quando se passa da forma hidrogenada para a forma deuterada, ver Tabela 3.3. De forma contrária, a intensidade da emissão de fosforescência, da forma hidrogenada, é afectada, em menor extensão, pelo efeito da reabsorção, como resultado do menor Φ_P . Neste sentido, o aumento do Φ_P e, consequentemente, τ_P é a principal razão para o aumento do efeito da reabsorção na forma deuterada do coroneno. Embora estas medidas tenham sido realizadas apenas para as formas h12 e d12 do coroneno, é possível estimar que o efeito da reabsorção na intensidade de emissão

de fosforescência da forma hidrogenada do trifenileno será muito maior do que na intensidade de emissão de fluorescência. Quando se passa da forma hidrogenada para a forma deuterada, é de esperar que este efeito seja pouco significante, como resultado do pequeno aumento do Φ_P e do τ_P , ver **Tabela 3.3** e **3.4**. Para além do Φ_P e do τ_P , outro parâmetro a ter em conta, que é de extrema importância para o estudo do efeito da reabsorção da fosforescência, é a intensidade de excitação utilizada (como resultado da magnitude do coeficiente de absorção molar). De acordo com as regras de selecção de spin, definidas no Capítulo 1, a absorção $T_1 \leftarrow S_0$ é proibida. Assim, todas as moléculas que se encontram no estado tripleto, e podem absorver fotões, são produzidas a partir do estado singuleto. Neste sentido, a magnitude do coeficiente de absorção molar é de extrema importância para o efeito da reabsorção, pois a probabilidade de formar tripletos depende do número de singuletos que são formados. No caso do coroneno, seja a forma hidrogenada ou deuterada, a excitação é feita a 340 nm ($\varepsilon_{340} \approx 65000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), ao passo que para o trifenileno h12 e d12, a excitação é feita a 320 nm ($\varepsilon_{320} \approx 355 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Para ambas as moléculas, o comprimento de onda de excitação escolhido não corresponde ao comprimento de onda com o maior valor de coeficiente de absorção molar. Este facto prende-se com a transmitância dos filtros de densidade neutra utilizados (ver condições experimentais, no Capítulo 5) diminuir drasticamente para comprimentos de onda inferiores a 330 nm (os espectros de transmitância dos filtros utilizados estão presentes na Figura 3.C.4, no Anexo 3.C). Assim, é possível obter um efeito de reabsorção maior, caso sejam utilizados os comprimentos de onda de excitação com maior coeficiente de absorção molar. No caso do coroneno, esse comprimento de onda é a 302 nm ($\varepsilon_{302} \approx 278000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), o que corresponde a um aumento de 4,3 relativamente ao coeficiente de absorção molar a 340 nm, enquanto que, no caso do trifenileno, esse comprimento de onda é a 258 nm ($\varepsilon_{258} \approx 174000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), o que corresponde a um aumento de 490, relativamente ao coeficiente de absorção molar a 320 nm, ver Figura 3.A.3 (Anexo 3.A).

Na procura pelo modelo que melhor descreve o efeito da reabsorção, os decaimentos de fosforescência, das formas h12 e d12, do coroneno e trifenileno, foram obtidos para diferentes intensidades de excitação (através do uso de filtros de densidade neutra e até um mínimo de 0,71 % a intensidade de excitação máxima. A descrição experimental deste procedimento está mencionada no **Capítulo 5**). Os vários decaimentos obtidos, para cada uma das espécies (coroneno e trifenileno h12 e d12), foram ajustadas com as equações, que correspondem a cada um dos modelos, definidos na secção anterior. Nas **Figuras 3.13** e **3.14** estão representados os resíduos obtidos para os ajustes com cada um dos modelos, para o coroneno e trifenileno deuterado, respectivamente, com uma intensidade de excitação de 100 %. Os ajustes para as formas hidrogenadas e deuteradas do coroneno e trifenileno são dados nas **Figuras 3.D.1** e **3.D.2**, no **Anexo 3.D**.

A distribuição exponencial de percursos ópticos (**equação 3.30**) é o modelo que melhor ajusta aos decaimentos da fosforescência, sob o efeito máximo da reabsorção. Por sua vez, os resultados dos ajustes com os modelos do percurso óptico único (**equação 3.15**) e distribuição uniforme (**equação 3.24**) não são satisfatórios, sendo o primeiro menos concordante (o que é de esperar, tendo em conta a simplicidade da sua aproximação) com os resultados experimentais.



Figura 3.13 – Decaimento da fosforescência do coroneno d12 com a máxima intensidade de excitação (o $\lambda_{exc} e \lambda_{em}$ são 340 nm e 562 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com (b) percurso óptico único (equação 3.15), (c) distribuição uniforme (equação 3.24) e (d) distribuição exponencial (equação 3.30). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.30.

Em todos os modelos ajustados aos decaimentos experimentais, das espécies envolvidas neste trabalho, o τ_P efectivo foi fixo ao valor do τ_P intrínseco, medido na ausência de reabsorção, ver **Tabela** 3.4. Sem esta imposição e para intensidades de excitação moderadas (entre 10 % e 20 %), os ajustes obtidos são geralmente melhores, no entanto, o τ_P efectivo que é obtido a partir do ajuste é maior do que o τ_P intrínseco. Por exemplo, o ajuste de todos os parâmetros, independentemente do modelo selecionado e no caso de efeito máximo de reabsorção, dá geralmente melhores resíduos do que o ajuste dos parâmetros, com o τ_P efectivo fixo. Embora os ajustes sejam melhores, os τ_P efetivos são, para todas as moléculas aqui estudadas e no caso dos dois modelos mais simples, superiores ao τ_P intrínseco. No caso do modelo da distribuição exponencial, apenas o coroneno, nomeadamente a forma deuterada, é que apresenta um τ_P efectivo inferior ao τ_P intrínseco. As restantes moléculas apresentam τ_P efectivos muito semelhantes aos τ_P intrínsecos. Esta diferença, que é maior para o efeito de reabsorção máxima, resulta da incapacidade do modelo da distribuição exponencial em descrever correctamente a concavidade inicial acentuada do decaimento, a tempos curtos, e a tendência exponencial, a tempos longos, como resultado do elevado tempo de decaimento intrínseco. Por essa razão, o melhor ajuste para descrever o efeito da reabsorção é compensado com a subvalorização do tempo de decaimento efectivo. Tal discrepância não é observada no caso do trifenileno d12, porque, para além do τ_P ser 10 s menor do que o coroneno d12, o efeito da reabsorção é igualmente menor (ver a concavidade do decaimento).



Figura 3.14 – Decaimento da fosforescência do trifenileno d12 com a máxima intensidade de excitação (o $\lambda_{exc} e \lambda_{em}$ são 320 nm e 460 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com: (b) percurso óptico único (equação 3.14), (c) distribuição uniforme de percursos ópticos (equação 3.24), (d) distribuição exponencial de percursos ópticos (equação 3.30). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.30.

Da análise das **Figuras 3.13** e **3.14**, os ajustes de acordo com o modelo do percurso óptico único, onde se assume uma única distância percorrida, não é satisfatório. Por sua vez, os ajustes de acordo com o modelo da distribuição uniforme, onde se assume que, para um modelo de uma dimensão, a possibilidade de escape dos fotões ocorre apenas no fim do percurso óptico, também não descreve satisfatoriamente o efeito da reabsorção. O modelo da distribuição exponencial é, dos três modelos mencionados, o que melhor descreve o efeito da reabsorção, embora a sua descrição não seja totalmente perfeita: este modelo assume a possibilidade de os fotões escaparem em qualquer ponto do percurso óptico (devido ao fenómeno de dispersão). Tendo em conta certos fenómenos experimentais, como a concentração não-homogénea, a dispersão aleatória ou a reflexão interna nos limites da amostra, ver **Figura 3.15**, é de esperar que os modelos aqui definidos, nomeadamente a dispersão uniforme e exponencial de percursos ópticos, não ajustem perfeitamente aos decaimentos da fosforescência com reabsorção, pois estes modelos são simples aproximações.



Figura 3.15 – Emissão de fosforescência do coroneno d12 em Zeonex, imerso numa solução aquosa de sulfito de sódio, à temperatura ambiente. A excitação foi obtida com uma lâmpada UV, a 366 nm. A emissão de fosforescência é observada apenas da região que se encontra imersa na solução, como resultado da ausência de O_2 , que reage com o sulfito de sódio. Observa-se também que a emissão de fosforescência é muito intensa nos limites da amostra, como resultado da reflexão interna.

O efeito da intensidade de excitação na extensão da reabsorção, pode ser interpretado através da visualização gráfica do parâmetro de ajuste *a* em função da percentagem de intensidade de excitação relativa, como está representado na **Figura 3.16**.



Figura 3.16 – O parâmetro a, da **equação 3.30**, em função da intensidade de excitação, para o (a) coroneno e (b) trifenileno. Os símbolos a preto e vermelho correspondem às formas h12 e d12, respectivamente.

É importante relembrar que, de acordo com os resíduos representados nas Figuras 3.13 e 3.14, a aproximação a uma distribuição exponencial de percursos ópticos é o modelo teórico que melhor descrever o efeito da reabsorção. Das duas formas estudadas, os maiores valores de a, obtidos a partir do ajuste com a equação 3.30, são observados para as amostras deuteradas. No seguimento das condições experimentais utilizadas, o coroneno d12 é a molécula que apresenta o maior efeito de reabsorção, com o valor de a a aproximar-se de 0,8, quando a intensidade de excitação é 100 %. Por sua vez, o coroneno h12 apresenta um valor de a, a uma intensidade de excitação de 100 %, de 0,4. A dependência do efeito da reabsorção com as condições experimentais, nomeadamente do ângulo do filme com a luz de excitação, tem influência nas intensidades dos decaimentos e, por consequente, nos valores de a. Tendo em conta as várias fontes de erro deste fenómeno, no Capítulo 5 são apresentadas as condições experimentais, que nos permitiram reduzir o erro experimental associado para próximo dos 20 %. Com base no que foi mencionado, e embora seja expectável um menor efeito de reabsorção para as espécies hidrogenadas, podemos observar que os valores de a, do coroneno h12, são inferiores, por um factor maior que dois, aos valores de a, do coroneno d12. No seguimento do que foi discutido anteriormente, o coeficiente de extinção molar reduzido, ao comprimento de onda de excitação, do trifenileno tem, certamente, influência na magnitude do efeito de reabsorção. Neste sentido, não será correcta a comparação directa dos valores de a entre as duas moléculas aqui apresentadas, ficando essa comparação reduzida, apenas, às formas hidrogenadas e deuteradas. No entanto, com base nos valores do coeficiente de absorção do tripleto (ver página 203, para recordar os respectivos valores) é de esperar um menor efeito de reabsorção no trifenileno, quando comparado com o coroneno.

Contrariamente às formas h12 e d12 do coroneno, os valores de a para o trifenileno h12 e d12apresentam uma dependência linear com a intensidade de excitação. Os valores máximos obtidos são 0,32 e 0,37, para as formas h12 e d12, respectivamente. Recordando os parâmetros fotofísicos apresentados nas **Tabelas 3.3** e **3.4**, a diferença mínima dos valores de *a*, para as formas h12 e d12 do trifenileno, é, de certa forma, esperada, pois a deuteração desta molécula não tem uma influência tão acentuada como a deuteração do coroneno. Se tomarmos em consideração os valores máximos de *a*, para as quatro espécies aqui apresentadas, pode-se determinar que a deuteração do coroneno implica um aumento do valor de *a* em 1,72, ao passo que a deuteração do trifenileno implica um aumento do valor de *a* em 1,14. Se interpretarmos estes aumentos em termos das propriedades fotofísicas, observamos que, para o coroneno, o aumento com a deuteração do $\tau_P e \Phi_P é 3,5 e 3,3$, respectivamente, e, para o trifenileno, o aumento com a deuteração do $\tau_P e d12$ do coroneno. É importante mencionar a importância da emissão de fluorescência para o efeito da reabsorção, nomeadamente no coroneno *d*12, que possui um tempo de decaimento de fluorescência muito longo, ver **Tabela 3.4**, e um rendimento quântico considerável, ver **Tabela 3.3**.

A dependência de ε_T com o comprimento de onda, no caso do trifenileno, ver **Figura 3.2 (b)**, sugere que o efeito da reabsorção, nos decaimentos de fosforescência, é dependente do comprimento de onda de emissão. No seguimento desta observação e apesar de se considerar um ε_T constante para o caso do coroneno, os decaimentos de fosforescência de ambas as espécies deuteradas foram obtidos a diferentes comprimentos de onda de emissão e ajustados com o modelo da distribuição exponencial. A dependência do parâmetro *a*, para as formas deuteradas do coroneno e trifenileno, com o comprimento de onda de emissão, estão representados na **Figura 3.17**.



Figura 3.17 – Dependência do parâmetro *a*, da **equação 3.30**, em função do comprimento de onda de emissão, para as formas deuteradas do (a) coroneno e (b) trifenileno. As linhas a cheio correspondem aos respectivos espectros de absorção TT. Os λ_{exc} para o coroneno e trifenileno são 305 nm e 285 nm, respectivamente.

Devido ao efeito da reabsorção e sendo este uma medida para a sua magnitude, o parâmetro a apresenta uma forte semelhança com os respectivos espectros de absorção TT. Esta semelhança é notória para o caso do coroneno d12, ver **Figura 3.17 (a)**, e h12, ver **Figura 3.D.3 (Anexo 3.D)**, em que os dois máximos relativos a 552 e 587 nm, no espectro de absorção TT, corresponde, aproximadamente, aos máximos relativos do parâmetro a, na dependência com o comprimento de onda de emissão. No caso do trifenileno d12, existe uma tendência crescente do parâmetro a com a diminuição do comprimento de onda

de emissão, o que transmite uma semelhança com espectro de absorção TT. No entanto, contrariamente ao coroneno, os dois máximos relativos do parâmetro a, a 460 e 490 nm coincidem completamente com os dois máximos do espectro de emissão de fosforescência, ver **Figura 3.2 (b)**. Esta observação reflecte a importância que a emissão de fosforescência pode ter no efeito de reabsorção. Como o trifenileno d12 possui um Φ_P elevado e um ε_T reduzido (na zona que se sobrepõem com a fosforescência), isto quando comparado com o coroneno d12, é de esperar uma maior dependência do efeito da reabsorção aos fotões que são emitidos por fosforescência, ainda que o ε_T seja muito baixo, na região correspondente aos máximos. Outra evidência que sustenta esta interpretação é o facto do parâmetro a do trifenileno d12 apresentar uma diminuição do parâmetro a ao comprimento de onda onde a intensidade da emissão de fosforescência é mínima e o ε_T corresponde a um valor máximo. Tal tendência não é observada para o coroneno d12, em que o parâmetro a apresenta uma aumento na região onde a intensidade da emissão de fosforescência é mínima.

É importante mencionar que para as medidas da dependência do parâmetro a com o comprimento de onda de emissão, os comprimentos de onda de excitação foram alterados, relativamente ao que foi utilizado para os decaimentos das intensidades. Esta alteração é notória na magnitude do parâmetro a do trifenileno deuterado que com excitação a 320 nm é 0,38 e com excitação a 285 nm é 0,68. Seria de esperar uma diferença maior deste parâmetro, entre os dois comprimentos de onda de excitação, no entanto a fraca eficiência da fonte e do monocromador de excitação ao menor comprimento de onda, é a razão mais óbvia para que esta diferença não seja mais expressiva. A influência instrumental é também notória no caso do coroneno d12, em que a alteração da excitação, de 340 para 305 nm, tem um efeito reduzido na magnitude do parâmetro a.

A representação do parâmetro \overline{B} em função do comprimento de onda de emissão, ver Figuras 3.D.4 e 3.D.5 (Anexo 3.D), que é proporcional à concentração do tripleto ($B = A \ln 10$), também aparenta alguma semelhança com os respectivos espectros de absorção TT, para o coroneno e trifenileno d12.

Tendo em conta que o efeito da reabsorção corresponde a uma sequência de processos de emissãoabsorção, esta pode também ser definida através de uma forma discreta da **equação 3.17**, através de uma soma finita de termos. Assim, a **equação 3.17** pode ser definida por

$$I(\theta) = \sum_{i} \beta_{i} \exp[-\theta - B_{i} \exp(-\theta)], \qquad (3.33)$$

em que β_i é um coeficiente numérico, que garante a normalização,

$$\sum_{i} \beta_i \exp(-B_i) = 1. \tag{3.34}$$

A equação 3.33 corresponde a distribuição discreta de vários percursos ópticos iniciais,

$$f(B_0) = \alpha_i \delta(B_0 - B_i),$$
(3.35)

com

$$\alpha_i = \frac{\beta_i}{\sum_i \beta_i}.$$
(3.36)

Nas Figuras 3.18 e 3.19, os ajustes dos decaimentos do coroneno e trifenileno d12, com a equação 3.33, são confrontados com os ajustes para as mesmas moléculas, com a equação 3.30, que vimos ser o modelo que melhor descreve o efeito da reabsorção. Os respectivos ajustes das formas hidrogenadas são dados nas Figuras 3.D.6 e 3.D.7, no Anexo 3.D.

Os ajustes com a equação 3.33, representada nas Figuras 3.18 e 3.19, traduzem uma melhor aproximação aos resultados experimentais, porque cada termo da equação considera uma determinada distribuição de percursos ópticos, o que se aproxima mais do caso real. Neste caso particular, foram considerados três termos, no entanto, mesmo com dois termos, era possível obter um ajuste com uma qualidade dos resíduos idêntica ao modelo da distribuição exponencial (os resíduos são equivalentes), ver Figuras 3.D.8, para o coroneno d12, e 3.D.9, para o trifenileno d12, no Anexo 3.D. No caso do coroneno d12, seja com dois ou três termos, o ajuste com a equação 3.33 é sempre melhor do que qualquer outro ajuste, com os modelos definidos anteriormente.

Independentemente da molécula selecionada, a aplicação da **equação 3.33** aos decaimentos experimentais, no caso extremo de absorção, produz resíduos satisfatórios, muito próximos do ruído branco. Comparando com o modelo da distribuição exponencial, no caso do coroneno *d*12, observa-se que a **equação 3.33**, contrariamente à **equação 3.30**, ajusta perfeitamente as duas regiões definidas no decaimento: a região onde a reabsorção é máxima, a tempos muito curtos, e a região onde é assimptoticamente exponencial, a tempos muito longos.



Figura 3.18 – Decaimento da fosforescência do coroneno d12 com a máxima intensidade de excitação (o λ_{exc} e λ_{em} são 340 nm e 562 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com: (b) distribuição exponencial de percursos ópticos (equação 3.30), (c) soma finita de três termos (equação 3.33). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.33.



Figura 3.19 – Decaimento da fosforescência do trifenileno d12 com a máxima intensidade de excitação (o λ_{exc} e λ_{em} são 320 nm e 460 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com: (b) distribuição exponencial de percursos ópticos (equação 3.30), (c) soma finita de três termos (equação 3.33). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.33.

As distribuições dos percursos ópticos (parâmetros ajustados), correspondentes às **equações 3.30** e **3.33**, estão representadas nas **Figura 3.20** e **3.21**.



Figura 3.19 – Distribuição exponencial dos percursos ópticos ($\overline{B} = 3,35$, normalizado para B = 1) e distribuição discreta com três termos, correspondente ao decaimento de fosforescência (**a**) do coroneno d12 com uma intensidade de excitação de 100 %, como está representado nas **Figuras 3.13** e **3.18** e (**b**) ao decaimento da mesma amostra de coroneno, após a excitação com 2,0% da intensidade de excitação máxima.

A concavidade acentuada do decaimento de fosforescência do coroneno d12 corresponde a elevados valores de densidades ópticas. A gama dos valores das densidades ópticas pode ser comparada com o percurso médio do fotão, no meio absorvente, que é dado por $1/\epsilon C \ln 10$ [27]. Assumindo a completa inversão da população e usando os ϵ_T do coroneno e trifenileno, a 560 nm e 460 nm, respectivamente, estimamos um valor para o percurso médio do fotão de 330 µm, para o coroneno, e 2,90 mm para o trifenileno, o que é significativamente superior à espessura dos filmes $\approx 25 \mu m$. Para os casos extremos de reabsorção, as espessuras ópticas superiores a 1, para o coroneno, e 0,1, para o trifenileno, ver **Figuras 3.19** e **3.20**, significam que os percursos ópticos médios são maiores do que a espessura do filme, como

resultado das trajectórias inclinadas e reflexões internas. No entanto, os percursos ópticos médios permanecem microscópicos, apesar de serem superiores à espessura dos filmes e até duas ordens de magnitude mais longas. É claro que a inversão incompleta da população significa que o percurso óptico terá de ser maior, por um factor de dez ou mais. Dado a área das amostras iluminadas pelo feixe de excitação (0,4 mm \times 0,7 mm), sempre que o percurso óptico excede a ordem de magnitude dos milímetros, a reabsorção não é observada. Esta situação é observada quando a intensidade de excitação é cerca de 1% da intensidade de excitação máxima.



Figura 3.20 – Distribuição exponencial dos percursos ópticos ($\overline{B} = 0,56$, normalizado para B = 1) e distribuição discreta com três termos, correspondente ao decaimento de fosforescência do trifenileno, representado nas **Figuras 3.14** e **3.19**.

3.3.1. Reabsorção do trifenileno na presença do coroneno

Como experiência final, o efeito da reabsorção nos decaimentos do trifenileno d12 (4 × 10⁻⁴M) foram estudados em Zeonex, na presença e ausência de coroneno h12 (3 × 10⁻³M). Ambos os filmes (com uma espessura de \approx 50 µm) foram medidos a 77 K, para várias intensidades de excitação, ao comprimento de onda em que ambas as espécies absorvem (270 nm), ver **Figura 3.21**.



Figura 3.21 – Dependência do parâmetro *a*, da **equação 2.30**, com a intensidade de excitação, do trifenileno *d*12, na presença (círculos vermelhos) e ausência (círculos negros) de coroneno *h*12. O λ_{exc} é 270 nm.

O decaimento do trifenileno d12 é, para intensidades de excitação muito baixas, mono-exponencial, com um tempo de decaimento de 19 s, ver **Tabela 3.4**. Na ausência de coroneno, o aumento da intensidade de excitação é consistente com um aumento exponencial do parâmetro *a* que, devido à baixa concentração, corresponde a uma extensão do efeito da reabsorção menor do que a apresentada na **Figura 3.15 (b)**. Por sua vez, na presença de coroneno *h*12 é observado um efeito de filtro interno dependente do tempo, nos decaimentos do trifenileno. Este efeito é tanto maior, quanto maior for a % da intensidade de excitação. Os ajustes com a **equação 3.30** dão valores para o parâmetro *a* até um máximo de 0,27 e valores de tempo de decaimento intrínseco entre 19 e 21 s, para o trifenileno *d*12, e 8,6 s e 9,4 s, para o coroneno *h*12. Estes valores estão em concordância com os valores apresentados na **Tabela 3.4**.

Para finalizar esta secção, na **Figura 3.22** é apresentada uma representação esquemática do processo da reabsorção, aqui apresentado para o coroneno e trifenileno, em função do tempo.



Figura 3.22 – Representação esquemática do processo de reabsorção TT, observado para o coroneno e trifenileno, a tempos curtos e longos (a espessura do filme não está à escala). Os tripletos são formados, a tempos curtos, na área iluminada, no entanto, o decaimento com o tempo, devido ao efeito de filtro interno, é reduzido. A redução deste efeito com o tempo, leva a um aumento do percurso óptico e da probabilidade de escape dos fotões. Adaptado de [13].

3.4. Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um formalismo teórico para lidar com o efeito da reabsorção, que fora observado nos decaimentos de fosforescência do coroneno e trifenileno. Usando estas duas espécies, foi também realizado um estudo do efeito isotópico na reabsorção, tendo-se observado que a deuteração influência positivamente a extensão da reabsorção. Os formalismos teóricos, que têm como base a aproximação a um percurso óptico único, distribuição uniforme e exponencial foram aplicados, com sucesso, aos decaimentos de fosforescência das formas h12 e d12, do coroneno e trifenileno. Da aplicação dos formalismos teóricos, verificou-se que a aproximação a uma distribuição exponencial é o modelo que

melhor descreve o efeito da reabsorção, ou seja, assumir que os fotões podem escapar em qualquer ponto da trajectória é, de facto, a melhor aproximação teórica ao resultado experimental. Por sua vez, os modelos do percurso óptico único, que assume um percurso igual para todos os fotões, e da distribuição uniforme, que se baseia num modelo de 1D e que assume que os fotões só escapam da amostra no fim do percurso óptico, mostraram ser aproximações pouco correctas, para descrever os resultados experimentais. Os parâmetros obtidos com o modelo da distribuição exponencial, que são uma medida para a extensão da reabsorção, são comparados para as diferentes formas das duas espécies, observando-se um maior efeito da reabsorção nas formas deuteradas, como resultado da diminuição dos factores de Franck-Condon da transição $T_1 \rightarrow S_0$. É também observado que o coroneno apresenta um efeito de reabsorção maior, devido às suas propriedades fotofísicas mais favoráveis ($\varepsilon_T e \tau_P$ maiores do que o trifenileno).

Um formalismo teórico diferente, que consiste numa soma de termos discreta, em que cada um dos termos corresponde a um determinado percurso óptico, foi sugerido e comparado o modelo da distribuição exponencial. Verificou-se que ambos os modelos descrevem satisfatoriamente os decaimentos de fosforescência sob o efeito de reabsorção, com o formalismo da soma de termos a ser melhor para esta descrição, como resultado da múltipla descrição de percursos ópticos.

Por fim, a reabsorção foi estudada numa situação em que as duas espécies estão na mesma amostra. A presença do coroneno h12 numa amostra de trifenileno d12 promove um efeito de filtro interno, com uma respectiva diminuição do efeito da reabsorção.

3.5. Referências

- [1]B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition*. Wiley-VCH, 2012.
- [2] I. B. Berlman, Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds. Academic Press, 1973.
- [3] G. Lanzani, The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics. Wiley, 2012.
- [4] V. Balzani, P. Ceroni, and J. Alberto, Photochemistry and Photophysics. Wiley-VCH, 2014.
- [5] J. M. G. Martinho, A. L. Maçanita, M. N. Berberan-Santos, "The effect of radiative transport on fluorescence emission." J. Chem. Phys. 90, 1989.
- [6] M. N. Berberan-Santos, E. J. N. Pereira, J. M. G. Martinho, "Dynamics of Radiative Transport." em Resonance Energy Transfer, D. L. Andrews e A. A. Demidov Eds., John Wiley & Sons, 1999.
- [7] M. N. Berberan-Santos, E. J. Nunes Pereira, J. M. G. Martinho, "Stochastic theory of molecular radiative transport." J. Chem. Phys. 103, 1995.
- [8] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, 1970.
- [9] S. F. Kilin, I. M. Rozman, "Effect of reabsorption on the fluorescence lifetimes of organic substances." Opt. Spectrosc. 6, 1959.
- [10] M. N. Berberan-Santos, E. J. Nunes Pereira, J. M. G. Martinho, "Stochastic theory of combined radiative and nonradiative transport." J. Chem. Phys. 107, 1997.

- [11] Y. Sakai, M. Kawahigashi, T. Minami, T. Inoue, S. Hirayama, "Deconvolution of non-exponential emission decays arising from reabsorption of emitted light." *J. Lumin.* 42, **1989**.
- [12] E. J. Nunes Pereira, M. N. Berberan-Santos, J. M. G. Martinho, "Molecular radiative transport. II. Monte-Carlo simulation." J. Chem. Phys. 104, 1996.
- [13] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "Effect of triplet-triplet absorption on time-resolved phosphorescence." J. Lumin. 158, 2015.
- [14] V. A. Butlar, D. M. Grebenshchikov, V. V. Solodunov, "Some Features of the Phosphorescence Decay Kinetics of Triphenylene." Opt. Spectrosc. 18, 1965.
- [15] Y. V. Naboikin, L. A. Ogurtsova, I. D. Fil, "Emission Spectra and Kinetics of the Luminescence of Organic Molecules under Conditions of Reabsorption in Triplet-Triplet Transitions." *Opt. Spectrosc.* 20, 1966.
- [16] J. S. Brinen, W. G. Hodgson, "Application of Electron Spin Resonance in the Study of Triplet States.
 II. Effect of Triplet—Triplet Reabsorption on Quantitative Phosphorescence Measurements." *J. Chem. Phys.* 47, 1967.
- [17] R. Astier, Y. Meyer, "Existence de bandes d'absorption transitoire entre 5000 et 8800 Å dans les molécules aromatiques et hétérocycliques." J. Chim. Phys. 64, 1967.
- [18] M. W. Windsor, J. R. Novak, "Studies of radiationless transitions in coronene using nanosecond laser photolysis and spectroscopy." em *Molecular Luminescence*, E. C. Lim Ed., W. A. Benjamin, 1969, pp. 365 – 379.
- [19] H. W. Offen, D. E. Hein, "Environmental Effects on Phosphorescence. VI. Matrix Site Effects for Triphenylene." J. Chem. Phys. 50, 1969.
- [20] W. R. Dawson, J. L. Kropp, "Radiative and radiationless processes in aromatic molecules. Coronene and benzcoronene." J. Phys. Chem. 73, 1969.
- [21] N. Nijegorodov, R. Mabbs, W. S. Downey, "Evolution of absorption, fluorescence, laser and chemical properties in the series of compounds perylene, benzo(ghi)perylene and coronene." *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 57, 2001.
- [22] R. E. Kellogg, R. G. Bennett, "Radiationless Intermolecular Energy Transfer. III. Determination of Phosphorescence Efficiencies." J. Chem. Phys. 41, 1964.
- [23] R. Li, E. C. Lim, "Quantitative Study of Luminescence in Aromatic and Heteroaromatic Molecules." J. Chem. Phys. 57, 1972.
- [24] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "Are super-exponential luminescence decays possible?" Chem. Phys. 445, 2014.
- [25] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "Distinctive characteristics of the decay function for phosphorescence in the presence of reabsorption." J. Math. Chem. 52, 2014.
- [26] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, B. Valeur, "Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions: 2. Becquerel (compressed hyperbola) and related decay functions." *Chem. Phys.* 317, 2005.

Capítulo 3 – Estudo da Reabsorção Tripleto-Tripleto em PAHs

[27] M. N. Berberan-Santos, "Beer's law revisited," J. Chem. Educ. 67, 1990.

Capítulo 4

TADF para aplicação em OLEDs

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

O desenvolvimento, em 2011, dos OLEDs de terceira geração motivou um interesse considerável em torno do mecanismo da TADF. Vários grupos de investigação e empresas iniciaram um estudo intensivo deste mecanismo, de modo a idealizar e, posteriormente, sintetizar emissores de TADF mais eficientes, do azul profundo ao vermelho longínquo. Actualmente, é possível encontrar emissores de TADF, numa região compreendida entre o verde e o vermelho, com uma eficiência quântica externa próxima dos 30 %. A investigação baseada na TADF, levou também à procura de outros mecanismos alternativos, que permitissem obter um rendimento quântico de luminescência elevado, sem afectar a eficiência da conversão intersistemas inversa (rISC).

Neste capítulo vamos apresentar o estudo teórico e experimental de dois emissores com TADF, o C2P, ver **Figura 4.17** (página 237), e FA2N, ver **Figura 4.51** (página 277), que podem ser aplicados em OLEDs. No entanto, antes dessa apresentação, a cinética da TADF é discutida, do ponto de vista da excitação eléctrica. Contrariamente à excitação óptica, em que o estado tripleto é inteiramente formado a partir do estado singuleto, ver **Capítulo 2**, a excitação eléctrica promove a formação simultânea de estados singuletos e tripletos, numa proporção estatística de 1: 3, respectivamente. Ao longo desta discussão, é feito o contraste com a TADF por excitação óptica, de modo a destacar a diferença entre os dois mecanismos de excitação. A presente discussão termina com o realce das características ideais que permitem maximizar a eficiência dos emissores de TADF com excitação eléctrica.

O estudo teórico do C2P e FA2N permite antecipar algumas propriedades fotofísicas dos emissores em estudo. Esta abordagem, muito utilizada em conexão com o estudo de emissores de TADF em OLEDs, é essencial para orientar a ideia e a síntese de novos emissores. Com uma arquitetura típica de dadoraceitante (D-A) e com um ângulo próximo da ortogonalidade, os emissores de TADF possuem uma diferença energética entre S₁ e T₁ (ΔE_{ST}), que em certos caso é inferior a 0,1 eV (100 meV, 9,65 kJ/mol e 807 cm⁻¹), favorecendo assim o rISC e diminuindo o tempo de decaimento da TADF (τ_{DF}). Embora esta abordagem seja ideal para a maximização do rISC, não é ideal para maximização das constantes radiativas, pois a conjugação electrónica, ao longo do sistema D-A, é enfraquecida. Para além disso, um ângulo entre o dador e o aceitante próximo da ortogonalidade favorece a conversão intersistemas (ISC) $S_1 \rightarrow T_1$, o que é fortemente desinteressante para os emissores de TADF, em OLEDs. Os sistemas aqui apresentados, foram projectados tendo em consideração alguns factores fundamentais para a maximização da eficiência da TADF, como um ΔE_{ST} reduzido e rendimento quântico de fluorescência (Φ_F) elevado. Outro factor a ter em conta é a emissão de TADF no azul, algo que actualmente ainda não está optimizado. Para o C2P, quase todos os factores mencionados foram satisfeitos (o Φ_F não é tão elevado quanto era pretendido). Por sua vez, o FA2N apresenta uma emissão na região do amarelo, o que se afasta da região do azul, no entanto, o seu Φ_F e o ΔE_{ST} cumprem os requisitos pretendidos. Com base nas propriedades fotofísicas obtidas por excitação óptica, a aplicabilidade dos dois emissores em OLEDs é investigada, através do cálculo do rendimento quântico de electroluminescência (Φ_{EL}).

4.1. Introdução

A introdução dos díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) para substituir os ecrãs convencionais de cristais líquidos (LCDs, do inglês *Liquid Crystal Display*) corresponde a um avanço na indústria dos ecrãs. Nos OLEDs, cada *pixel* é uma fonte de luz, que pode ser ligado ou desligado, consoante a cor que é emitida. Esta característica confere diferentes vantagens em relação aos LCDs, nomeadamente uma taxa de contraste maior, cores mais vivas, um tempo de resposta menor, uma área de imagem maior ou a capacidade de ser fabricado num substrato flexível [1–3].

A emissão de luz nos OLEDs resulta de um processo de excitação que decorre por intermédio de uma diferença de potencial, entre o ânodo e o cátodo. Por simplicidade, na **Figura 4.1** são apresentados apenas os processos operacionais básicos de um OLED, com uma camada orgânica entre dois electródos.



Figura 4.1 – Ilustração simples de um dispositivo OLED. A diferença de potencial aplicada ao dispositivo pode induzir a emissão de luz através das seguintes etapas: (1) injecção do electrão e da lacuna; (2) transporte das cargas para o eléctrodo de carga contrária; (3) recombinação das cargas e geração de um excitão; (4) o excitão é desactivado através da emissão de um fotão. Adaptado de [4].

Quando a voltagem é aplicada entre os dois electródos, as cargas (electrões e lacunas) são injectadas em locais opostos do dispositivo (os electrões são injectados, pelo cátodo, na LUMO da camada orgânica ao passo que as lacunas são injectadas, pelo ânodo, na HOMO da camada orgânica) e transportadas até aos eléctrodos com polaridade contrária. A recombinação do electrão com a lacuna ocorre através de uma interacção coulombiana e gera um estado excitado ligado (electrão-lacuna) na camada orgânica (excitão). De acordo com as estatísticas de *spin*, a recombinação entre o electrão e a lacuna tem maior probabilidade de formar excitões no estado tripleto, do que no estado singuleto. Assim, existe 25 % de probabilidade do excitão ser formado no estado singuleto e 75 % de probabilidade do excitão ser formado no estado tripleto, ver **Figura 4.2** [4–6]. Neste sentido é de esperar que a eficiência quântica interna¹ (EQI ou η_{int}) que se observa em OLEDs baseados na emissão de fluorescência (OLEDs de primeira geração) seja, no máximo, 25 %. O valor reduzido do EQI afecta directamente a eficiência quântica externa² (EQE ou η_{ext}), cujo o valor teórico não pode ser superior a 5 % [4]. O EQE é o parâmetro utilizado para definir a eficiência do

¹ O EQI define-se pela razão entre o número de fotões gerados e o número de cargas transportadas no dispositivo.

² O EQE define-se pela razão entre o número de fotões emitidos e o número de cargas injectadas no dispositivo.

dispositivo OLED e pode ser definido pela seguinte relação,

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_{out} = \gamma \, \eta_r \Phi_{PL} \times \eta_{out}, \tag{4.1}$$

onde γ representa o balanço do transporte de cargas do dispositivo (se todos os electrões recombinarem com as lacunas, este parâmetro é unitário), η_r representa a fracção de excitões emissivos que, no caso dos OLEDs de primeira geração, é de 0,25, Φ_{PL} corresponde ao rendimento quântico de luminescência, um parâmetro que é intrínseco do emissor, e, por fim, η_{out} representa a eficiência de saída da luz e define a quantidade de fotões que saem do dipositivo. Numa situação ideal, considera-se que o η_{out} é cerca de 20 % [4]. Tendo em conta todos os parâmetros que definem a **equação 4.1**, é claro que para aumentar a eficiência emissiva dos OLEDs é necessário maximizar o η_r e η_{out} . Este objectivo levou ao desenvolvimento dos OLEDs de segunda geração e, posteriormente, de terceira geração.



Figura 4.2 - Mecanismo de excitação para a electroluminescência. Adaptado de [7].

Nos últimos 30 anos, o η_{int} dos materiais usados em OLEDs aumentou de uma forma notável, como resultado do desenvolvimento de diferentes mecanismos com vista a maximizar a percentagem de excitões emissivos. O aumento do η_{int} para valores próximos de 100 % teve, como seria de esperar (ver equação 4.1), influência no η_{ext} dos dispositivos OLEDs que, desde o trabalho pioneiro de Tang e VanSlyke [8], passou de 1 % para cerca de 30 % [9]. A limitação intrínseca dos OLEDs fluorescentes foi superada com os OLEDs fosforescentes, também conhecidos como OLEDs de segunda geração. A utilização da emissão de fosforescência permite utilizar 75 % dos excitões que são formados após a excitação. No entanto, embora apresentassem um EQI superior, em três vezes, ao observado para os OLEDs fluorescentes, estes dispositivos apresentavam limitações significativas ao nível da emissão de fosforescência, para a temperatura ambiente (a eficiência da fosforescência é largamente afectada pela temperatura). Estas limitações foram ultrapassadas através da utilização de complexos com metais pesados, nomeadamente com irídio e platina [2,6]. Com estes complexos, foi possível passar de um EQI teórico de 75 % para cerca de 100 %. A presença de metais pesados numa molécula aumenta a eficiência do acoplamento de spinorbital (SOC) e, por consequente, a mistura entre estados com diferente multiplicidade (singuleto e tripleto). Assim, as transições que, em moléculas puramente orgânicas, são proibidas por *spin* (e.g. $S_1 \rightarrow T_1, T_1 \rightarrow T_1, T_1 \rightarrow T_2$ $S_0 \in S_1 \leftarrow T_1$) passam a ser permitidas em algumas ordens de magnitude, o que permite, não só obter os excitões que se forma no singuleto (por intermédio do ISC) como também gerar fotões com maior eficiência (a constante de velocidade do ISC em complexos com metais pesados, nomeadamente irídio, está compreendida entre 100 e 350 fs⁻¹) [6,10,11]. Foi através desta abordagem que foi possível passar de um EQE teórico de 5 %, assumindo os OLEDs fluorescentes, para cerca de 20 %. No entanto, os problemas

na estabilidade destes sistemas (principalmente na região do azul), o elevado custo de produção e a toxicidade e escassez dos metais pesados foram factores altamente preponderantes, nomeadamente quando o objectivo passa pela produção destes complexos em larga escala, para dar origem a nova investigação por mecanismos alternativos [2]. Posteriormente foram introduzidos complexos à base de cobre, contudo, sendo metais de transição no sexto grupo, tanto o irídio como a platina apresentam um acoplamento de *spin*orbital altamente eficiente e que tem influência na grandeza dos rendimentos quânticos de fosforescência (Φ_P) .

Em 2008, Yersin e Monkowius, da Universidade de Regensburg, sugeriram a utilização do mecanismo da TADF, como forma de superar as limitações que estavam associadas aos OLEDs fosforescentes [12]. Através deste mecanismo, é possível fazer uso dos 75 % dos excitões formados no tripleto, permitindo assim um EQI teórico máximo de 100 %. Embora o primeiro dispositivo OLED baseado neste mecanismo tenha sido publicado em 2009, só em 2011 se obteve o primeiro dispositivo OLED com moléculas orgânicas [13,14].

4.1.1. O crescente interesse pela TADF

O advento dos OLEDs de terceira geração, em 2011, motivou um crescente interesse pelo mecanismo da TADF [13]. A aplicação deste mecanismo, que até então tinha sido utilizado em conexão com os estudos de difusão rotacional em macromoléculas biológicas e sensores de oxigénio e temperatura, em dispositivos de OLEDs, foi a forma encontrada para ultrapassar as limitações intrínsecas das gerações anteriores, mantendo o EQI teórico máximo nos 100 %. Desde então, o número de publicações aumentou de tal forma que só no ano de 2019 foram publicados 429 artigos sob o tópico *"thermally activated delayed fluorescence*". Uma pequena investigação no *site "Web of Knowledge*" dá uma ideia concreta de quanto o estudo da TADF evoluiu desde 2006 até 2019, ver **Figura 4.3**.



Figura 4.3 – Número de publicações, que contêm o tópico "*thermally activated delayed fluorescence*", (a) total e (b) para várias universidades, em função do ano, até 1 de Março de 2020.

Um estudo semelhante ao apresentado na **Figura 4.3 (a)**, já havia sido apresentado, em 2017, por Wong e Zysman-Colman [6]. De um número reduzido de artigos (cerca de dois artigos por ano), publicados na grande maioria por investigadores da Universidade de Lisboa, a TADF passou a ser um tema de investigação de grande interesse para os mais variados grupos de investigação, espalhados pelo mundo. A origem dos primeiros estudos com emissores de TADF em OLEDs foi a Universidade de Kyushu, no Japão. Entre 2012 e 2019, os investigadores desta Universidade, liderados por Chihaya Adachi, publicaram um total de 151 artigos, sobre o tópico "*thermally activated delayed fluorescence*". Com um valor de publicações muito próximo estão os investigadores da Academia de Ciências da China que, para o mesmo intervalo de tempo, publicaram 144 artigos, sobre o mesmo tópico. A Universidade de Shouzou, na China, é a terceira instituição na lista de maior número de publicações, com um total de 76 artigos. Fora do continente asiático, a primeira instituição onde se destaca o estudo da TADF é a Universidade de Durham, em Inglaterra, com um total de 64 artigos, publicados entre 2012 e 2019. A Universidade de Regensburg, na Alemanha, é a instituição, fora do continente asiático, com o segundo maior número de publicações, 22, para as datas referidas. Logo a seguir encontra-se a Universidade de St. Andrews, na Escócia, com um total de 21 artigos. A Universidade de Lisboa é a instituição em Portugal com o maior número de publicações, 8, entre 2012 e 2019.

Uma informação relevante que se obtém ao observar a Figura 4.3, é a importância do trabalho dos investigadores da Universidade de Kyushu, entre 2012 e 2015. Durante estes três anos, em que os estudos da aplicação da TADF em OLEDs era apenas realizado na Universidade de Kyushu, foram publicados 57 artigos. Posteriormente, entre 2015 e 2019, foram publicados mais 121 artigos. Para as restantes instituições aqui apresentadas, o estudo da TADF só se iniciou, concretamente, em 2015. Entre 2015 e 2019, os investigadores da Academia de Ciências da China publicaram um total de 152 artigos, ao passo que os investigadores da Universidade de Shouzou publicaram, para as mesmas datas, um total de 76 artigos. No continente europeu, entre 2015 e 2019, os investigadores da Universidade de Durham publicaram 61 artigos, enquanto os investigadores da Universidade de Regensburg publicaram 16 artigos. A Universidade de Lisboa, que, entre 2006 e 2010, foi a instituição que mais estudos publicou sobre a TADF, com um total de 9 artigos, publicou apenas 4 artigos, entre 2015 e 2019. É importante referir que as contagens presentes na Figura 4.3 não contemplam os artigos de revisão (64 artigos, entre 2012 e 2019). Para além disso, é preciso ter também em consideração as possíveis colaborações entre as diferentes instituições, ou seja, se considerarmos os dois artigos publicados na Universidade de Lisboa, em 2017, um é em colaboração com a Universidade de Durham. Com isto, estas contagens servem apenas para demonstrar como o interesse na TADF evoluiu ao longos da última década, em função de algumas instituições. Actualmente, o maior número de publicações surge dos investigadores da Academia de Ciências da China e da Universidade de Shouzou. Em 2020, até à data de recolha das contagens (1 de Março), foram publicados um total de 55 artigos.

A publicação pioneira de Endo, Sato et al. estimulou o desenvolvimento dos OLEDs de terceira geração [14]. Este desenvolvimento dos OLEDs implica também a necessidade de compreender, em detalhe, o mecanismo da TADF para que seja possível projectar e, posteriormente, sintetizar novas moléculas com TADF, com um IQE elevado, e com isso, optimizar os dispositivos, para também obter um EQE elevado. A partir de 2011, a emissão de TADF, que até então estava limitada a um conjunto de luminóforos (e.g. eosina, fluoresceína, benzofenona, octaetilporfina, coroneno, fulerenos, etc.), passou a

ser observada em diferentes moléculas orgânicas, que eram sintetizadas com esse propósito (no contexto dos OLEDs, estas moléculas são designadas de emissores). No entanto, nem todas as moléculas que apresentam TADF e que são caracterizadas por excitação óptica são apropriadas para a aplicação em OLEDs. Contrariamente à electroluminescência, ver **Figura 4.2**, em que a excitação decorre por intermédio do movimento de cargas e gera, em simultâneo, estados singuleto e tripleto (na proporção de um singuleto para três tripletos), na fotoluminescência, ver **Figura 4.4**, a excitação decorre por meio da absorção de um fotão, que gera apenas estados singuleto (a transição radiativa $T_1 \leftarrow S_0$ é proibida pelas regras de selecção de *spin*). Neste caso, a formação do estado tripleto depende da eficiência do ISC, um processo que está em competição com outros dois processos (PF e IC), pela desactivação do emissor para o estado fundamental. As diferentes características de cada um destes processos de excitação, implica que os emissores com TADF para a aplicação em OLEDs possuam propriedades distintas, nomeadamente no que diz respeito à eficiência do ISC [15,16].



Figura 4.4 – Mecanismo de excitação para a fotoluminescência.

4.1.2. Conceitos fundamentais para um emissor com TADF

Recordando o que foi discutido na **Secção 1.4** (página 55), o mecanismo para a emissão de TADF depende fortemente da eficiência do processo de conversão intersistemas inversa (rISC), de T_1 para S_1 , e da eficiência da transição radiativa (k_F), de S_1 para S_0 . Assim, o principal desafio na projeção de um emissor com TADF passa por idealizar uma estrutura molecular que apresente, em simultâneo, um ΔE_{ST} reduzido e uma constante de velocidade radiativa, para a transição $S_1 \rightarrow S_0$, elevada. A constante de velocidade do rISC (k_{ISC}^T) aumenta com a redução do ΔE_{ST} , ou seja, minimizar o ΔE_{ST} gera uma emissão de TADF mais eficiente [17,18]. Define-se, geralmente, como pequeno um valor de ΔE_{ST} que é inferior a 100 meV = 807 cm⁻¹ = 9,7 kJ/mol [15]. É também importante realçar a influência da temperatura na magnitude do k_{ISC}^T . Sendo este processo activado termicamente, a temperatura à qual se pretende observar a TADF não pode ser muito baixa, no entanto, este valor depende fortemente do ΔE_{ST} . Tal como já foi mencionado na **Secção 2.2** (página 91), Palmeira e Berberan-Santos introduziram o parâmetro T_g , que permite determinar a temperatura à qual a intensidade da TADF é igual à intensidade da PF [19].

4.1.2.1. Minimizar o ΔE_{ST}

A redução do ΔE_{ST} é, como foi mencionado, uma condição imperativa para poder observar a TADF [7,20]. No entanto, para que se consiga atingir este objectivo é necessário perceber de que forma é que este parâmetro pode ser manipulado. Para isso, é essencial ter uma noção, algo fundamental, da regra de Hund e do princípio de exclusão de Pauli que, para além de explicarem a razão pela qual o estado tripleto possui sempre menor energia que o estado singuleto, permitem interpretar as diferentes energias observadas para cada estado electrónico, que, para uma boa aproximação, depende exclusivamente das repulsões electrónicas [21,22]. As energias dos estados singuleto (E_S) e tripleto (E_T) podem ser descritas da seguinte forma

$$E_S = E_0 + K + J \tag{4.2}$$

e

$$E_T = E_0 + K - J, (4.3)$$

onde E_0 é designada por energia de orbital e corresponde à energia de ordem-zero, assumindo uma posição nuclear fixa, que está associada à orbital de um electrão no estado excitado, K é designada a energia de repulsão electrónica clássica e corresponde à correção coulombiana de primeira-ordem devido à correlação electrónica clássica, e J é designado por integral de permuta e corresponde à correcção de primeira ordem, pela mecânica quântica, da energia da repulsão electrónica clássica (K), que resulta do princípio de exclusão de Pauli [15,21,23]. Das equações 4.2 e 4.3 pode-se constatar que, para estados electrónicos com a mesma configuração electrónica, os três parâmetros contribuem de forma idêntica. No entanto, devido aos diferentes arranjos do spin dos electrões nos estados singuleto e tripleto, a magnitude de J influencia positivamente o valor de E_S e negativamente o valor de E_T . A razão para esta diferença pode ser explicada com base no princípio de exclusão de Pauli, que supõe que os electrões com spins paralelos evitam a aproximação, ao passo que os electrões com spin opostos apresentam uma probabilidade maior de serem encontrados próximos um do outro. Com base nesta suposição podemos assumir que se os dois electrões possuem spin paralelos, a energia de repulsão média é menor do que a energia de repulsão estimada pelo modelo clássico e isto traduz-se pelo sinal negativo de *I*. Por sua vez, se os dois electrões possuem os spins opostos, a energia de repulsão média é maior do que a energia de repulsão estimada pelo modelo clássico e isto traduz-se pelo sinal positivo de J. O valor do ΔE_{ST} pode ser facilmente estimado através da relação entre as equações 4.2 e 4.3 e tem a seguinte forma

$$\Delta E_{ST} = E_{S_1} - E_{T_1} = 2J. \tag{4.4}$$

A partir da **equação 4.4** é claro que existe uma dependência linear entre o ΔE_{ST} e *J*. Assim, a redução do ΔE_{ST} requer uma redução de *J*, que é, aproximadamente, descrito por

$$J = \iint \phi(r_1)\psi(r_2)\hat{H}_{ee}\phi(r_2)\psi(r_1) \, dr_1 dr_2, \tag{4.5}$$

onde $\phi e \psi$ representam as funções de onda das orbitais HOMO e LUMO, respectivamente, ao passo que \hat{H}_{ee} é definido por e^2/r_{12} e corresponde ao operador repulsão electrónica [6,15,21]. É importante mencionar que esta aproximação pressupõe que a transição entre as orbitais HOMO, no estado fundamental, e LUMO, no estado excitado de menor energia, não é perturbada. Assim, a **equação 4.5** demonstra que a valor de *J* pode ser reduzida ao minimizar a sobreposição entre as orbitais HOMO e LUMO, algo que é

alcançado, numa primeira aproximação, através de uma separação espacial das duas orbitais moleculares (OMs). Esta separação pode ser conseguida a utilizando grupos dadores (D) e aceitantes (A) de electrões, que favorecem o mecanismo de transferência de carga intramolecular (ICT, do inglês "Intermolecular Charge Transfer"), no estado excitado [3,18]. No seguimento de todo este formalismo teórico, podemos depreender que a abordagem escolhida para sintetizar novas moléculas com TADF, para as quais o ΔE_{ST} tem de ser reduzido, passa por combinar grupos dadores e aceitantes, de modo a formar estados excitados com forte carácter ICT. Neste sentido, as estruturas dos emissores de TADF apresentam arquiteturas do tipo D-A ou D-A-D, que permitem diminuir o ΔE_{ST} e, com isso, observar a emissão de TADF. A redução do ΔE_{ST} pode ser ainda maior, caso o ângulo diedro (θ), entre os grupos D e A, seja próximo dos 90° (o valor não pode ser exactamente 90°, caso contrário ocorre uma quebra da conjugação electrónica e deixa de haver transferência de carga). Alternativamente, a redução do ΔE_{ST} pode igualmente ser conseguida através do aumento da distância entre o dador e o aceitante, por intermédio de uma ponte molecular [17,24]. Embora a redução do ΔE_{ST} possa parecer um processo simples, esta arquitetura molecular apresenta vários inconvenientes, nomeadamente no que diz respeito aos processos radiativos (como resultado da redução da conjugação electrónica) e não-radiativos (como resultado da ausência de rigidez da estrutura), com origem em S_1 . Contrariamente à ideia da separação espacial das orbitais de fronteira através do aumento de θ , os emissores de TADF têm de apresentar um compromisso entre as eficiências do k_{ISC}^T e k_F , dois parâmetros que dependem fortemente de θ . Assim, para um θ pequeno, próximo de 0°, a eficiência de k_F é máxima, ao passo que k_{ISC}^T é suprimido, devido ao elevado ΔE_{ST} . Quando θ é máximo, próximo de 90°, a eficiência de k_{ISC}^{T} é máxima, devido ao reduzido valor de ΔE_{ST} , ao passo que a eficiência de k_F é mínima, pois a conjugação electrónica ao longo do vasto sistema- π é afectada [7,18,24–26]. Para além de ser fortemente dependente de θ , a eficiência da TADF é também afectada pelas diferentes conformações dos grupos dadores, ou seja, a energia de excitação pode ser perdida para a matriz por meio de transições não-radiativas $S_1 \rightarrow S_0$ e $T_1 \rightarrow S_0$. É por esta razão que se deve evitar a utilização de grupos dadores e aceitantes com grande liberdade de rotação. A solução para o aumento da rigidez do emissor e, por consequente, da eficiência radiativa, passa por utilizar pontes moleculares, grupos substituintes volumosos ou junções spiro [18,26,27].

Ainda que o método para reduzir o ΔE_{ST} seja simples, é na conjugação entre esta redução e o aumento das constantes radiativas (ou diminuição das constantes não-radiativas) que está a grande dificuldade. Para além disso, o emissor deve igualmente possuir um τ_{DF} muito reduzido (< 10 µs), de modo a impedir a acumulação de tripletos excitados e, por consequente, mecanismos de desactivação paralelos, como a aniquilação tripleto-tripleto (TTA). Neste sentido torna-se fundamental compreender o mecanismo do rISC, de modo a aumentar a sua eficiência. No entanto, antes de iniciar a discussão deste tema, é necessário descrever, de uma forma sucinta, a fotofísica dos sistemas D-A.

4.1.2.2. Sistemas dador-aceitante e dador-aceitante-dador para a emissão de TADF

A redução do ΔE_{ST} por meio da combinação de grupos dadores e aceitantes, dá origem a estados de transferência de carga intramolecular (estados ICT ou estados CT), que são extremamente suscetíveis à

constante dielétrica do meio em que o emissor está inserido. Tendo em conta as diferenças entre os mecanismos de excitação eléctrica e a excitação óptica, os sistemas CT, que se pretendem aqui descrever, serão interpretados apenas para o mecanismo excitação óptica. Assim, a excitação de um sistema D-A pode ocorrer na transição forte $\pi - \pi^*$ do grupo dador (ou grupo aceitante), formando um estado singuleto excitado local (¹LE), ou na transição fraca $n - \pi^*$ (que é misturada, por via de uma perturbação, com a transição $\pi - \pi^*$), formando directamente o estado ¹CT, de menor energia. Após a excitação para o estado ¹LE, a energia de excitação é geralmente partilhada, entre os grupos dador e aceitante, formando um estado ¹CT, ver **Figura 4.5**.



Figura 4.5 – Representação esquemática dos vários níveis de energia electrónica para um emissor com TADF, num meio rígido e com polaridade reduzida, para a configuração D-A ou D-A-D.

Assim que o estado ¹CT é formado, três processos podem ocorrer: emissão radiativa para S₀ (fluorescência imediata), transição não-radiativa e ISC para o estado tripleto. Após sofrer ISC para o estado tripleto excitado local (³LE), o estado ³CT pode ser posteriormente formado e o emissor pode desactivar para S_0 , por emissão de fosforescência ou transferência de energia para o meio [3,23,28]. Alternativamente, o emissor pode voltar para o estado ¹CT, através de rISC, e desse estado, desactivar para S_0 . Tendo em conta que a alteração de spin é um processo adiabático, o mecanismo do rISC depende da activação térmica, dos emissores que se encontram no estado tripleto, para um subnível vibracional que é isoenergético a um subnível vibracional do estado singuleto. São o acoplamento e o ΔE entre estes dois subníveis que determinam a eficiência do rISC. No seguimento do que foi mencionado na Secção 1.3.2.3 (página 36), com a mistura entre estados electrónicos, a grandeza do operador spin orbital (\hat{H}_{SO}) é directamente proporcional à magnitude do integral de sobreposição e inversamente proporcional à diferença de energia entre os dois estados isoenergéticos [21,22,29]. Neste sentido, mesmo que o acoplamento entre estes dois subníveis não seja forte, a eficiência de \hat{H}_{SO} pode ser aumentada com a diminuição do ΔE . A abordagem, já discutida, de aumentar o θ para minimizar o ΔE_{ST} , num sistema D-A ou D-A-D, é influenciada pelos átomos do dador e aceitante envolvidos na ligação. Os grupos C-N são geralmente escolhidas para ligar o dador com o aceitante, porque tendem a formar uma conformação próxima da perpendicularidade, o que minimiza a eficiência do mecanismo de transferência de carga, no estado excitado, e, por consequente, o ΔE_{ST} [3]. É fundamental que a conformação entre o dador e o aceitante não apresente um $\theta = 90^{\circ}$. Tal como já foi mencionado, a configuração ortogonal, num sistema D-A, impede a transferência electrónica entre os grupos dador e o aceitante. Nesta configuração, as orbitais moleculares dos estados ¹CT e ³CT são degeneradas, o que é dizer que o integral de sobreposição entre os dois estados é 0. No seguimento das

regras de El-Sayed, que foram discutidas na **Secção 1.3.3.7.1** (página 53), é fácil depreender que a magnitude do rISC será fortemente reduzida, assim como a eficiência da TADF, pois a conversão intersistemas entre dois estados com a mesma configuração de orbitais moleculares é nula (o operador *spin*-orbital consiste na alteração do momento angular orbital). Neste sentido, a existência de TADF em emissores que possuem uma configuração próxima da ortogonalidade, requer um estudo mais profundo do mecanismo do rISC.

4.1.2.3. Compreender o mecanismo do rISC

A redução do ΔE_{ST} é, como foi referido, conseguida por meio de uma separação, não total, das orbitais de fronteira, HOMO e LUMO. Contudo, esta abordagem tem um papel importante na magnitude do acoplamento spin-orbital e da transição radiativa. O acoplamento spin-orbital é uma interacção de curto alcance cuja eficiência pode diminuir por razões de simetria, quando os estados singuleto e tripleto possuem uma ocupação idêntica das orbitais (i.e., as orbitais moleculares em S_1 e T_1 possuem uma configuração idêntica). É por esta razão que o acoplamento spin-orbital é geralmente muito fraco, em sistemas que envolvem a conversão intersistemas entre estados com carácter CT [30]. Neste sentido, a observação de que o estado tripleto, em muitos dos sistemas que apresentam TADF eficiente, é um estado ³LE, sugere que a maior eficiência do rISC pode-se dever ao facto do acoplamento spin-orbital decorrer entre os estados ³LE e ¹CT [28]. Cálculos teóricos, efectuados para várias moléculas com TADF, demonstram que a velocidade do rISC, para a transição ¹CT ← ³LE, é cerca de quatro a cinco ordens de magnitude menor do que a observada experimentalmente [31]. Esta diferença aponta para a necessidade de uma investigação mais detalhada, no que diz respeito ao mecanismo do rISC. Nesse sentido, Ogiwara, Wakikawa e Ikoma usaram a ressonância paramagnética electrónica para investigar a população dos estados ³LE e ³CT. Da análise dos resultados foi observado que os complexos com um rISC mais eficiente exibem uma mistura entre os estados ³LE e ³CT. A existência e importância da mistura entre os estados ³LE e ³CT, nomeadamente o ΔE entre estes, já havia sido sugerida por Zhang, Li et al. [32]. Numa tentativa de explicar a elevada eficiência do rISC, Ogiwara, Wakikawa e Ikoma sugerem a existência de um mecanismo de acoplamento hiperfino $(^{1}CT \leftarrow ^{3}CT)$, que é paralelo ao mecanismo de acoplamento *spin*-orbital $(^{1}CT \leftarrow ^{3}LE)$ [33]. Tal como acontece em sistemas de pares de radicais, a influência do acoplamento hiperfino no mecanismo de alteração de spin (processo de ISC) apenas é significativo quando a magnitude do acoplamento spin-orbital é significativamente reduzida e os estados singuleto e tripleto são degenerados ($\Delta E_{ST} < 0.2 \text{ cm}^{-1}$) [33,34]. Neste sentido, a presente sugestão pode ser aplicável aos estados ¹CT e ³CT, isto se tivermos em conta que estes podem ser degenerados. Na eventualidade do ISC e o rISC serem induzidos pelo mecanismo de acoplamento hiperfino (as constantes de acoplamento hiperfino possuem uma ordem de grandeza de 10⁻⁴ meV [35]), a aplicação de um campo magnético deve resultar numa diminuição da constante de velocidades dos processos ISC e rISC. É com base na grandeza das constantes do acoplamento hiperfino que Gibson, Monkman e Penfold sugerem a impossibilidade de o mecanismo de acoplamento hiperfino, entre os estados ¹CT e ³CT, ter uma influência tão significativa para justificar as elevadas magnitudes do $k_{ISC}^{T} (> 10^{6} \text{ s}^{-1}) [35].$

A importância da dinâmica intramolecular para explicar o mecanismo do rISC foi o tema investigado por Ward, Nobuyasu et al. [36]. Em moléculas com uma arquitetura D-A-D e um ΔE_{ST} idêntico, foi observado que o aumento do volume dos substituintes influencia a eficiência do rISC, sendo por isso possível alternar entre a emissão de fosforescência à temperatura ambiente e a TADF. Numa abordagem diferente, Marian demonstrou teoricamente que o acoplamento spin-orbital directo entre estados ¹CT e ³CT é fraco (algo que é previsto pela regra de El-Sayed) e não explica a elevada eficiência do rISC, observada experimentalmente [37]. Para justificar esta diferença, Marian propôs um mecanismo onde assume que o acoplamento spin-orbital, entre os estados ¹CT e ³CT, é mediado pela mistura entre o estado ³CT e um outro estado tripleto energeticamente próximo, que pode ser o ³LE. Do estudo com o ACRXTN, Marian sugere o alongamento do carbonilo como o modo vibracional responsável por promover a mistura entre os estados ³LE e ³CT e, posteriormente, o rISC [37]. A influência dos processos dinâmicos na mistura entre os estados ³LE e ³CT foi investigada teoricamente por Gibson, Monkman e Penfold [35]. Com base em cálculos teóricos, considerando a densidade de estados vibracionais e a teoria das perturbações, os autores demonstraram que a eficiência do rISC, entre os estados ³LE e ¹CT, é mais elevada, quando se verifica a existência de acoplamento vibrónico, entre os estados ³LE e ³CT. Este acoplamento influencia, em cerca de quatro ordens de grandeza, a eficiência do rISC. Os autores também realçam a importância do mecanismo dinâmico no acoplamento vibrónico e, por consequente, na eficiência do rISC, o que significa que a redução da eficiência das transições não-radiativas, pelo aumento da rigidez da estrutura do emissor, pode ter uma influência significativa no mecanismo de acoplamento vibrónico. Assim, quando se projectam emissores com TADF, é necessário ter em consideração, não só a redução do ΔE_{ST} , mas também o ΔE entre os estados ³LE e ³CT e ³CT e ¹CT. Etherington, Gibson et al. conduziram um estudo experimental sobre a influência do acoplamento vibrónico na eficiência do rISC. Utilizando o emissor DPTZ-DBTO2, que possui uma arquitetura D-A-D, os autores verificaram que a rigidez e a polaridade da matriz influenciam significativamente o ΔE entre os estados ³LE e ³CT e com isso, a eficiência do rISC, ver Figura 4.6 [38].



Figura 4.6 – Diagrama esquemático dos níveis de energia, que ilustram os três mecanismos do rISC em emissores de TADF, mediante da rigidez e polaridade do meio. (a) ${}^{3}CT > {}^{3}LE$, (b) ${}^{3}CT = {}^{3}LE$ e (c) ${}^{3}CT < {}^{3}LE$. Adaptado da referência [38].

Gibson e Penfold discutem a influência do acoplamento não-adiabático, dos estados ³LE e ³CT, na eficiência do rISC e na grandeza do ΔE_{ST} . Enquanto o aumento da eficiência do rISC é justificado através de uma perturbação de segunda ordem, que é responsável pela transferência da população entre os dois estados, a grandeza do ΔE_{ST} é interpretada de uma forma diferente. Os valores do ΔE_{ST} obtidos através do método espectroscópico e da equação de Arrhenius, para a mesma molécula, nem sempre são similares. Embora a equação de Arrhenius seja uma relação empírica, esta diferença entre estes dois métodos é

observada desde que os primeiros estudos sobre a TADF surgiram, nomeadamente no trabalho de Lewis, Lipkin e Magel, sendo mencionado na "enciclopédia" da luminescência atómica e molecular, de Peter Pringsheim [39,40]. A diferença entre o ΔE_{ST} espectroscópico e o ΔE_{ST} da equação de Arrhenius é comum em muitos dos emissores com TADF e poucos são os que apresentam valores análogos [41]. Este tema é exposto no artigo de Tian, Sun et al., onde é realçada a dificuldade em determinar o ΔE_{ST} pelo método espectroscópico, visto que muitos dos emissores com TADF ou não exibem fosforescência a baixa temperatura (o rendimento quântico de fosforescência é reduzido), ou não é possível separar as emissão de fosforescência da emissão de TADF (acontece em emissores que possuem um ΔE_{ST} reduzido) [42]. Em alternativa, são sugeridos alguns métodos baseados na equação de Arrhenius. O desenvolvimento de emissores para OLEDs e a importância de determinar a grandeza do ΔE_{ST} motivaram a procura por uma justificação para esta diferença, que chega a ser da ordem dos 0,35 eV [43]. Ainda no contexto da diferença de valores de ΔE_{ST} obtidos por diferentes métodos, Dias, Bourdakos et al. sugeriram a existência de um estado intermédio, entre os estados ³CT e ³LE [43]. Hirata, Sakai et al. sugeriram a alteração da conformação da estrutura molecular com o tempo para justificar a discrepância máxima de 0,18 eV. A interpretação de Gibson e Penfold, sobre este tema, resulta de um vasto estudo teórico e de um conhecimento mais aprofundado do mecanismo que regula a eficiência do rISC. Os autores atribuem ao acoplamento não-adiabático a causa para a diferença dos valores do ΔE_{ST} : E_a corresponde à diferença de energia entre os estados ¹CT e ³CT e ΔE_{ST} corresponde à diferença de energia entre os estados ¹CT e ³LE. Enquanto o valor de E_a é estimado pela equação de Arrhenius, o valor do ΔE_{ST} é estimado através do método espectroscópico.

A importância da dinâmica intramolecular está bem patente na eficiência do rISC, assim como a importância do esquema cinético de três estados (³LE, ³CT e ¹CT) [15,44,45]. Recentemente, de Silva, Kim *et. al.* propuseram um esquema cinético de quatro estados (¹LE, ³LE, ³CT e ¹CT), onde não são considerados os efeitos não adiabáticos, sugeridos por Gibson e Penfold [46]. Este modelo, embora seja suportado apenas por cálculos teóricos, prevê um rISC e uma emissão de TADF eficiente através da alteração das contribuições dos estados LE/CT. É também demonstrada a influência das diferentes conformações do emissor no rISC, sendo que este estudo confirma a importância do acoplamento vibrónico para a emissão de TADF.

O entendimento acerca do mecanismo do rISC abre novas possibilidades para explorar diferentes estratégias, no que diz respeito à arquitetura molecular. É necessário realçar a importância e influência dos estudos computacionais para a compreensão do mecanismo do rISC, embora com algumas limitações (são independentes do tempo e consideram a aproximação de Born-Oppenheimer). Recentemente, Kim, Jeon et. al. apresentaram um método teórico para determinar as constantes de velocidade do rISC, que tem como base um modelo *spin*-vibrónico, que utiliza uma função de correlação dependente do tempo e não considera a aproximação de Born-Oppenheimer [47]. Outros trabalhos interessantes a ter em conta para o estudo teórico do acoplamento *spin*-orbital e o mecanismo da TADF, foram publicados por Penfold e Marian [29,44,48].

4.1.3. Mecanismos que competem com a TADF

A TADF é um mecanismo fundamental e largamente estudado, no que diz respeito à maximização do IQE. A capacidade de converter as moléculas excitadas, do estado tripleto (T_1) para o estado singuleto (S_1), sem que para isso sejam utilizados metais pesados, permite alcançar uma eficiência quântica emissiva de 100 %. No entanto, a TADF não é o único mecanismo que permite converter as moléculas excitadas, do estado tripleto para o estado singuleto, embora seja, de longe, o mecanismo mais estudado, para este efeito. De acordo com o que foi mencionado na **Secção 1.4.1** (página 55), a aniquilação tripleto-tripleto (TTA) é um mecanismo alternativo à TADF, no que diz respeito à conversão das moléculas excitadas, do estado tripleto para o estado singuleto. Contrariamente à TADF, a TTA é um mecanismo biomolecular que é observado quando, para uma concentração elevada do emissor, duas moléculas excitadas interagem no estado tripleto, dando origem a uma molécula excitada, no estado singuleto, ao passo que a outra molécula regressa ao estado fundamental, ver **equação 1.92**, na **Secção 1.4.1** (página 55). Enquanto o mecanismo da TADF permite obter o valor máximo do IQE de 100 %, o mecanismo da TTA permite apenas obter um IQE máximo de 62,5 %, pois por cada duas moléculas que são excitadas para o tripleto, apenas uma é convertida para o singuleto.

Outra estratégia alternativa ao mecanismo da TADF, passa por utilizar o mecanismo do excitão térmico (do inglês hot-exciton), que permite a conversão das moléculas excitadas, de um estado tripleto de maior energia (i.e. T₂), para um estado singuleto excitado, também ele de maior energia (i.e. S₂). A emissão de TADF, de S_1 , decorre após o processo de conversão interna e relaxação vibracional, de $S_2 \rightarrow S_1$, ver Figura 4.7. Liu, Li, et al. estudaram recentemente a emissão de TADF de três sistemas D-A-D (2F-BTH-DMF, BTH-DMF e o-BTH-DMF), que tem como base o mecanismo do excitão térmico [49]. Contrariamente ao que é observado para o processo do rISC, de $S_1 \leftarrow T_1$, o processo do rISC, de $S_1 \leftarrow T_n$, é mais rápido, como resultado da proximidade entre S_1 e T_n , o que resulta num τ_{DF} menor (inferior a 1 µs) e, por consequente, numa menor eficiência de atenuação da emissão, para intensidades de corrente mais elevadas. Através deste mecanismo, os autores conseguiram obter um OLED com uma EQE de 9 %. O maior valor de EQE registado, para este mecanismo, até à data deste trabalho, era 7 % [50]. Uma das vantagens do mecanismo do excitão térmico, para além da menor eficiência de atenuação da emissão, é a possibilidade de poder observar a emissão de TADF, sem que o maior foco esteja na diferença energética entre S_1 e T_1 , ou seja, o ângulo diedro entre os grupos dador e aceitante, que para um ΔE_{ST} menor deve estar próximo da ortogonalidade, passa a ser muito menor do que 90° (o ângulo diedro do BTH-DMF é 34,9°) [49,51]. Esta abordagem é fundamental para a grandeza da constante de velocidade radiativa, que, como já foi mencionado, diminui significativamente, com a separação espacial entre os grupos dadores e aceitantes [7]. Ainda que o mecanismo do excitão térmico permita obter um IQE próximo dos 100 %, a maior desvantagem está na necessidade de diminuir a eficiência da conversão interna, entre T_n e T_1 , para assim garantir uma conversão eficiente das moléculas excitadas, para o estado singuleto. Tal como já foi mencionado, a eficiência deste mecanismo é maximizada caso o ΔE entre T_n e T_1 seja elevada ao ponto da velocidade da conversão interna ser superada pela velocidade do rISC [3]. Também baseado neste

mecanismo, mas com uma abordagem diferente, Xu, Liang *et al.* sintetizaram um emissor de TADF (mPAC), mantendo os grupos dador e aceitante ortogonais entre si, de modo a diminuir a conjugação do sistema- π e, por consequente, manter a emissão do composto na região do azul [52]. Com esta estrutura molecular, o ΔE entre T_2 e T_1 é elevado (1,45 eV), o que permite uma competição entre os processos de rISC $S_1 \leftarrow T_2$ e IC $T_2 \rightarrow T_1$. A EQE obtida para o OLED com este emissor, situa-se nos 7 %.



Figura 4.7 – Representação esquemática do mecanismo do excitão térmico, para um emissor de TADF com configuração D-A ou D-A-D.

Em 2014, Nakanotani, Higuchi, et al. propuseram um mecanismo promissor para converter os tripletos excitados em singuleto e, com isso, contornar a limitação inerente à emissão, pureza e estabilidade dos emissores com a cor azul. Este mecanismo, que consiste em utilizar um emissor de TADF (dador) para transferir a energia de excitação para um emissor de fluorescência (aceitante) [53], foi posteriormente designado de hiper-fluorescência [54], sendo até definido como uma nova geração de OLEDs, a quarta [29]. O mecanismo da hiper-fluorescência tem como base um processo de transferência não-radiativa, entre o emissor de TADF e o emissor de fluorescência, e é mediado por uma interacção de ressonância entre os dois dipolos, o dipolo oscilante do emissor de TADF e o dipolo em repouso do emissor de fluorescência, sendo por isso definido pelo mecanismo de Förster (FRET). Assim, a eficiência do processo de hiperfluorescência é maior quando a frequência de oscilação do dador e do aceitante são semelhantes, ou seja, quando a sobreposição espectral entre a emissão do dador e a absorção do aceitante é máxima, ver Secção 1.3.3.6.1 (página 49). O mecanismo de Förster já havia sido explorado em combinação com os OLEDs, para aumentar a eficiência dos OLEDs de primeira geração [55]. No entanto, é com o sistema hiperfluorescente que se consegue obter, para além de um IQE de 100 %, uma maior pureza de cor (o espectro do emissor de fluorescência é mais estreito do que os respectivos espectros de emissão de TADF, com origem em estados CT). A grande desvantagem destes sistemas prende-se com a escassez de emissores de TADF eficientes e com um tempo de decaimento reduzido, na região do azul [56].

4.1.4. Objectivo do presente trabalho

O presente trabalho tem como objectivo o estudo das propriedades fotofísicas da TADF de sistemas D-A-D, quer do ponto de vista teórico, quer do ponto de vista experimental. No estudo teórico (**Secção 4.2**) é apresentada a caracterização da cinética fotofísica da TADF, sendo realizado o contraste entre a TADF obtida por excitação óptica e por excitação eléctrica. Deste estudo teórico são identificadas duas formas diferentes de TADF, a TADF irreversível (TADF *one-way*) e a TADF reversível (TADF *two-way*). A

diferença entre estas duas formas de TADF é identificada graficamente, para a fotoluminescência e electroluminescência de várias moléculas, na referência 16. Por fim, a importância dos parâmetros fotofísicos na eficiência da TADF é discutido em detalhe. O estudo teórico do presente trabalho encontrase publicado nas referências [7,16].

O estudo fotofísico é posteriormente apresentado para dois emissores que apresentam TADF, o C2P e FA2N, sintetizados com o propósito da aplicação em OLEDs (**Secção 4.3**). Estes emissores, que resultam de uma colaboração com o grupo de Química Orgânica da Unidade de Energia Solar (LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia), liderado pela Doutora Maria João Brites, foram projectados tendo em conta alguns dos pontos fundamentais, mencionados anteriormente, nomeadamente a emissão de TADF no azul e a redução do ΔE_{ST} , através do sistema D-A-D.

4.2. Formalismo teórico

No estudo da TADF, a diferença entre os mecanismos de fotoluminescência e electroluminescência, está na eficiência da formação do estado tripleto. Com uma razão estatística de 3 para 1 (por cada molécula que é excitada para S_1 , três moléculas são excitadas para T_1), a produção de estados excitados através da passagem de corrente eléctrica permite ultrapassar as limitações da excitação óptica, no que diz respeito à formação do estado tripleto. Tendo em conta a diferença entre estes dois mecanismos, as propriedades fotofísicas que favorecem a eficiência da TADF para um mecanismo de excitação, podem ter um efeito contrário para o outro. A discussão iniciada na **Secção 2.2** (**Capítulo 2**), para a cinética da TADF por excitação óptica, é transposta para a excitação eléctrica, onde se pretende discutir a cinética da TADF e são identificados dois tipos de TADF: irreversível e reversível.

4.2.1. Estado estacionário

Para condições de estado estacionário (ss), as equações de velocidade de S_1 e T_1 , para um caso de excitação fraca (que não promova a saturação ou o mecanismo de aniquilação tripleto-tripleto), são dadas por

$$\frac{d[S_1]_{ss}}{dt} = \frac{1}{4}I_0 - \frac{1}{\tau_F}[S_1]_{ss} + k_{ISC}^T[T_1]_{ss} = 0$$
(4.6)

e

$$\frac{d[T_1]_{ss}}{dt} = \frac{3}{4}I_0 + k_{ISC}^S[S_1]_{ss} - \frac{1}{\tau_P}[T_1]_{ss} = 0.$$
(4.7)

Da resolução das equações 4.6 e 4.7, obtém-se que

$$[S_1]_{ss} = \tau_F \frac{1 + 3\Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC}\Phi_{rISC}} \frac{I_0}{4}$$
(4.8)

$$[T_1]_{ss} = \tau_P \frac{3 + \Phi_{ISC}}{1 - \Phi_{ISC} \Phi_{rISC}} \frac{I_0}{4}$$
(4.9)

$$I_F = \Phi_{PF} \frac{1 + 3\Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC}\Phi_{rISC}} \frac{I_0}{4} = \frac{1 + 3\Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC}\Phi_{rISC}} I_{PF}$$
(4.10)

$$I_P = \Phi_P \frac{3 + \Phi_{ISC}}{1 - \Phi_{ISC} \Phi_{rISC}} \frac{I_0}{4}$$
(4.11)

$$I_{DF} = \frac{\Phi_{rISC}(3 + \Phi_{ISC})}{1 - \Phi_{ISC}\Phi_{rISC}}I_{PF}$$
(4.12)

A razão I_{DF}/I_{PF} pode ser obtida através da relação entre as equações 4.12 e 4.10,

$$\frac{I_{DF}}{I_{PF}} = \frac{1 + \frac{3}{\Phi_{ISC}}}{\frac{1}{\Phi_{ISC}\Phi_{rISC}} - 1} = (3 + \Phi_{ISC})k_{ISC}^{T}\tau_{DF}.$$
(4.13)

Por sua vez, a razão I_{DF}/I_P pode ser obtida através da relação entre as equações 4.12 e 4.11

$$\frac{I_{DF}}{I_P} = \frac{\Phi_{PF}}{k_P} k_{ISC}^T.$$
(4.14)

Em contraste com os homólogos fotoestacionários, as **equações 2.27** e **2.29**, é observado que a relação I_{DF}/I_{PF} é sempre maior no caso da electroluminescência, por um factor mínimo de 4, quando o Φ_{ISC} é próximo de 0, e um factor máximo de 3, quando Φ_{ISC} é próximo de 1. Esta diferença é, de certa forma, expectável, visto que, na electroluminescência, S_1 é obtido, em parte, a partir de T_1 , mesmo quando $\Phi_{ISC} = 0$. Por outro lado, I_{DF}/I_P é idêntico para ambos os mecanismos de excitação.

4.2.2. Condições para uma electroluminescência eficiente

A intensificação do rendimento quântico da fluorescência efectivo (Φ_F), devido ao rISC, é obtido a partir da **equação 4.10** [7],

$$\Phi_F = \frac{1 + 3\Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC}\Phi_{rISC}}\Phi_{PF}.$$
(4.15)

Neste caso, o factor máximo teórico para a intensificação da fluorescência, quando $\Phi_{rISC} = 1$, é $4/(1 - \Phi_{ISC})$, o que corresponde a 4 vezes a correspondente grandeza fotoestacionária, ver **equação 2.27**, e deve-se à contribuição dos estados tripletos directamente excitados. O Φ_F pode atingir um valor máximo de 4 (caso $k_F \gg k_G^S$), pois 3 dos 4 singuletos emitidos são provenientes do estado tripleto. Para que este valor máximo se verifique, é também necessário que o mecanismo do ISC seja suprimido. Para obter o rendimento quântico de electroluminescência (Φ_{EL}), ao assumir que a emissão de fosforescência é desprezável, tem de se multiplicar a **equação 4.15** por um factor de 1/4, de tal forma que

$$\Phi_{EL} = \frac{1}{4} \left(\frac{1 + 3\Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC} \Phi_{rISC}} \right) \Phi_{PF}.$$
(4.16)

A equação 4.16 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\Phi_{EL} = \frac{\Phi_{PF}}{4} + \frac{\Phi_{ISC}\Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC}\Phi_{rISC}}\Phi_{PF} + \frac{3}{4} \left(\frac{\Phi_{ISC}\Phi_{rISC}}{1 - \Phi_{ISC}\Phi_{rISC}}\right)\frac{\Phi_{PF}}{\Phi_{ISC}}.$$
(4.17)

Utilizando o Φ_{DF} da fotoluminescência, ver equação 2.28, a equação 4.17 pode ser definida por

$$\Phi_{EL} = \frac{1}{4} (\Phi_{PF} + \Phi_{DF}) + \frac{3}{4} \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{ISC}}.$$
(4.18)

A equação 4.18 é apresentada por Adachi e colaboradores, nas referências [57,58], no entanto, a sua origem ainda não havia sido apresentada. O primeiro termo corresponde à contribuição dos estados singuletos directamente excitados ($\Phi_{PF} + \Phi_{DF}$), ao passo que o segundo termo (Φ_{DF}/Φ_{ISC}) corresponde à contribuição dos estados tripletos directamente excitados (Φ_{DF}^T), que é dada por

$$\Phi_{DF}^{T} = \Phi_{rISC} [1 + \Phi_{rISC} \Phi_{ISC} + (\Phi_{rISC} \Phi_{ISC})^{2} + \cdots] \Phi_{PF} = \frac{\Phi_{DF}}{\Phi_{ISC}}.$$
(4.19)

A equação 4.18 pode ser igualmente descrita, de uma forma alternativa, por

$$\Phi_{EL} = \Phi_{PF}^{EL} + \Phi_{DF}^{EL}, \tag{4.20}$$

 $\cos \Phi_{PF}^{EL} = \Phi_{PF}/4 \ e \ \Phi_{DF}^{EL} = (\Phi_{DF} + 3\Phi_{DF}^{T})/4.$

Da equação 4.20 é possível concluir que existem dois casos extremos, para os quais a eficiência da electroluminescência pode ser elevada. Tanto para o Φ_F^{max} , como o Φ_{rISC} , devem ser próximos de 1, o que implica que $k_F \gg k_G^S$ e que o k_{ISC}^T tem de dominar os restantes processos de desactivação do estado tripleto, em particular $k_{ISC}^T \gg k_G^T$. No primeiro caso, a magnitude de Φ_{PF} é baixa relativamente à elevada magnitude do ISC ($k_{ISC}^S \gg k_F$). No entanto, um rISC eficiente (Φ_{rISC} é próximo de 1) elimina por completo qualquer outra forma de desactivação do estado tripleto, e faz com que Φ_{DF} seja próximo de 1. Isto significa que Φ_{EL} é igualmente próximo de 1. Neste sentido, tanto o ISC como o rISC são totalmente eficientes e o número médio de ciclos $(\bar{n}) S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ é elevado, ou seja, o processo da TADF é reversível, ver Figura 4.8 (a). Este caso é geralmente observado para situações em que a TADF tem origem no mecanismo de excitação óptica, no entanto, pode também ocorrer para o mecanismo de excitação eléctrica, ver Figuras 4.9 e 4.10. Grande parte das moléculas com TADF, destinadas à aplicação em OLEDs, enquadram-se neste caso. Por sua vez, no segundo caso, se a magnitude Φ_{PF} for muito elevada (\approx 1), de tal forma que k_F \gg k_{ISC}^{S} , então o Φ_{ISC} é aproximadamente 0, tal como \bar{n} . A desactivação dos estados singletos, que são directamente formados pelo mecanismo de excitação (que corresponde a 1/4 do rendimento) é dominada unicamente pela PF. Quando o Φ_{ISC} é muito baixo, a equação 4.18 é reduzida ao produto de $\Phi_{rISC} \Phi_{PF}$, o que significa que a emissão de TADF ocorre após uma transição irreversível, de T_1 para S_1 , ver Figura 4.8 (b). Consequentemente, a dependência de Φ_{rISC} é linear, ver Figuras 4.9 e 4.10. Para um Φ_{rISC} próximo de 1, a contribuição do estado tripleto para a emissão aproxima-se do valor máximo, que é 3/4.



Figura 4.8 – Esquema do processo de emissão de TADF (a) reversível e (b) irreversível. Adaptado da referência 16.



Figura 4.9 – Eficiência da electroluminescência em função do Φ_{rISC} e Φ_{ISC} , que demonstra o efeito do ISC e rISC. Adaptado de [16].

A equação 4.16 pode ser reescrita da seguinte forma,

$$\frac{\Phi_{EL}}{\Phi_F^{máx}} = \frac{(1+3\Phi_{ISC})(1-\Phi_{ISC})}{4(1-\Phi_{rISC}\Phi_{ISC})}.$$
(4.21)

Esta função está representa nas **Figura 4.9** e **4.10**. Para um $\Phi_{rISC} \approx 0$, apenas se considera a contribuição da *PF*, sendo o rendimento máximo 25 % (para $\Phi_{ISC} = 0$). No entanto, o aumento do Φ_{rISC} origina um aumento do Φ_{EL} , devido à TADF, que vem do singuleto e tripleto. O interessante desta análise é que este aumento decorre para todos os valores de Φ_{ISC} e é rápido para qualquer valor de Φ_{ISC} , ver **Figuras 4.9** e **4.10**.



Figura 4.10 – Eficiência da electroluminescência, de acordo com a **equação 4.21**, em função do Φ_{rISC} , para diferentes valores de Φ_{ISC} , que estão localizados próximo das curvas. Adaptado de [16].

Da equação 4.21 é possível obter o valor do Φ_{rISC} , para uma determinada razão $R_{EL} = \Phi_{EL}/\Phi_F^{max}$ e para um determinado Φ_{ISC} ,

$$\Phi_{rISC} = \frac{\left(\frac{4R_{EL}}{1 - \Phi_{ISC}}\right) - 1}{\left(\frac{4R_{EL}}{1 - \Phi_{ISC}}\right)\Phi_{ISC} + 3}.$$
(4.22)

O valor do k_{ISC}^{T} pode ser calculado de acordo com a seguinte equação,

$$k_{ISC}^{T} = \frac{\Phi_{rISC}}{(1 - \Phi_{rISC})\tau_{P}}.$$
(4.23)

A equação 4.23 relaciona o valor do Φ_{rISC} com os parâmetros do tempo de decaimento de fluorescência (τ_{PF}), ΔE_{ST} e temperatura (T), estes dois últimos obtidos a partir da relação de Arrhenius, ver equação 1.93 (página 57). As várias combinações destes parâmetros correspondem a um determinado valor de k_{ISC}^T . Assim, é matematicamente possível obter um valor elevado de Φ_{EL}/Φ_F^{max} , mesmo na ausência de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$ ($\Phi_{ISC} = 0$), ou seja, TADF eficiente. Neste ponto de discussão, a questão que se levanta é a seguinte: é possível conciliar um valor k_{ISC}^T elevado, que dá origem a um Φ_{rISC} elevado, com um k^S_{ISC} reduzido, visto que estas duas constantes são proporcionais? Para estudar esta possibilidade, vamos admitir um conjunto de premissas, começando por assumir que o emissor possui um rendimento quântico de fluorescência potencialmente elevado ($\Phi_F^{max} = 0.9$). Se assumirmos que τ_{PF} é 5 ns, um valor que é característico de transições permitidas, obtém-se que $k_{PF} = 5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e $k_G^S = 2.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Se assumirmos também que o Φ_{rISC} é 0,9 e o τ_P é 100 µs, podemos estimar o valor de k_{ISC}^T , que é $9,0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. O valor do k_{ISC}^S pode ser estimado a partir da relação 3A, ver equação 2.28, em que A corresponde ao factor pré-exponencial, que está implícito na equação de Arrhenius. Para determinar este parâmetro, vamos assumir que T = 300 K e ΔE_{ST} = 100 meV. Com o valor de A = 4,3 × 10⁶ s⁻¹, o valor de k_{ISC}^S é 1,3 × 10⁷ s⁻¹. Os valores obtidos, após considerar este conjunto de premissas, para o Φ_{ISC} , Φ_{PF} e Φ_{DF} são 0,055, 0,85 e 0,044, respectivamente. A partir destes parâmetros, pode-se calcular o τ_{DF} e o Φ_{EL} , que são 11 µs e 0,83, respectivamente. Dos valores de Φ_{EL} e Φ_F^{max} , obtém-se que $R_{EL} = 0,92$. Assim, pode-se concluir que, em princípio, é possível obter, em electroluminescência, um rISC elevado, com um Φ_{ISC} reduzido. Quando estudado por fotoluminescência, o emissor, com base nestes parâmetros, também emite TADF, no entanto esta emissão é muito reduzida ($\Phi_{DF}/\Phi_{PF} = 0,052$). Na literatura é possível encontrar alguns emissores com parâmetros fotofísicos semelhantes aos parâmetros aqui sugeridos, sendo que alguns destes emissores apresentam uma eficiência significativa (EQE ≈ 28 %) [59–61].

Numa abordagem sistemática, vamos definir $R_{EL} = 0,90$ e representar graficamente, utilizando a equação 4.22, o k_{ISC}^T em função de Φ_{ISC} , ver Figura 4.11.



Figura 4.11 – Valores do k_{ISC}^{T} , calculado através das **equações 4.22** e **4.23**, em função do Φ_{ISC} , para $R_{EL} = 0,90$. Os valores de τ_P assumidos nos cálculos, estão descritos junto a cada curva.

A Figura 4.11 demonstra a dependência do k_{ISC}^T com o aumento do Φ_{ISC} e com o menor valor de τ_P . Emissores com um Φ_{ISC} próximo de 0 e um τ_P longo, possuem um k_{ISC}^T reduzido para a mesma eficiência de R_{EL} . Neste sentido, o $\Phi_F^{máx}$ deve ser o máximo possível, de modo a obter um elevado Φ_{EL} . Alternativamente, a magnitude do τ_P pode ser definida em função do ΔE_{ST} , para várias grandezas de k_{ISC}^S , assumindo um $\Phi_{rISC} = 0,25$, ver Figura 4.12.



Figura 4.12 – Valores do τ_P , calculado através da **equação 4.23**, em função do ΔE_{ST} , para $\Phi_{rISC} = 0,25$. Os valores de k_{ISC}^S estão no final de cada curva. As linhas a cheio e a tracejado correspondem às temperaturas de 298 e 77 K, respectivamente.

A **Figura 4.12** demonstra que o Φ_{rISC} depende apenas dos valores de ΔE_{ST} e de τ_P , não estando relacionada com k_{ISC}^S , a não ser pelo factor pré-exponencial (*A*). Assim, um sistema com $\Delta E_{ST} = 9$ kJ/mol e um $\tau_P = 369 \,\mu$ s, à temperatura ambiente, pode apresentar um $\Phi_{rISC} = 0,25$, mesmo com um $k_{ISC}^S = 10^5 \,\mathrm{s}^{-1}$. Se assumirmos um $k_{ISC}^S = 10^7 \,\mathrm{s}^{-1}$, o que num sistema com $\tau_{PF} = 5$ ns se traduz por um $\Phi_{ISC} = 0,05$, pode-se obter a dependência do τ_P e ΔE_{ST} para os diferentes valores do Φ_{rISC} , ver **Figura 4.13**.


Figura 4.13 – Valores do τ_P , calculado através da **equação 4.23**, em função do ΔE_{ST} , para diferentes valores de Φ_{rISC} (os valores considerados estão no fim das rectas). O valor de k_{ISC}^S considerado é 10^7 s^{-1} . As linhas a cheio e a tracejado correspondem às temperaturas de 298 e 77 K, respectivamente.

Para um k_{ISC}^S reduzido (10⁷ s⁻¹), o aumento do Φ_{rISC} implica um aumento do τ_P . Assim, para obter um Φ_{rISC} máximo (\approx 1) é necessário um τ_P elevado, que aumenta com o aumento do ΔE_{ST} . É igualmente fundamental ter em consideração a relação indirecta entre o τ_P e o k_{ISC}^S , ver **equação 4.23**. Quando o valor do k_{ISC}^S e, por consequente, *A* aumenta, o valor de τ_P diminui.

O efeito do valo de τ_P na eficiência da TADF é notório, no entanto, é preciso ter em conta que um τ_P longo não significa necessariamente um τ_{DF} elevado. É, alias, fundamental que o valor de τ_{DF} seja reduzido, de modo a evitar que processos secundários, como a TTA, possam ocorrer. Na **Figura 4.14** está representada a dependência do τ_{DF} com o ΔE_{ST} , para um determinado Φ_{rISC} .



Figura 4.14 – Valor de τ_{DF} , calculado através da **equação 4.23**, em função do ΔE_{ST} , para diferentes valores de Φ_{rISC} (os valores considerados estão no fim das rectas), à temperatura de 298 K. O valor do k_{ISC}^S é fixo em 10⁷ s⁻¹.

Na **Figura 4.14** é apresentada a variação de τ_{DF} com Φ_{rISC} . Quanto maior o Φ_{rISC} maior será τ_{DF} , sendo que este aumenta com o aumento do ΔE_{ST} . A dependência do Φ_{rISC} com A indica uma certa dependência de k_{ISC}^S . Para um $k_{ISC}^S = 10^8 \text{ s}^{-1}$ e um $\Phi_{rISC} = 0,90$ é possivel estimar um valor para o τ_{DF} , quando $\Delta E_{ST} = 9,65 \text{ kJ/mol} = 100 \text{ meV}$, de 1,3 µs. Tendo em conta que a eficiência do Φ_{ISC} depende do tempo de decaimento do singuleto, é possivel estimar que o valor máximo do Φ_{ISC} , quando $k_{ISC}^S = 10^8 \text{ s}^{-1}$ e $\tau_{PF} < 5 \text{ ns}$, é 0,5.

4.2.3. Dependência do rISC com a energia vibracional

Na Secção 2.2 (página 91) definiu-se que a dependência do k_{ISC}^T com a temperatura é dada por

$$k_{ISC}^{T}(T) = \sum_{\nu} f_{\nu}(T) \, k_{\nu}(E_{\nu}), \qquad (4.24)$$

em que $f_{v}(T)$ é dado por

$$f_{\nu}(T) = \frac{\exp(-E_{\nu}/k_{B}T)}{\sum_{\nu} \exp(-E_{\nu}/k_{B}T)}.$$
(4.25)

Através de um conjunto de premissas, como a diferença de energia entre os níveis consecutivos de energia ser inferior a k_BT e uma densidade de estados constante, a **equação 4.24** pode ser reescrita da seguinte forma

$$k_{ISC}^{T}(T) = \int_{0}^{\infty} \frac{1}{k_{B}T} \exp(-E_{\nu}/k_{B}T) k_{\nu}(E_{\nu}) dE_{\nu}$$
(4.26)

Quando $E_v \leq \Delta E_{ST}$, $k_v(E_v) = 0$, pelo que a **equação 4.26** é reduzida a

$$k_{ISC}^{T}(T) = \int_{\Delta E_{ST}}^{\infty} \frac{1}{k_{B}T} \exp(-E_{\nu}/k_{B}T) k_{\nu}(E_{\nu}) dE_{\nu}$$
(4.27)

Admitindo que $k_v(E_v) = A$ para qualquer $E_v \ge \Delta E_{ST}$, a equação 4.26 reduz-se à equação de Arrhenius

$$k_{ISC}^{T}(T) = A \exp(-\Delta E_{ST}/k_{B}T).$$
(4.28)

A diferença entre o ΔE_{ST} espectroscópico e o ΔE_{ST} obtido pela equação de Arrhenius é um dos temas, no estudo da TADF, que ainda não está totalmente compreendido. Vimos na **Secção 4.1.2.3**, que a diferença entre estes dois métodos pode ser explicada pela diferente natureza dos estados envolvidos. Enquanto o método espectroscópico corresponde à diferença de energia entre os estados ¹CT e ³LE, o método de Arrhenius corresponde à diferença de energia entre os estados ¹CT e ³CT [45]. Embora esta proposta possa explicar a diferença entre os dois métodos em sistemas com transferência de carga, não explica a diferença dos dois métodos observado para outros sistemas com TADF, que não possuem o mecanismo de transferência de carga, como é o caso dos xantenos, PAHs, porfirinas, cetonas e fulerenos. Justificações como o facto da equação de Arrhenius ser fundamentada em aproximações ou a dificuldade que existe em identificar correctamente os valores *on-set* dos comprimentos de onda da emissão de fluorescência e fosforescência são geralmente mencionadas para explicar a diferença dos dois métodos. É certo que tudo isto se torna mais complicado quando não se observa emissão de fosforescência. Nesta situação, os únicos métodos possíveis para determinar o ΔE_{ST} têm como base a equação de Arrhenius.

Uma das premissas que se considera para obter a equação de Arrhenius é a densidade de estados constante. Com base nesta aproximação assume-se que o rISC, no caso da TADF, pode ocorrer a partir de qualquer nível vibracional superior a ΔE_{ST} , com uma probabilidade constante. É com base nesta aproximação que se define o factor pré-exponencial *A*. No modelo que aqui apresentamos, considera-se que probabilidade do rISC diminui exponencialmente com o aumento da energia dos níveis vibracionais.

Assim, o rISC tem maior probabilidade de ocorrer a partir dos níveis com energia superior, mas próxima de ΔE_{ST} . Tomando a **equação 4.26**, pode-se definir duas situações extremas, tal como foi definida para a equação de Arrhenius: $E_v \leq \Delta E_{ST}$ e $E_v \geq \Delta E_{ST}$. Quando $E_v \leq \Delta E_{ST}$, k_v é igual a zero e, por consequente, $k_{ISC}^T(T)$ também. Quando $E_v \geq \Delta E_{ST}$, k_v pode ser definido através da seguinte relação

$$k_v = k_0 \exp[-(E_v - \Delta E_{ST})/\Gamma]$$
(4.29)

em que Γ corresponde aos níveis vibracionais de maior energia, próximos de ΔE_{ST} , ver Figura 4.15 (a). Assim, através da equação 4.29, podemos resolver a equação 4.26 e obtém-se a seguinte relação [62],

$$k_{ISC}^{T}(T) = \frac{k_0}{1 + (\frac{k_B T}{\Gamma})} \exp(-\Delta E_{ST}/k_B T).$$
(4.30)

Quando $k_B/\Gamma = 0$, a equação 4.30 corresponde à equação de Arrhenius (equação 4.28), ver Figura 4.15 (b).



Figura 4.15 – Representação esquemática dos modelos da (a) distribuição exponencial da energia vibracional, dado pela **equação 4.30**, e da (b) distribuição uniforme, dado pela equação de Arrhenius (**equação 4.28**).

Se tomarmos como exemplo o $C_{70}(1\%)$, em Zeonex, podemos representar o ΔE_{ST} , obtido através de um ajuste não-linear com a **equação 4.26**, em função de k_B/Γ , ver **Figura 4.16**.



Figura 4.16 – Dependência do $\Delta E_{ST} \operatorname{com} k_B / \Gamma$, para o $C_{70}(1\%)$, em Zeonex. As linhas a tracejado representam os valores do ΔE_{ST} obtidos com a equação de Arrhenius (linha a preto), com a **equação 4.30**, quando $k_B / \Gamma = 100$ (linha a vermelho), e com o método espectroscópico (linha a verde).

A dependência exponencial com a energia vibracional tem uma influência significativa na grandeza do ΔE_{ST} . Com o aumento de Γ , o ΔE_{ST} aumenta até um valor limite, que é muito próximo do valor espectroscópico (35,6 kJ/mol, obtido em tolueno a 4 K) [63]. A diferença observada entre este novo modelo e o método espectroscópico está dentro do erro (±0,75 kJ/mol) e pode estar associado à difícil identificação da origem da fluorescência e fosforescência, isto no método espectroscópico.

4.3. Resultados e discussão

Na presente secção são apresentados os estudos das propriedades fotofísicas dos emissores C2P e FA2N, numa matriz de Poliestireno (PS). Para isso são realizadas medições em estado estacionário, para cada uma das três formas de emissão, e resolvidas no tempo, para a TADF e fosforescência. Tendo em conta tema do presente capítulo, o estudo detalhado da TADF permite estimar a eficiência teórica da fotoluminescência (Φ_{PL}) e electroluminescência (Φ_{EL}).

4.3.1. Caracterização fotofísica do C2P

O estudo fotofísico do C2P e do grupo dador, CM, é apresenta nesta secção e encontra-se dividida em quatro partes: a primeira parte consiste no estudo teórico das orbitais moleculares HOMO e LUMO, de cada emissor, estimadas a partir da optimização de geometria, no estado fundamental. A segunda parte consiste no estudo dos espectros de absorção e fluorescência, em solução, com diferentes solventes, onde são interpretadas as transições electrónicas entre os diferentes estados electrónicos, quer no espectro de absorção, quer no espectro de emissão. A influência dos grupos dadores e do grupo aceitante é interpretada através de um estudo semelhante, realizado para o CM. No que diz respeito às transições electrónicas do espectro de absorção dos dois emissores, estas são interpretadas com o auxílio de cálculos teóricos; a terceira parte consiste no estudo da absorção e emissão de fluorescência, fosforescência e TADF, do C2P, em PS. Os resultados obtidos são analisados e comparados com os resultados obtidos para o CM, também em PS. Através da análise dos resultados, é possível separar as emissões, nomeadamente as que são obtidas por excitação contínua, e com isso, minimizar o inerente aos métodos para obter os parâmetros da TADF, introduzidos no **Capítulo 2**; por fim, na quarta parte é apresentado o estudo do rendimento quântico de fotoluminescência e electroluminescência, para o emissor C2P, em PS.

4.3.1.1. Estudo teórico do C2P

O primeiro emissor a ser apresentado é o C2P. Idealizado e produzido com uma arquitetura D-A-D, o C2P apresenta uma emissão fluorescente na região do azul e é composto por dois grupos dadores, que vamos designar por C2, e um grupo aceitante, a piridina (P). Paralelamente ao estudo do C2P, é também apresentado o estudo de apenas um grupo dador (*C*), ligado a um grupo metilo (M). Esse sistema será, daqui em diante, designado por CM e vai permitir compreender o efeito da adição da piridina e de um segundo grupo dador nas propriedades fotofísicas do C2P. Na **Figura 4.17** estão representadas as estruturas moleculares do C2P e do CM.



Figura 4.17 – Estruturas moleculares dos emissores (a) C2P e (b) CM.

O percurso sintético que permite obter o C2P e o CM está detalhado na referência 64. Tal como o C2P, o CM apresenta uma emissão fluorescente na região do azul e também exibe TADF, o que permite comparar a eficiência desta emissão, nos dois sistemas.

No seguimento do que foi discutido no início deste capítulo, o ΔE_{ST} é directamente proporcional ao integral de permuta, ver equação 4.4, que, por sua vez, depende da separação espacial entre as orbitais de fronteira, a HOMO e LUMO, ver equação 4.5. De uma forma aproximada, a grandeza do ΔE_{ST} pode ser avaliada teoricamente, por meio de cálculos computacionais, através do cálculo da diferenca de energia entre a HOMO e LUMO. Uma separação espacial eficiente entre estas duas orbitais traduz-se num menor valor do ΔE_{ST} . Os cálculos computacionais aqui apresentados, foram efectuados no programa Gaussian 09 (Revisão A.02) e são utilizados como suporte para a interpretação dos resultados experimentais [65]. As geometrias moleculares do C2P e CM foram optimizadas, no estado fundamental e em vácuo, ao mínimo de energia utilizando a teoria dos funcionais de densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory), com o funcional de permuta-correlação híbrido PBE1PBE, também definido por PBE0, que consiste numa combinação linear entre os termos de permuta de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e Hartree-Fock (HF), numa proporção de 3:1, respectivamente, e o termo de correlação PBE [66,67]. Para uma descrição aproximada da distribuição electrónica, utilizaram-se as funções de base de Pople, mais propriamente a função de base 6-31G [68]. Tendo em consideração as melhorias que podem ser aplicadas às funções de base, como as funções de polarização, que simulam as orbitais atómicas com um momento angular maior do que o espaço de valência, e as funções difusas, que permitem a expansão da densidade molecular para um volume maior, para os sistemas aqui apresentados foram selecionadas apenas as funções de polarização d, em átomos não-hidrogenóides (carbono, oxigénio e azoto), e p, em átomos hidrogenóides. Na Figura 4.18 estão presentes as estruturas moleculares dos emissores C2P e CM, optimizadas ao mínimo de energia, para o nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p).

A natureza dos pontos de inflexão para as superfícies de energia potencial no estado estacionário, foi confirmada através do cálculo das frequências e intensidades de vibração, para o mesmo nível de teoria que foi utilizado para a optimização da estrutura. Os espectros de infravermelho teóricos do C2P e CM, que estão presentes nas **Figuras 4.A.1** e **4.A.2** (**Anexo 4.A**), respectivamente, não apresentam qualquer

frequência imaginária, o que significa que o cálculo de optimização obteve, de facto, a estrutura molecular correspondente ao valor mínimo de energia.



Figura 4.18 – Estruturas molecular, em três dimensões, dos emissores (a) C2P e (b) CM, optimizadas ao mínimo de energia, para o nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p).

Das estruturas optimizadas é possível determinar a posição e os ângulos diedros (θ) que os grupos dadores apresentam, relativamente ao plano do aceitante, isto para o C2P. A estrutura optimizada do CM revela que os dois grupos de metoxidifenilamina estão distorcidos relativamente ao plano do carbazole. A total liberdade de rotação dos vários grupos metoxifenil tem certamente uma influência positiva nas transições não-radiativas, o que pode ser favorável na eficiência para a eficiência do rISC, ver Secção **4.1.2.3** (página 222). Neste sentido, é de esperar que o rendimento quântico de conversão interna (Φ_{IC}) tenha uma contribuição importante para o processo de desactivação, a partir de S₁. Por sua vez, o C2P possui duas unidades de carbazole, cada uma com dois grupos de metoxidifenilamina, ligadas ao grupo aceitante, a piridina. Com base nos cálculos teóricos, a estrutura optimizada do C2P apresenta um ângulo diedro (θ) reduzido, que varia entre os 33 e os 36°, para os dois grupos dadores com a piridina (os valores de θ são idênticos para as ligações dos dois grupos dador à piridina). No Anexo 4.B são dados os valores de vários ângulos diedros, obtidos a partir das estruturas do C2P e CM, teoricamente optimizadas ao mínimo de energia. Os valores reduzidos de θ indicam que a posição do plano do dador relativamente ao plano do aceitante está longe da ortogonalidade, o que permite antever que o Φ_{PF} não será reduzido. No entanto, é preciso ter em conta a influência que a liberdade de rotação dos grupos dimetoxifenil podem apresentar na eficiência das transições não-radiativas. Tal como foi referido anteriormente, um θ próximo dos 90° pode ser fundamental para minimizar o ΔE_{ST} , no entanto, é preciso ter em consideração que a eficiência do rISC e da emissão de fluorescência não é controlada apenas pela magnitude deste parâmetro. É por isso necessário obter um compromisso entre a constante de velocidade da transição não-radiativa $S_1 \leftarrow T_1$ e a constante de velocidade da transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$, sendo que ambas as transições são influenciadas, entre outros factores, pela grandeza de θ [18]. Para um θ reduzido, próximo dos 0°, a emissão de fluorescência é maximizada, ao passo que o rISC é suprimido, devido ao forte aumento do J e, consequentemente, do ΔE_{ST} . Por sua vez, para um θ elevado, próximo dos 90°, a emissão de fluorescência é suprimida (o acoplamento electrónico entre os estados ¹LE e ¹CT é tão fraco que a desactivação de S_1 é superada pelas transições não-radiativas, o IC e o ISC), ao passo que a eficiência do rISC aumenta significativamente, devido à forte redução do J e, consequentemente, do ΔE_{ST} . Dias, Santos *et al.* estudaram, para o DPTZ-DBTO2, a dependência teórica das energias de S_1 (E_{S_1}) e T_1 (E_{T_1}) em função de θ e observaram que o maior valor do ΔE_{ST} se obtém quando θ se encontra próximo dos 20°, ao passo que o menor valor do ΔE_{ST} é obtido quando θ é superior a 75° [28]. Neste sentido, a liberdade de rotação dos grupos dadores, quando θ se encontra próximo de 90°, pode ter uma influência positiva na constante de velocidade da transição $S_1 \leftarrow T_1$, no entanto é necessário encontrar, tal como já referimos, um valor de θ que permita um compromisso entre uma boa eficiência entre a constante de velocidade da transição não-radiativa $S_1 \leftarrow T_1$ e da transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$.

A densidade electrónica das orbitais moleculares de fronteira, estimadas através da optimização teórica, ao mínimo de energia, do CM e C2P, estão representadas nas **Figuras 4.19** e **4.20**, respectivamente.



Figura 4.19 – Representação da densidade electrónica das orbitais moleculares de fronteira, obtidas a partir dos cálculos teóricos, para o CM.



Figura 4.20 – Representação da densidade electrónica das orbitais moleculares de fronteira, obtidos a partir dos cálculos teóricos, para o C2P.

No estado fundamental do CM, a densidade electrónica encontra-se deslocalizada ao longo do sistema conjugado π do carbazole e dos quatro grupos metoxifenil. Na LUMO, a densidade electrónica encontrase totalmente concentrada no carbazole, sendo que se observa também uma densidade residual nos grupos dimetoxifenil. Embora a distribuição da densidade electrónica na LUMO seja apenas uma estimativa (a optimização da estrutura ocorre no estado fundamental, por isso, a distribuição densidade electrónica é estimada com rigor apenas para a HOMO), é evidente, ainda que aparente ser reduzido, o processo de transferência de carga, dos grupos metoxifenil para o carbazole. O valor reduzido de θ , entre os grupos de dimetoxifenil e o carbazole, ver **Tabela 4.B.2** (**Anexo 4.B**), e a inexistência grupo aceitante, são duas razões fortes para que, na HOMO, se observe uma distribuição da densidade electrónica, ao longo da estrutura molecular do CM.

Na HOMO do C2P, a densidade electrónica está deslocalizada pelo sistema conjugado π dos dois grupos dadores. Por sua vez, na LUMO, a densidade electrónica passa a estar concentrada apenas na piridina e no carbazole, dos dois grupos dadores. A existência de densidade electrónica nas unidades do carbazole deve-se não só ao baixo valor de θ , que impede a separação espacial entre os dadores e o aceitante, mas também ao fraco poder aceitante da piridina (as orbitais moleculares de fronteira da estrutura optimizada, com o mesmo nível de teoria, para a piridina, são apresentadas na **Figura 4.A.3**, no **Anexo 4.A**). A separação entre a HOMO e a LUMO pode ser avaliada em termos da diferença de energia (ΔE_{HL}). No caso do C2P, o valor do ΔE_{HL} obtido é muito semelhante ao valor do ΔE_{HL} do CM, 3,76 eV e 3,78 eV, respectivamente, o que significa que a adição da piridina, como aceitante, de um segundo grupo dador, para formar o C2P, induz um efeito muito reduzido na deslocalização da densidade electrónica. Isto permite antever propriedades fotofísicas algo semelhantes para o C2P e CM.

4.3.1.2. Estudo fotofísico do C2P e CM em solução

Os espectros de absorção e fluorescência do C2P e do CM, em tolueno e à temperatura ambiente, estão representados na Figura 4.21.



Figura 4.21 – Espectros de absorção e emissão do C2P (linha a azul) e CM (linha a vermelho), em tolueno, à temperatura ambiente. Comprimento de onda de excitação: 365 nm (C2P) e 370 nm (CM).

Dos resultados presentes na **Figura 4.21**, é notória a semelhança entre os espectros de absorção e emissão dos dois emissores. No que diz respeito aos espectros de absorção, tanto o CM como o C2P apresentam dois máximos: o primeiro máximo é observado a 307 nm, para o C2P, e 309 nm, para o CM, e apresenta um elevado coeficiente de absorção molar (ε), ver **Tabela 4.1**; o segundo máximo é observado a 364 nm, para o C2P, e 374 nm, para o CM, e apresenta um coeficiente de absorção molar menor, relativamente ao primeiro máximo. Dos valores dos coeficientes de absorção molar é possível estimar que os dois máximos de cada espectro, correspondem a transições $\pi - \pi^*$, ainda que os valores dos segundos máximos sejam menores do que os valores dos primeiros (a razão entre os coeficientes de absorção molar dos dois máximos de cada emissor é maior para o CM, ver **Tabela 4.1**).

Tabela 4.1 – Comprimentos de onda máximos, com os respectivos coeficientes de extinção molar, dos espectros de absorção do C2P e CM, em tolueno.

Emissor	$\lambda_{m \acute{a} x}^{1} \left(nm ight)$	$\epsilon^1 \left(M^{-1} cm^{-1} \right)$	$\lambda_{máx}^2$ (nm)	$\epsilon^2 (M^{-1} cm^{-1})$	ϵ^1/ϵ^2
C2P	307	104663	364	42189	2,5
СМ	309	54365	374	7564	7,2

Contrariamente ao que seria de esperar, devido ao aumento da conjugação electrónica, o espectro de absorção do C2P não apresenta um desvio para comprimentos de onda maiores, quando comparado com o espectro de absorção do CM. Embora possua uma arquitetura D-A-D, a ligação dos dois grupos dadores às posições 2 e 7 da piridina (ver Figura 4.B.1, no Anexo 4.B) não afecta a distribuição da densidade electrónica, que está concentrada no sistema conjugado π de cada grupo dador, tal como acontece com o CM e foi verificado através dos cálculos teóricos. A ausência de uma conjugação electrónica eficiente, no C2P, pode também ser confirmada através da semelhança estrutural entre o espectro de absorção deste emissor e o espectro de absorção do CM (os dois máximos são observados em regiões muito idênticas). Apesar da semelhança estrutural dos espectros, os dois emissores apresentam coeficientes de absorção molares diferentes, ver Tabela 4.1. A adição da piridina, com um segundo grupo dador, ao C, resulta num aumento significativo do coeficiente de absorção molar. Se tomarmos os máximos de absorção a menores comprimentos de onda, 307 nm (C2P) e 309 nm (CM), observa-se que o coeficiente de extinção molar do C2P é superior ao coeficiente de extinção molar do CM em, aproximadamente, duas vezes. Quando comparamos os máximos a maiores comprimentos de onda, 364 nm (C2P) e 374 nm (CM), observamos que o coeficiente de extinção molar do C2P é superior ao coeficiente de extinção molar do CM em, aproximadamente, seis vezes. Com base nestes resultados podemos estimar que a transição que corresponde ao máximo a menores comprimentos de onda do CM (309 nm) é pouco afectada pela adição da piridina e do segundo grupo dador (a substituição do grupo metilo pela piridina, no CM, tem certamente influencia na sua estrutura e, por consequente, nas suas propriedades fotofísicas). O aumento do coeficiente de extinção molar do C2P em cerca de duas vezes, aponta, para além de outros possíveis efeitos, como a influência da piridina na estrutura do grupo C, para um resultado cumulativo da absorção, devido ao facto deste emissor possuir dois grupos dadores. Isto significa que esta transição decorre para uma região do dador que é pouco influenciada pelo troca do grupo metilo pela piridina e, posteriormente, pela adição de um segundo grupo dador. A influência da piridina no espectro de absorção do C2P não é considerada para esta discussão, porque só se torna relevante para comprimentos de onda inferiores a 280 nm. A transição que corresponde ao máximo a maiores comprimentos de onda do CM (374 nm) é significativamente afectada pela adição da piridina e do segundo grupo dador. O aumento do coeficiente de absorção molar em, aproximadamente, seis vezes sugere que a estrutura molecular de cada grupo CM, devido ao tamanho do sistema, é alterada de tal forma, que a transição se torna fortemente permitida, para além de ser cumulativa dos dois grupos dadores.

A diferença, observada experimentalmente, entre os espectros de emissão do C2P e CM foi estudada

em maior detalhe, com recurso a cálculos teóricos. Contrariamente aos cálculos teóricos no estado fundamental, os cálculos teóricos com estados excitados, por DFT, requer a utilização da teoria dos funcionais de densidade dependentes do tempo (TD-DFT, do inglês *Time Dependent Density Functional Theory*). Os cálculos aqui apresentados foram realizados sem modelo de solvatação, ou seja, em vácuo, para apenas um emissor. Iniciando os cálculos a partir das estruturas do C2P e CM que foram previamente optimizadas, para um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p), o cálculo das energias de 25 estados singuletos excitados foi realizado com um funcional diferente do utilizado até ao momento, pois em estudos com estados excitados é apropriado a utilização de funcionais que consideram uma correcção de longo alcance, nomeadamente em sistemas com carácter CT. Contrariamente aos funcionais híbridos com correcção de longo alcance, os funcionais híbridos tradicionais têm por base subestimar os valores de energia das excitações verticais (o erro é superior a 1 eV, relativamente ao experimental) [69–71]. Assim, para estes cálculos foi utilizado o funcional CAM-B3LYP com uma função de base 6-31G (d, p).

As forças do oscilador, obtidas a partir dos cálculos teóricos, para o C2P e CM, estão representadas na **Figura 4.22**, assim como os espectros de absorção teóricos, que foram estimados através de um alargamento das forças do oscilador com uma função gaussiana e um valor de largura a meia altura de 0,14 eV (os espectros de absorção foram elaborados em *Chemcraft*, um programa gráfico que é utilizado para visualizar e interpretar os resultados obtidos dos cálculos teóricos [72]).



Figura 4.22 – Forças do oscilador, estimadas pelos cálculos teóricos, para as transições electrónicas do C2P (barras a azul) e CM (barras a vermelho). As linhas a tracejado correspondem aos espectros de absorção, que foram estimados através de várias funções gaussianas, e estão definidos em função do coeficiente de absorção molar, ver **equação 1.24** (página 15). O nível de teória utilizado para o cálculo das forças do oscilador foi o CAM-B3LYP/6-31G (*d*, *p*).

Para as transições electrónicas teóricas apresentadas na **Figura 4.22**, as forças do oscilador do C2P são sempre maiores que as forças do oscilador do CM. Os maiores valores para a força do oscilador do C2P, validam a interpretação que fizemos aos resultados experimentais, no entanto, estes resultados teóricos não nos permitem determinar qual o efeito da piridina na estrutura do dador. Tendo em conta a representação gráfica da orbital molecular HOMO, para o C2P e o CM, estimamos que a piridina não excerça uma forte influencia no sistema conjugado π do C, contudo é de esperar que a sua estrutura seja minimamente afecta como resultado do maior volume molecular da piridina, quando comparado com o grupo metilo. No que diz respeito aos espectros de absorção calculados, ver linhas a tracejado na **Figura 4.22**, é evidente o desvio

total do espectro para comprimentos de onda menores, isto quando comparados com os espectros de absorção experimentais. O espectro teórico do C2P, tal como o espectro de absorção experimental, é significativamente superior ao espectro teórico do CM. Para as condições de ajuste definidas (alargamento com funções gaussianas e um valor de largura a meia altura de 0,14 eV), ambos os espectros de absorção teóricos apresentam uma estrutura semelhante à dos espectros de absorção experimentais, com dois máximos bem definidos para o C2P (270 e 313 nm) e apenas um máximo bem definido para o CM (270 nm), sendo também notório, em ambos os espectros, um ombro, a 290 nm.

No sentido de compreender qual é o efeito que a adição da piridina apresenta na estrutura do grupo dador, o C ligado a uma piridina (CP) foi optimizado no estado fundamental, tendo as forças do oscilador sido posteriormente calculadas, para 25 estados electrónicos excitados. De modo a comparar os resultados teóricos dos três sistemas, foram utilizados os mesmos niveis de teoria, quer para a optimização da estrutura no estado fundamental, quer para os cálculos das forças do oscilador, no estado excitado. A estrutura optimizada, no estado fundamental, do CP, está representada na **Figura 4.23**. Por sua vez, a representação da densidade electrónica na orbital molecular HOMO, obtida para o CP, está representada na **Figura 4.24**, sendo que esta é comparada com as densidades electrónicas obtidas para o CM e C2P.



Figura 4.23 – Estrutura molecular, em três dimensões, do CP, optimizada a um mínimo de energia, para o nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d,p).

O espectro de infravermelho teórico e os valores dos ângulos diedros para as várias ligações do CP, estão representados nos **Anexos 4.A** e **4.B**, respectivamente. Tal como foi observado para o C2P, o CP apresenta um θ , para a ligação entre o C e a piridina, reduzido, que está compreendido entre 34 e 38° (este valor depende dos átomos selecionados). Ainda que apresente um ângulo diedro reduzido, a eficiência da piridina como aceitante é demasiado pequena para atrair a densidade electrónica que se encontra deslocalizada pelo grupo dador. Isto pode ser observado quando se representa a distribuição da densidade electrónica na orbital molecular LUMO, ver **Figura 4.A.7**, no **Anexo 4.A**. Da mesma forma que é observado para o C2P, a distribuição da densidade electrónica na orbital molecular LUMO, ver **Figura 4.A.7**, no **Anexo 4.A**. Da mesma forma que é observado para o C2P, a distribuição da densidade electrónica na orbital molecular LUMO, ver **Figura 4.A.7**, no **Anexo 4.A**. Da mesma forma que é observado para o C2P, a distribuição da densidade electrónica na orbital molecular LUMO concentra-se maioritariamente no grupo do carbazole, sendo que também é observada densidade electrónica na piridina. No caso do CM, como existe um grupo metilo, que não possui qualquer poder de atracção, a densidade electrónica na LUMO concentra-se, em grande parte, no carbazole, ver **Figura 4.19**.



Figura 4.24 – Representação da densidade electrónica na orbital molecular HOMO, obtida a partir dos cálculos teóricos, para o (a) CM, (b) CP e (c) C2P.

As forças do oscilador, calculadas teóricamente para 25 transições electrónicas do CP, estão representadas na **Figura 4.25**, assim como as forças do oscilador para o C2P e CM.



Figura 4.25 – Forças do oscilador, estimadas pelos cálculos teóricos, para as transições electrónicas do C2P (barras a azul), CM (barras a vermelho) e CP (barras a preto). As linhas a tracejado correspondem aos espectros de absorção, que foram estimados através de várias funções gaussianas, e estão definidos em função do coeficiente de absorção molar, ver **equação 1.24** (página 15). O nível de teória utilizado para o cálculo das forças do oscilador foi o CAM-B3LYP/6-31G (*d*, *p*).

De acordo com os cálculos teóricos, a substituição do grupo metilo pela piridina produz um aumento generalizado das forças do oscilador, para as várias transições electrónicas. Isto sugere um claro efeito da piridina na estrutura do dador. Um efeito semelhante ao substituição do metilo pela piridina é observado após a adição de um segundo grupo dador ao CP, para formar o C2P. Contrariamente ao que era esperado, não é observada nenhuma transição na próximo dos 315 nm, como é observado para o C2P ou CM. Esta ausência pode ter duas origens: a primeira prende-se com um forte efeito da piridina na conjugação do grupo dador, que dá origem a um desvio significativo das transições para menores comprimentos de onda. Com a adição do segundo grupo dador ocorre um pequeno aumento da conjugação, que leva a um desvio destas transições para maiores comprimentos de onda; a segunda origem está relacionada com um efeito significativo que a adição de um segundo grupo dador tem na estrutura do C2P. De uma maneira ou de outra, a adição da piridina e de um segundo grupo dador afecta significativamente a estrutura do CM, sem que para isso aumente significativamente a deslocalização da densidade electrónica.

Embora a estrutura dos espectros de absorção teóricos possa ser alterada através do valor de largura a meia altura da função gaussiana, os comprimentos de onda a que estas transições electrónicas decorrem

são geralmente desviados para menores valores, quando comparados com os experimentais. Os desvios dos espectros de absorção teóricos para os experimentais é expectável, tendo em conta as aproximações inerentes aos cálculos teóricos aqui utilizados e também o facto dos cálculos terem sido realizados para apenas uma molécula, em vácuo, não sendo, por isso, consideradas interacções com moléculas idênticas ou com o solvente. Para equiparar os resultados teóricos aos os resultados experimentais, pode-se aplicar um factor de correcção aos espectros de absorção teóricos, que tem como objectivo minimizar a influência das aproximações que são consideradas. Com a aplicação deste factor, que foi estimado através da comparação entre os espectros de absorção teóricos e experimentais de sondas orgânicas, é possivel obter uma sobreposição satisfatória entre os espectros de absorção teóricos e os espectros de absorção experimentais, que foram obtidos em metilciclohexano [73]. Assim, utilizando a relação [74]

$$E_{corrigida} = E_{CAM-B3LYP} \times 0,92 - 0,19, \tag{4.31}$$

é possivel calcular a energia corrigida, em eV, do espectro teórico. Embora a **equação 4.31** não minimize todas as aproximações que são consideradas para obter os espectros teóricos, sendo por isso espectável um ligeiro desvio, esta reduz significativamente a diferença dos espectros teóricos para os experimentais. Na **Figura 4.26** são apresentados os espectros de absorção teóricos, corrigidos com a **equação 4.31**, e os espectros de absorção experimentais, obtidos para o C2P e CM, em metilciclohexano (contrariamente ao tolueno, em metilciclohexano, o corte do solvente é inferior a 250 nm, o que permite observar as bandas mais energéticas, inferiores a 300 nm).

Através da aplicação do factor de correcção aos espectros teóricos do C2P e CM, presentes na **Figura 4.24**, é possivel obter uma sobreposição satisfatória com os espectros de absorção experimentais, nomeadamente para a região superior a 300 nm.



Figura 4.26 – Comparação dos espectros de absorção teóricos (linhas a tracejado), após a correcção com a **equação 4.31**, com os espectros de absorção experimentais (linhas a cheio), em metilciclohexano, para o C2P (cor azul) e CM (cor vermelha). Para o CP (linha a preto) é apenas apresentado o espectro teórico.

Após a excitação a 365 nm, o C2P, em tolueno, apresenta, tal como o CM, uma emissão fluorescente na região do azul com apenas um máximo, a 439 nm, para o C2P, e 449 nm, para o CM. É também observado um ombro a 460 nm, para o C2P, e 470 nm, para o CM, ver **Figura 4.27**. Tal como foi observado para a absorção, a emissão de fluorescência do C2P apresenta um desvio para comprimentos de onda

menores, sendo a diferença para o máximo da emissão do CM cerca de 10 nm. Com base nos cálculos teóricos, nomeadamente nas densidades electrónicas da HOMO e LUMO, foi sugerido a existência de um mecanismo de transferência de carga nos dois emissores, tendo sido sugerido um mecanismo mais eficiente para o C2P. Contrariamente aos espectros de absorção, os espectros de fluorescência dependem da constante dielétrica do solvente, nomeadamente quando esta emissão é proveniente de um estado ¹CT. Os estados ¹CT são fortemente sensíveis à constante dielétrica do solvente, devido ao seu elevado momento dipolar. A identificação destes estados pode ocorrer através da medição do desvio solvatocrómico do espectro de fluorescência. Neste sentido, a emissão de fluorescência do C2P foi medida em solventes com diferentes constantes dieléctricas, ver **Figura 4.27**.



Figura 4.27 – Espectros de emissão do C2P em heptano (linha a preto), metilciclohexano (linha a vermelho), tolueno (linha a verde), acetona (linha a azul) e diclorometano (linha a magenta), à temperatura ambiente. Comprimento de onda de excitação: 365 nm.

O desvio acentuado com o aumento da polaridade do solvente deve-se principalmente à reorientação do dipolo do solvente em torno do dipolo do C2P. Com o rearranjo do solvente em torno do emissor, a energia dos estados CT diminui e observa-se um desvio do espectro para comprimentos de onda maiores, sendo este caracterizado por uma banda larga. Quando a temperatura é reduzida até -196 °C (77 K), o processo dinâmico para a reorientação do solvente em torno do emissor é reduzido, o que faz com que se observe um desvio do espectro para o azul. Os estados ¹LE, por sua vez, são muito pouco sensíveis à alteração da polaridade do solvente. Ao observar a dependência da emissão de fluorescência do C2P com o solvente, torna-se claro que a origem desta emissão está no estado ¹CT. Quando dissolvido em heptano e metilciclohexano, o máximo da emissão de fluorescência é observado a 428 nm, no entanto, é evidente um aumento da área do espectro, ao passar de heptano para metilciclohexano. Em tolueno, o máximo é desviado, relativamente ao máximo em heptano/metilciclohexano, para os 439 nm. A área do espectro aumenta relativamente à emissão em metilciclohexano, o que significa que a energia do estado ¹CT está a diminuir com o aumento da constante dieléctrica do solvente. Em acetona, onde a constante dieléctrica é cerca de nove vezes o valor da constante dieléctrica do tolueno, é observado um desvio da emissão para maiores comprimentos de onda, com o máximo localizado a 470 nm. Por fim, em diclorometano, o espectro de emissão é desviado para maiores comprimentos de onda, com apenas um máximo a ser identificado, a 482 nm. Dos estudos com o diclorometano e clorofórmio observa-se uma diminuição significativa da intensidade que, em clorofórmio, chega a ser praticamente extinta. Um comportamento semelhante, mas que não está relacionado com o efeito de átomo pesado externo, foi observado com os estudos em etanol e acetonitrilo, em que a menor intensidade de fluorescência se deve à solubilidade reduzida do C2P nestes solventes.

Os estudos do desvio solvatocrómico da emissão de fluorescência também foram efectuados para o CM. Na Figura 4.28 estão representados os espectros de fluorescência deste emissor, em solventes com diferentes polaridades.



Figura 4.28 – Espectros de emissão do CM em heptano (linha a preto), metilciclohexano (linha a vermelho), tolueno (linha a verde), acetona (linha a azul) e diclorometano (linha a magenta), à temperatura ambiente. Comprimento de onda de excitação: 370 nm.

De uma forma semelhante ao espectro de fluorescência do C2P, o espectro de fluorescência do CM, em heptano, exibe uma estrutura com apenas um máximo, a 439 nm. Contrariamente à emissão observada em heptano, em metilciclohexano são observados dois máximos, o primeiro a 439 nm, tal como em heptano, e o segundo a 463 nm. Por sua vez, em tolueno, o espectro de fluorescência segue a evolução para os maiores comprimentos de onda, sendo apenas observado um máximo bem definido, a 449 nm. Uma segunda banda, identificada como o segundo máximo, em metilciclohexano, é atenuada e desviada para maiores comprimentos de onda (cerca de 471 nm). Em acetona e diclorometano, apenas se observa um espectro largo, com o máximo a 461 nm.

Embora a emissão do estado ¹CT tenha sido prevista pelos cálculos teóricos e confirmada através dos estudos solvatocrómicos, uma forma experimental alternativa para confirmar a origem do estado ¹CT, ainda que apresente um erro associado elevado, pode ser obtida pelo cálculo da variação de momento dipolar ($\Delta\mu$), entre S_0 e S_1 , através do gráfico de Lippert-Mataga. O momento dipolar do estado excitado ¹CT (μ_{CT}) pode ser estimado a partir do declive da regressão linear de um gráfico do desvio de Stokes ($\Delta\bar{\nu}$) em função da polarizabilidade de orientação do solvente, Δf , que é definido por

$$\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1'}$$
(4.32)

onde ε e *n* correspondem à constante dieléctrica e índice de refracção do solvente, respectivamente. A

equação de Lippert-Mataga [75-77] pode ser obtida através da seguinte relação,

$$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{abs} - \bar{\nu}_{emi} = \bar{\nu}_{abs}^0 - \bar{\nu}_{emi}^0 - 2\left(\frac{(\mu_{cT} - \mu_{GS})^2}{4\pi\varepsilon_0 hca^3}\Delta f\right),$$
(4.33)

onde $(\Delta \bar{\nu}^0)$ corresponde ao valor do desvio de Stokes quando Δf é zero, μ_{GS} corresponde ao momento dipolar no estado fundamental, ε_0 corresponde à constante de permissividade do vácuo e *a* corresponde ao raio da cavidade do soluto, também designado como raio de Onsager. Os parâmetros que foram utilizados para estimar a grandeza do $\Delta \mu$, estão apresentados nas **Tabelas 4.C.1 e 4.C.2**, no **Anexo 4.C**. Na **Figura 4.29** está representado o gráfico de Lippert-Mataga, para o C2P, em diferentes solventes.



Figura 4.29 – Gráfico de Lippert-Mataga, de acordo com a **equação 4.33**, para a dependência do desvio de Stokes, do C2P, com a polarizabilidade de orientação do solvente. A linha tracejada a vermelho corresponde à recta de melhor ajuste, que é dada pela seguinte equação: $\Delta \bar{v} = 9242 \Delta f + 3494 (R^2 = 0.995)$. O erro associado para estes cálculos é cerca de 5 %.

É comum, em emissores que apresentam o mecanismo de transferência de carga, não ser observada uma relação linear, quando se representa graficamente a equação de Lippert-Mataga. Isto deve-se ao facto da equação de Lippert-Mataga ser obtida a partir de um conjunto de aproximações, sendo que apenas considera as interacções dipolo-dipolo. Quando o emissor e o solvente interagem por pontes de hidrogénio, é comum observar uma quebra à linearidade dos resultados. De modo a estimar calcular o $\Delta\mu$ do C2P, foram considerados os primeiros máximos dos espectros de absorção e emissão, ver **Tabela 4.C.1**, no **Anexo 4.C**. Ainda que o erro associado, por considerar a emissão de dois estados distintos, seja elevado, é observada uma boa relação linear entre o $\Delta \overline{\nu}$ e o Δf . Esta relação linear, com um declive acentuado indica que o estado excitado é fortemente afectado pela constante dieléctrica do solvente, ou seja, sugere a existência de um mecanismo de transferência de carga eficiente. O gráfico de Lippert-Mataga foi igualmente realizado para o CM, para os mesmos solventes, ver **Figura 4.30**. Os parâmetros utilizados para este cálculo estão representados nas **Tabelas 4.C.3 e 4.C.4**, no **Anexo 4.C**.

Contrariamente aos resultados obtidos com o C2P, o CM apresenta um ajuste com um coeficiente de correlação menor, ainda que tenham sido considerados os resultados em acetonitrilo (a solubilidade neste solvente é, como já mencionamos, muito reduzida). Uma observação cuidada da **Figura 4.30** leva-nos a separar os resultados em função da polaridade dos solventes. Em heptano, metilciclohexano e tolueno, a energia da emissão, que decorre a partir do estado CT, é pouco afectada pela constante dieléctrica reduzida

do solvente. Por sua vez, nos solventes com uma constante dieléctrica maior (acetona, diclorometano, clorofórmio e acetonitrilo), a energia da emissão é fortemente afectada, diminuindo com o aumento deste parâmetro. Neste sentido, observa-se que o $\Delta \bar{v}$ em função do Δf dá origem a duas rectas com declives diferentes. Assim, na **Figura 4.30** foram adicionadas duas rectas para facilitar a identificação estas duas regiões.



Figura 4.30 – Gráfico de Lippert-Mataga, de acordo com a **equação 4.33**, para a dependência do desvio de Stokes, do CM, com a polarizabilidade de orientação do solvente. A linha tracejada a azul corresponde à recta de melhor ajuste, que é dada pela seguinte equação: $\Delta \bar{v} = 4323 \Delta f + 3839 \ (R^2 = 0.95)$. As rectas tracejadas a preto correspondem aos ajustes considerando estados emissivos diferentes. O erro associado para estes cálculos é cerca de 10 %.

Para estimar a grandeza do μ_{CT} é necessário conhecer a grandeza do μ_{GS} . Neste sentido, o μ_{GS} foi estimado a partir dos cálculos teóricos, que foram realizados anteriormente, no estado fundamental, em vácuo. Assim, para o C2P, o valor estimado de μ_{GS} é 4,02 D, ao passo que, para o CM, o valor estimado de μ_{GS} é 3,46 D. Através do declive da recta de ajuste, os valores calculados do μ_{CT} são 23,9 e 10,6 D, para o C2P e CM, respectivamente. Estes resultados indicam que o mecanismo de transferência de carga no C2P é superior, cerca de duas vezes, ao do CM, o que está totalmente de acordo com a interpretação atribuída aos cálculos teóricos e aos estudos solvatocrómicos, realizados com os espectros de fluorescência dos dois emissores.

O estudo fotofísico para o C2P e CM em solução, foi finalizado com os cálculos dos rendimentos quânticos e tempos de decaimento de fluorescência. Na **Tabela 4.2** estão resumidos todos os parâmetros experimentais, que foram obtidos a partir da análise dos espectros de fluorescência, em solventes com diferentes polaridades e à temperatura ambiente.

Tabela 4.2 – Comprimentos de onda máximos do estado¹CT, rendimentos quânticos e tempos de decaimento de fluorescência, para o C2P e CM, em metilciclohexano, tolueno e diclorometano, à temperatura ambiente. O erro associado aos resultados do Φ_{PF} e τ_{PF} é 3 e 5 %, respectivamente.

Emissor	$\lambda_F^{m \acute{a} x}$ (CT)	$\lambda_F^{m \acute{a} x}$ (CT)	Φ_{PF}	$\tau_{PF}{}^{a}(ns)$	$k_{F}^{a}(s^{-1})$	$k_{NR}^{a} (s^{-1})$
C2P	439 ^a (430) ^b	482 ^c	0,18 ^a (0,17) ^b	7,27	$2,5 \times 10^{7}$	1,1 × 10 ⁸
СМ	449 ^a (441) ^b	462 ^c	0,24 ^{<i>a</i>} (0,21) ^{<i>b</i>}	12,5	1,9 × 10 ⁷	$5,5 \times 10^{7}$

^{*a*} em tolueno; ^{*b*} em metilciclohexano; ^{*c*} em diclorometano;

Embora o CM apresente um Φ_{PF} superior ao C2P, o seu tempo de decaimento elevado, em cerca de duas vezes, reflete um k_{PF} inferior. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos para os coeficientes de absorção molar, que são superiores para o C2P, ver **Tabela 4.1**. Quando dissolvidos em metilciclohexano, os valores de Φ_{PF} diminuem cerca de 6 %, para o C2P, e 14 %, para o CM. No entanto, é necessário ter em conta que este valor também depende das constantes de velocidade não-radiativas, o que limita a informação que se pode extrair destes resultados. Por isso, interpretar a diminuição dos tempos de decaimento com base apenas nos valores do k_F não é de todo correcto. A razão entre os valores do k_F , do C2P e CM, é inferior, em cerca de duas vezes, à razão entre os tempos de decaimento de PF, o que indica que esta diferença apresenta também uma contribuição significativa das constantes de velocidade nãoradiativas (o k_{NR} do C2P é cerca de 50 % superior ao k_{NR} do CM, evidenciando assim a diferença entre as estruturas dos dois emissores, ver **Tabela 4.2**). É, por isso, fundamental estimar o Φ_{ISC} ou Φ_{IC} , para assim identificar o efeito das respectivas constantes nos tempos de decaimento. A estimativa do Φ_{ISC} pode ser feita através de um método de análise da TADF, ver **Capítulo 2**.

4.3.1.3. Estudo fotofísico do C2P num meio rígido

O estudo fotofísico do emissor principal, o C2P, foi, posteriormente, realizado numa matriz de PS. Os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência, do C2P e CM, são apresentados na **Figura 4.31**.



Figura 4.31 – Espectros de absorção, fluorescência e fosforescência do C2P (linha a preto) e CM (linha a vermelho), em PS. O comprimento de onda de excitação foi de 365 nm para o C2P e 370 nm para o CM.

Os espectros de absorção do C2P e CM são semelhantes em PS e tolueno, ver **Figura 4.21**. Por sua vez, os espectros de fluorescência apresentam uma estrutura muito semelhante à que foi obtida em heptano, ver **Figura 4.29**. Com uma largura menor, os espectros de ambos os emissores apresentam apenas um máximo, a 439 nm, para o C2P, e 447 nm, para o CM. À semelhança do que havia sido observado em solventes pouco polares, os espectros de fluorescência do C2P e CM apresenta um ombro, que se localiza a maiores comprimentos de onda, relativamente ao máximo da emissão. No entanto, contrariamente ao que seria de esperar, tendo em conta a semelhança entre os comprimentos de onda dos máximos da fluorescência e as constantes dieléctricas das matrizes, 2,6 (PS) e 2,4 (tolueno), existe uma diferença significativa nas estruturas dos espectros de emissão, nomeadamente na largura e no relevo do ombro. A

razão para esta diferença poderá estar relacionada com o estado físico do meio em que o emissor está inserido, ou seja, enquanto no tolueno existe a liberdade de rotação e a reorientação das moléculas do solvente em torno dos diferentes grupos do emissor, o que resulta numa maior diferença de energia entre os estados ¹LE e ¹CT, em PS a liberdade de rotação e a reorientação das moléculas do solvente é drasticamente reduzida, o que resulta numa menor diferença de energia entre os estados ¹LE e ¹CT, que apenas é estabilizada pela constante dieléctrica da matriz, e, por consequente, numa diminuição da largura do espectro. Assim, a utilização da matriz de Zeonex, que possui uma constante dieléctrica inferior à do PS, 2,3 e 2,6, respectivamente, pressupõe que a diferença de energia entre os estados ¹LE e ¹CT seja ligeiramente menor.

O C2P e o CM apresentam a emissão de fluorescência na região do azul, com a emissão do segundo a maiores comprimentos de onda, tal como foi observado na **Figura 4.21**. Os máximos da emissão de fluorescência para o C2P e o CM, são localizados a 439 nm (2,82 eV) e 447 nm (2,77 eV), respectivamente. Por sua vez, o espectro de fosforescência do CM, possui um máximo a 496 nm (2,50 eV) e é superior ao do C2P, cujo máximo é a 482 nm (2,57 eV). Os espectros de fosforescência, devido à sua emissão estreita e apenas um máximo, apontam para que a emissão tenha origem no estado ³LE. De acordo com o que foi discutido anteriormente, a observação de emissão com origem no estado ³CT é algo raro, não só porque a diferença de energia entre os estados ¹CT e ³CT é muito reduzida, mas também porque a força do oscilador associada a estas transições é reduzida.

O desvio para menores comprimentos de onda, observado para os espectros de fluorescência e fosforescência do C2P, corrobora o que foi observado anteriormente, nos estudos em solução: a adição da piridina reduz o efeito da deslocalização electrónica dos grupos dadores. Os tempo de decaimento de PF do C2P e CM são, em ambos os casos, descritos por apenas duas exponenciais, com um tempo de decaimento médio de 7,26 e 12,8 ns, respectivamente, à temperatura ambiente (as amplitudes e os tempos de decaimento de cada uma das componentes, são dados nas **Tabelas 4.D.1**, no **Anexo 4.D**). Os valores do $\Phi_{\rm PF}$ foram calculados, para o C2P e CM, em PS, de uma forma absoluta, através de uma esfera integradora, ver **Capítulo 5**. Através destas duas grandezas experimentais, é possível determinar o k_F e com isso, interpretar a eficiência da emissão de fluorescência. Na **Tabela 4.3** são dados alguns dos parâmetros fotofísicos que foram obtidos para o C2P e CM, em PS.

Tabela 4.3 – Alguns parâmetros fotofísicos obtidos para o C2P e CM, em PS, à temperatura ambiente. O erro típico dos parâmetros experimentais é o seguinte: $\Phi_{PF} \approx 3 \%$, $\Delta E_{ST} \approx 10 \%$ e $\tau_{PF} \approx 5 \%$.

Emissor	$\lambda_{abs}^{m \acute{a}x}$ (nm)	$\lambda_{PF}^{m lpha x} \ (nm)$	$\lambda_{PH}^{m lpha x} \ (nm)^a$	$\Phi_{PF}{}^{b}$	$ au_{\mathrm{PF}}\left(\mathrm{ns} ight)$	$k_{\mathrm{F}}(\mathrm{s}^{-1})$	$k_{NR} \left(\mathrm{s}^{-1} \right)$	$\Delta E_{ST} (\text{kJ/mol})^c$
C2P	365	438	482	0,17	7,3	$2,3 \times 10^{7}$	1,1 × 10 ⁸	30,0 (311 meV)
СМ	370	446	496	0,20	12	$1,6 \times 10^{7}$	6,3 × 10 ⁷	23,2 (241 meV)

^a espectros obtidos a 77 K; ^b parâmetro obtido de forma absoluta, com uma esfera integradora; ^c estimado com base no método espectroscópico (406 e 452 nm, para o C2P, e 413 e 449 nm, para o CM);

O k_F do C2P é cerca de 32 % superior ao k_F do CM. Apesar da diferença percentual entre o k_F dos dois emissores, esta não justifica a diminuição observada para o τ_{PF} do C2P, relativamente ao τ_{PF} do CM, em cerca de 60 %. Com um aumento de apenas 32 % no k_F , a diminuição acentuada do τ_{PF} do C2P deve-

se também a alterações das constantes não-radiativas, tal como foi discutido para os resultados presentes na Tabela 4.2. O ΔE_{ST} do C2P, calculado pelo método espectroscópico, é superior, em cerca de 7 kJ/mol (≈ 70 meV), ao do CM. Embora os valores possam ser considerados elevados, tendo em conta os valores do ΔE_{ST} que se pretendem para a aplicação em OLEDs (< 100 meV), estes foram estimados no início de cada espectro (on-set) e, por isso, possuem um elevado erro associado. Gibson e Penfold interpretam o ΔE_{ST} espectroscópico como sendo atribuído ao acoplamento entre os estados ¹CT e ³LE [45]. Como mencionamos anteriormente, os estados CT são caracterizados por bandas de emissão muito largas, cuja energia diminui com o aumento da polaridade. Para além disso, o espectro de emissão largo torna difícil a identificação correcta da energia no on-set.

Foi anteriormente discutido e apresentado um método que permite o cálculo teórico do Φ_{ISC} , para um estudo em conexão com a TADF, quando esta emissão cumpre a condição bidirecional. A emissão de TADF é, como já foi referido, observada para os emissores C2P e CM. No entanto, o nosso interesse passa, fundamentalmente, pelo estudo do C2P, tal como já foi mencionado. Do que foi discutido até ao momento, as propriedades fotofísicas que o C2P apresenta são, ainda que a diferença para as propriedades fotofísicas que o CM apresenta não seja significativa, mais promissoras para a aplicação em OLEDs.

Tabela 4.4 – Valores do quociente I_{DF}/I_{PF} , por excitação contínua, para o C2P, em solução e em meio rígido, à temperatura ambiente. O erro associado para o cálculo do quociente I_{DF}/I_{PF} é cerca de 6 %.

Emissor	Metilciclohexano	Tolueno	PS	PtBMA			
C2P	$0,61^a (0,72)^b$	$0,59^a (0,54)^b$	$0,50^a (0,48)^b$	$0,30^a (0,33)^b$			
^a estimado a partir dos máximos das emissões com e sem Ω_2 : ^b estimado a partir das áreas:							

Dos resultados presentes na Tabela 4.4, observamos que os valores do I_{DF}/I_{PF} , em matrizes sólidas (PS e PtBMA), são inferiores aos valores obtidos em solução, para o metilciclohexano e o tolueno. Na base desta diferença está, como já foi referido, a redução acentuada da liberdade de rotação dos grupos dadores do C2P, quando este é dissolvido num meio rígido. A redução da liberdade de rotação destes grupos, tanto no estado singuleto como no estado tripleto, reduz a eficiência do acoplamento vibrónico e isso, tal como foi discutido no início deste capítulo, tem uma forte influência na eficiência da TADF. Tendo em conta o erro associado dos cálculos, podemos afirmar que não existe qualquer diferença entre os valores do I_{DF}/I_{PF} em metilciclohexano e tolueno, isto quando este quociente é obtido através dos máximos de emissão. Por sua vez, quando o I_{DF}/I_{PF} é estimado a com base nas áreas dos espectros, é observada uma diferença entre os valores obtidos nos dois solventes. Através da normalização dos espectros de emissão, com e sem oxigénio, no mesmo solvente, é possível identificar que esta diferença, que resulta da alteração da estrutura do espectro, após o desarejamento, ver Figura 4.D.1 (Anexo 4.D). Como em tolueno, a estrutura dos espectros, com e sem oxigénio, é muito semelhante, a diferença entre os valores de I_{DF}/I_{PF} , estimados a partir do máximo de emissão e da área, é menor. Nas matrizes sólidas, I_{DF}/I_{PF} apresenta uma redução quando se aumenta a constante dieléctrica, de PS para PtBMA, ainda que este aumento não seja significativo, 2,6 e 2,8, respectivamente. As pequenas diferenças entre os valores do I_{DF}/I_{PF} obtidos através dos máximos das emissões e das áreas, resultam, tal como foi observado em solução, de pequenas alterações na estrutura dos espectros, após o desarejamento.

A emissão de TADF, para o C2P e CM, em PS, foi estudada sistematicamente através dos espectros resolvidos no tempo, com o atraso de 150 μ s, na região das altas temperaturas. Na **Figura 4.32** estão representados os espectros de TADF do C2P e CM, em PS, numa gama de temperaturas compreendida entre 5 e 75 °C.

Após a aplicação de um pulso de excitação, é observada uma emissão luminescente, que é identificada como sendo a emissão de TADF. A localização da emissão na região da fluorescência imediata e a sua dependência com a temperatura são duas características importantes, que nos permitem, de forma imediata, identificar esta emissão como sendo correspondente à TADF. No entanto, para confirmar que esta atribuição se encontra correcta, é fundamental efectuar o estudo intensidade desta emissão em função da intensidade de excitação, tal como já foi mencionado anteriormente. Em ambos os emissores, a redução da intensidade de excitação, que é obtida com filtros de densidade neutra com diferentes densidades ópticas, é acompanhada por uma dependência linear da intensidade de emissão, ver **Figuras 4.D.2** e **4.D.3** (**Anexo 4.D**), para o C2P e CM, respectivamente. Estes resultados confirmam que a emissão observada, em ambos os emissores, corresponde, de facto, à TADF.



Figura 4.32 – Espectros de TADF, com um atraso de 150 µs, para (a) C2P e (b) CM, em PS, na gama das altas temperaturas, entre 5 e 75 °C, com um passo de 10 °C. O comprimento de onda de excitação é para o C2P e CM, 365 e 370 nm, respectivamente.

Tal como foi demonstrado no **Capítulo 2**, para os fulerenos e os xantenos, nas altas temperaturas, a emissão de TADF apresenta uma evolução crescente com o aumento da temperatura. No entanto, contrariamente ao que é esperado em emissores com TADF, o aumento da temperatura é acompanhado por uma diminuição acentuada da intensidade de TADF. Que seja do nosso conhecimento, não foram encontrados artigos que reportem a diminuição da intensidade de TADF com o aumento da temperatura. Neste sentido, os resultados e, consequentemente, a interpretação que aqui vamos apresentar são, de certa forma, pioneiros e, por isso, não têm por base o suporte, que geralmente é obtido através de outros trabalhos experimentais. Assim, para que possamos compreender e interpretar a diminuição da intensidade de TADF com o aumento da temperatura, é fundamental estudar a dependência da intensidade da TADF, numa gama de temperaturas mais alargada, ou seja, na região das baixas temperaturas. No entanto, antes de efectuar esse estudo, é importante observar a variação do tempo de decaimento de TADF, dos dois emissores, na

região das altas temperaturas (a mesma gama de temperaturas que foi apresentada na Figura 4.32), ver Figura 4.33.



Figura 4.33 – Tempos de decaimento médio de TADF (pontos a preto), com um atraso de 150 μs, para (**a**) C2P e (**b**) CM, em PS, na gama das altas temperaturas, entre 5 e 75 °C, com um passo de 10 °C. Os pontos a azul e a vermelho, correspondem aos tempos de decaimento de cada uma das duas componentes que descreve o decaimento. O comprimento de onda de excitação é para o C2P e CM, 365 e 370 nm, respectivamente.

O tempo de decaimento de TADF de ambos os emissores é descrito por duas exponenciais (uma componente curta, na região dos microssegundos, e uma componente longa, na região dos milissegundos) e depende fortemente da temperatura. Para o C2P, a variação do tempo de decaimento de TADF, entre 5 e 75 °C, é cerca de 80 %. Esta variação percentual é muito semelhante à variação percentual dos espectros de emissão do C2P, na mesma gama de temperaturas, apresentados na **Figura 4.33 (a)**. Para o CM, embora a variação percentual do tempo de decaimento de TADF, entre 5 e 75 °C, seja semelhante à do C2P, a variação percentual dos espectros de emissão, para a gama de temperaturas entre 5 e 75 °C, é inferior a 70 %. A menor variação dos espectros de TADF, do CM, com a temperatura, pode ser justificada com base no menor valor do k_{NR} , que é inferior em cerca de 50 %, relativamente ao k_{NR} do C2P, ver **Tabela 4.3**.

O estudo da dependência da intensidade da TADF na região das baixas temperaturas foi conseguido com o auxílio do criostato, ver condições experimentais (**Capítulo 5**). Os espectros de fosforescência e TADF, com atraso foram estudados para o C2P, entre -196 e 90 °C, e e para o CM, entre -130 e -30 °C. Na **Figura 4.34**, estão representados os espectros de fosforescência e TADF, para o C2P, numa gama de temperaturas compreendida entre -160 e -45 °C.

Contrariamente ao que foi observado na região das altas temperaturas, o aumento de TADF com a temperatura é observado entre -160 e -45 °C. Para temperaturas inferiores a -160 °C apenas se observa emissão de fosforescência, cujo máximo da emissão está próximo dos 480 nm. Com o aumento da temperatura a emissão de TADF, cujo máximo está próximo dos 440 nm, aumenta exponencialmente até aos -80 °C. A partir desta temperatura, o aumento da intensidade de TADF com a temperatura deixa de ser exponencial e passa a tender para um valor máximo, que é obtido a -45 °C. Para temperaturas superiores a -45 °C, a intensidade de TADF diminui.



Figura 4.34 – Espectros de fosforescência e TADF, com um atraso de 150 µs, em função da temperatura, para o C2P, em PS. Os espectros foram corrigidos para a resposta instrumental. O comprimento de onda de excitação é 365 nm.

Devido ao ΔE_{ST} reduzido, não é possível estudar, de forma individualizada, a dependência das emissões de fosforescência e TADF com a temperatura. Para além das emissões estarem sobrepostas, a partir de -80 °C, a emissão de fosforescência é sobreposta pela emissão de TADF. Neste sentido, para observar a dependência total de cada emissão com a temperatura, e aplicar, com o menor erro possível, os métodos de análise, quer ao máximo de emissão, quer à área do espectro, os resultados presentes na **Figura 4.34** foram analisados com um procedimento que consiste em multiplicar a emissão de fosforescência, obtido a uma temperatura onde a emissão de TADF é desprezável (temperaturas inferiores a -160 °C), e a emissão de TADF, obtido a uma temperatura em que a emissão de fosforescência se assume ser desprezável (temperaturas superiores a 40 °C), por um factor (f_P , para a fosforescência, e f_{DF} , para a TADF), de tal forma que a soma das duas emissões, que são multiplicadas pelo respectivo factor, é o mais próximo possível da emissão experimental combinada, ver o **Anexo 4.D**. Com base neste procedimento, obteve-se a dependência individual das emissões de fosforescência e TADF, com a temperatura, ver **Figura 4.35**.



Figura 4.35 – Representação das (a) intensidades ao máximo de emissão (círculos a cheio) e em área (círculos abertos) e dos (b) tempos de decaimento de fosforescência (pontos a azul) e TADF (pontos a vermelho), em função da temperatura, para o C2P, em PS. Os comprimentos de onda máximos dos tempos de decaimento de fosforescência e TADF são 440 e 482 nm, respectivamente. O comprimento de onda de excitação é 365 nm. O atraso dos espectros de fosforescência e TADF é 150 μ s. O erro típico associado à intensidade máxima e à área é cerca de 5 e 4 %, respectivamente. Por sua vez, o erro típico associado à medição dos tempos de decaimento é cerca de 7 %.

Um procedimento semelhante ao do C2P, foi utilizado para separar as emissões de fosforescência e TADF do CM, que foram estudadas em função da temperatura, ver **Figura 4.D.4** (**Anexo 4.D**). A dependência individual das emissões e os tempos de decaimento de fosforescência e TADF com a temperatura, para o CM, são dados na **Figura 4.D.5** (**Anexo 4.D**).

Para toda a gama de temperaturas estudadas, que engloba as regiões das baixas (-160 a - 45 °C) e altas temperaturas (-45 a 90 °C), observa-se que a dependência da intensidade, ao máximo de emissão, de TADF com a temperatura, se assemelha a uma função gaussiana, em que o valor máximo é observado a -45 °C. Uma dependência muito semelhante é observada quando, ao invés da intensidade ao máximo de emissão, se utiliza a área dos espectros. O comportamento característico da intensidade de TADF com a temperatura, ou seja, o aumento exponencial com a temperatura, apenas é observado para as temperaturas compreendidas entre -160 e -80 °C. Para valores superiores a -80 °C, observa-se uma quebra da tendência exponencial, com o máximo da intensidade da TADF a ser observado, como já foi referido, próximo dos -45 °C. Os resultados obtidos são importantes para compreender a causa que leva à quebra do aumento exponencial e consequente diminuição da intensidade da TADF ainda na região das baixas temperaturas, um comportamento que também é observado para o CM.

Os tempos de decaimento de TADF foram medidos em dois equipamento diferentes (a temperatura à qual foi realizada a alteração do equipamento para medir os tempos de decaimento, está representada na Figura 4.35 (b), por uma linha vertical, a tracejado), devido à queda abrupta com a temperatura: $a - 130 \,^{\circ}C$, o tempo de decaimento de TADF é 640 ms, ao passo que, a 90 °C, o tempo de decaimento diminui para 0,23 ms, o que corresponde a 0,04 % do tempo de decaimento da TADF, a -130 °C. Se dividirmos os tempos de decaimento de TADF em duas regiões, em que a primeira corresponde ao aumento da intensidade (-130 °C até -45 °C) e a segunda corresponde à diminuição da intensidade (-45 °C até 90 °C), podemos estimar uma variação percentual do tempo de decaimento em 95,8 % e 99,1 %, para a primeira e segunda região, respectivamente. Assim, o tempo de decaimento de TADF no limite superior da primeira região, ou seja, a -45 °C, é 4,2 % do valor obtido a -130 °C, ao passo que o tempo de decaimento de TADF no limite superior da segunda região, ou seja, a 90 ℃, é 0,89 % do valor obtido a -45 ℃. Esta análise ajuda a perceber quanto o tempo de decaimento de TADF varia com o aumento da temperatura. Neste sentido, uma primeira interpretação para a quebra da intensidade de TADF, a -45 °C, é o aumento significativo da constante de velocidade de um determinado processo de supressão, que se estima que possa ser a desactivação não-radiativa para $S_0(k_G^T)$, quando comparado com a constante de velocidade de desactivação para S_1 (k_{ISC}^T) . Para temperaturas superiores a -45 °C, o canal mais eficiente para o excitão desactivar, passa a ser fortemente controlado pelo k_G^T , que, tal como vimos no **Capítulo 1**, também é controlado pela temperatura. Assim, com o k_G^T a ser superior ao k_{ISC}^T , é possível prever que a quantidade de excitões que é induzida em rISC, para S₁, diminui com o aumento da temperatura, à medida que a diferença entre estas duas constantes aumenta. Neste sentido, para temperaturas próximas de 100 °C, estima-se que o principal canal de desactivação de T_1 é o canal não-radiativo, para S_0 . Contrariamente ao que anteriormente foi definido como uma forma para identificar a TADF, ver Secção 1.4.2 (página 56), o tempo de decaimento

de fosforescência difere do tempo de decaimento da TADF. Embora não seja significativa, o tempo de decaimento da TADF corresponde, em média, a 80 % do tempo de decaimento da fosforescência, esta diferença é superior ao erro experimental associado (10 %). Uma interpretação para esta diferença é que a emissão de fosforescência resulta de um estado diferente, mas próximo em energia, do estado de onde decorre o rISC. Tendo em conta que a emissão da fluorescência foi atribuída a um estado ¹CT, e a emissão de fosforescência a um estado ³LE, a diferença dos tempos de decaimento aponta para que o rISC decorra a partir de um estado ³CT. Esta interpretação admite que possa existir um acoplamento vibrónico entre os estados ³CT e ³LE, ainda que a transição entre estes dois estados não seja proibida pelas regras de El-Sayed, à semelhança das transições entre estados CT. Adicionalmente, é preciso ter em consideração, devido ao tipo de estrutura dos emissores (estrutura D-A-D), que a diferença entre os tempos de decaimento de fosforescência e os tempos de decaimento de TADF, pode ter origem numa alteração significativa da conformação do emissor, quando este passa do estado tripleto para o estado singuleto.

Quando se atinge a região das altas temperaturas, observamos que, a 15 °C, a intensidade de TADF é ao valor máximo da emissão, a -45 °C. Por sua vez, a 90 °C, este valor diminui para 5,3 % do valor máximo da emissão, a -45 °C. Isto indica que a aplicação do C2P em OLEDs, que funciona geralmente à temperatura ambiente, não vai apresentar mais de 53 % da intensidade máxima de TADF, isto assumindo que o transportador de cargas, que é utilizado em conexão com o emissor, não altera significativamente as suas propriedades fotofísicas. A forma como a intensidade de TADF diminui, na região das altas temperaturas, é muito semelhante, embora simétrica, à forma com que esta aumenta, na região das baixas temperaturas. De forma contrária à intensidade de TADF, a intensidade de fosforescência, ao comprimento de onda máximo, diminui com o aumento da temperatura. Um comportamento semelhante é observado quando se representa a área de fosforescência em função da temperatura, ver **Figura 4.35**. Para temperaturas superiores a -160 °C, é observado uma diminuição da intensidade de fosforescência, sendo que, a dependência com a temperatura, pode ser descrita por uma função sigmóide.

O valor do ΔE_{ST} pode ser estimado, para o C2P e CM, através dos resultados apresentados nas **Figuras 4.35**. Tal como foi apresentado na **Secção 2.2** (página 91), existem dois métodos que podem ser aplicados às intensidade de fosforescência e TADF com atraso, o método de Shombert-Parker e o método não-linear do I_{DF} , e um método de análise que pode ser aplicado ao quociente entre as intensidades de TADF com atraso e o tempo de decaimento de TADF, o método linear do I_{DF}/τ_{DF} . De modo a obter um maior rigor na estimativa do ΔE_{ST} , os métodos de análise mencionados foram aplicados aos valores das áreas das respectivas emissões, $\Phi_{DF} \in \Phi_{PH}$. No entanto, como a forma dos espectros de TADF e fosforescência separados não varia significativamente com a temperatura, a diferença entre os valores do ΔE_{ST} , obtidos utilizando as áreas dos espectros e as intensidades ao máximo de cada emissão, não é superior a 5 %, ver **Tabela 4.D.2** (**Anexo 4.D**). O rigor na estimativa do ΔE_{ST} também depende da aplicação de um factor de correcção aos espectros com atraso, para a variação do tempo de decaimento médio do emissor, ver **equação 4.34**. Este factor é uma correcção fundamental quando a diferença entre o tempo do atraso com que os espectros de TADF e fosforescência são obtidos (na **Figura 4.34**, o atraso dos espectros é 150 μ s) e o tempo de decaimento médio do emissor, a uma determinada temperatura, é reduzida (o quociente entre o atraso e o tempo de decaimento médio do emissor, para a menor temperatura registada, deve ser superior a cerca de 3 %). Assim, podemos definir o factor de correcção a aplicar aos espectros com atraso, f_c , por

$$f_c = \exp(t_{atraso}/\tau), \tag{4.34}$$

onde t_{atraso} corresponde ao atraso com que os espectros de TADF são adquiridos e τ é o tempo de decaimento médio, obtido ao máximo de emissão de TADF. Embora a dependência do tempo de decaimento de fosforescência e TADF com a temperatura seja significativa, o valor do atraso com que os espectros do C2P foram obtidos corresponde, no máximo, a cerca de 3 % do valor do tempo de decaimento (este valor foi estimado para a maior temperatura experimental registada, que é 0 °C). Neste sentido, podemos inferir que f_c não tem um efeito significativo nos valores do I_{DF} , até cerca de -30 °C, apresentados na **Figura 4.35**, e, por consequente, no cálculo do ΔE_{ST} , ver **Figura 4.0.6** (Anexo 4.D). Por sua vez, quando f_c é aplicado aos espectros de TADF do C2P e CM, que foram adquiridos na região das altas temperaturas, ver **Figura 4.34**, e cujo tempo de decaimento médio se aproxima do valor de atraso com que os espectros foram adquiridos, ver **Figura 4.35** (b), observa-se uma forte influência positiva deste parâmetro nos valores das intensidades, que é tanto maior, quanto maior for a temperatura, ver **Figura 4.D.6** (Anexo 4.D). Na **Tabela 4.5** são dados os valores do ΔE_{ST} , calculados pelos três métodos de análise mencionados, para o C2P e o CM, em PS.

Tabela 4.5 – Valores do ΔE_{ST} estimados através da aplicação dos vários métodos de análise, que consideram os ajustes lineares dos quocientes $\Phi_{DF}/\Phi_{PH} = \Phi_{DF}/\tau_{DF}$, e o ajuste não-linear do Φ_{DF} , às áreas dos espectros. Os erros típicos dos métodos de análise, para o C2P, são os seguintes: $\Phi_{DF}/\Phi_{PH} \approx 5\%$, $\Phi_{DF}/\tau_{DF} \approx 7\%$ e $\Phi_{DF} \approx 2\%$. Os erros típicos dos métodos de análise, para o CM, são os seguintes: $\Phi_{DF}/\Phi_{PH} \approx 6\%$, $\Phi_{DF}/\tau_{DF} \approx 5\%$ e $\Phi_{DF} \approx 2\%$.

Métodos	Shombert-Parker	Linear para o Φ_{DF}/ au_{DF}	Não-linear para o Φ_{DF}	Espectroscópico
	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)
C2P	16,3 <i>a</i> (169)	17,6 ^{<i>b</i>} (219)	15,9 ^c (195)	30,0 (311)
СМ	21,1 ^{<i>d</i>} (219)	19,4 <i>°</i> (201)	19,5 ^{<i>f</i>} (202)	23,2 (241)

^{*a*} gama de temperaturas: -160 e -70 °C; ^{*b*} gama de temperaturas: -130 e -70 °C; ^{*c*} gama de temperaturas: -160 e -45 °C; ^{*d*} gama de temperaturas: -130 e -50 °C; ^{*e*} gama de temperaturas: -120 e -50 °C; ^{*f*} gama de temperaturas: -130 e -30 °C;

Quando estimados pelos métodos de análise referidos, os valores do ΔE_{ST} são, para cada emissor e dentro do erro experimental, idênticos. Os ajustes dos respectivos métodos de análise, para o C2P e CM, são apresentados nas **Figura 4.D.7**, **4.D.8** e **4.D.9** (**Anexo 4.D**). Independente do método de análise aplicado, os maiores valores do ΔE_{ST} são obtido para o CM, com a diferença em cerca de 18 % para o C2P, quando se consideram os valores obtidos pelo método não-linear do Φ_{DF} . Os resultados presentes na **Tabela 4.5** confirmam, de certa forma, a interpretação feita para os cálculos teóricos, nomeadamente para a separação espacial das orbitais de fronteira, e os estudos dos desvios solvatocrómicos, em que é evidente a menor eficiência do mecanismo de transferência de carga, para o CM. Tendo em conta que o conceito base para obter um menor ΔE_{ST} passa por criar uma grande separação espacial entre as orbitais de fronteira, dando origem a um mecanismo de transferência de carga eficiente, podemos assumir que os resultados apresentados na **Tabela 4.5**, tendo em conta tudo o que foi discutido anteriormente, são expectáveis. Ainda

assim, os valores do ΔE_{ST} dos dois emissores são elevados para os valores típicos dos emissores de TADF, em OLEDs.

Após o estudo com a excitação pulsada, a TADF do C2P e CM foi estudada por excitação contínua. Tal como foi constatado anteriormente, o aumento de intensidade da fluorescência total, após a remoção do O_2 , aponta para um contributo significativo da TADF. No seguimento dos resultados obtidos com as emissões resolvidas no tempo, o aumento da intensidade da TADF com a temperatura foi estudado entre -180 °C e 25 °C, isto para o C2P. Para o CM, o estudo foi realizado entre -140 e -45 °C. Embora os resultados da emissão por excitação contínua sejam mais complexos, visto que são observadas três formas emissivas em simultâneo, a separação entre a fosforescência e as restantes emissões (PF e TADF) foi conseguida com base num procedimento de tratamento de dados semelhante ao que foi utilizado anteriormente, para separar as emissões da fosforescência e da TADF, obtidas por excitação pulsada. Os resultados obtidos do tratamento de dados são fundamentais para a caracterização da TADF, pois é com base na dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, que é possível aplicar o método de Berberan-Santos e, com isso, estimar o Φ_{ISC} para cada emissor. Assim, os espectros de luminescência, obtidos por excitação contínua e os valores da intensidade ao máximo de emissão de PF/TADF e fosforescência, entre -180 e 25 °C, para o C2P, estão representados na Figura 4.36.



Figura 4.36 – Intensidade de emissão de PF, TADF e fosforescência em função da temperatura. (a) Espectros de emissão de PF/TADF e fosforescência, para o C2P, para a gama de temperaturas de -150 a -60 °C. (b) Intensidade da PF/TADF (pontos a vermelho) e fosforescência (pontos a azul), obtida ao máximo de emissão (438 nm, para a PF/TADF, e 484 nm, para a fosforescência), em função da temperatura. Comprimento de onda de excitação: 350 nm. O erro típico associado às intensidades máximas da PF/TADF e fosforescência é cerca de 5 e 8 %, respectivamente.

Ao invés dos estudos com as emissões resolvidas no tempo, nos estudos por excitação contínua, apenas vamos considerar os valores das intensidades aos máximos de cada emissão. A não utilização das áreas deve-se a uma variação da largura do espectro de fluorescência total com a temperatura, ver Figura 4.E.1 (Anexo 4.E), algo que não é observado nos estudos da emissão de fosforescência e TADF, por excitação pulsada. Para além disso, a subtração do espectro de fosforescência ao espectro de emissão total (PF, TADF e fosforescência), afecta apenas a área e não o máximo da emissão, ver Figura 4.E.2 (Anexo 4.E). Os espectros de luminescência por excitação contínua do CM são dados na Figura 4.E.3 (Anexo 4.F), e foram adquiridos para uma gama de temperaturas compreendida entre -140 e -45 °C. Contrariamente

ao que era esperado, tendo em conta os resultados apresentados na Figura 4.34, a intensidade máxima da fluorescência total, devido ao contributo da TADF, é observada a -60 °C, o que corresponde a uma diferença de -15 °C, relativamente aos estudos das emissões resolvidas no tempo. Um comportamento idêntico é observado para o CM, com a intensidade máxima da fluorescência total, obtida por excitação contínua, a ser observada com uma diferença de -15 °C, relativamente à intensidade máxima da TADF, obtida por excitação pulsada. Uma possível justificação para esta diferença pode ser o tempo de equilíbrio das amostras no interior do criostato. No entanto, esta justificação apenas seria plausível se as condições experimentais não fossem correctamente controladas, o que não é o caso. Para além das condições, para ambos os emissores, serem controladas e mantidas idênticas, ver Capítulo 5, a diferença entre as excitações contínua e pulsada foi, não só observada para os dois emissores, como também nos replicados. Neste sentido, é possível que esta diferença resulte do contributo da PF, o que indica uma dependência desta emissão com a temperatura, à semelhança do que acontece com a emissão de TADF. Isto permite-nos explicar a diferença de -15 °C, entre os resultados experimentais obtidos por excitação contínua e excitação pulsada. Enquanto na excitação pulsada se estima que a origem para a redução da emissão de TADF está num processo de supressão que, para além de aumentar significativamente com a temperatura, também afecta a intensidade de fosforescência, na excitação contínua é preciso ter em conta, para além do processo de supressão no estado tripleto, a influência da fluorescência imediata na emissão de fluorescência total, ainda que se reconheça que os processos de desactivação do estado singuleto também têm influência na excitação pulsada, por intermédio da emissão de TADF. Assim, a influência da fluorescência imediata é de tal forma significativa, que limita o aumento da emissão de fluorescência total em cerca de -15 °C, quando se compara com a emissão resolvida no tempo. Para confirmar esta influência e visto que o este efeito é observado para ambos os emissores, os tempos de decaimento de fluorescência imediata foram estudados em função da temperatura. Na Figura 4.37 estão representados os respectivos tempos de decaimento, em função da temperatura, para os dois emissores.



Figura 4.37 – Tempos de decaimento de PF em função da temperatura, para o (a) C2P e (b) CM, em PS. Como os decaimentos são descritos apenas por duas exponenciais, os pontos a preto correspondem aos tempos de decaimento médios, ao passo que os pontos a azul e vermelho correspondem às componentes curtas e longas dos decaimentos, respectivamente. As rectas a tracejado correspondem ao melhor ajuste dos tempos de decaimento de PF médios, em função da temperatura. Os resíduos dos respectivos ajustes teóricos são dados na **Figura 4.E.4**, assim como os valores das energias de activação, ver **Tabela 4.E.1 (Anexo 4.E)**. O erro típico das medidas experimentais é cerca de 5 %.

O valor do factor pré-exponencial e da energia de activação, para cada uma das componentes do ajuste teórico, do C2P e CM, são dados na Tabela 4.E.1 (Anexo 4.E). O estudo do tempo de decaimento da PF evidência uma clara dependência com a temperatura, que pode ser descrita, por uma soma de duas equações de Arrhenius, ver equação 1.93 (página 57). A dependência teórica do tempo de decaimento de PF com a temperatura, pode ser estimada com base nos resultados experimentais obtidos. Ao representar o inverso do tempo de decaimento experimental da PF em função da temperatura, que é definido pela soma do k_F com o k_G^S e k_{ISC}^S , é possível definir que a variação destas constantes com a temperatura é bem descrita, numa primeira aproximação, pela soma de duas equações de Arrhenius, ver Figura 4.37. Visto que das três constantes de velocidade mencionadas, duas $(k_G^S \in k_{ISC}^S)$ são geralmente dependentes da temperatura, o ajuste com apenas duas equações de Arrhenius permite-nos identificar a energia de activação de cada uma destas duas constantes e, por consequente, interpretar a sua influência para a desactivação do estado singuleto. No Anexo 4.E, está representada a dependência teórica de cada uma das constantes, para o C2P e CM, com a temperatura, ver Figuras 4.E.5 e 4.E.6. Para ambos os emissores, é observada uma diminuição do tempo de decaimento médio de PF, que, no caso do C2P, corresponde a cerca de 36 %, de 12,8 ns, a -196 °C, para 9,40 ns, a 25 °C. A variação do tempo de decaimento médio de PF com a temperatura, para o C2P, é apenas controlada pela componente longa que, com o aumento da temperatura, também diminui cerca de 36 %. Para o C2P é observada uma diminuição linear do tempo de decaimento de PF, que corresponde a cerca de 36 %, de 12,8 ns, a −196 °C, para 9,40 ns, a 25 °C. A variação do tempo de decaimento de PF é unicamente controlada pela componente longa, que com o aumento da temperatura, também diminui cerca de 36 %. Para o CM é igualmente observada uma dependência do tempo de decaimento com a temperatura, sendo que esta também é bem descrita por um ajuste com duas exponencias. A 25 °C, o tempo de decaimento do CM corresponde a cerca de 32 % do valor obtido -196 °C. A variação com o tempo de decaimento de PF é fortemente controlada pela componente longa, que define, para todas as temperaturas medidas, cerca de 83 % do decaimento, ver Tabela 4.D.1 (Anexo 4.D).

Para a gama de temperaturas compreendida entre -180 e -60 °C, ver **Figura 4.36**, podemos definir a variação da intensidade da fluorescência total (I_F) com a temperatura em três regiões operacionais: na primeira região, compreendida entre -180 e -150 °C, é observada uma diminuição do I_F , que nesta região é apenas definida pelo I_{PF} , com o aumento da temperatura; na segunda região, compreendida entre -150e -100 °C, é observada um aumento exponencial do I_F , que se deve ao advento da TADF; na terceira região, que está compreendida entre -100 e -60 °C, é observada uma quebra do aumento exponencial, com o I_F a tender para um valor máximo, que é alcançado a -60 °C. Para temperaturas superiores a -60 °C, a intensidade da fluorescência diminui assimptoticamente até que, a 25 °C, o valor do I_F corresponde a cerca de 50 % do valor do I_F , a -60 °C. Por sua vez, a intensidade de fosforescência é máxima a -180 °Ce diminui para um valor próximo de zero, a 0 °C. Ainda que as intensidades de fosforescência, obtidas por excitação contínua, não sejam totalmente sobreponíveis com as intensidades de fosforescência, obtidas por excitação pulsada, estas apresentam uma evolução semelhante. É certo que na base desta diferença está não só o procedimento utilizado para o tratamento de dados, como também o maior grau de complexidade do espectro de emissão, obtido pela excitação contínua.

A correcta aplicação do método de Berberan-Santos ao quociente I_{DF}/I_{PF} depende fortemente da variação do I_{PF} com a temperatura. Neste sentido, e visto que o tempo de decaimento de PF depende da temperatura, é necessário estimar a variação do I_{PF} com a temperatura, de modo a minimizar o erro associado a este método e, por consequente, ao cálculo do ΔE_{ST} e Φ_{ISC} . Para isso, os valores teóricos do tempo de decaimento médio, ver **Figura 4.37**, o valor experimental do rendimento quântico absoluto de PF, que nos permite estimar o k_F , a 25 °C, permite-nos extrapolar, a partir do I_{PF} nas baixas temperaturas, a dependência do I_{PF} com a temperatura. Assim, ao considerar esta dependência, ainda que tenha como base o ajuste teórico dos tempos de decaimento, estamos a minimizar o erro associado ao cálculo do ΔE_{ST} e Φ_{ISC} . Na **Figura 4.38** estão representados os valores das intensidades experimentais (ao máximo da emissão de PF/TADF), entre -180 e -150 °C, e teóricas, entre -150 e 25 °C, para o C2P.



Figura 4.38 – Intensidade experimental ao máximo da emissão de fluorescência total (pontos a vermelho) e intensidade teórica ao máximo de emissão de PF (pontos a preto), em função da temperatura, para o C2P, em PS. Comprimento de onda de excitação: 350 nm.

Com o aumento da temperatura, é notória a diminuição do I_{PF} , para ambos os emissores (o mesmo procedimento teórico foi aplicado aos resultados experimentais do CM, estão os resultados obtidos são dados na **Figura 4.E.7**, no **Anexo 4.E**). A dependência do I_{PF} com a temperatura é uma fonte de erro significativa nos métodos de análise que consideram os quociente I_{DF}/I_{PF} . Quando o I_{PF} não é constante, é fundamental o estudo da sua dependência com a temperatura. Assumir que este parâmetro é constante (utilizando o valor a -160 °C, introduz um erro no quociente I_{DF}/I_{PF} , no valor da maior temperatura experimental, de cerca de 26 %, para o C2P, e cerca de 40 %, para o CM, ver **Figuras 4.E.8** e **4.E.9** (**Anexo 4.E**), respectivamente. Para além de possibilitar a aplicação do método de Berberan-Santos, que permite determinar, em simultâneo, o ΔE_{ST} e o Φ_{ISC} , estes resultados permitem, não só validar os valores do ΔE_{ST} , estimados através da aplicação dos métodos de análise às emissões resolvidas no tempo, como também calcular o k_{ISC}^T , parâmetro que é fundamental para determinar o Φ_{rISC} . A dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura foi estimada para o C2P e CM e está representada na **Figura 4.39**.



Figura 4.39 – Valores do quociente I_{DF}/I_{PF} , para o C2P (pontos a vermelho) e CM (pontos a azul), em função da temperatura, ao máximo de emissão de TADF, 438 nm e 446 nm, respectivamente. Comprimento de onda de excitação para ambas as amostras: 350 nm. O erro típico dos quocientes I_{DF}/I_{PF} , para o C2P, é cerca de 6 %, ao passo que o erro típico dos quocientes I_{DF}/I_{PF} , para o C2P, é cerca de 6 %, ao passo que o erro típico dos quocientes I_{OF}/I_{PF} , para o C2P, é cerca de 6 %, ao passo que o erro típico dos quocientes I_{OF}/I_{PF} , para o CM, é cerca de 5 %.

Os parâmetros obtidos da aplicação dos métodos de análise, que foram introduzidos na Secção 2.2 (página 91), aos resultados apresentados na Figura 4.39, são dados na Tabela 4.7. Os ajustes lineares e não-lineares, ao resultados experimentais apresentados na Figura 4.39, são dados no Anexo 4.E.

Tabela 4.7 – Valores dos parâmetros $\Delta E_{ST} \in \Phi_{ISC}$, estimados através dos diferentes métodos de análise, que consideram a dependência linear do quociente $I_{DF}/I_{PF} \in I_{DF}/\tau_{DF}$ e não-linear do I_{DF} , com a temperatura. Os erros típicos, para o C2P são os seguintes: método de Berberan-Santos: $\Delta E_{ST} \approx 3\% \in \Phi_{ISC} \approx 3\%$; método de Shombert-Parker: $\Delta E_{ST} \approx 2\%$; método I_{DF}/τ_{DF} : $\Delta E_{ST} \approx 4\%$; método $I_{DF}/\tau_{CF} \approx 4\%$; método $k_{ISC}^T \approx 2\%$. Os erros típicos, para o CM são os seguintes: método de Berberan-Santos: $\Delta E_{ST} \approx 4\%$; método $k_{ISC}^T \approx 2\%$. Os erros típicos, para o CM são os seguintes: método de Berberan-Santos: $\Delta E_{ST} \approx 2\%$ e $\Phi_{ISC} \approx 2\%$; método de Shombert-Parker: $\Delta E_{ST} \approx 5\%$; método I_{DF}/τ_{DF} : $\Delta E_{ST} \approx 3\%$; método I_{DF} : $\Delta E_{ST} \approx 2\%$.

Métodos	Método de Ber Santos	beran-	Shombert- Parker	Linear para o I_{DF}/ au_{DF}	Não-linear para o I _{DF}	Combinação entre o I_{DF}/I_{PF} e τ_{DF}
	$\frac{\Delta E_{ST} \text{ (kJ/mol)}}{\text{(meV)}}$	Φ_{ISC}	$\frac{\Delta E_{ST} \text{ (kJ/mol)}}{\text{(meV)}}$			
C2P	16,1 <i>^a</i> (169)	0,55 ^a	16,5 ^{<i>b</i>} (171)	16,5 ^c (171)	16,6 ^{<i>d</i>} (172)	17,1 ^e (177)
СМ	19,7 ^{<i>f</i>} (204)	0,44 ^{<i>f</i>}	20,4 ^{<i>g</i>} (211)	18,9 ^{<i>h</i>} (196)	20,2 ^{<i>i</i>} (209)	19,4 ^{<i>j</i>} (201)

^{*a*} gama de temperaturas: -140 e -70 °C; ^{*b*} gama de temperaturas: -140 e -15 °C; ^{*c*} gama de temperaturas: -140 e -70 °C; ^{*d*} gama de temperaturas: -150 e -60 °C; ^{*e*} gama de temperaturas: -130 e -70 °C; ^{*g*} gama de temperaturas: -120 e -45 °C; ^{*g*} gama de temperaturas: -130 e -45 °C; ^{*h*} gama de temperaturas: -110 e -45 °C; ^{*h*} gama de temper

Os resultados estimados para o ΔE_{ST} , são, dentro do erro associado e em cada emissor, idênticos para todos os métodos de análise aplicados. Quando os valores do ΔE_{ST} , obtidos pela excitação contínua (ver **Tabela 4.7**), são contrastados com os valores do ΔE_{ST} , obtidos por excitação pulsada (ver **Tabela 4.5**), verificamos que estes são muito próximos. A proximidade destes valores é um forte evidência de que os métodos de análise que consideram apenas o I_{DF} ou o quociente I_{DF}/τ_{DF} podem ser aplicados com um elevado rigor às emissões obtidas por excitação pulsada ou contínua, sendo, por isso, dois excelentes métodos de análise para estimar o ΔE_{ST} , quando não é observada as emissões de PF ou fosforescência, ou seja, em emissores para OLEDs. Por sua vez, a semelhança observada para todos os valores do ΔE_{ST} que foram obtidos com os métodos de análise, apesar das diferentes forma de excitação, demonstram que os procedimentos para tratar os resultados experimentais, são adequados. Para todos os resultados do ΔE_{ST} apresentados, é evidente a diferença entre o valor obtido por qualquer método de análise e o valor obtido pelo método espectroscópico, com o valor do segundo a ser significativamente superior ao valor do primeiro (a diferença entre estes métodos é cerca de 13 kJ/mol, para o C2P, e cerca de 4 kJ/mol, para o CM). A disparidade entre os métodos de análise apresentados, que têm por base a equação de Arrhenius, e o método espectroscópico é, como já mencionámos, conhecida e, no seguimento do que foi discutido na **Secção 4.2**, pode ser interpretada para estes casos particulares, através do método descrito pela **equação 4.30**. Tal como foi descrito na **Secção 4.2**, a variação do ΔE_{ST} em função do parâmetro Γ , permite observar que, quando Γ é elevado, o valor do ΔE_{ST} aproxima-se do valor espectroscópico, ver **Figura 4.40**. No entanto, esta aproximação depende das características do emissor.



Figura 4.40 – Dependência do ΔE_{ST} com k_B/Γ , para o (a) C2P e (b) CM, em PS. As linhas a tracejado representam os valores do ΔE_{ST} obtidos com a linearização da equação de Arrhenius (linha a azul), com a **equação 4.30**, quando $k_B/\Gamma = 100$ (linha a vermelho), e com o método espectroscópico (linha a verde).

Os resultados presentes na Figura 4.40 evidenciam não só a disparidade entre os valores do ΔE_{ST} obtidos pela equação de Arrhenius e pelo método espectroscópico, que é considerável para o C2P, como a diferença entre os valores do ΔE_{ST} obtido pelo o ajuste linear e não-linear da equação de Arrhenius, que é considerável para o CM. A diferença entre os valores do ΔE_{ST} , obtidos através destas duas formas de ajuste com a equação de Arrhenius, demonstra que a aproximação linear nem sempre descreve, de uma forma exacta, a sua dependência exponencial. Por sua vez, um resultado comum para os dois emissores é o aumento do ΔE_{ST} em função parâmetro Γ , ver equação 4.30. O ajuste da equação 4.30, à qual se atribui diferentes valores de Γ , ao k_{ISC}^T experimental, evidencia um aumento do ΔE_{ST} que, no caso do C2P, ainda é muito inferior, em cerca de 11 kJ/mol, ao valor do ΔE_{ST} espectroscópico. No caso do CM, o aumento do ΔE_{ST} com o gama tende para um valor muito próximo do valor estimado para o ΔE_{ST} espectroscópico. Visto que o ΔE_{ST} espectroscópico é um parâmetro que tem um elevado erro associado, devido a ser estimado através do on-set de cada emissão, pode-se assumir que os valores do ΔE_{ST} , obtidos pelos métodos de Arrhenius e espectroscópico, são praticamente idênticos. Tendo em conta o que foi discutido na Secção **4.1**, é possível justificar esta diferença com base nos estados que estão envolvidos na transição $S_1 \leftarrow T_1$. De acordo com o que foi apresentado por Gibson e Penfold, ver Secção 4.1.2.3 (página 222), a diferença entre o ΔE_{ST} da equação de Arrhenius (não-linear) e do método espectroscópico, pode ser justificada com base na energia dos estados ¹CT, ³CT e ³LE [45]. No entanto, para justificar a diferença entre os valores do ΔE_{ST}

do C2P e CM, cujo os resultados são apresentados na **Figura 4.40**, estimamos que é necessário considerar também o estado ¹LE. Anteriormente, na discussão do estudo solvatocrómico, foi demonstrado que o efeito de transferência de carga é mais eficiente para o C2P do que para o CM. Isto significa que o desvio solvatocrómico, ou seja, a estabilização do estado ¹CT com o aumento da polaridade, é mais eficiente no C2P. Por sua vez, a alteração do estado físico da matriz, de líquido para sólido, também afecta a estabilização do estado ¹CT, devido, não só à limitação do movimento da molécula, mas também devido à limitação para a relaxação do solvente. De uma forma contrária à fluorescência, foi sugerido, na discussão da **Figura 4.31**, que a fosforescência teria origem no estado ³LE. No entanto, o *on-set* da emissão de fosforescência, não é equivalente para os dois emissores: no C2P, o *on-set* é observado a comprimentos de onda maiores do que o CM, em que o *on-set* se observa a menores comprimentos de onda, apesar do máximo deste emissor ser localizado a maiores comprimentos de onda, relativamente ao máximo do C2P, ver **Figura 4.41**.



Figura 4.41 – Espectros de fluorescência (linha a azul) e fosforescência (linha a vermelho), para o C2P (linha a cheio) e CM (linha a tracejado), em PS. A linha preta, a tracejado, define os valores de intensidade ao quais foram estimados os *on-set*.

O ΔE_{ST} obtido pela equação de Arrhenius é, para o C2P e CM, atribuído à diferença de energia entre os estados ¹CT e ³CT, em que o estado ³CT possui uma energia maior do que o estado ³LE. No entanto, tendo em conta a menor eficiência do mecanismo de transferência de carga do CM, é de esperar que a diferença de energia entre os estados ¹LE e ¹CT seja menor do que a diferença de energia, entre os mesmos estados, para o C2P. Por sua vez, no tripleto, o estado ³CT possui uma energia maior que o estado ³LE. No entanto, atendendo novamente à eficiência do mecanismo de transferência de carga do CM, é de esperar que a diferença entre estes estados seja reduzida. Na **Figura 4.42**, está esquematiza, para os dois emissores, a discussão apresentada.

Os resultados presentes na **Figura 4.40** apontam para uma limitação da **equação 4.30**: em emissores com uma elevada eficiência de transferência de carga, em que temos vários níveis de energia envolvidos (¹LE, ¹CT, ³LE e ³CT), a dependência do rISC com a energia vibracional não justifica de uma forma completa a diferença dos valores do ΔE_{ST} , estimados pela equação de Arrhenius e pelo método espectroscópico. Neste sentido, a justificação apresentada por Gibson e Penfold é assumida como a melhor descrição para esta diferença. Não obstante desta limitação, emissores em que o mecanismo de transferência de carga é pouco eficiente (os estados LE e CT estão próximos, em energia), como o CM, ou nulo, como o C_{70} , a **equação 4.30** descreve correctamente a diferença nos valores do ΔE_{ST} , entre a equação de Arrhenius e o método espectroscópico.



Figura 4.42 – Esquema dos vários estados de energia envolvidos no ΔE_{ST} , para o C2P e CM, estimado pela **equação 4.30** (apresentado a vermelho) e pelo método espectroscópico (apresentado a preto). No caso CM, o valor do ΔE_{ST} , estimado pelos dois métodos, é idêntico.

O cálculo experimental do Φ_{PF} e teórico Φ_{ISC} , em conjunto com tempo de decaimento da PF, permite estimar não só o Φ_{IC} , como todas as constantes de velocidade que correspondem aos processos de desactivação de S_1 . Assim, na **Tabela 4.8** são dados todos os parâmetros fotofísicos para a desactivação do estado singuleto, para cada um dos emissores estudados.

Tabela 4.8 – Parâmetros fotofísicos para as diferentes formas de desactivação do estado singuleto, obtidos para o C2P e CM, em PS, à temperatura ambiente.

Emissor	$\Phi_{ m PF}{}^a$	$\tau_{\rm PF}{}^{b}({\rm ns})$	$k_{\rm F} ({\rm s}^{-1})$	$\Phi_{\rm ISC}{}^{c}$	$k^{S}_{ISC}{}^{d}\left(\mathrm{s}^{-1}\right)$	$\Phi_{\mathrm{IC}}{}^{e}$	$k_{G}^{Se}\left(\mathbf{s}^{-1}\right)$	ΔE_{ST}^{f} (kJ/mol)
C2P	0,17	7,3	2,3 × 10 ⁷	0,55	6,6 × 10 ⁷	0,35	4,8 × 10 ⁷	19,1 (200 meV)
СМ	0,12	12	1,6 × 10 ⁷	0,44	2,9 × 10 ⁷	0,44	$3,4 \times 10^7$	22,6 (230 meV)

^{*a*} parâmetro obtido de forma absoluta, com uma esfera integradora, à temperatura ambiente; ^{*b*} medido experimentalmente, à temperatura ambiente; ^{*c*} estimado pelo método de Berberan-Santos, para a gama de temperaturas: -140 e -70 °C; ^{*a*} calculado com o tempo de decaimento medido a -65 °C; ^{*e*} calculado através da relação $\Phi_{PF} + \Phi_{ISC} + \Phi_{IC} = 1$, através do valor do Φ_{ISC} extrapolado para a temperatura ambiente, assumindo que k_{ISC}^{S} é constante com a temperatura; ^{*f*} estimado através da **equação 4.30**, com $\Gamma = 100$;

Através do valor experimental do Φ_{PF} , obtido à temperatura ambiente, e do valor teórico do Φ_{ISC} , estimado para a região das baixas temperaturas, foi possível calcular o Φ_{IC} e, por consequente, o k_G^S . Embora o Φ_{IC} seja maior para o CM, o k_G^S calculado é menor, em cerca de 29 %, quando comparado com o k_G^S calculado para o C2P. Esta diferença pode ser interpretada com base nas estruturas dos dois emissores, ou seja, o facto do C2P possuir, nos dois grupos dadores (C), quatro grupos MFA, pode ter um contributo significativo para o aumento do k_G^S , ainda que estes emissores estejam inseridos num meio rígido. Contudo, é importante referir que o CM possui um grupo metilo, que contribui para o aumento do k_G^S . Por sua vez, o k_{ISC}^S do C2P é superior ao k_{ISC}^S do CM, por um factor de 2,3 vezes, e resulta do menor valor do ΔE_{ST} . O k_G^S foi estudado, para os dois emissores, às temperaturas a que foram medidos os tempos de decaimento da PF, assumindo que k_F e k_{ISC}^S são constantes para todas as gamas de temperaturas, ver **Figura 4.43**. É importante mencionar que, enquanto o k_F foi estimado com base nos resultados experimentais obtidos à temperatura ambiente, o k_{ISC}^S foi estimado com base no valor teórico do Φ_{ISC} , obtido pelo método de Berberan-Santos, a baixas temperaturas, e no valor experimental do tempo de decaimento da PF, obtido a -65 °C.



Figura 4.43 – Dependência do k_G^S com a temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a preto), em função da temperatura, ao máximo de emissão de TADF. As linhas a tracejado, a azul e preto, correspondem ao melhor ajuste com a equação de Arrhenius, ver **equação 1.93** (página 57). Os respectivos resíduos e os parâmetros obtidos do ajuste são dados na **Figura 4.E.10** e **Tabela 4.E.2** (Anexo 4.E), respectivamente.

Tal como era esperado, a dependência do k_G^S com a temperatura é bem descrita por apenas uma equação de Arrhenius, sendo que aumento do k_G^S com a temperatura é superior para o C2P, uma aumento que pode ser explicado pelo maior maior número de grupos dadores. A forte dependência exponencial com a temperatura, indica que o k_G^S tem influência na quebra de eficiência da emissão de TADF. A dependência exponencial do k_G^S com a temperatura, também permite explicar a diferença de 15 °C, observada entre os resultados experimentais obtidos por excitação contínua e excitação pulsada.

4.3.1.4. Cálculo do Φ_{PL} e Φ_{EL} , para o DFA2C2P, num meio rígido

Uma das vantagens de estudar emissores que apresentam uma boa eficiência de TADF, quando comparada com a PF, é a possibilidade de conseguir calcular o k_{ISC}^T . Este parâmetro é, a par com o ΔE_{ST} , fundamental para caracterizar correctamente o emissor. Através do k_{ISC}^T , em conjunto com Φ_{ISC} e o Φ_{PF} , é possível estimar o rendimento quântico de fotoluminescência (Φ_{PL}) e o rendimento quântico de electroluminescência (Φ_{EL}), ver **Secção 4.2**. Este último parâmetro permite-nos antecipar, de uma forma aproximada, a eficiência do emissor, quando aplicado em OLEDs. Tendo em consideração os resultados experimentais obtidos para o C2P, primeiro de dois emissores estudados nesta secção, o Φ_{PL} é calculado e comparado com o Φ_{EL} , de acordo com o que foi descrito na **Secção 4.2**. Para o cálculo destes parâmetros, é fundamental o cálculo do Φ_{rISC} experimental.

O Φ_{rISC} experimental (Φ_{rISC}^{exp}) pode ser calculado através da **equação 2.39**, para a qual se obtém que

$$\Phi_{rISC}^{exp} = \frac{\bar{n}}{\Phi_{ISC}(1+\bar{n})},\tag{4.35}$$

onde $\bar{n} = I_{DF}/I_{PF}$. O valor de Φ_{ISC} foi estimado, pelo método de Berberan-Santos (0,545), para a gama de temperaturas compreendidas entre -140 e -70 °C. Contudo, à semelhança do Φ_{PF} , o Φ_{ISC} também varia com a temperatura (o tempo de decaimento de PF diminui com o aumento da temperatura, ver **Figura 4.37**). Neste sentido, e tal como realizado para a dependência do Φ_{PF} com a temperatura, é possível extrapolar,

assumindo que o k_{ISC}^S , que foi estimado através do tempo de decaimento de PF, a -65 °C, é independente da temperatura, a variação do Φ_{ISC} com a temperatura, através dos tempos de decaimento teóricos de PF, que foram estimados através do ajuste aos tempos de decaimento experimentais de PF, ver **Figura 4.44**. Embora tenha como base varias aproximações, o cálculo da dependência do Φ_{PF} e Φ_{ISC} com a temperatura permite obter um maior rigor nos cálculos do Φ_{PL} e Φ_{EL} .



Figura 4.44 – Dependência do Φ_{PF} (pontos a vermelho) e Φ_{ISC} (pontos a preto) com a temperatura, para o C2P, em PS. O Φ_{PF} foi experimentalmente obtido à temperatura ambiente e o k_F calculado, ver **Tabela 4.8**, foi mantido constante para todas as temperaturas. A linha tracejada a vermelho corresponde aos valores teóricos dos rendimentos quânticos, calculados a partir do produto entre os tempos de decaimento teóricos, apresentados na **Figura 4.37**, e o k_F , que foi estimado à temperatura ambiente. O Φ_{ISC} foi estimado através do método de Berberan-Santos, na gama de temperaturas de -140 e -70 °C, e o k_{ISC}^S calculado, ver **Tabela 4.8**, foi mantido constante para todas as temperaturas.

O Φ_{rISC} teórico (Φ_{rISC}^{teo}), que é usado para comparação com o Φ_{rISC}^{exp} , é calculado através da seguinte relação

3

$$\Phi_{rISC}^{teo} = \frac{k_{ISC}^T \tau_{DF}}{1 + k_{ISC}^T \tau_{DF} \Phi_{ISC}},\tag{4.36}$$

em que k_{ISC}^T é estimado através dos valores de *A* e ΔE_{ST} , obtidos do ajuste linear pelo gráfico de Arrhenius, e τ_{DF} é calculado, de uma forma aproximada, através da seguinte relação

$$\tau_{DF} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_P} + k_{ISC}^T},\tag{4.37}$$

sendo que τ_P corresponde ao tempo de decaimento de fosforescência, à temperatura em que a TADF não é operativa, ou seja, a 77 K. Na **Figura 4.45** estão representados os valores calculados do Φ_{rISC}^{exp} e Φ_{rISC}^{teo} , em função da temperatura, para o C2P, em PS.


Figura 4.45 – Dependência do Φ_{rISC}^{exp} (pontos a preto) e Φ_{rISC}^{teo} (pontos a vermelho) com a temperatura, para o C2P, em PS. O erro típico dos valores experimentais é cerca de 4 %.

Na **Figura 4.45**, é notória a diferença entre o Φ_{rISC}^{exp} e o Φ_{rISC}^{teo} , que se começa a destacar próximo dos $-140 \,^{\circ}$ C. No seguimento do que foi discutido anteriormente, a razão para esta diferença está nos processos que são considerados no cálculo do Φ_{rISC}^{exp} , como o número de ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, o aumento do k_G^S e a influência do processo de supressão no tripleto. Por sua vez, no cálculo do Φ_{rISC}^{teo} , embora seja ponderada a dependência do Φ_{ISC} com a temperatura, apenas se considera a dependência exponencial do k_{ISC}^T com a temperatura e a sua influência no τ_P . À semelhança do que foi observado para a tendência experimental do I_{DF} , para temperaturas superiores a $-60 \,^{\circ}$ C, o Φ_{rISC}^{exp} diminui. No entanto, contrariamente à diminuição significativa I_{DF} , a redução do Φ_{rISC}^{exp} é atenuada pela dependência do Φ_{ISC} com a temperatura, ver **equação 4.35**. No sentido de estudar a dependência do Φ_{rISC}^{exp} com a temperatura, nomeadamente na região superior a $-60 \,^{\circ}$ C, foi adicionado, à **equação 4.35**, o parâmetro k_q^T , que caracteriza um processo de supressão, que compete com o k_{ISC}^T , para a desactivação do tripleto. Assim, k_q^T é dado através da seguinte equação

$$k_q^T = k_{ISC}^T \left(\frac{1}{\phi_{rISC}^{exp}} - 1 \right) + \frac{1}{\tau_P},$$
(4.38)

onde k_{ISC}^T é calculado utilizando os valores de *A* e ΔE_{ST} , que foram estimados através do ajuste linear pelo gráfico de Arrhenius. Utilizando o gráfico de Arrhenius, foi estimado, através do ajuste linear da **equação 4.36**, que o k_q^T experimental apresenta um factor pré-exponencial e uma energia de activação, para uma gama de temperaturas compreendida entre – 30 e 25 °C, de 1,4 × 10¹⁰ s⁻¹ e 44,1 kJ/mol.

O Φ_{PL} experimental (Φ_{PL}^{exp}) pode ser obtido através da **equação 2.27**, variando o Φ_{PF} , Φ_{ISC} e o Φ_{rISC}^{exp} , na gama de temperaturas que foi apresentada na **Figura 4.45**. O ajuste teórico do Φ_{PL}^{exp} foi efectuado utilizando a seguinte equação

$$\Phi_{PL}^{teo} = \frac{\Phi_{PF}}{1 - \Phi_{ISC} \left(\frac{k_{ISC}^T}{k_{ISC}^T + \frac{1}{\tau_P} + k_q^T} \right)},$$
(4.39)

em que k_{ISC}^T e k_q^T correspondem aos parâmetros de ajuste. Na **Figura 4.46** está representado o ajuste teórico, com a **equação 4.39**, ao Φ_{PL}^{exp} , em função da temperatura, para o C2P.



Figura 4.46 – Dependência do Φ_{PL}^{exp} (pontos a preto) com a temperatura, para o C2P, em PS. A recta a tracejado corresponde ao melhor ajuste com a equação 4.39. Os resíduos do respectivo ajuste são dados na Figura 4.E.16, no Anexo 4.E.

Com o aumento da temperatura, o Φ_{PL}^{exp} , cujo o valor mínimo, a -170 °C, corresponde ao valor do Φ_{PF} , aumenta de forma exponencial até cerca dos -100 °C. A partir desta temperatura, observa-se uma quebra do aumento exponencial, com o Φ_{PL} a tender para um patamar, onde atinge o valor máximo (0,402), a -60 °C. Para temperaturas superiores a -60 °C, o processo de supressão, que é atribuído como causa para a redução da eficiência da TADF, passa a ter uma influência significativa no tempo de decaimento da TADF, induzindo a sua redução, com o aumento da temperatura. Para melhor compreender a dependência do k_{ISC}^T e k_q^T com a temperatura, na **Figura 4.46** estão representadas as curvas teóricas para cada um destes dois parâmetros, obtidas através do ajustes teórico com a **equação 4.39**, em função da temperatura, para o C2P.

Na região das baixas temperaturas é evidente a contribuição do k_{ISC}^T , ainda que a sua magnitude seja reduzida, para o aumento exponencial do Φ_{PL} . A partir dos $-100 \,^{\circ}$ C, o k_q^T passa a influenciar o tempo de decaimento de TADF, ainda que a sua magnitude seja significativamente inferior à do k_{ISC}^T (a $-75 \,^{\circ}$ C, a magnitude do k_q^T é cerca de 0,4 % da magnitude do k_{ISC}^T). Com o aumento da temperatura, o aumento do k_q^T é considerável e, a $-30 \,^{\circ}$ C, passa a ser cerca de 5,4 % da magnitude do k_{ISC}^T . Por fim, só à temperatura de 48,2 °C é que as magnitudes do k_q^T e k_{ISC}^T são idênticas. Por sua vez, à temperatura de 25 °C, maior temperatura experimental registada, o valor do Φ_{PL} é cerca de 60 % do Φ_{PL} máximo. Assim, apesar de possuírem magnitudes idênticas, pode-se assumir que a influência do k_q^T é significativamente superior à k_{ISC}^T , pois o quociente do k_q^T pelo k_{ISC}^T é inferior a 60% (é importante ter em conta que o k_q^T não é o único processo a influenciar a eficiência da TADF; é preciso contabilizar também o efeito do k_g^S , no estado singuleto).



Figura 4.47 – Dependência dos parâmetros de ajuste k_{ISC}^T (linha a preto) e k_q^T (linha a vermelho), com a temperatura, para o C2P. Estes parâmetros foram estimados através da **equação 4.39**.

Os valores do k_q^T e k_{ISC}^T , estimados através do ajuste com a **equação 4.39**, para o C2P, são dados na **Tabela 4.9**.

Tabela 4.9 – Parâmetros teóricos do k_{ISC}^T e k_q^T , obtidos através do ajuste com a **equação 4.39**, para o C2P, em PS. O erro típico dos parâmetros de ajuste é o seguinte: $A \approx 221 \%$, $\Delta E_{ST} \approx 6 \%$, $B \approx 484 \%$, $E_a \approx 5 \%$.

Parâmetros		k_{ISC}^{T}	k_q^T		
de ajuste	$A(s^{-1})$	ΔE_{ST} (kJ/mol)	<i>B</i> (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	
C2P	1,1 × 10 ⁶	19,0	9,6 × 10 ⁹	43,2	

O valor do ΔE_{ST} , apresentado na **Tabela 4.9**, é, dentro do erro experimental, semelhante ao valor do ΔE_{ST} , estimado através do ajuste com a **equação 4.30**, quando $k_B/\Gamma = 100$ (19,2 kJ/mol). O valor de E_a também é, dentro do erro experimental, semelhante ao valor do E_a obtido através do ajuste linear do k_q^T experimental (44,1 kJ/mol). O factor pré-exponencial do k_q^T (*B*) é significativamente maior do que o factor pré exponencial do k_{ISC}^T (*A*). Esta diferença (o *B* é cerca de quatro ordens de grandeza o valor de *A*) justifica o aumento significativo do k_q^T , numa pequena gama de temperaturas, quando comparado com o aumento do k_{ISC}^T .

O Φ_{EL} experimental (Φ_{EL}^{exp}) foi igualmente calculado para o C2P, seguindo o que foi discutido na Secção 4.2, através da equação 4.16. À semelhança do que foi aplicado para o Φ_{PL} , o ajuste do Φ_{EL} teórico (Φ_{EL}^{teo}) ao Φ_{EL}^{exp} foi obtido através da seguinte equação

$$\Phi_{EL}^{teo} = \frac{1}{4} \left(\frac{1 + 3\frac{k_{ISC}^T}{k_{ISC}^T + \frac{1}{\tau_P} + k_q^T}}{1 - \Phi_{ISC} \frac{k_{ISC}^T}{k_{ISC}^T + \frac{1}{\tau_P} + k_q^T}} \right) \Phi_{PF}$$
(4.40)

em que os k_{ISC}^T e k_q^T correspondem, à semelhança da **equação 4.39**, aos parâmetros de ajustes, sendo que cada constante de velocidade é definida por um factor pré-exponencial, $A \in B$, respectivamente, e uma

energia de activação ΔE_{ST} e E_a , respectivamente. Na **Figura 4.48** está representado o ajuste teórico, com a **equação 4.40**, ao Φ_{EL}^{exp} , em função da temperatura, para o C2P.



Figura 4.48 – Dependência do Φ_{EL}^{exp} (pontos a preto) com a temperatura, para o C2P. A linha a tracejado corresponde ao ajuste com a equação 4.40. Os resíduos do respectivo ajuste são dados na **Figura 4.E.17**, no **Anexo 4.E**.

Em contraste com a fotoluminescência, o valor mínimo do Φ_{EL} é 1/4 do valor do Φ_{PF} , à semelhança do que foi discutido na **Secção 4.1**. O valor máximo do Φ_{EL} (0,395) é muito próximo do valor máximo do Φ_{PL} (0.402), no entanto, a variação do Φ_{EL} com a temperatura, é significativamente maior, visto que este tende para 1/4 do Φ_{PF} . Na **Tabela 4.10** estão presentes os valores do k_q^T e k_{ISC}^T , estimados através do ajuste com a **equação 4.40**, para o C2P.

Tabela 4.10 – Parâmetros teóricos do k_{ISC}^T e k_q^T , obtidos através do ajuste com a **equação 4.40**, estimado para o C2P, em PS. O erro típico dos parâmetros de ajuste é o seguinte: $A \approx 174 \%$, $\Delta E_{ST} \approx 6 \%$, $B \approx 290 \%$, $E_a \approx 5 \%$.

Parâmetros		k_{ISC}^{T}	k_q^T		
de ajuste	$A(s^{-1})$	ΔE_{ST} (kJ/mol)	<i>B</i> (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	
C2P	$1,3 \times 10^{6}$	19,2	$1,6 imes 10^{10}$	44,2	

Os parâmetros de ajuste, obtidos com a **equação 4.40**, são, dentro do erro associado, semelhantes aos parâmetros de ajuste, que foram apresentados na **Tabela 4.9**. Isto permite antever que a dependência do k_q^T e k_{ISC}^T com a temperatura é idêntica à que foi apresentada na **Figura 4.47**. Assim, apesar da forte diminuição do Φ_{PF} , na excitação eléctrica, a eficiência máxima é muito semelhante para as duas formas de excitação. Na **Figura 4.49**, o Φ_{PL} , apresentado na **Figura 4.46**, é comparado com Φ_{EL} , apresentado na **Figura 4.48**.



Figura 4.49 – Dependência do Φ_{PL} (pontos a preto) e Φ_{EL} (pontos a vermelho) com a temperatura, para o C2P. As linhas a tracejado correspondem aos ajustes com a **equação 4.39** (linha a preto) e **equação 4.40** (linha a vermelho).

Tal como mencionamos anteriormente, a excitação por electroluminescência reduz fortemente a influência do Φ_{PF} . No entanto, tendo em conta a variação do Φ_{EL} com a temperatura, a redução do Φ_{PF} não afecta a eficiência máxima do Φ_{EL} . Com base nestes resultados, podemos confirmar que, apesar de apresentar uma TADF eficiente, com a qual conseguimos estimar o quociente I_{DF}/I_{PF} , o C2P possui um Φ_{EL} muito reduzido à temperatura ambiente, como resultado dos processos não-radiativos, que passam a influenciar fortemente a emissão de luminescência, a partir dos -100 °C. Isto permite antever que este emissor não vai apresentar resultados promissores, quando aplicado em OLEDs. Uma simples estimativa com a equação 4.1, leva-nos a antecipar que o η_{ext} , à temperatura ambiente, não será superior a 3,5 %³. Por sua vez, os resultados teóricos do Φ_{PL} e Φ_{EL} , estimados com base nos resultados experimentais obtidos para o CM, demonstram que, apesar da eficiência da TADF ser cerca de duas vezes menor do que a do C2P, a menor influência dos processos não radiativos $(k_G^S \in k_G^T)$ pode levar a que o $\Phi_{PL} \in \Phi_{EL}$, à temperatura ambiente, seja muito próximo dos valores do C2P, ver Figura 4.50 (para o CM, a estimativa do Φ_{PL} e Φ_{EL} , à temperatura ambiente, é apenas teórica, pois os resultados experimentais vão até -45 °C. Uma simples experiência com o C2P, permite constatar que, quando os valores experimentais, superiores a -60 °C não são considerados, o valor do ajuste teórico, à temperatura ambiente, é cerca de 25 % superior ao valor experimental). Os parâmetros obtidos do ajuste teórico, aos resultados experimentais do CM, são dados na Tabela 4.11.



Figura 4.50 – Dependência do Φ_{PL} (pontos a preto) e Φ_{EL} (pontos a vermelho) com a temperatura, para o C2P (círculos a cheio) e CM (círculos a aberto). As linhas a tracejado correspondem aos ajustes com a **equação 4.39** (linha a preto) e **equação 4.40** (linha a vermelho). Os resíduos do respectivos ajustes, para o CM, são dados nas **Figura 4.E.16** e **4.E.17**, no **Anexo 4.E**.

Os valores do ΔE_{ST} , estimados para o Φ_{PL} e Φ_{EL} e apresentados na **Tabela 4.11**, são idênticos ao valor do ΔE_{ST} , obtido através da aplicação da **equação 4.30**. Por sua vez, a energia de activação que descreve o k_q^T , difere do Φ_{PL} para o Φ_{EL} . Esta diferença é justificada pela ausência de resultados experimentais na região de temperaturas em que esta constante passa a ser significativa.

Tabela 4.11 – Parâmetros teóricos do $k_{ISC}^T \in k_q^T$, obtidos através do ajuste com a **equação 4.39** (Φ_{PL}) e **equação 4.40** (Φ_{EL}), para o CM, em PS. O erro típico dos parâmetros de ajuste para o Φ_{PL} é o seguinte: $A \approx 248$ %, $\Delta E_{ST} \approx 5$ %, $B \approx 250$ %, $E_a \approx 3$ %. O erro típico dos parâmetros de ajuste para o Φ_{EL} é o seguinte: $A \approx 231$ %, $\Delta E_{ST} \approx 5$ %, $B \approx 290$ %, $E_a \approx 2$ %.

Parâmetros		k_{ISC}^{T}	k_q^T		
de ajuste	$A(s^{-1})$	ΔE_{ST} (kJ/mol)	<i>B</i> (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	
Φ_{PL}	$1,0 \times 10^{6}$	22,7	9,4 × 10 ⁹	68,6	
Φ_{EL}	$1,1 \times 10^{6}$	22,8	$1,5 imes 10^{10}$	85,8	

Apesar dos emissores aqui apresentados não serem promissores para a aplicação em OLEDs, este estudo pode ser utilizado para extrair algumas informações relevantes, no que diz respeito à idealização e concepção de novos emissores, cujo objectivo passa pela emissão no azul. O FA2N é o segundo emissor a ser estudado, em conexão com a aplicação em OLEDs.

4.3.2. Caracterização fotofísica do FA2N

O FA2N foi o segundo emissor, com emissão de TADF, a ser estudado para uma possível aplicação em OLEDs. Esta molécula, que também foi idealizada com uma arquitetura D-A-D, apresenta uma emissão fluorescente na região do amarelo e é composta por dois grupos dadores (FA) e um aceitante (N), ver **Figura 4.51**. Contrariamente ao estudo que foi apresentado para o C2P, o estudo com o FA2N não se encontra num estado tão avançado, devido à menor quantidade de composto disponível. Dito isto, muitos dos resultados experimentais, aqui apresentados ainda se encontram numa fase preliminar. No entanto, tendo em conta o que foi discutido na **Secção 4.1**, nomeadamente no que diz respeito às propriedades fotofísicas (Φ_{PF} elevado e ΔE_{ST} reduzido) que um emissor deve possuir para ser um excelente candidato para a aplicação

em OLEDs, o FA2N pode ser tido como promissor para esta aplicação, ainda que a sua emissão não seja na região do azul. O percurso sintético para obter o FA2N está descrito, de uma forma sucinta, no **Anexo 4.F**.

4.3.2.1. Estudo teórico do FA2N

No seguimento dos cálculos teóricos realizados para o C2P e CM, a estrutura molecular do FA2N foi optimizada, no estado fundamental, ao valor mínimo de energia, utilizando o DFT com um nível de teoria idêntico ao utilizado anteriormente, ou seja, PBE1PBE/6-31G (d, p). A estrutura molecular tridimensional, obtida após a optimização teórica do FA2N, está representada na **Figura 4.51 (b)**.



Figura 4.51 – Estrutura molecular do FA2N em (a) duas dimensões e (b) três dimensões. A estrutura molecular em (b) foi optimizada a um valor mínimo de energia, para um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p).

A estrutura molecular do FA2N foi optimizada ao valor mínimo de energia (o espectro de infravermelho teórico do FA2N, que está presente na **Figura 4.A.5** (**Anexo 4.A**), não apresenta qualquer frequência imaginária) e apresenta um valor idêntico de θ , que varia entre 33 e 36° (este valor varia entre estes dois valores, consoante os átomos selecionados), para as duas ligações entre os grupos dadores e o aceitante, que está longe da ortogonalidade. No **Anexo 4.B** são apresentados os valores de alguns ângulos e comprimentos de ligação, obtidos a partir dos cálculos teóricos do FA2N. O valor de θ ser inferior a 40° (ver **Tabela 4.B.3**, no **Anexo 4.B**, para os valores certos), pode ter uma influência positiva na grandeza do Φ_{PF} . No entanto, tal como foi mencionado para o C2P e CM, a liberdade de rotação das duas unidades de dimetoxifenil, que também possuem um valor de θ reduzido (o valor de θ é, para a ligação entre as duas unidades de dimetoxifenil e a ponte aromática, é inferior a 30°), podem afectar negativamente a eficiência da transição radiativa, através do aumento das transições não-radiativas. Na **Figura 4.52** está representada a densidade electrónica nas orbitais de fronteira do FA2N.

De acordo com os cálculos teóricos do FA2N, a densidade electrónica na HOMO, encontra-se distribuída ao longo do sistema conjugado π , dos dois grupos dadores, no entanto, é possível observar a existência de densidade electrónica no grupo aceitante. Na LUMO, a densidade electrónica é largamente transferida dos grupos dadores para o grupo aceitante. Com base nas energias das orbitais de fronteira, é possível estimar o ΔE_{HL} em 2,50 eV. Este valor é menor em 1.26 e 1.28 eV, relativamente aos valores do

 ΔE_{HL} do C2P e CM. Esta diferença pode ter origem na maior deslocalização da densidade electrónica pela estrutura do FA2N, que não só é motivada pelos valores de θ reduzidos, mas também pelo forte poder atractivo do grupo nitro.



Figura 4.52 – Densidade electrónica das orbitais moleculares de fronteira, obtidos a partir dos cálculos teóricos, para o FA2N.

4.3.2.2. Estudo fotofísico do DFA2N em meio rígido

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência do FA2N, em ciclohexano e à temperatura ambiente, estão representados na **Figura 4.53**. O espectro de absorção do FA2N apresenta uma banda larga, com o máximo próximo dos 470 nm, na região do visível. Por sua vez, a estrutura do espectro de fluorescência do FA2N é algo semelhante à estrutura do espectro de fluorescência do C2P, no mesmo solvente, o que é consistente com uma emissão do estado ¹CT. No entanto, contrariamente ao C2P, o máximo de emissão do FA2N é observado na região do amarelo, a 545 nm.



Figura 4.53 – Espectros de absorção (linha a preto) e emissão de fluorescência (linha a azul) do FA2N, em ciclohexano, à temperatura ambiente. O comprimento de onda de excitação é 470 nm.

Quando dissolvido em PS, o espectro de fluorescência do FA2N é definido por uma banda larga, sem qualquer estrutura vibracional, ver **Figura 4.54**. Este tipo de estrutura é, como vimos para o C2P e CM, característica de emissões com origem num estado ¹CT. A emissão de fosforescência, por sua vez, apresenta uma estrutura com um máximo bem definido e com um relevo a maiores comprimentos de onda.



Figura 4.54 – Espectros de fluorescência (linha a azul) e fosforescência (linha a vermelho) do FA2N, em PS. O comprimento de onda de excitação é 450 nm.

De modo a investigar a eficiência do mecanismo de transferência de carga da fluorescência e da fosforescência, os espectros de emissão foram estudados em ZX, uma matriz que apresenta uma polaridade menor do que o PS. Na **Figura 4.55**, os espectros de luminescência do FA2N, em PS, são comparados com os espectros de luminescência, em ZX.



Figura 4.55 – Espectros de fluorescência (linha a azul) e fosforescência (linha a vermelho) do FA2N, em PS (linha a cheio) e ZX (linha a tracejado). O comprimento de onda de excitação, em PS e ZX, é 440 e 450 nm, respectivamente.

Embora a diferença de polaridade, entre o ZX e PS, não seja significativa, é notória a existência de um desvio das emissões de fluorescência e fosforescência, para maiores comprimentos de onda, quando se altera a matriz, de ZX para PS. Começando pela emissão de fluorescência, o desvio do máximo, entre ZX e PS, é cerca de 23 nm, ao passo que no caso da emissão de fosforescência, o desvio do máximo é cerca de 18 nm. Para além de promover um desvio dos máximos, a alteração da matriz também afecta a estrutura dos espectros de fluorescência e fosforescência. A emissão de fluorescência é a que apresenta a maior alteração da estrutura, com a mudança da matriz: a emissão alarga e ocorre uma perda do relevo, a maiores comprimentos de onda, quando se altera de ZX para PS. Na emissão de fosforescência, para além do desvio do máximo, para maiores comprimentos de onda, é também evidente a perda de resolução da estrutura da emissão, nomeadamente do relevo a maiores comprimentos de onda, quando se altera de ZX para PS. Os desvios e as alterações estruturais das emissões de fluorescência e fosforescência e fosforescência se atera de ZX para PS. Os

cuja polaridade não difere significativamente, permitem antever que a eficiência do mecanismo de transferência de carga, no FA2N, é elevado.

A caracterização do estado singuleto do FA2N, foi iniciada com a medição experimental do rendimento quântico e do tempo de decaimento de PF. Na **Tabela 4.12**, são dados alguns parâmetros fotofísicos, que foram estimados para o FA2N em PS.

Tabela 4.12 – Parâmetros fotofísicos obtidos para o FA2N, em PS. O erro típico do Φ_{PF} e τ_{PF} é cerca de 2 e 5 %.

Emissor	$\lambda^{m \acute{a} x}_{abs} \ ({ m nm})$	$\lambda_F^{m {lpha} x} \ ({ m nm})$	$\lambda_{PH}^{m \acute{a} x} \ ({ m nm})^a$	$\Phi_{ m PF}{}^b$	$k_{\rm PF}({\rm s}^{-1})$	$k_{\rm NR} ({\rm s}^{-1})$	$\Delta E_{ST} (\text{kJ/mol})^c$	$ au_{ m PF}$ (ns)
FA2N	478	585	630	0,57	8,6 × 10 ⁷	6,5 × 10 ⁷	15,2 (158 meV)	6,6

^{*a*} espectros obtidos a 77 K; ^{*b*} parâmetro obtido de forma absoluta, com uma esfera integradora; ^{*c*} estimado com base no método espectroscópico (514 e 550 nm, para o *on-set* da fluorescência e fosforescência, respectivamente).

Através dos valores experimentais do rendimento quântico e tempo de decaimento de PF, é possivel verificar que a principal forma de desactivação de S_1 é através da emissão de fluorescência. Por sua vez, apenas 43 % da população em S_1 é que desactiva através de um processo não-radiativo, que pode ser IC ou ISC. Com base nos valores do tempo de decaimento de fluorescência, é possivel estimar que a soma das constantes de velocidade não-radiativas é cerca de 76 % do valor do $k_{\rm PF}$, ou seja 6,5 × 10⁷ s⁻¹. O tempo de decaimento de fluorescência do FA2N, em PS é descrito por apenas duas exponenciais, sendo independente da temperatura, ver **Figura 4.56**.



Figura 4.56 – Tempos de decaimento de PF em função da temperatura, para o FA2N, em PS. Como os decaimentos são bem descritos apenas por duas exponenciais, os pontos a preto correspondem aos tempos de decaimento médios, ao passo que os pontos a azul e vermelho correspondem às componentes curtas e longas dos decaimentos, respectivamente. As rectas a tracejado servem para identificar a tendência dos tempos de decaimento de PF médios, em função da temperatura. O erro associado à medidas experimentais apresentadas é cerca de 5 %. Os parâmetros de ajuste, para cada componente, são dados na **Tabela 4.G.1**, no **Anexo 4.G**.

A emissão de TADF do FA2N é observada após a remoção do oxigénio. No entanto, contrariamente ao C2P e CM, esta só foi identificada utilizando excitação resolvida no tempo. Ao ser estudada por excitação contínua, a variação da intensidade de fluorescência total, na ausência de oxigénio, com a temperatura é constante, o que significa que o contributo da TADF, por fotoluminescência, para a fluorescência total é fortemente reduzido. A justificação para o fraco contributo da TADF está no elevado rendimento quântico de PF e, muito possivelmente, no baixo rendimento quântico de formação de tripleto. A par com o FA2N,

existem outros emissores, que também possuem um elevado rendimento quântico de PF, como é o caso da eosina, fluoresceína ou da octaetilporfina, cujo o estudo da TADF apenas pode ser realizado usando os espectros de emissão resolvidos no tempo.

Os espectros de emissão de TADF em função da temperatura, obtidos por excitação resolvida no tempo, para o FA2N, em PS, estão representados na **Figura 4.57**. À semelhança do que foi observado para o C2P e CM, o aumento da temperatura, entre 5 e 55 °C, induz uma redução da intensidade de emissão de TADF. Tomando como base o estudo do C2P, a justificação para esta redução está no aumento exponencial de um processo de desactivação não radiativa, que decorre no estado tripleto, sendo que a eficiência deste processo, nas altas temperaturas, excede significativamente a eficiência do rISC. Por sua vez, a tendência constante do tempo de decaimento de PF, nas altas temperaturas, permite antever que, contrariamente ao C2P, a influência do k_G^S na quebra da emissão de TADF, é reduzida.



Figura 4.57 - Emissão de TADF em função da temperatura (5, 25 e 55 °C), por excitação resolvida no tempo, para o FA2N, em PS. Comprimento de onda de excitação: 450 nm.

Com base nestes resultados, torna-se fundamental, à semelhança do que foi realizado para o C2P e CM, o estudo da emissão de TADF na região das baixas temperaturas. Assim, na **Figura 4.58**, é apresentada a dependência da emissão de TADF com a temperatura, para o FA2N, em PS.

Tendo em conta os estudos apresentados para o C2P e CM, o aumento da intensidade da TADF é observado na região da baixas temperaturas. A -196 °C, a única emissão observada é a fosforescência, no entanto, o aumento da temperatura em 16 °C, para -180 °C, leva a um aumento reduzido da intensidade. A partir de -180 °C, o aumento da temperatura é acompanhado por um aumento exponencial da intensidade e um desvio do máximo de emissão, o que é consistente com o aparecimento da TADF. Próximo dos -90 °C, observa-se uma quebra do aumento exponencial da intensidade da TADF, que passa a tender para uma intensidade máxima, que é atingida a -30 °C. Para valores de temperatura superiores a -30 °C, a intensidade da TADF diminui. Com base nos espectros da fosforescência e TADF, podemos afirmar que o ΔE_{ST} do FA2N é, dos três emissores aqui estudados, o menor.



Figura 4.58 – Dependência da emissão de TADF, com a temperatura, para o FA2N, em PS. A gama de temperaturas estudada está compreendida entre –196 e –45 °C, com um intervalo de 15 °C após os –180 °C. Comprimento de onda de excitação: 450 nm.

A proximidade entre a fosforescência e a TADF requer um procedimento para o tratamento de dados semelhante ao que foi aplicado para o C2P e CM. Assim, o procedimento utilizado para separar a emissão de TADF da emissão de fosforescência é idêntico ao que está apresentado na **Figura 4.D.4** (**Anexo 4.D**), com a única diferença a ser a correspondência entre o máximo do espectro da TADF, na ausência de fosforescência, e os espectros experimentais (com o aumento da temperatura, a emissão de TADF desvia para menores comprimentos de onda). Para minimizar o erro inerente ao desvio do máximo de emissão de TADF, os resultados experimentais, aos quais foram aplicados os métodos de análise, foram as intensidades das áreas. Assim, na **Figura 4.59** está representada a dependência da intensidade da área do espectro de TADF e fosforescência com a temperatura, para o FA2N, em PS.



Figura 4.59 – Intensidade da área da fosforescência (pontos a vermelho) e TADF (pontos a preto) em função da temperatura, para o FA2N, em PS (o intervalo de temperaturas está compreendido entre -180 e -30 °C, com um intervalo de 15 °C). Comprimento de onda de excitação: 450 nm.

Como os resultados apresentados na **Figura 4.58** foram obtidos com excitação pulsada, os únicos métodos de análise que podem ser aplicados, apenas permitem estimar o ΔE_{ST} . Assim, na **Tabela 4.13** são dados os valores do ΔE_{ST} , estimados através dos métodos de análise que consideram o I_{DF}/I_P (método de Shombert-Parker) e o I_{DF} . O método de análise do I_{DF}/τ_{DF} foi apenas estimado para três temperaturas (-60 a

-30 °C), às quais os resultados do I_{DF} se sobrepõem com os valores do τ_{DF} . Os tempos de decaimento de DF, determinados experimentalmente, estão representados na **Figura 4.60**.



Figura 4.60 – Representação dos tempos de decaimento de DF, em função da temperatura, para o FA2N, em PS. Como os decaimentos são descritos apenas por duas exponenciais, os pontos a preto correspondem aos tempos de decaimento médios, ao passo que os pontos a vermelho e azul correspondem às componentes curtas e longas dos decaimentos, respectivamente. O comprimento de onda de excitação e emissão é 450 e 585 nm, respectivamente. O erro típico para os resultados experimentais é cerca de 8 %.

A ausência dos valores do τ_{DF} para temperaturas inferiores a -60 °C deve-se a uma limitação intrumental (o equipamento utilizado para a aquisição dos espectros resolvidos no tempo, apesar de permitir a aquisição de tempos de decaimento longos, não é viável para o estudo sistemático e detalhado de emissores com tempos de decaimento superiores a 15 ms, pois a aquisição é feita através de um sistema de *time per flash*, ver **Capítulo 5**).

Tabela 4.13 – Valores do ΔE_{ST} , estimados através da aplicação dos métodos que consideram o quociente I_{DF}/I_P e apenas o I_{DF} . Os erros típicos dos métodos de análise de Shombert-Parker e I_{DF} são 3 e 1 %, respectivamente.

Métodos	Shombert-Parker	Não-linear para o I _{DF}	Linear para o I_{DF}/τ_{DF}	Espectroscópico
	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)
FA2N	8,6 (89)	8,1 (84)	7,5 (78)	15,2 (160)

De acordo com o que foi discutido nas **Secções 4.1** e **4.2**, o valor reduzido do ΔE_{ST} (< 100 meV) é, em conjunto com o elevado rendimento quântico de PF, uma propriedade fundamental para que o emissor apresente uma boa eficiência quântica interna e, por consequente, externa. Quando estimado pelos métodos de Shombert-Parker e I_{DF} , os valores do ΔE_{ST} são, dentro do erro, idênticos e inferiores a 100 meV. O valor reduzido do ΔE_{ST} pode ser justificado com base o forte carácter electrodoador e electroatractor, do dador e aceintante, respectivamente (é importante relembrar que o ângulo diedro entre o dador e o aceitante é reduzido, pois θ varia entre 33 e 36°). Por sua vez, quando estimado pelo método espectroscópico, o ΔE_{ST} é cerca de 7 kJ/mol superior aos valores do ΔE_{ST} , obtidos pelos métodos de análise. A caracterização dos parâmetros fotofísicos que correspondem aos diferentes processos de desactivação do estado singuleto do FA2N, é dada na **Tabela 4.14** e foi conseguida através do cálculo experimental do Φ_{ISC} . A medição experimental do Φ_{ISC} foi realizada, numa solução de ciclohexano, utilizando a técnica de fotólise por pulso de laser e está descrita, de uma forma detalhada, no **Anexo 4.H**.

Emissor	$\Phi_{ m PF}$	$k_{\rm F}({\rm s}^{-1})$	$\Phi_{ m ISC}{}^a$	$k_{ISC}^{S}\left(\mathrm{s}^{-1}\right)$	$\Phi_{\rm IC}{}^c$	$k_G^S(\mathbf{s}^{-1})$	$\Delta E_{ST} (\text{kJ/mol})^d$	$ au_{\mathrm{PF}} (\mathrm{ns})^{e}$
FA2N	0,57 ^{<i>a</i>} (0,56 ^{<i>b</i>})	8,6 × 10 ⁷	0,20	3,0 × 10 ⁷	0,23	$3,5 \times 10^{7}$	8,1 (84 meV)	6,60

Tabela 4.14 – Parâmetros fotofísicos para as diferentes formas de desactivação do estado singuleto, obtidos para o FA2N. O erro típico do Φ_{PF} , Φ_{ISC} e τ_{PF} é cerca de 2, 10 e 5 %.

^{*a*} parâmetro obtido de forma absoluta, com uma esfera integradora, em PS; ^{*b*} estimado experimentalmente, em ciclohexano; ^{*c*} estimado através da relação $\Phi_{PF} + \Phi_{ISC} + \Phi_{IC} = 1$; ^{*d*} estimado através do método não-linear, do I_{DF} ; ^{*e*} estimado experimentalmente, em PS.

A semelhança entre os rendimentos quanticos de PF, em PS e ciclohexano, e leva-nos a considerar o Φ_{ISC} experimental, obtido em ciclohexano, para estimar o Φ_{IC} e, por consequente, o k_G^S . Tendo em conta o erro típico, é possivel assumir que a eficiência do Φ_{ISC} é idêntica à do Φ_{IC} . Assim, a eficiência reduzida da TADF, pode ser explicada, em parte, pela baixa eficiência do Φ_{ISC} , apesar do ΔE_{ST} ser reduzido. Tal como foi discutido anteriormente, para o estudo da TADF na fotoluminescência é necessário um elevado Φ_{ISC} , algo que este emissor não possui. Neste sentido, espera-se que a aplicação do FA2N em OLEDs apresente uma eficiência superior aquela que foi estimada, para o C2P e CM. O cálculo do k_{ISC}^T , não sendo possivel com os dados experimentais disponíveis, através da **equação 2.30**, pode ser estimado através da **equação 2.8** e ΔE_{ST} é fixo ao valor que foi estimado pelo método do I_{DF} (8,1 kJ/mol). Assim, na **Figura 4.61** está representado o k_{ISC}^T teórico, de acordo com a equação de Arrhenius, para o FA2N.



Figura 4.61 – Representação do k_{ISC}^T , de acordo com a **equação 1.93** (página 57), em função da temperatura, para o FA2N.

O valor teórico do k_{ISC}^T , tendo em conta o ΔE_{ST} reduzido, surge a uma temperatura próxima dos -190 °C. À temperatura de -30 °C, o k_{ISC}^T é cerca de 2,0 × 10⁵ s⁻¹. Embora o aumento desta constante seja significativo, é a -30 °C que se observa a inversão da I_{DF} , o que significa que o k_q^T apresenta um efeito significativo, mesmo antes desta temperatura ser atingida. A redução do I_{DF} , como resultado do aumento do k_q^T , é observado para os três emissores estudados. No entanto, em comparação com o C2P, o k_{ISC}^T do FA2N é cerca de duas ordens de grandeza superior, o que suporta a ideia de que este emissor pode apresentar resultados mais promissores, quando aplicado em OLEDs. Para finalizar esta Secção, os emissores aqui estudados, e cujos parâmetro assim o permitam, são comparados graficamente, na **Figura 4.62**, com outros emissores de OLEDs publicados, num diagrama que ilustra as duas formas de TADF (para mais detalhe acerca destas formas da TADF, ver referência 7).



Figura 4.62 – Gráfico da eficiência relativa da electroluminescência R_{EL} . A linha contínua, a vermelho, separa as regiões onde PF é o mecanismo radiativo dominante (lado esquerdo) e onde o TADF prevalece (lado direito). Acima da linha tracejada, a vermelho, a TADF reversível é mais importante que a TADF irreversível. No **Anexo 4.1** é apresentada a correspondência entre os números e os emissores, onde são mencionadas algumas das suas características electroluminescentes.

4.4. Conclusão

O estudo apresentado neste capítulo aborda uma condição experimental de dois emissores, que foram sintetizados para a aplicação em OLEDs. Enquanto o C2P cumpre o requisito da emissão do azul, o valor do seu ΔE_{ST} é muito superior ao valor requerido para os OLEDs. Por sua vez, o FA2N apresenta a emissão no amarelo e o valor do seu ΔE_{ST} é reduzido. Apesar de nem todos os parâmetros fotofísicos serem ideais para uma eficiência elevada em OLEDs, todos os emissores, aqui estudados, são afectados por um processo de supressão no tripleto, que reduz significativamente a sua eficiência à temperatura a que os OLEDs são operativos. Para além disso, as caracteristicas que um emissor deve possuir, para apresentar uma elevada eficiência, quando estudado por excitação eléctrica limita fortemente o estudo na electroluminescência. Assim, para estimar parâmetros fundamentais como o k_{ISC}^T , o Φ_{ISC} ou o Φ_S é necessário recorrer a métodos experimentais e efectuar certas aproximações.

Embora o estudo da TADF em OLEDs já tenha uma evolução de vários anos, tendo sido realizado por ínumeros grupos de investigação, com vários emissores promissores a serem apresentados, são poucos os artigos e, por consequente, o grupos de investigação, que se dedicam ao estudo fotofísico detalhado, dos emissores com TADF. É certo que os OLEDs requerem o controlo de vários parâmetros chave, entre as quais está o emissor. No entanto, é fundamental ter em conta que é o emissor que dita a aplicabilidade do OLED.

4.5. Referências

- [1] T. Chatterjee, K.-T. Wong, "Perspective on Host Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes." *Adv. Opt. Mater.* 7, **2019**.
- [2] T. Huang, W. Jiang, L. Duan, "Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes." J. Mater. Chem. C 6, 2018.
- [3] P. L. dos Santos, M. K. Etherington, A. P. Monkman, "Chemical and conformational control of the energy gaps involved in the thermally activated delayed fluorescence mechanism." *J. Mater. Chem. C* 6, 2018.
- [4]T. D. Schmidt, W. Brütting, "Efficiency Enhancement of Organic Light-Emitting Diodes Exhibiting Delayed Fluorescence and Nonisotropic Emitter Orientation." em *Highly Efficient OLEDs*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, pp. 199–228.
- [5] H. Yersin, W. J. Finkenzeller, "Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes: Basic Properties." em *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, pp. 1–97.
- [6] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, "Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes." *Adv. Mater.* 29, 2017.
- [7] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "Kinetic Criteria for Optimal Thermally Activated Delayed Fluorescence in Photoluminescence and in Electroluminescence." *J. Phys. Chem. C* 121, **2017**.
- [8] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes." Appl. Phys. Lett. 51, 1987.
- [9] C. Li, C. Duan, C. Han, and H. Xu, "Secondary Acceptor Optimization for Full-Exciton Radiation: Toward Sky-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes with External Quantum Efficiency of ≈ 30%." Adv. Mater. 30, 2018.
- [10] K.-C. Tang, K. L. Liu, I.-C. Chen, "Rapid intersystem crossing in highly phosphorescent iridium complexes." *Chem. Phys. Lett.* 386, 2004.
- [11] K. Masui, H. Nakanotani, C. Adachi, "Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence." Org. Electron. 14, 2013.
- [12] H. Yersin, U. Monkowius, "Komplexe mit kleinen Singulett-Triplett-Energie-Abständen zur Verwendung in opto-elektronischen Bauteilen (Singulett-Harvesting-Effekt)." DE 10 2008 033563, 2008.
- [13] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, "Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn⁴⁺-Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light Emitting Diodes - A Novel Mechanism for Electroluminescence." *Adv. Mater.* 21, 2009.
- [14] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, "Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes." *Appl. Phys. Lett.* 98, 2011.
- [15] T. J. Penfold, F. B. Dias, A. P. Monkman, "The Theory of Thermally Activated Delayed Fluorescence for Organic Light Emitting Diodes." *Chem. Commun.* 54, 2018.

- [16] T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, "TADF Kinetics and Data Analysis in Photoluminescence and in Electroluminescence." em *Highly Efficient OLEDs*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, pp. 229–255.
- [17] X.-K. Chen, D. Kim, J.-L. Brédas, "Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Path toward Efficient Electroluminescence in Purely Organic Materials: Molecular Level Insight." Acc. Chem. Res. 51, 2018.
- [18] K. Shizu, H. Tanaka, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, "Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters." J. Phys. Chem. C 119, 2015.
- [19] T. Palmeira, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, "Temperature dependence of the phosphorescence and of the thermally activated delayed fluorescence of ¹²C₇₀ and ¹³C₇₀ in amorphous polymer matrices. Is a second triplet involved?" *Methods Appl. Fluoresc.* 2, 2014.
- [20] M. N. Berberan-Santos, J. M. M. Garcia, "Unusually Strong Delayed Fluorescence of C₇₀," J. Am. Chem. Soc. 118, 1996.
- [21] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, Principles Of Molecular Photochemistry: An Introduction. 2009.
- [22] J. L. McHale, Molecular Spectroscopy, Second Edition, CRC Press, 2017.
- [23] F. B. Dias, T. J. Penfold, A. P. Monkman, "Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules." *Methods Appl. Fluoresc.* 5, 2017.
- [24] H. Yersin, L. Mataranga-Popa, S.-W. Li, R. Czerwieniec, "Design strategies for materials showing thermally activated delayed fluorescence and beyond: Towards the fourth-generation OLED mechanism." J. Soc. Inf. Disp. 26, 2018.
- [25] M. K. Etherington, F. Franchello, J. Gibson, T. Northey, J. Santos, J. S. Ward, H. F. Higginbotham, P. Data, A. Kurowska, P. Lays Dos Santos, D. R. Graves, A. S. Batsanov, F. B. Dias, M. R. Bryce, T. J. Penfold, A. P. Monkman, "Regio- and conformational isomerization critical to design of efficient thermally-activated delayed fluorescence emitters." *Nat. Commun.* 8, 2017.
- [26] Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie, Y. Zhang, S. Liu, J. Zhao, J. Xu, Z. Chi, M. P. Aldredb, "Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials." *Chem. Soc. Rev.* 46, 2017.
- [27] Q. Zhang, H. Kuwabara, W. J. Potscavage, Jr., S. Huang, Y. Hatae, T. Shibata, C. Adachi, "Anthraquinone-Based Intramolecular Charge-Transfer Compounds: Computational Molecular Design, Thermally Activated Delayed Fluorescence, and Highly Efficient Red Electroluminescence." J. Am. Chem. Soc. 136, 2014.
- [28] F. B. Dias, J. Santos, D. R. Graves, P. Data, R. S. Nobuyasu, M. A. Fox, A. S. Batsanov, T. Palmeira, M. N. Berberan-Santos, M. R. Bryce, A. P. Monkman, "The Role of Local Triplet Excited States and D-A Relative Orientation in Thermally Activated Delayed Fluorescence: Photophysics and Devices." *Adv. Sci.* 3, 2016.
- [29] C. M. Marian, J. Föller, M. Kleinschmidt, M. Etinski, "Intersystem Crossing Processes in TADF Emitters." em *Highly Efficient OLEDs*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, pp. 257–296.

- [30] B. T. Lim, S. Okajima, A. K. Chandra, E. C. Lim, "Radiationless transitions in electron donor-acceptor complexes: selection rules for S₁ → T₁ intersystem crossing and efficiency of S₁ → S₀ internal conversion," *Chem. Phys. Lett.* 79, **1981**.
- [31] X.-K. Chen, S.-F. Zhang, J.-X. Fan, A.-M. Ren, "Nature of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence in Organic Light-Emitting Diode Emitters: Nonadiabatic Effect between Excited States." J. Phys. Chem. C 119, 2015.
- [32] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, C. Adachi, "Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes," J. Am. Chem. Soc. 134, 2012.
- [33] T. Ogiwara, Y. Wakikawa, T. Ikoma, "Mechanism of Intersystem Crossing of Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules." J. Phys. Chem. A 119, 2015.
- [34] N. J. Turro and B. Kraeutler, "Magnetic field and magnetic isotope effects in organic photochemical reactions. A novel probe of reaction mechanisms and a method for enrichment of magnetic isotopes." *Acc. Chem. Res.* 13, 1980.
- [35] J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, "The Importance of Vibronic Coupling for Efficient Reverse Intersystem Crossing in Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules." *ChemPhysChem* 17, 2016.
- [36] J. S. Ward, R. S. Nobuyasu, A. S. Batsanov, P. Data, A. P. Monkman, F. B. Dias, M. R. Bryce, "The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor-acceptor charge-transfer molecules." *Chem. Commun.* 52, 2016.
- [37] C. M. Marian, "Mechanism of the Triplet-to-Singlet Upconversion in the Assistant Dopant ACRXTN." J. Phys. Chem. C 120, 2016.
- [38] M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, A. P. Monkman, "Revealing the *spin*-vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence." *Nat. Commun.* 7, 2016.
- [39] G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, "Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State." J. Am. Chem. Soc. 63, 1941.
- [40] P. Pringsheim, Fluorescence and Phosphorescence. New York: Interscience Publishers, 1949.
- [41] J. L. Kropp, W. R. Dawson, "Radiationless deactivation of triplet coronene in plastics." *J. Phys. Chem.* 71, **1967**.
- [42] X. Tian, H. Sun, Q. Zhang, C. Adachi, "Theoretical predication for transition energies of thermally activated delayed fluorescence molecules." *Chinese Chem. Lett.* 27, 2016.
- [43] F. B. Dias, K. N. Bourdakos, V. Jankus, K. C. Moss, K. T. Kamtekar, V. Bhalla, J.Santos, M. R. Bryce,
 A. P. Monkman, "Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed
 Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters." *Adv. Mater.* 25, 2013.
- [44] T. J. Penfold, J. Gibson, "The Role of Vibronic Coupling for Intersystem Crossing and Reverse Intersystem Crossing Rates in TADF Molecules." em *Highly Efficient OLEDs*, Weinheim, Germany:

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, pp. 297–330.

- [45] J. Gibson, T. J. Penfold, "Nonadiabatic coupling reduces the activation energy in thermally activated delayed fluorescence." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 2017.
- [46] P. de Silva, C. A. Kim, T. Zhu, T. Van Voorhis, "Extracting Design Principles for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) from a Simple Four-State Model." *Chem. Mater.* 31, 2019.
- [47] I. Kim, S. O. Jeon, D. Jeong, H. Choi, W.-J. Son, D. Kim, Y. M. Rhee, H. S. Lee, "Spin–Vibronic Model for Quantitative Prediction of Reverse Intersystem Crossing Rate in Thermally Activated Delayed Fluorescence Systems." J. Chem. Theory Comput. 16, 2020.
- [48] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, "Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing." Chemical Reviews 118, 2018.
- [49] J. Liu, Z. Li, T. Hu, X. Wei, R. Wang, X. Hu, Y. Liu, Y. Yi, Y. Yamada-Takamura, Y. Wang, P. Wang, "Experimental Evidence for 'Hot Exciton' Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters." Adv. Opt. Mater.7, 2018.
- [50] B. Liu, Z.-W. Yu, D. He, Z.-L. Zhu, J. Zheng, Y.-D. Yu, W.-F. Xie, Q.-X. Tong, C.-S. Lee, "Ambipolar D–A type bifunctional materials with hybridized local and charge-transfer excited state for high performance electroluminescence with EQE of 7.20% and CIEy ~ 0.06." J. Mater. Chem. C 5, 2017.
- [51] C. Wang, X. Li, Y. Pan, S Zhang, L. Yao, Q. Bai, W. Li, P. Lu, B. Yang, S. Su, Y. Ma, "Highly Efficient Nondoped Green Organic Light-Emitting Diodes with Combination of High Photoluminescence and High Exciton Utilization." ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 2016.
- [52] Y. Xu, X. Liang, Y. Liang, X. Guo, M. Hanif, J. Zhou, X. Zhou, C. Wang, J. Yao, R. Zhao, D. Hu, X. Qiao, D. Ma, Y. Ma, "Efficient Deep-Blue Fluorescent OLEDs with a High Exciton Utilization Efficiency from a Fully Twisted Phenanthroimidazole–Anthracene Emitter." ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 2019.
- [53] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi, "High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters." *Nat. Commun.* 5, 2014.
- [54] C. Chan, L. Cui, J. U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi, "Rational Molecular Design for Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters." *Adv. Funct. Mater.* 28, 2018.
- [55] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer." *Nature* 403, 2000.
- [56] L.-S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J. U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi, "Controlling Singlet-Triplet Energy Splitting for Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters." *Angew. Chemie Int. Ed.* 56, 2017.
- [57] C. Adachi, "Third-generation organic electroluminescence materials." Jpn. J. Appl. Phys. 53, 2014.
- [58] K. Shizu, J. Lee, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, "Highly efficient electroluminescence from purely organic donor–acceptor systems." *Pure Appl. Chem.* 87, 2015.
- [59] S. Hirata, Y. Sakai, K. Masui, H. Tanaka, S. Y. Lee, H. Nomura, N. Nakamura, M. Yasumatsu, H. Nakanotani, Q. Zhang, K. Shizu, H. Miyazaki, C. Adachi, "Highly efficient blue electroluminescence

based on thermally activated delayed fluorescence." Nat. Mater. 14, 2015.

- [60] Y.-L. Zhang, Q. Ran, Q. Wang, Y. Liu, C. Hänisch, S. Reineke, J. Fan, L.-S. Liao, "High-Efficiency Red Organic Light-Emitting Diodes with External Quantum Efficiency Close to 30% Based on a Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter." *Adv. Mater.* 31, 2019.
- [61] D. Hall, S. M. Suresh, P. L. dos Santos, E. Duda, S. Bagnich, A. Pershin, P. Rajamalli, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, D. Beljonne, A. Köhler, I. D. W. Samuel, Y. Olivier, E. Zysman-Colman, "Improving Processability and Efficiency of Resonant TADF Emitters: A Design Strategy." *Adv. Opt. Mater.* 8, 2020.
- [62] C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, "Thermally activated delayed fluorescence as a cycling process between excited singlet and triplet states: Application to the fullerenes." J. Chem. Phys. 126, 2007.
- [63] J. H. Rice, J.-P. Galaup, S. Leach, "Fluorescence and phosphorescence spectroscopy of C₇₀ in toluene at 5 K: site dependent low lying excited states." *Chem. Phys.* 279, **2002**.
- [64] E. Torres, T. Palmeira, M. J. Brites, M. A. Esteves, M. N. Berberan-Santos, "Photophysical Studies of Two Blue TADF Emitters." *em preparação*.
- [65] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, "Gaussian 09." Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [66] N. V. Novikov, M. M. Maslov, K. P. Katin, V. S. Prudkovskiy, "Effect of DFT-functional on the energy and electronic characteristics of carbon compounds with the unconventional geometry of the framework." *Lett. Mater.* 7, 2017.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple." *Phys. Rev. Lett.* 77, 1996.
- [68] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules." J. Chem. Phys. 54, 1971.
- [69] E. D. Hedegård, F. Heiden, S. Knecht, E. Fromager, H. J. A. Jensen, "Assessment of charge-transfer excitations with time-dependent, range-separated density functional theory based on long-range MP2 and multiconfigurational self-consistent field wave functions." J. Chem. Phys. 139, 2013.
- [70] R. Kobayashi, R. D. Amos, "The application of CAM-B3LYP to the charge-transfer band problem of the zincbacteriochlorin–bacteriochlorin complex." *Chem. Phys. Lett.* 420, 2006.
- [71] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, "A long-range-corrected time-dependent

density functional theory." J. Chem. Phys. 120, 2004.

- [72] G. A. Zhurko, "Chemcraft graphical program for visualization of quantum chemistry computations." 2016.
- [73] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, "TD-DFT Performance for the Visible Absorption Spectra of Organic Dyes: Conventional versus Long-Range Hybrids." J. Chem. Theory Comput. 4, 2008.
- [74] J. Pina, D. Sarmento, M. Accoto, P. L. Gentili, L. Vaccaro, A. Galvão, J. S. Seixas de Melo, "Excited-State Proton Transfer in Indigo." J. Phys. Chem. B 121, 2017.
- [75] X. Wang, S. Wang, J. Lv, S. Shao, L. Wang, X. Jinga, F. Wanga, "Through-space charge transfer hexaarylbenzene dendrimers with thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission for efficient solution-processed OLEDs." *Chem. Sci.* 10, 2019.
- [76] W. Li, D.Liu, F. Shen, D. Ma, Z. Wang, T. Feng, Y. Xu, B. Yang, Y. Ma, "A Twisting Donor-Acceptor Molecule with an Intercrossed Excited State for Highly Efficient, Deep-Blue Electroluminescence." *Adv. Funct. Mater.* 22, 2012.
- [77] F. B. Dias, S. Pollock, G. Hedley, L. O. Palsson, A. Monkman, I. I. Perepichka, I. F. Perepichka, M. Tavasli, M. R. Bryce, "Intramolecular Charge Transfer Assisted by Conformational Changes in the Excited State of Fluorene-dibenzothiophene- S,S -dioxide Co-oligomers." *J. Phys. Chem. B* 110, 2006.

Capítulo 4 – TADF para aplicação em OLEDs

Capítulo 5

Métodos Experimentais

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

Resumo

No presente capítulo são apresentados os métodos experimentais dos trabalhos discutidos nos capítulos anteriores. Na Secção 5.1, são apresentados os métodos experimentais do trabalho discutido no Capítulo 2. Sendo a primeira a ser aqui apresentada, nesta secção são discutidos, com algum detalhe, os equipamentos e acessórios que foram utilizados ao longo desta dissertação. Na Secção 5.2, são apresentados os métodos experimentais do Capítulo 3, sendo discutido o procedimento de preparação das amostras e a instrumentação utilizada. Por fim, na Secção 5.3, são apresentados os métodos experimentais do Capítulo 4.

5.1. Métodos experimentais do Capítulo 2

Na presente secção são discutidos os métodos experimentais do trabalho e algumas características das amostras e dos equipamentos, que é apresentado no **Capítulo 2**.

5.1.1. Materiais

As amostras de C_{70} (1%) 95 + %, C_{70} (3%), C_{70} (30%), C_{70} (50%), C_{70} (85%), C_{70} (88%), C_{60} (1%) 95 + %, C_{60} (25%), C_{60} (50%) e C_{60} (90%) foram adquiridas à *MER Corporation*. O $PC_{71}BM$ (99%), poliestireno (PS, $M_w \sim 280,000$, $d \sim 1,05$ g/mL), tolueno (99%, $bp \sim 110$ °C, $d \sim 0,87$ g/mL), diclorometano (99%, $bp \sim 40$ °C, $d \sim 1,32$ g/mL) e metilciclohexano (99%, $bp \sim 101$ °C, $d \sim 0,77$ g/mL), foram adquiridos à *Sigma-Aldrich*. O Zeonex (ZX, 480 R, $M_w \sim 480.000, d \sim 1,01$ g/mL) foi uma doação da *Zeon Corporation*.

5.1.2. Método para a preparação das amostras

Os filmes de polímero (PS ou ZX), que contêm o fulereno a estudar (C_{70} , C_{60} ou $PC_{71}BM$), foram preparados ao dissolver o fulereno correspondente ($m \approx 1 \text{ mg}$) e o polímero ($m \approx 100 \text{ mg}$) em simultâneo, numa solução de tolueno (v = 2 mL), durante 20 minutos (tempo mínimo necessário para obter uma solubilização satisfatória do fulereno e do polímero), em agitação constante. Os filmes com a respectiva mistura (o volume da mistura, colocado na lâmina de quartzo, é $\approx 400 \text{ µl}$) foram preparados numa lâmina de quartzo e deixados a evaporar, à temperatura ambiente, durante, aproximadamente, 45 minutos, ver **Figura 5.1**.



Figura 5.1 – Filmes dos fulerenos C_{60} e C_{70} , em PS. É também apresentada a lâmina de quartzo, em que os filmes foram preparados.

Após a evaporação completa do solvente, o filme foi colocado numa célula especial (uma célula de quartzo, com um esmerilado de rosca e uma torneira de teflon, ver **Figura 5.2**), onde, posteriormente, é possível remover o oxigénio molecular (O_2).



Figura 5.2 – Célula de quartzo utilizada para o estudo da TADF, a altas temperaturas.

A remoção do O_2 foi realizada numa bomba Alcatel Drytel 100, ver Figura 5.3, de alto vácuo, e foi dada por completa quando se obteve uma pressão próxima dos 5×10^{-4} mbar. Após ser selada, com a torneira de teflon, a célula com a amostra foi colocada num ambiente de temperatura constante, durante 35 minutos, antes de serem iniciadas as medidas.



Figura 5.3 – Bomba de alto vácuo **Alcatel Drytel 100**, utilizada para a remoção do O₂ de todas as amostras sólidas e líquidas estudas (para as amostras líquidas, assume-se a utilização de uma armadilha fria).

5.1.3. Espectros de absorção

Os espectros de absorção dos filmes e soluções foram obtidos à temperatura ambiente, num espectrómetro **Shimadzu UV-3101PC**, que permite medir a absorvência na região do UV, Vis e NIR, ver **Figura 5.4**. Para medir a absorvência, a lâmina de quartzo com os filmes foi colocada numa geometria perpendicular ao feixe de luz do espectrómetro, na presença de O_2 . Em todos os espectros de absorção, a linha de base foi obtida em ar contra ar, ao passo que os espectros dos filmes e soluções foram medidos entre 700 e 300 nm, sem o desconto instrumental da referência.



Figura 5.4 – Espectrómetro Shimadzu UV-3101PC (UV, Vis, NIR), equipado com a esfera integradora, para medição em reflectância.

5.1.4. Espectros de luminescência

Os espectros de fluorescência imediata (PF) e retardada (TADF), em estado estacionário, foram medidos num espectrofluorímetro **SPEX Fluorolog 2 F112 A**, ver **Figura 5.5**. Para os estudos com os filmes, foi utilizada uma configuração geométrica para a recolha da emissão em *front-face* (a emissão é recolhida a um ângulo, com o feixe de excitação, de $\approx 22,5^{\circ}$).



Figura 5.5 – Espectrofluorímetro SPEX Fluorolog-2 F112 A.

O **SPEX Fluorolog 2 F112 A** é um equipamento que possui uma fonte de excitação de 150 W (lâmpada de xénon de arco curto), um monocromador simples na excitação (SPEX 1681), um compartimento para as amostras (SPEX 1692), que permite selecionar o ângulo de recolha da emissão (*front-face* e *right-angle*), um monocromador duplo na emissão (SPEX 1680) e um fotomultiplicador R928, da *Hamamatsu*. O sistema de referência para as flutuações de intensidade da fonte de excitação é um fotodíodo, localizado no compartimento das amostras, que é antecedido por uma solução de rodamina-B, em 1,2-propanodiol, ver **Figura 5.6**. As voltagens aplicadas à referência e ao fotomultiplicador são 400 e 950 V, respectivamente.



Figura 5.6 – Compartimento das amostras (SPEX 1692), no SPEX Fluorolog 2 F112 A.

O facto de ser um equipamento antigo (a montagem do equipamento data de 1988) e possuir um monocromador simples na excitação, faz com que a forma e a linha de base dos espectros obtidos no **Fluorolog 2 F112 A**, sejam influenciados pela existência de luz difusa. Sendo o C_{70} uma molécula com uma eficiência quântica emissiva muito baixa, ver **Tabela 2.1** (Capítulo 2), e o estudo feito num filme de polímero, a forma para minimizar a luz dispersa é a utilização de filtros na excitação e emissão. Neste sentido, foram utilizados filtros passa-banda na excitação e *cut-off* na emissão, ver **Figura 5.7**.



Figura 5.7 – Espectros de transmitância dos filtros passa-banda (linha a vermelho) e *cut-off* (linha a preto).

Os espectros de emissão do C_{70} , seja em filme ou solução, foram corrigidos para a resposta da referência, não tendo sido corrigidos para a resposta instrumental e do fotomultiplicador. O comprimento de onda utilizado em todos os filmes e soluções com C_{70} foi 470 nm, ao passo que as fendas de excitação e emissão foram 2,5 mm e 5 mm, respectivamente. A amostra foi colocada na célula de quartzo com um ângulo ligeiramente superior aos 45°, para minimizar a reflexão da luz de excitação para o detector, e mantida fixa com a ajuda de uma placa de teflon, ver **Figura 5.8**.



Figura 5.8 – Fixação da amostra na célula de quartzo.

A fixação da amostra permitiu um maior rigor experimental, nomeadamente nos estudos com os quocientes I_{DF}/I_{PF} , visto que a emissão da TADF é adquirida após a emissão da PF e a remoção de O₂ (a remoção do O₂ implica retirar a célula com a amostra do compartimento de amostras do SPEX e levar para um local onde se encontra a bomba de alto vácuo). Os estudos da dependência das intensidades PF e TADF com a temperatura foram realizados utilizando um sistema de aquecimento, que permite medir temperaturas compreendidas entre 25 e 140 °C (a temperatura é controlada com um erro de 0,05 °C). O tempo de equilíbrio entre cada temperatura, para um passo de 10 °C, foi cerca de 45 minutos.

5.1.5. Espectros resolvidos no tempo

Os espectros de emissão da TADF e fosforescência resolvidos no tempo, foram adquiridos num espectrofluorímetro diferente do espectrofluorímetro que foi apresentado, na secção anterior. A ausência de uma lâmpada pulsada no SPEX Fluorolog 2 F112 A impede que se consiga obter os espectros de emissão de TADF e fosforescência resolvidos no tempo (como alternativa, o SPEX Fluorolog 2 F112 A está equipado com uma cabeça rotativa, que permite obter espectros de emissão, com um atraso relativamente à excitação). Para isso utilizou-se o fosforímetro que está incorporado no espectrofluorímetro da *Horiba*, o SPEX Fluorolog 3-22 iHR, ver Figura 5.9.



Figura 5.9 – Espectrofluorímetro SPEX Fluorolog 3-22 iHR.

Para medidas de emissão em estado estacionário, este equipamento é composto por uma fonte de excitação de 450 W (lâmpada de xénon de arco curto), um monocromador duplo na excitação (a rede de difração possui 1200 linhas por mm, com a *blaze* a 330 nm), um compartimento para as amostras que, tal como o **SPEX Fluorolog 2 F112 A**, permite selecionar o ângulo de recolha da emissão (*front-face e right-angle*), um monocromador simples na emissão (a rede de difração possui 1200 linhas por mm, com a *blaze* a 500 nm) e um fotomultiplicador R928, da *Hamamatsu* (a eficiência quântica do fotomultiplicador está representada no **Anexo 5.1**). O sistema de referência para as flutuações de intensidade da fonte de excitação é um fotodíodo, localizado no compartimento das amostras, que é antecedido por uma solução de rodamina-B, em 1,2-propanodiol. A fonte de excitação do fosforímetro é uma lâmpada pulsada de xénon (a largura a meia altura de cada pulso é 3 μs, no entanto a cauda do pulso estende-se até aos 45 μs). A aquisição do sinal de emissão é sincronizada com o pulso, com um determinado atraso (que deve ser superior a 45 μs), para assim produzir o espectro de emissão resolvido no tempo.

Para obter os espectros de TADF e fosforescência, a amostra, após ser preparada (**Secção 5.1.2**), foi colocada numa célula especial de vidro, própria para baixas temperaturas (< 25 °C), mantendo o ângulo da amostra ligeiramente superior aos 45°, ver **Figura 5.10**.



Figura 5.10 – Célula de vidro utilizada para o estudo da TADF, a baixas temperaturas.

Após a remoção do O_2 , a célula foi colocada num criostato (DN1704) de azoto líquido, da *Oxford Instruments*, equipado com janelas de quartzo e cujo controlo da temperatura é conseguido, de forma automática, através da unidade ITC-4, ver **Figura 5.11**. Após ser colocado a arrefecer e assim que a temperatura mínima é alcançada (no caso dos estudos da TADF e fosforescência do C₇₀, a temperatura mínima é 198 K), o sistema é deixado em repouso, durante 15 minutos, para que atinja o equilíbrio entre a temperatura da câmara interna do criostato e a célula, onde está a amostra. Após serem iniciadas as medições, o tempo de espera para cada temperatura, com um passo de 10 °C, foi de 10 minutos. As condições experimentais para a aquisição temporal dos espectros foram selecionadas de acordo com os parâmetros, no fosforímetro, que produzem o melhor sinal.



Figura 5.11 - Criostato de azoto líquido (modelo DN1704), da Oxford Instruments, acoplado com a unidade ITC-4.

5.1.6. Decaimentos de intensidade

Os decaimentos de intensidade de PF, na região das centenas de picossegundos, foram medidos pelo Dr. Aleksander Fedorov, utilizando o método de contagem de monofotão correlacionada temporalmente (TCSPC, do inglês *Time Correlated Single Photon Counting*). A instrumentação utilizada é de construção própria e é composta por dois LASER de corantes (**Coherent 701-2**), um de rodamina 6G (560 – 610 nm) e outro de DCM (620 – 700 nm), bombeados de modo síncrono por um LASER de árgon ionizado (**Coherent Innova 440-10**). Os pulsos de excitação têm duração compreendida entre 3 e 4 os, para uma repetição de 1,9 MHz. Os decaimentos de intensidade da PF foram adquiridos após a emissão atravessar um polarizador, definido para o ângulo mágico (54,7°), ser selecionada pelo um monocromador simples, idêntico ao utilizado no **SPEX Fluorolog 3-22 iHR**, com uma rede de difração de 100 linhas por nm, e detectada pelo fotomultiplicador **Hamamatsu MCP 2809U-01**, que possui uma função de resposta instrumental (IRF, do inglês *Instrumental Response Function*) de 39 ps. A análise dos resultados dos decaimentos foi realizada com recurso ao método dos mínimos quadrados (*Solver*) do Excel[®], num ficheiro elaborado pelo Professor Mário Berberan e Santos.

Os decaimentos de intensidade de TADF e fosforescência, com tempos de decaimento superiores a 2 ms (amostras de $C_{70} e PC_{71}BM$) foram obtidos no **SPEX Fluorolog-2 F112 A**, para um comprimento de onda de excitação e emissão de 470 e 700 nm, respectivamente. Nos estudos dos tempos de decaimento a baixas temperaturas (amostras de C_{70} dissolvidas em PS e ZX) o comprimento de onda de emissão foi registado ao máximo da emissão fosforescência, ou seja, 810 nm, para o PS, e 805 nm, para o ZX, ver **Anexo 2.F**. As fendas de emissão e excitação foram mantidas para todas as regiões de temperaturas em 2,5 e 5 mm, respectivamente. À semelhança do procedimento experimental para a aquisição dos espectros de emissão resolvidos no tempo, no estudo da dependência dos decaimentos de intensidade com a temperatura foi utilizado um procedimento experimental muito idêntico, com a diferença de que a temperatura mínima selecionada foi -196 °C (temperatura mínima que o criostato consegue alcançar). Com uma temperatura mínima muito baixa, o $\Delta T(t)$ (diferença de temperatura da amostra, a t = 0 e $t = \infty$) é muito elevado, o que leva a que o sistema, após a temperatura mínima ser alcançada, seja mantida em repouso durante 40 minutos, até que seja atingido o equilíbrio entre a câmara interna do criostato e a amostra. Após serem iniciadas as medições, que foram realizadas com um passo de 15 °C, o tempo de equilíbrio entre temperaturas foi, aproximadamente, de 15 minutos.

5.1.7. Medidas com o campo magnético

Os estudos na presença de um campo magnético forte foram realizados no Grupo de Estudos da Matéria Condensada (GEMaC, do francês *Groupe d'étude de la Matière Condensée*), da Universidade de Versalhes, sob a orientação da Dra. Ekaterina Chikoidze. As medidas com um campo magnético foram realizadas num Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS, do inglês *Physical Property Measurment System*), da *Quantum Design*, que estava equipado com uma sonda electro-óptica personalizada, composta por três fibras ópticas consolidadas num tubo não-magnético. A amostra selecionada foi colocada, com uma cola especial (*GE 7031*) no porta-amostras, que se encontra numa das extremidades da sonda. Na outra extremidade do tudo, onde se encontram as fibras ópticas, foram acoplados a fonte de excitação e o detector. A terceira fibra óptica foi isolada da luz e descartada. A excitação utilizada para excitar a amostra foi uma lâmpada pulsada de xénon, adquirida à *Sarspec*, na qual a frequência de cada pulso (que possui uma energia e duração de 48 mJ e 10 µs) foi controlada por um gerador de sinais **FeelTech FY21002S DDS**. Como a

excitação com a lâmpada pulsada de xénon compreende a gama completa do ultravioleta e visível, foi utilizado, no percurso da excitação, um suporte de filtros, com um filtro passa banda da *Schott (BG-18)*. O decaimento da intensidade foi adquirido numa unidade de contagem de monofotão (*H11890-01*), da *Hamamatsu*, acoplado com uma lente colimadora e um filtro passa-alta da *Schott (RG780*). Apesar da redução das intensidades de excitação e emissão, a utilização dos filtros ópticos permitiu reduzir a emissão da cola, que a baixas temperaturas emite fosforescência, e de luz difusa, que resulta da excitação. A descrição detalhada do sistema, que está representado na **Figura 5.12**, pode ser encontrada na referência 1.



Figura 5.12 – Montagem utilizada para a medição dos tempos de decaimento do C_{70} , na presença de campo magnético, a baixas temperaturas.

5.1.8. Rendimentos quânticos de fosforescência

As medidas dos rendimentos quânticos de fosforescência foram realizadas com o criostato de azoto líquido, no **SPEX Fluorolog F112 A**. As condições experimentais para a realização destas medidas são diferentes das condições apresentadas até ao momento. As amostras de C_{70} , com diferentes percentagens de carbono-13, foram dissolvidas numa mistura de metilciclohexano-tolueno (7:2, v/v) e congeladas, a 77 K. Esta mistura de solventes, quando colocada a baixas temperaturas, forma um vidro óptico transparente, que permite a medição da emissão, sem forte dispersão, na geometria *right-angle*. Tomando como referência o rendimento quântico de fosforescência do C_{70} (1), ver **Tabela 2.2** (**Capítulo 2**), foi possível medir os rendimentos quânticos de fosforescência para todas as amostras, utilizando a **equação 1.65** (**Capítulo 1**) com os rendimentos quânticos de fosforescência. A aquisição dos espectros de emissão foi realizada no **SPEX Fluorolog 2 F112 A.** No entanto, ao invés da fonte de excitação contínua, a emissão da fosforescência foi obtida com a fonte de excitação pulsada, apresentada na secção anterior. Com a fonte pulsada, a luz de excitação foi transportada até ao criostato com uma fibra óptica de 600 µm de diâmetro, sendo que, ao longo deste percurso, estava acoplado um suporte de filtros, com um filtro passa banda da *Schott (BG-18)*. No monocromador de emissão, foram utilizadas fendas com 5 mm (9 nm) e um tempo de integração de um segundo. Apesar da excitação e da emissão não se encontrarem sincronizadas, não foi observada qualquer influência da excitação na emissão, a não ser na linha de base do espectro. Neste sentido, para a minimizar o aumento significativo da linha de base, foi utilizada uma frequência, na fonte de excitação, de 50 Hz. Por sua vez, a confirmação de que os valores das intensidades não dependem com a excitação, foi conseguida com a obtenção de dois espectros de fosforescência.

5.1.9. Solubilidade do C₇₀ nos filmes de PS e ZX

Um ponto importante para a elaboração deste estudo é a solubilidade do C_{70} , nas matrizes de PS e ZX. No sentido de investigar a solubilidade do C_{70} nestas matrizes, assim como a sua estrutura, após a evaporação do solvente, dois filmes de C_{70} , um em PS e outro de ZX, foram observados no microscópio confocal, que está disponível na unidade do CQFM. Em conjunto com a Dra. Inês Mariz, foi observado que o filme do C_{70} em PS, apresenta uma boa dispersão, sem relevo, por toda a matriz, no entanto, são observados alguns agregados, o que significa que a solubilidade do C_{70} nesta matriz, é reduzida, ver **Figura 5.13**.



Figura 5.13 – Filme de C₇₀ em PS, observado ao microscópico confocal.

Por sua vez, em ZX, não foram observados agregados. No entanto, os filmes de C_{70} em ZX apresentam, para além de uma maior solubilidade, um grande relevo, ver **Figura 5.14**.



Figura 5.14 – Filme de C₇₀ em ZX, observado ao microscópico confocal.

A solubilidade do C_{70} e a estrutura dos filmes, foi confirmada através da variação da intensidade de fluorescência ao longo do eixo diagonal, da imagem com o menor valor de ampliação, ver **Figura 5.15**, para o C_{70} em PS, e **Figura 5.15**, para o C_{70} em ZX.



Figura 5.15 – Filme de C₇₀ em PS, observado ao microscópico confocal.



Figura 5.16 – Filme de C₇₀ em ZX, observado ao microscópico confocal.

A diferença observada nos valores da intensidade de fluorescência do C_{70} , nas duas matrizes, podem ser justificados com base no relevo das estruturas. Tal como foi mencionado anteriormente, o filme de ZX apresenta, para além de uma dispersão menos uniforme (são observadas alterações na estrutura do filme), um aumento na estrutura, o que dá origem ao aumento de intensidade, que foi observado no gráfico da **Figura 5.16**.

A par com a solubilidade e a estrutura, a espessura dos filmes também foi estimada no microscópio confocal. Para o filme de PS foi estimado um valor de 25 μ m (± 5 μ m), ao passo que para o ZX foi estimado um valor de 5 μ m (± 3 μ m).

5.2. Métodos experimentais do Capítulo 3

Na presente secção são discutidos os métodos experimentais do trabalho, que é apresentado no Capítulo 3.

5.2.1. Materiais

As amostras de coroneno hidrogenado (coroneno-h12, M \approx 300,4 g/mol) e trifenileno hidrogenado (trifenileno-h12, M \approx 228,3 g/mol) e deuterado (trifenileno-d12, 98 % de deutério, M \approx 228,3 g/mol),

assim como o tolueno, foram adquiridas à *Sigma-Aldrich*. A amostra de coroneno deuterado (coronenod12, M \approx 300,4 g/mol) foi adquirida à *Cambridge Isotopes Laboratory Inc*. Por sua vez, o Zeonex (ZX, 480 R, $M_w \sim$ 480.000, $d \sim$ 1,01 g/mL) foi uma doação da *Zeon Corporation*.

5.2.2. Método para a preparação das amostras

Os filmes de ZX, que contêm o PAH a estudar, foram preparados ao dissolver o PAH ($m \approx 1,5$ mg) e o polímero ($m \approx 100$ mg) em conjunto, numa solução de tolueno (v = 2 mL), durante cerca de 20 minutos, em agitação constante. Os filmes com a respectiva mistura (o volume da mistura, colocado na lâmina de quartzo, é cerca de 400 µl) foram preparados numa lâmina de quartzo e deixados a evaporar, à temperatura ambiente, durante, aproximadamente, 45 minutos.

Após a evaporação completa do solvente, o filme foi colocado numa célula de quartzo, tendo esta sido posteriormente colocada no suporte do criostato. A remoção do O_2 da câmara do criostato, onde se inseriu a amostra, foi realizada na bomba de alto vácuo já mencionada, ver **Figura 5.3**, e foi dada por completa quando se obteve uma pressão próxima dos 1×10^{-5} mbar. Após ser selada, o criostato, com a amostra, foi arrefecido até 77 K, tendo este processo demorado cerca de 25 minutos. Para obter o equilíbrio entre a temperatura da amostra e a temperatura da câmara (77 K), foram esperados cerca de 20 minutos.

5.2.3. Espectros de absorção

Os espectros de absorção dos filmes com os respectivos PAHs foram obtidos à temperatura ambiente, num espectrómetro já mencionado, ver **Figura 5.4**. Para medir a absorvência, a lâmina de quartzo com o filme foi colocada numa geometria perpendicular ao feixe de luz do espectrómetro, na presença de O₂. Em todos os espectros de absorção, a linha de base foi obtida em ar contra ar, ao passo que os espectros dos filmes foram medidos entre 700 e 300 nm, sem o desconto da referência. A concentração final dos filmes, determinada por este método, é $\approx 2,0 \times 10^{-3}$ M, para o coroneno hidrogenado e deuterado, e $\approx 1,0 \times 10^{-3}$ M, para o trifenileno hidrogenado e deuterado.

5.2.4. Espectros de luminescência

Os espectros de fluorescência imediata e fosforescência, a 77 K, foram medidos no **SPEX Fluorolog 2 F112 A**, ver **Figura 5.5**, com o criostato apresentado na **Figura 5.11**. Para os estudos com os filmes, foi utilizada uma configuração geométrica para a recolha da emissão em *front-face*. Os espectros de emissão dos filmes de coroneno e trifenileno, foram corrigidos para a resposta da referência, não tendo sido corrigidos para a resposta instrumental e do fotomultiplicador. O comprimento de onda de excitação utilizado nos filmes de coroneno foi 340 nm, ao passo que as fendas de excitação e emissão foram 9 e 4,5 nm, respectivamente. Por sua vez, o comprimento de onda de excitação utilizado nos filmes de trifenileno foi 320 nm, ao passo que as fendas de excitação foram 4,5 nm e 4,5 nm, respectivamente. Para a concentração e espessura dos filmes em ZX, cerca de 10 µm, as absorvâncias ao comprimento de onda de excitação são $\approx 0,29$ e $\approx 0,064$, para o coroneno e trifenileno, respectivamente. As experiências com diferentes intensidades de excitação foram realizadas utilizando um conjunto de filtros
de densidade neutra da **Newport**. O valor máximo para a intensidade de excitação (100 %) corresponde à ausência de filtros. Para os estudos da dependência dos espectros de emissão com a intensidade de excitação, foi utilizado um filtro *cut-off* na emissão, de modo a minimizar a luz difusa, ver **Figura 5.17**.



Figura 5.16 – Espectro de transmitância do filtro *cut-off* (linha a preto), utilizado no estudo da dependência da emissão de fluorescência e fosforescência, por excitação contínua, para o coroneno *d*12 e *h*12.

5.2.5. Decaimentos de intensidade

Os decaimentos de intensidade de fluorescência imediata (PF) foram medidos, à temperatura ambiente, pelo Dr. Aleksander Fedorov, de acordo com o sistema que foi descrito na **Secção 5.1.6**. Por sua vez, os decaimentos de fosforescência, a 77 K, foram medidos para o comprimento de onda de excitação e emissão de 340 e 560 nm, para as amostras de coroneno, e 320 e 460 nm, para as amostras de trifenileno, respectivamente. As fendas de excitação e emissão utilizadas forma 18 e 4,5 nm, respectivamente. As medidas a 77 K foram realizadas com o criostato apresentado na **Figura 5.11**, tendo a temperatura sido controlada com o ITC-4.

5.3. Métodos experimentais do Capítulo 4

Na presente secção são discutidos os métodos experimentais do trabalho, que é apresentado no Capítulo 4.

5.3.1. Materiais

O procedimento sintético para obter os emissores DFA2C2P, DFA2CM e DFA2N foi mencionado no **Capítulo 4**. O Poliestireno (PS, $M_w \sim 280,000$, $d \sim 1,05$ g/mL), n-heptano (99,5%, $bp \sim 98$ °C, $d \sim 0,684$ g/mL), metilciclohexano (99%, $bp \sim 101$ °C, $d \sim 0,77$ g/mL), tolueno (99%, $bp \sim 110$ °C, $d \sim 0,87$ g/mL), diclorometano (99%, $bp \sim 40$ °C, $d \sim 1,32$ g/mL), clorofórmio (99%, $bp \sim 61$ °C, $d \sim 1,48$ g/mL), acetonitrilo (99,5%, $bp \sim 81$ °C, $d \sim 0,786$ g/mL) foram adquiridos à *Sigma-Aldrich*.

5.3.2. Método para a preparação das amostras

Os filmes de PS, que contêm o emissor a estudar, foram preparados ao dissolver o respectivo emissor ($m \approx 1 \text{ mg}$) e o polímero ($m \approx 100 \text{ mg}$) em conjunto, numa solução de tolueno (v = 2 mL), durante cerca de

20 minutos, em agitação constante. Os filmes com a respectiva mistura (o volume da mistura, colocado na lâmina de quartzo, é cerca de 400 µl) foram preparados numa lâmina de quartzo e deixados a evaporar, à temperatura ambiente, durante, aproximadamente, 45 minutos.

Após a evaporação completa do solvente, o filme foi colocado numa célula de quartzo, tendo o O_2 sido posteriormente removido. A célula foi selada após se ter alcançado uma pressão próxima dos 1×10^{-5} mbar. O tipo de célula onde o filme foi colocado foi escolhida em função da gama de temperaturas que se pretendia estudar. Assim, para a gama das altas temperaturas foi utilizada a célula apresentada na **Figura 5.8**, ao passo que na gama das baixas temperaturas, foi utilizada a célula apresentada na **Figura 5.11**. Enquanto para a gama das altas temperaturas, o tempo de equilíbrio do filme na célula, antes do início das medições, foi 15 minutos, para a gama das baixas temperaturas, foi necessário arrefecer o criostato até 77 K, tendo este processo demorado cerca de 25 minutos. O equilíbrio entre a temperatura da câmara (77 K), foram esperados cerca de 20 minutos.

5.3.3. Espectros de absorção

Os espectros de absorção dos filmes com os respectivos emissor foram obtidos à temperatura ambiente, num espectrómetro já mencionado, ver **Figura 5.4**. Para medir a absorvência, a lâmina de quartzo com o filme foi colocada numa geometria perpendicular ao feixe de luz do espectrómetro, na presença de O₂. Em todos os espectros de absorção, seja em solução ou em meio rígido, a linha de base foi obtida em ar contra ar, ao passo que os espectros dos filmes foram medidos entre 500 e 300 nm, sem o desconto da referência. O desconto da referência foi posteriormente realizado, após a obtenção do espectro de absorção do respectivo solvente. A concentração final dos filmes, determinada por este método, é $\approx 7,5 \times 10^{-2}$ M, para o DFA2C2P, e $\approx 1,5 \times 10^{-1}$ M, para o DFA2CM. A quantidade reduzida do DFA2N, não permitiu o cálculo do coeficiente de absorção molar e, por consequente, o cálculo da concentração do emissor, no filme.

5.3.4. Espectros de luminescência

Os espectros de PF/TADF e fosforescência, obtidos por excitação contínua, foram medidos no **SPEX Fluorolog 2 F112 A**, ver **Figura 5.5**, com o criostato apresentado na **Figura 5.11**. Nos estudos com os filmes, foi utilizada uma configuração geométrica para a recolha da emissão em *front-face*. Os espectros de emissão, foram corrigidos para a resposta da referência, não tendo sido corrigidos para a resposta instrumental e do fotomultiplicador. O comprimento de onda de excitação utilizado para os filmes de DFA2C2P foi 360 nm, ao passo que as fendas de excitação e emissão foram 9 e 4,5 nm, respectivamente. Por sua vez, o comprimento de onda de excitação utilizado nos filmes de DFA2CM foi 360 nm, ao passo que as fendas de excitação e emissão foram 18 nm e 2,25 nm, respectivamente. De modo a minimizar a luz difusa, foram utilizados filtros passa-banda, na excitação, e *cut-off*, na emissão, ver **Figura 5.18**. Para a concentração e espessura dos filmes em PS, cerca de 25 µm, as absorvâncias ao comprimento de onda de excitação são \approx 0,096 e \approx 0,031, para o DFA2C2P e DFA2CM, respectivamente.



Figura 5.17 – Espectros de transmitância dos filtros passa-banda (linha a vermelho) e *cut-off* (linha a preto), utilizados no estudo dos espectros por excitação contínua, para o DFA2C2P e DFA2CM.

Os espectros, de emissão de TADF e fosforescência, resolvidos no tempo, foram adquiridos no **SPEX Fluorolog 3-22 iHR**, ver **Figura 5.9**. Na região das altas temperaturas, cada temperatura experimental foi controlada através de um Peltier F-3004, que funciona numa gama de temperaturas compreendida entre -10 e 120 °C. Por sua vez, na região das baixas temperaturas, cada temperatura experimental foi controlada com o criostato, ver **Figura 5.11**, com o tempo de equilíbrio, entre espectros com diferentes temperaturas, a ser cerca de 15 minutos. Os espectros de emissão, para todos os emissores, foram adquiridos na configuração geométrica de *front-face*, não tendo sido corrigidos para a resposta instrumental e do fotomultiplicador. O comprimento de onda de excitação utilizado para os filmes de DFA2C2P foi 340 nm, ao passo que as fendas de excitação e emissão foram 12 e 10 nm, respectivamente. Por sua vez, o comprimento de onda de excitação utilizado nos filmes de DFA2CM foi 360 nm, ao passo que as fendas de excitação e emissão foram 10 nm e 4 nm, respectivamente. Por fim, o comprimento de onda de excitação utilizado para os filmes de DFA2N foi 420 nm, ao passo que as fendas de excitação e emissão foram 14 e 6 nm, respectivamente. As experiências para a dependência da intensidade de emissão com a intensidade de excitação foram realizadas utilizando um conjunto de filtros de densidade neutra da **Newport**. O valor máximo para a intensidade de excitação (100 %) corresponde à ausência de filtros.

Os rendimentos quânticos absolutos foram medidos no SPEX Fluorolog 3-22 iHR, ver Figura 5.9, e o procedimento utilizado para medir os rendimentos quânticos em meio rígido, está detalhado na referência 2.

5.3.5. Decaimentos de intensidade

Os decaimentos de intensidade de fluorescência imediata (PF) foram medidos, para uma vasta gama de temperaturas, pelo Dr. Aleksander Fedorov, de acordo com o sistema que foi descrito na **Secção 5.1.6**. Por sua vez, os decaimentos de fosforescência/TADF do DFA2C2P e DFA2CM, para temperaturas inferiores a -20 °C, foram medidos no **SPEX Fluorolog 2 F112 A**. Os comprimentos de onda de excitação e emissão do DFA2C2P, foram 360 e 480 nm, para a fosforescência, e 438 nm, para a TADF. Por sua vez, os comprimentos de onda de excitação e emissão do DFA2CM, foram 360 e 500 nm, para a fosforescência, e

450 nm, para a TADF. As temperaturas destas medidas foram realizadas com o criostato apresentado na **Figura 5.11**, tendo a temperatura sido controlada com o ITC-4. Para temperaturas superiores a -20 °C, os tempos de decaimento de TADF foram medidos no **SPEX Fluorolog 3-22 iHR**, com o auxílio da lâmpada pulsada.

5.4. Referências

- [1] T. Palmeira, E. Chikoidze, J. Scola, M. N. Berberan-Santos, Y. Dumont, *Millisecond Time-Resolved Photoluminescence Measurements Using PPMS.* Application Note 1070-215, **2016**.
- [2] L. Porrès, A. Holland, L.-O. Pålsson, A. P. Monkman, C. Kemp, A. Beeby, "Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Solutions Using an Integrating Sphere." J. Fluoresc. 16, 2006.

Capítulo 6

Considerações Finais

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

A emissão de TADF é, actualmente, um tema de grande relevância, devido à sua aplicação em OLEDs. Em 2012, o trabalho pioneiro de Adachi e seus colaboradores, deu origem a uma nova geração de OLEDs, que têm como base moléculas com TADF. Desde então, a quantidade de sistemas com TADF, que até esta data estava confinado a um número reduzido de compostos, aumentou exponencialmente, dando origem a uma investigação detalhada deste mecanismo.

Nesta tese, a emissão de TADF foi estudada para dois conjuntos de moléculas. O primeiro conjunto de moléculas, que é apresentado no **Capítulo 2**, é a principal motivação desta tese, que passa pelo estudo do efeito isotópico nas propriedades fotofísicas dos fulerenos, nomeadamente do C_{70} . Os fulerenos são uma classe de moléculas com umas propriedades fotofísicas peculiares, de tal forma que a emissão de TADF, em condições adequadas, é a principal via de desactivação radiativa. O segundo conjunto de moléculas, que é apresentado no **Capítulo 4**, foi sintetizado com base numa arquitetura D-A-D e embora apresentem emissão de TADF, a principal via de desactivação radiativa é a emissão de PF. A diferença na eficiência da emissão de TADF, observada para estes dois conjuntos de moléculas, é interpretada, no **Capítulo 4**, para este processo, com base em dois tipos de mecanismos, ver **Figura 6.1**: TADF reversível (a molécula efectua vários ciclos $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1$, antes de desactivar, por TADF, para S_0) e TADF irreversível (a molécula



Figura 6.1 – Diagrama do rendimento quântico de formação de S_1 (Φ_{rISC}) em função do rendimento quântico de formação de T_1 (Φ_{ISC}). A linha contínua, a vermelho, separa as regiões onde PF é o mecanismo radiativo dominante (lado esquerdo) e onde o TADF prevalece (lado direito). Acima da linha tracejada, a vermelho, a TADF reversível é mais importante que a TADF irreversível.

Tendo em conta as percentagens de população, obtidas na excitação por corrente eléctrica, nos estados singuleto e tripleto, 25 e 75 %, respectivamente, é demostrado teoricamente que a TADF irreversível é o tipo de mecanismo que as moléculas idealizadas para OLEDs, devem apresentar (o Φ_{ISC} deve ser reduzido e o Φ_{rISC} deve ser elevado). Para além do contraste entre estes parâmetros, é também preciso ter em consideração que o rendimento quântico de fluorescência deve ser elevado e o tempo de vida de TADF deve ser reduzido. Por sua vez, no estudo com excitação óptica, a TADF reversível é o mecanismo mais favorável (o Φ_{ISC} deve ser elevado e o Φ_{rISC} deve ser elevado e o rendimento quântico de fluorescência deve ser elevado e o tempo de vida de TADF deve ser reduzido. Por sua vez, no estudo com excitação óptica, a TADF reversível é o mecanismo mais favorável (o Φ_{ISC} deve ser elevado e o Φ_{rISC} deve ser elevado e o Φ_{rISC} deve ser elevado). O conjunto de moléculas estudadas no **Capítulo 1**, encaixa-se no canto superior direito da **Figura 6.1**, com o Φ_{ISC} e Φ_{rISC} a serem ambos próximos de 1. Com base nos valores destes parâmetros, no longo tempo de vida longo de TADF (cerca de

25 ms, à temperatura ambiente) e no rendimento quântico de fluorescência reduzido, é previsível que este conjunto de moléculas não tenha qualquer aplicação em OLEDs, embora sejam fortes emissores de TADF, quando excitados opticamente. O segundo conjunto de moléculas, cuja arquitetura é D-A-D, apresentam valores Φ_{ISC} e Φ_{rISC} distintos, com o Φ_{ISC} reduzido (< 0,35) para duas das três moléculas estudadas, e com o Φ_{rISC} elevado (> 0,70) para as três moléculas estudadas. Embora os valores das eficiências de interconversão entre estados electrónicos seja favorável, o rendimento quântico de fluorescência é elevado (> 0,70) apenas para uma das três moléculas estudadas. Um dos pontos fundamentais do estudo com estas moléculas, que é apresentado no **Capítulo 4**, é a observação, nas três moléculas estudadas, de um processo de supressão, que afecta significativamente a eficiência da TADF, à temperatura ambiente. Este fenómeno, que até à data ainda não foi reportado, pode ter um efeito prejudicial na emissão dos OLEDs, que têm por base a emissão de TADF.

No **Capítulo 2**, a caracterização fotofísica de cada emissor é conseguida através da aplicação de diferentes métodos de análise, que têm como base a equação de Arrhenius, aos resultados experimentais, obtidos por excitação contínua (espectros de emissão) e excitação pulsada (espectros de emissão resolvidos no tempo e tempos de vida). Foi com base nos parâmetros experimentais (Φ_{PF} , Φ_P , τ_{PF} , τ_{DF} , τ_P) e nos parâmetros teóricos (ΔE_{ST} , Φ_{ISC} , Φ_{rISC}), que foi possível confirmar que o efeito isotópico primeiro conjunto de moléculas (fulereno C_{70}) tem uma origem mássica e não magnética, como havia sido sugerido. Estes resultados permitem também confirmar que a dependência do τ_P com a temperatura é descrita por duas energias de activação, uma nas muito baixas e outra nas baixas temperaturas.

O conjunto de moléculas apresentado no Capítulo 4, é igualmente caracterizado com base nos parâmetros experimentais ($\Phi_{PF}, \tau_{PF}, \tau_{DF}, \tau_{P}$) e teóricos ($\Delta E_{ST}, \Phi_{ISC}, \Phi_{rISC}$). Tendo em conta a motivação deste capítulo (estudo da eficiência da TADF) e o facto de o estudo ter sido realizado por excitação óptica, todos os métodos de análise apresentados no Capítulo 2 foram aplicados, sempre que possível, aos resultados experimentais de cada emissor. O ΔE_{ST} é um parâmetro fundamental na caracterização da eficiência da TADF e é por isso que é transversal a quase todos os métodos de análise. Para cada uma das três moléculas estudadas, o valor do ΔE_{ST} é, dentro do erro experimental, independente do método de análise e do subconjunto dos resultados experimentais considerados. Por sua vez, é observada uma diferença significativa entre o ΔE_{ST} estimado por estes métodos de análise e o ΔE_{ST} espectroscópico, que é estimado a partir dos espectros de emissão da PF e fosforescência. Esta diferença é justificada com base nas aproximações consideradas para obter a equação de Arrhenius e nos vários estados electrónicos envolvidos (estados LE e estados CT). Outro parâmetro fundamental para a caracterização da TADF é o Φ_{ISC} . Este parâmetro pode ser estimado por um conjunto de métodos que considera grandezas experimentais específicas: o quociente entre as intensidades da TADF e PF. Este quociente torna-se relevante quando a intensidade de TADF, por excitação contínua, dá origem a uma variação da intensidade de fluorescência total. O estudo da dependência deste quociente com a temperatura permite estimar o Φ_{ISC} que, de uma forma alternativa, pode ser determinado através de métodos experimentais relativos. Com base nos resultados experimentais e nos parâmetros teóricos obtidos pelos métodos de análise, foi possível estimar a eficiência da TADF, numa vasta gama de temperaturas, para duas das três moléculas.

O estudo da emissão de TADF é utilizado, nos **Capítulo 2** e **4**, para auxiliar na caracterização fotofísica das moléculas. Por sua vez, no **Capítulo 3**, foi o estudo da emissão de TADF que levou à observação dos decaimentos de fosforescência influenciados pela reabsorção tripleto-tripleto. A reabsorção tripleto-tripleto é uma observação pouco comum. Quando presente, pode afectar significativamente a emissão o decaimento da fosforescência, dando origem a espectros de emissão e tempos de vida de fosforescência diferentes do que os que são obtidos, na sua ausência. Dos estudos com o coroneno e o trifenileno, verificou-se que o fenómeno da reabsorção tripleto-tripleto, pode ser descrita por modelos teóricos que consideram distribuições de percursos ópticos, que podem ser uniformes e exponenciais ou, o que melhor descreve este fenómeno, uma soma de percursos uniformes. Embora se possa considerar que o trabalho apresentado neste capítulo não tenha um grande enquadramento no tema da presente tese, é importante mencionar que este teve um papel fundamental, pois levou a que fosse adquirido um conhecimento mais profundo dos processos que decorrem no estado tripleto, que, como já vimos, tem um papel fundamental nos mecanismos de todas as emissões retardadas. Neste sentido, mais do que a TADF, esta tese é sobre fotofísica.

Capítulo 6 – Considerações Finais

Capítulo 7

Anexos

Esta página foi intencionalmente deixada em branco

7.1. Anexos do Capítulo 2

7.1.1. Anexo 2.A

Tabela 2.A.1 – Parâmetros fotofísicos do tripleto para vários PAHs perprotonados (pontos a preto), a baixas temperaturas. Os parâmetros apresentados foram obtidos na referência 28 (Capítulo 2).

Moléculas	$\Delta E_{TS} (\mathrm{cm}^{-1})$	$ au_{P}(\mathbf{s})$	Φ_P	$k_{P}(s^{-1})$	k_G^T (s ⁻¹)	$\log k_G^T$
Antraceno (1)	14900	0,04	0,0003	0,0075	25	1,4
Pireno (2)	16850	0,58	0,0022	0,0038	1,7	0,24
Coroneno (3)	19040	9,5	0,12	0,013	0,093	-1,0
Benzo[a]antraceno (4)	19840	3,1	0,092	0,030	0,29	-0,53
Criseno (5)	20000	2,54	0,050	0,020	0,37	-0,43
Acetonaftaleno (6)	20700	2,6	0,050	0,019	0,37	-0,44
Naftaleno (7)	21180	2,3	0,033	0,014	0,42	-0,38
Fenantreno (8)	21500	3,6	0,16	0,044	0,23	-0,63
Trifenileno (9)	23400	15,2	0,41	0,027	0,039	-1,4
Benzeno (10)	29500	4,5	0,15	0,033	0,019	-0,72











(2)

(7)



(4)



Tabela 2.A.2 – Parâmetros fotofísicos do tripleto para vários PAHs perdeuterados, a baixas temperaturas. Os parâmetros apresentados foram obtidos na referência 28 (Capítulo 2).

Moléculas	$\Delta E_{TS} (\text{cm}^{-1})$	$\tau_{P}(s)$	Φ_P	$k_{P}(s^{-1})$	$k_G^T \left(\mathbf{s}^{-1} \right)$	$\log k_G^T$
Antraceno (1)	14900	0,12	0,0007	0,0058	8,3	0,92
Pireno (2)	16850	3,95	0,012	0,0030	0,25	-0,60
Coroneno (3)	19040	35	0,40	0,011	0,017	-1,8
Criseno (5)	20000	13,4	0,20	0,015	0,060	-1,2
Naftaleno (7)	21180	18,5	0,16	0,0086	0,045	-1,3
Fenantreno (8)	21500	15,4	0,66	0,043	0,022	-1,7
Trifenileno (9)	23400	21,4	0,53	0,025	0,022	-1,7

7.1.2. Anexo 2.B





7.1.3. Anexo 2.C



Figura 2.C.1 – Espectro de absorção do C_{70} (linha a negro) e de um derivado do C_{70} (linha a vermelho), o P C_{71} BM, em tolueno, à temperatura ambiente.



Figura 2.C.2 – Espectros de emissão de fluorescência do C_{70} (linha a preto) e do $PC_{71}BM$ (linha a vermelho), em tolueno, à temperatura ambiente.

7.1.4. Anexo 2.D



Figura 2.D.1 – Estrutura química da matriz de Poliestireno (PS).



Figura 2.D.2 - Espectro de absorção do filme de Poliestireno (PS), à temperatura ambiente.



Figura 2.D.3 – Estrutura química da matriz de Zeonex (ZX) 480R.



Figura 2.D.4 – Espectro de absorção do filme de Zeonex (ZX), à temperatura ambiente.

7.1.5. Anexo 2.E



Figura 2.E.1 – Espectros de absorção do $C_{70}(1)$ linha a vermelho, $C_{70}(30)$, linha a verde, e $C_{70}(88)$, linha a azul, em tolueno, à temperatura ambiente.



Figura 2.E.2 – Espectros de emissão de PF do $C_{70}(1)$ linha a vermelho, $C_{70}(30)$, linha a verde, e $C_{70}(88)$, linha a azul, em tolueno, à temperatura ambiente.

7.1.6. Anexo 2.F



Figura 2.F.1 – Espectros de emissão do $C_{70}(1)$, em PS (linha a preto) e ZX (linha a vermelho), à temperatura ambiente.



Figura 2.F.2 – Espectros de emissão de fosforescência do $C_{70}(1)$, em PS (linha a preto) e ZX (linha a vermelho), a 77 K.

7.1.7. Anexo 2.G



Figura 2.G.1 – Tempos de decaimento de PF, do $C_{70}(88)$ dissolvido em ZX, em função da temperatura. A recta a tracejado corresponde ao valor médio das medidas experimentais.

7.1.8. Anexo 2.H



Figura 2.H.1 – Intensidade da PF em função do tempo, para o $C_{70}(88)$, em PS, a 95 °C.



Figura 2.H.2 – Intensidade da TADF em função do tempo, para o $C_{70}(88)$, em PS, a diferentes temperaturas.



Figura 2.H.3 – Intensidade de TADF em função do tempo, para o $C_{70}(88)$, em ZX, a diferentes temperaturas.



Figura 2.H.4 – Intensidade da TADF em função do tempo, para o $C_{70}(88)$, em PS, com diferentes concentrações.



Figura 2.H.5 – Intensidade da TADF em função do tempo, para o $C_{70}(88)$, em ZX, com diferentes concentrações.



Figura 2.H.6 – Intensidade da TADF em função do tempo, para o $C_{70}(1)$, em ZX, a diferentes temperaturas.

7.1.9. Anexo 2.I



Figura 2.I.1 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. O erro típico nas medidas em PS é de 4 %.



Figura 2.I.2 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. O erro típico nas medidas em ZX é de 5 %.

7.1.10. Anexo 2.J

O procedimento para separar as emissões da TADF e fosforescência passa por obter cada uma destas emissões individualizadas, ou seja, a emissão de fosforescência sem a TADF, que pode ser obtida a temperaturas inferiores a 213 K (-60 °C), e a emissão de TADF sem a fosforescência, que pode ser obtida a temperaturas superiores a 318 K (35 °C). Para explicar o procedimento para o tratamento de dados, vamos considerar um amostra de $C_{70}(88)$, em ZX, que é excitada a 470 nm, por uma lâmpada pulsada, sendo a emissão adquirida com um atraso de 150 µs. Na **Figura 2.J.1** estão representados os espectros de emissão individualizados da TADF, a 318 K, e da fosforescência, a 198 K (-75 °C).



Figura 2.J.1 – Espectros de emissão individualizados da TADF (linha a vermeho) e fosforescência (linha a preto).

A intensidade da TADF, que é observada entre os 600 e os 850 nm, aumenta com a temperatura. Isso leva a um aumento da intensidade na região onde é observada a fosforescência, sendo por isso observado um aumento do I_P . Na Figura 2.J.2 estão representados os espectros de emissão de TADF e fosforescência, a várias temperaturas.



Figura 2.J.2 – Espectros de emissão de TADF e fosforescência a 228 K (-45 °C), linha a vermelho, 248 K (-25 °C), linha a azul, e 268 K (-5 °C), linha a preto.

A obtenção da emissão individualizada da fosforescência, a cada uma das temperaturas experimentais, passa por subtrair o espectro de emissão individualizado da TADF ao espectro de emissão combinado da TADF e fosforescência. Para isso, o espectro de emissão de TADF, obtido a 318 K, é multiplicado por um factor, que corresponde, aproximadamente, ao quociente entre os máximos de cada espectro de emissão. Este valor, que serve como ponto de partida, pode ser ajustado de modo a que o início do espectro de fosforescência resultante seja a 750 nm. Na **Figura 2.J.3** está representado o espectro resultante da subtração do espectro individualizado da TADF ao espectro de emissão combinado da TADF e fosforescência, para a temperatura de 248 K (-25 °C).



Figura 2.J.3 – Subtracção do espectro de emissão individualizada da TADF (linha a azul) ao espectro de emissão combinado da TADF e fosforescência (linha a vermelho), para a temperatura de 248 K (-25 °C). O espectro resultante está representado pela linha a preto. O factor de multiplicação, aplicado ao espectro de emissão individualizado da TADF, é 0,09.

Como resultado da fraca emissão de TADF, o espectro de emissão combinado da TADF com a fosforescência tem uma intensidade fraca, o que faz com que este não seja coincidente com o espectro de emissão individualizado da TADF. De modo a contornar esta diferença, o factor de multiplicação aplicado ao segundo é ajustado em função do início do espectro resultante. Assim, é de esperar que sejam obtidos valores negativos para o espectro resultante, no entanto, como o foco é apenas a emissão de fosforescência, os valores de comprimento de onda abaixo de 750 nm podem ser desprezados. A aplicação deste tratamento de dados para as diferentes temperaturas, permite obter os espectros de emissão individualizado da fosforescência, para cada uma das temperaturas medidas. É importante referir que este tratamento de dados, sendo uma aproximação, possui um elevado erro associado elevado, no entanto, a diferença no ΔE_{ST} entre a aplicação e não aplicação deste tratamento é cerca de 7 kJ/mol, o que corresponde a um erro aproximado de 23 % (é considerado um valor de ΔE_{ST} , para o $C_{70}(88)$ em ZX, de ~ 31 kJ/mol). Na **Figura 2.J.4** estão representados os espectros de emissão de fosforescência resultantes com base neste procedimento. Por fim, na **Figura 2.J.5** estão representados os valores da I_{DF} e I_P , obtidos a cada um dos máximos de emissão, em função da temperatura.



Figura 2.J.4 – Espectros de emissão de fosforescência resultantes da subtracção do espectro de emissão de TADF. Com o aumento da temperatura observa-se, ainda que pouco acentuada, uma diminuição do I_P .



Figura 2.J.5 – Dependência do (a) I_{DF} e (b) I_P com a temperatura. Os valores do comprimento de onda aos quais o I_{DF} e I_P foram selecionados são 690 e 792 nm, respectivamente.

7.1.11. Anexo 2.K



Figura 2.K.1 – Dependência do logaritmo natural do quociente I_{PF}/I_{DF} , de acordo com a **equação 2.52**, com o inverso da temperatura, para o $C_{70}(1)$, em PS. Os pontos a vermelho ao melhor ajuste linear ($\Phi_{ISC} = 0,996$). Os pontos a azul e a preto correspondem a um Φ_{ISC} de 0,997 e 0,995, respectivamente. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) são as seguintes: y = 3939x - 17,4 (a vermelho, $R^2 = 0,999$), y = 3127x - 14,7 (a azul, $R^2 = 0,993$) e y = 6001x - 24,1 (a preto, $R^2 = 0,961$). Os erros típicos para as medidas experimentais em PS é cerca de 4 %, ao passo que em ZX é cerca de 5 %.



Figura 2.K.2 – Dependência do logaritmo natural do quociente I_{PF}/I_{DF} , de acordo com a **equação 2.52**, com o inverso da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX. O erro típico para as medidas experimentais em PS é cerca de 4 %, ao passo que em ZX é cerca de 5 %.

As equações correspondentes às rectas de ajuste, apresentadas na **Figura 2.K.2**, estão presentes nas **Tabelas 2.K.1** e **2.K.2**, para todas as amostras, em PS e ZX, respectivamente.

Tabela 2.K.1 – Parâmetros obtidos dos melhores ajustes lineares, presentes na **Figura 2.K.2 (a)**, em PS. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 4 %.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
Declive	3415	3387	3386	3435	3417	3358
Intersecção	-15,4	-15,3	-15,3	-15,8	-15,5	-15,7
Φ_{ISC}	0,995	0,995	0,996	0,996	0,997	0,997



Tabela 2.K.2 – Parâmetros obtidos dos melhores ajustes lineares, presentes na **Figura 2.K.2** (b), em ZX. O erro típico para os resultados em ZX é cerca de 5 %.

Figura 2.K.3 – Ajuste não-linear ao quociente I_{DF}/I_{PF} , de acordo com a **equação 2.55**, em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em (a) PS e (b) ZX.

7.1.12. Anexo 2.L



Figura 2.L.1 – Dependência dos espectros de emissão de TADF e fosforescência, da (a) eosina-Y (0,08 M), (b) floxina-B (0,07 M), (c) eritrosina (0,09 M) e (d) rosa de Bengala (0,09 M), em PVA, com a temperatura. Os comprimentos de onda de excitação são os seguintes: (a) 475 nm, (b) 525 nm, (c) 480 nm e (d) 515 nm.

Tabela 2.L.1 – Valores do ΔE_{ST} , obtidos para os vários xantenos estudados, em glicerol, de acordo com o método espectroscópico, a **equação 2.59** (método de Shombert-Parker) e **equação 2.60** (método não-linear I_{DF}). O erro típico do ΔE_{ST} para o método de Shombert-Parker e I_{DF} (não-linear) é cerca de 3 e 2 %.

Métodos	eosina-Y	floxina-B	eritrosina	rosa de Bengala
Espectroscópico	40,0	45,0	39,0	44,0
Shombert-Parker	36,3	34,8	33,5	37,9
I_{DF} (não-linear)	40,1	39,2	34,4	38,4

Tabela 2.L.2 – Valores do ΔE_{ST} , obtidos para os vários xantenos estudados, em PVA de acordo com o método espectroscópico, a **equação 2.59** (método de Shombert-Parker) e **equação 2.60** (método não-linear I_{DF}). O erro típico do ΔE_{ST} para o método de Shombert-Parker e I_{DF} (não-linear) é cerca de 4 e 2 %.

Métodos	eosina-Y	floxina-B	eritrosina	rosa de Bengala
Espectroscópico	40,0	45,0	39,0	44,0
Shombert-Parker	38,0	38,1	34,8	35,9
I _{DF} (Não-Linear)	40,1	40,0	36,6	34,8



Figura 2.L.2 – Ajuste não linear da I_{DF} em função da temperatura, para a (a) eosina-Y, (b) floxina-B, (c) eritrosina e (d) rosa de Bengala, em glicerol (pontos a vermelho) e PVA (pontos a azul). As linhas a vermelho e azul correspondem aos ajustes teóricos da I_{DF} , de acordo com a **equação 2.60**, para a amostra em glicerol e PVA, respectivamente, sendo que os resíduos correspondentes estão representados no topo de cada gráfico. As concentrações das soluções são as seguintes: (a) $2,0 \times 10^{-5}$ M (glicerol) e 0,08 M (PVA) (b) $9,0 \times 10^{-6}$ M (glicerol) e 0,07 M (PVA) (c) $8,0 \times 10^{-6}$ M (glicerol) e 0,09 M (PVA) (d) $7,0 \times 10^{-6}$ M (glicerol) e 0,09 M (PVA).

7.1.13. Anexo 2.M



Figura 2.M.1 – Decaimentos de PF do $C_{70}(1)$, em PS, obtido à temperatura ambiente e na presença de O_2 . A linha a preto corresponde ao decaimento de uma amostra, já estudada por estado estacionário, até 95 °C, ao passo que a linha a vermelho correspode ao decaimento de uma amostra recente, estudada pela primeira vez.

Tabela 2.M.1 – Parâmetros obtidos através do ajuste exponencial às amostras presentes na Figura 2.M.1.

Amostras	<i>a</i> ₁	τ_1 (ns)	%1	<i>a</i> ₂	τ_2 (ps)	% ₂	$ au_{m\acute{e}dio}$ (ns)
$C_{70}(1)$, já estudada	0.018	4,0	37,8	0.17	694	62.2	1,95
$C_{70}(1)$, nova	0.011	3,6	24,8	0.17	674	75.2	1,41



Figura 2.N.1 – Tempos de decaimento em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS (circulos a cheio) e ZX (circulos abertos). O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms, ao passo que em ZX é cerca de 0,4 ms.



Figura 2.N.2 – Tempos de decaimento em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms.



Figura 2.N.3 – Tempos de decaimento em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. O erro típico para os resultados em ZX é cerca de 0,4 ms.



Figura 2.N.4 – Ajustes individualizados dos tempos de decaimento de fosforescência, de acordo com a **equação 2.62**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms.

Tabela 2.N.1 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste individualizado dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.N.4**, em PS, de acordo com a **equação 2.62**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) = 13 \%$, A = 93 % e $E_a = 64 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$k_G^T(0) \text{ (ms}^{-1})$	0,021	0,020	0,016	0,014	0,011	0,011
$\tau_P (ms)$	49	51	61	70	88	92
$A(s^{-1})$	66	61	45	39	47	36
E_a (kJ/mol)	3,9	4,0	3,6	3,6	4,4	4,2
E_{a} (cm ⁻¹)	330	330	300	300	360	350



Figura 2.N.5 – Ajustes individualizados dos tempos de decaimento de fosforescência, de acordo com a **equação 2.62**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. O erro típico para os resultados em ZX é cerca de 0,4 ms.

Tabela 2.N.2 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste individualizado dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.N.5**, em ZX, de acordo com a **equação 2.62**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) = 12 \%$, A = 83 % e $E_a = 61 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,020	0,019	0,016	0,014	0,011	0,010
$\tau_P (ms)$	51	54	61	71	91	95
$A(s^{-1})$	46	43	46	42	34	32
E_a (kJ/mol)	3,4	3,5	3,9	4,1	3,8	3,8
$E_a ({\rm cm^{-1}})$	290	290	330	310	320	310



Figura 2.N.6 – Comparação entre os resíduos dos ajustes individuais (circulos a cheio) e dos ajuste globais (circulos abertos), na região das baixas temperaturas, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS.



Figura 2.N.7 – Comparação entre os resíduos dos ajustes individuais (circulos a cheio) e dos ajuste globais (circulos abertos), na região das baixas temperaturas, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX.

7.1.15. Anexo 2.O



Figura 2.0.1 – Ajustes individualizados dos tempos de decaimento de fosforescência, de acordo com a **equação 2.64**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. Os erros típicos para as medidas experimentais, em PS, é cerca de 0,3 ms.

Tabela 2.O.1 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste global dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.O.1**, em PS, de acordo com a **equação 2.64**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) = 13 \%$, $\tau_2 = 4 \%$ e $\Delta E_{TT} = 55 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$		
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,021	0,020	0,017	0,015	0,011	0,011		
τ_P (ms)	49	51	60	69	89	92		
τ_2 (ms)	14	15	17	21	24	28		
ΔE_{TT} (kJ/mol)	4,5							
ΔE_{mm} (cm ⁻¹)	380							



Figura 2.0.2 – Ajustes individualizados dos tempos de decaimento de fosforescência, de acordo com a **equação 2.64**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. O erro típico para os resultados em ZX é cerca de 0,4 ms.

Tabela 2.O.2 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste global dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.O.2**, em ZX, de acordo com a **equação 2.64**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) = 12 \%$, A = 4 % e $E_a = 58 \%$.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$		
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,020	0,019	0,016	0,014	0,011	0,011		
$\tau_P (ms)$	50	53	61	71	90	95		
$\tau_2 (ms)$	16	17	20	24	27	28		
ΔE_{TT} (kJ/mol)	4,3							
ΔE_{TT} (cm ⁻¹)	360							



Figura 2.O.3 – Comparação entre os resíduos dos ajustes globais, obtidos através da **equação 2.64** (circulos a cheio) e da **equação 2.62** (circulos abertos), na região das baixas temperaturas, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS.


Figura 2.0.4 – Comparação entre os resíduos dos ajustes globais, obtidos através da **equação 2.64** (circulos a cheio) e da **equação 2.62** (circulos abertos), na região das baixas temperaturas, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX.

7.1.16. Anexo 2.P



Figura 2.P.1– Ajustes individualizados dos tempos de decaimento de fosforescência, de acordo com a **equação 2.69**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. O erro típico para os resultados em PS é cerca de 0,3 ms.

Tabela 2.P.1 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste individualizado dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.P.1**, em PS, de acordo com a **equação 2.69**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) = 2 \%$, A = 6 %, $E_a = 4 \%$, B = 20 % e $\Delta E_{ST} = 3 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,021	0,020	0,016	0,014	0,011	0,011
$\tau_P (ms)$	49	51	61	70	88	92
$A(s^{-1})$	65	64	46	39	40	32
E_a (kJ/mol)	3,9	4,1	3,7	3,8	4,1	4,0
$E_a ({\rm cm}^{-1})$	330	340	310	310	340	330
$B/10^{6} (s^{-1})$	2,0	1,7	1,6	1,3	1,5	1,1
Φ_{ISC}	0,996	0,997	0,997	0,997	0,997	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,8	30,5	30,5	30,6	30,9	30,2



Figura 2.P.2 – Ajustes individualizados dos tempos de decaimento de fosforescência, de acordo com a **equação 2.69**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. O erro típico para os resultados em ZX é cerca de 0,4 ms.

Tabela 2.P.2 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste individualizado dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.P.2**, em ZX, de acordo com a **equação 2.69**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) = 0,4$ %, A = 7%, $E_a = 3$ %, B = 23% e $\Delta E_{ST} = 2$ %.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,020	0,019	0,016	0,014	0,011	0,011
$\tau_P (ms)$	51	53	61	71	91	96
$A(s^{-1})$	48	50	45	40	35	31
E_a (kJ/mol)	3,5	4,8	3,9	4,0	3,9	3,6
$E_a ({\rm cm}^{-1})$	290	310	320	330	330	310
$B/10^{6} (s^{-1})$	1,4	1,4	1,4	1,5	1,2	1,3
Φ_{ISC}	0,997	0,997	0,997	0,997	0,998	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,1	31,2	31,2	31,6	31,1	31,5



Figura 2.P.3 – Comparação entre os resíduos dos ajustes individuais (circulos a cheio) e dos ajuste globais (circulos abertos), na região das baixas e altas temperaturas, de acordo com a **equação 2.69**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS.



Figura 2.P.4 – Comparação entre os resíduos dos ajustes individuais (circulos a cheio) e dos ajuste globais (circulos abertos), na região das baixas e altas temperaturas, de acordo com a **equação 2.69**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX.

7.1.17. Anexo 2.Q



Figura 2.Q.1– Ajuste linear dos tempos de decaimento de TADF em função do quociente I_{DF}/I_{PF} , de acordo com a **equação 2.72**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul] em PS. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) são as seguintes: $y = -0.16 \pm 0.01x + 30.3 \pm 0.3$ [$C_{70}(1)$, $R^2 = 0.998$], $y = -0.17 \pm 0.01x + 31.8 \pm 0.7$ [$C_{70}(3)$, $R^2 = 0.988$], $y = -0.17 \pm 0.01x + 37.5 \pm 0.4$ [$C_{70}(30)$, $R^2 = 0.997$], $y = -0.18 \pm 0.01x + 44.5 \pm 0.2$ [$C_{70}(50)$, $R^2 = 0.999$], $y = -0.21 \pm 0.01x + 51.6 \pm 0.9$ [$C_{70}(85)$, $R^2 = 0.993$] e $y = -0.20 \pm 0.01x + 56.3 \pm 0.6$ [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0.997$]. Os erros típicos para os resultados das intensidades, em PS, é de 4 %, ao passo que o erro típico para os resultados no tempo é de 0.3 ms.



Figura 2.Q.2– Ajuste linear dos tempos de decaimento de TADF em função do quociente I_{DF}/I_{PF} , de acordo com a **equação 2.72**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) são as seguintes: $y = -0.13 \pm 0.01x + 31.8 \pm 0.2$ [$C_{70}(1)$, $R^2 = 0.999$], $y = -0.14 \pm 0.01x + 33.6 \pm 0.2$ [$C_{70}(3)$, $R^2 = 0.998$], $y = -0.16 \pm 0.01x + 38.8 \pm 0.3$ [$C_{70}(30)$, $R^2 = 0.998$], $y = -0.19 \pm 0.01x + 46.0 \pm 0.4$ [$C_{70}(50)$, $R^2 = 0.998$], $y = -0.21 \pm 0.01x + 55.7 \pm 0.4$ [$C_{70}(85)$, $R^2 = 0.998$] e $y = -0.20 \pm 0.01x + 57.8 \pm 0.5$ [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0.998$]. Os erros típicos para os resultados das intensidades, em PS, é de 5 %, ao passo que o erro típico para os resultados no tempo é de 0.4 ms.

Tabela 2.Q.1 – Tempos de decaimento de fosforescência, na ausência de TADF (τ_P), obtidos nas altas temperaturas para as várias composições isotópicas do C_{70} , em PS. O erro típico dos parâmetros τ_P , obtidos com a **equação 2.62** e **2.72**, é 5 % e 2 %, respectivamente.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$ au_P (\mathrm{ms})^a$	27,6	29,3	35,2	41,5	47,5	53,4
$\tau_P (\mathrm{ms})^b$	30,3	31,8	37,5	44,5	51,6	56,3

^{*a*} valor médio do τ_P , para as temperaturas compreendidas entre 25 e 95 °C, de acordo com a **equação 2.62**; ^{*b*} valor teórico obtido de acordo com a **equação 2.72**.

Tabela 2.Q.2 – Tempos de decaimento de fosforescência, na ausência de TADF (τ_P), obtidos nas altas temperaturas para as várias composições isotópicas do C₇₀, em ZX. O erro típico dos parâmetros τ_P , obtidos com a **equação 2.62** e **2.72**, é 5 % e 2 %, respectivamente.

Zeonex	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$\tau_P (\mathrm{ms})^a$	30,3	32,5	36,4	42,3	51,2	53,2
$\tau_P (\mathrm{ms})^b$	31,8	33,6	38,8	46,0	55,7	57,8

^{*a*} valor médio do τ_{*p*}, para as temperaturas compreendidas entre 25 e 95 °C, de acordo com a **equação 2.62**; ^{*b*} valor teórico obtido de acordo com a **equação 2.62**;

7.1.18. Anexo 2.R



Figura 2.R.1 – Ajuste linear do logaritmo natural do k_{ISC}^T , de acordo com a **equação 2.73**, em função do inverso da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) são as seguintes: $y = -3632 \pm 9x + 19,6 \pm 0,1$ [$C_{70}(1), R^2 = 0,999$], $y = -3645 \pm 33x + 19,6 \pm 0,1$ [$C_{70}(3), R^2 = 0,999$], $y = -3710 \pm 22x + 19,9 \pm 0,1$ [$C_{70}(30), R^2 = 0,999$], $y = -3716 \pm 23x + 19,8 \pm 0,1$ [$C_{70}50, R^2 = 0,999$], $y = -3768 \pm 14,0x + 20,0 \pm 0,1$ [$C_{70}(85), R^2 = 0,999$] e $y = -3765 \pm 18,1x + 19,7 \pm 0,1$ [$C_{70}(88), R^2 = 0,999$]. O erro típico dos resultados das intensidades é cerca de 4 %, ao passo que o erro típico dos resultados resolvidos no tempo é cerca de 0,3 ms.



Figura 2.R.2 – Ajuste linear do logaritmo natural do k_{ISC}^T , de acordo com a **equação 2.73**, em função do inverso da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) são as seguintes: $y = -3753 \pm 29x + 19,8 \pm 0,2$ [$C_{70}(1)$, $R^2 = 0,999$], $y = -3758 \pm 41x + 19,8 \pm 0,1$ [$C_{70}(3)$, $R^2 = 0,999$], $y = -3739 \pm 29x + 19,7 \pm 0,1$ [$C_{70}(30)$, $R^2 = 0,999$], $y = -3761 \pm 28x + 19,7 \pm 0,1$ [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0,999$], $y = -3761 \pm 28x + 19,7 \pm 0,1$ [$C_{70}(88)$, $R^2 = 0,999$]. O erro típico dos resultados das intensidades é cerca de 5 %, ao passo que o erro típico dos resultados resolvidos no tempo é cerca de 0,4 ms.



Figura 2.R.3 – Ajuste do k_{ISC}^{T} , de acordo com a **equação 2.74**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. Os erros típicos para os resultados experimentais do k_{ISC}^{T} é cerca de 3 %.



Figura 2.R.4 – Resíduos dos ajustes presentes na **Figura 2.R.3**, com a **equação 2.74**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS.



Figura 2.R.5 – Ajuste do k_{ISC}^T , de acordo com a **equação 2.74**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. Os erros típicos para os resultados experimentais do k_{ISC}^T é cerca de 5 %.



Figura 2.R.6 – Resíduos dos ajustes presentes na **Figura 2.R.5**, com a **equação 2.74**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX.

7.1.19. Anexo 2.S



Figura 2.S.1 – Dependência do quociente I_{DF}/τ_{DF} com o inverso da temperatura, para a (a) eosina-Y, (b) floxina-B, (c) eritrosina e (d) rosa de Bengala, em glicerol (pontos a vermelho) e PVA (pontos a azul). As linhas a tracejado correspondem ao melhor ajuste linear, com as seguintes equações: $y = -4644 \pm 51x + 22,8 \pm 0,17$ [$R^2 = 0,999$] e $y = -4762 \pm 25x + 22,9 \pm 0,08$ [$R^2 = 0,999$], para a eosina-Y, $y = -4745 \pm 78x + 22,8 \pm 0,25$ [$R^2 = 0,997$] e $y = -4716 \pm 36x + 22,7 \pm 0,12$ [$R^2 = 0,999$], para a floxina-B, $y = -4030 \pm 5,0x + 22,6 \pm 0,02$ [$R^2 = 0,999$] e $y = -4072 \pm 12x + 23,2 \pm 0,04$ [$R^2 = 0,999$], para a eritrosina, $y = -4213 \pm 86x + 22,4 \pm 0,28$ [$R^2 = 0,997$] e $y = -4636 \pm 78x + 23,9 \pm 0,25$ [$R^2 = 0,999$], para a rosa de Bengala, em glicerol e PVA, respectivamente. As concentrações das soluções são as seguintes: (a) $2,0 \times 10^{-5}$ M (glicerol) e 0,08 M (PVA) (b) $9,0 \times 10^{-6}$ M (glicerol) e 0,07 M (PVA) (c) $8,0 \times 10^{-6}$ M (glicerol) e 0,09 M (PVA).

Tabela 2.S.1 – Valores do ΔE_{ST} , obtidos para os vários xantenos estudados, em glicerol, de acordo com o método espectroscópico, a **equação 2.59** (método de Shombert-Parker) e **equação 2.60** (método não-linear I_{DF}). O erro típico do ΔE_{ST} para o método de Shombert-Parker e I_{DF} (não-linear) e I_{DF}/τ_{DF} (linear) é cerca de 3, 2 e 2 %.

Métodos	eosina-Y	floxina-B	eritrosina	rosa de Bengala
Espectroscópico (kJ/mol)	40,0	45,0	39,0	44,0
Shombert-Parker (kJ/mol)	36,3	34,8	33,5	37,9
<i>I</i> _{DF} (não-linear) (kJ/mol)	40,1	39,2	34,4	38,4
I_{DF}/τ_{DF} (kJ/mol)	38,7	40,0	33,9	35,2

Tabela 2.S.2 – Valores do ΔE_{ST} , obtidos para os vários xantenos estudados, em PVA de acordo com o método espectroscópico, a **equação 2.59** (método de Shombert-Parker) e **equação 2.60** (método não-linear I_{DF}). O erro típico do ΔE_{ST} para o método de Shombert-Parker, I_{DF} (não-linear) e I_{DF}/τ_{DF} (linear) é cerca de 4, 2 e 2 %.



Figura 2.S.2 – Representação gráfica dos valores do ΔE_{ST} , obtidos pelos vários métodos de análise [espectroscópico, Shombert-Parker (S-P), I_{DF} (não-linear) e I_{DF}/τ_{DF} (linear)], para a (a) eosina-Y, (b) floxina-B, (c) eritrosina e (d) rosa de Bengala, em glicerol (colunas a vermelho) e PVA (colunas a azul).

7.1.20. Anexo 2.T



Figura 2.T.1 – Tempos de decaimento, em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. O erro típico dos resultados, de -271 a -196 °C, é cerca de 0,4 ms. Para as medidas experimentais, de -196 a 95 °C, o erro típico é cerca de 0,3 ms.



Figura 2.T.2 – Tempos de decaimento, em função da temperatura, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX. O erro típico dos resultados, de -271 a -196 °C, é cerca de 0,5 ms. Para as medidas experimentais, de -196 a 95 °C, o erro típico é cerca de 0,4 ms.



Figura 2.T.3 – Ajustes individuais dos tempos de decaimento, de acordo com a **equação 2.83**, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS. O erro típico dos resultados, de -271 a -196 °C, é cerca de 0,4 ms. Para as medidas experimentais, de -196 a 95 °C, o erro típico é cerca de 0,3 ms.

Tabela 2.T.1 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste individualizado dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.T.3**, em PS, de acordo com a **equação 2.83**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) \approx 3 \%$, $A_1 \approx 62 \%$, $E_{a1} \approx 20 \%$, $A_2 \approx 15 \%$, $E_{a2} \approx 14 \%$, $B \approx 22 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Poliestireno	$C_{70}(1)$	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	$C_{70}(50)$	$C_{70}(85)$	$C_{70}(88)$
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,019	0,018	0,016	0,014	0,011	0,011
$\tau_P (ms)$	52	54	64	72	90	92
$A_1(s^{-1})$	4,5	4,0	6,5	10	2,9	8,0
E_{a1} (kJ/mol)	0,86	0,76	1,4	2,1	1,8	2,8
$E_{a1} ({\rm cm}^{-1})$	72	63	120	180	160	230
$A_2 (s^{-1})$	80	86	69	67	44	35
E_{a2} (kJ/mol)	4,7	5,0	5,8	6,2	4,7	5,3
$E_{a2} ({\rm cm}^{-1})$	3940	420	440	520	390	440
$B/10^{6} (s^{-1})$	2,6	2,4	2,5	2,0	1,7	1,4
Φ_{ISC}	0,996	0,997	0,997	0,997	0,997	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	31,7	31,7	31,8	31,8	31,2	30,9
ΔE_{ST} (cm ⁻¹)	2650	2650	2650	2660	2660	2610



Figura 2.T.4 – Ajustes individuais dos tempos de decaimento de fosforescência e TADF ($\tau_P \ e \ \tau_{DF}$), de acordo com a **equação 2.83**, para as várias composições isotópicas, em ZX. O erro típico dos resultados, de -271 a -196 °C, é cerca de 0,5 ms. Para as medidas experimentais, de -196 a 95 °C, o erro típico é cerca de 0,4 ms.

Tabela 2.T.2 – Parâmetros fotofísicos obtidos através do ajuste individualizado dos resultados experimentais presentes na **Figura 2.T.4**, em ZX, de acordo com a **equação 2.83**. O erro típico dos parâmetros apresentados é o seguinte: $k_G^T(0) \approx 2 \%$, $A_1 \approx 58 \%$, $E_{a1} \approx 18 \%$, $A_2 \approx 15 \%$, $E_{a2} \approx 15 \%$, $B \approx 18 \%$ e $\Delta E_{ST} \approx 3 \%$.

Zeonex	C ₇₀ (1)	$C_{70}(3)$	$C_{70}(30)$	C ₇₀ (50)	C ₇₀ (85)	C ₇₀ (88)
$k_G^T(0) ({\rm ms}^{-1})$	0,018	0,018	0,016	0,014	0,011	0,010
$\tau_P (ms)$	54	57	64	72	91	95
$A_1(s^{-1})$	3,7	6,1	4,7	2,7	2,9	10
E_{a1} (kJ/mol)	0,74	1,1	1,4	1,5	2,4	3,8
$E_{a1} ({\rm cm}^{-1})$	62	93	120	130	200	320
$A_2 (s^{-1})$	50	71	55	44	36	22
E_{a2} (kJ/mol)	4,0	5,3	4,9	4,6	4,3	3,8
$E_{a2} ({\rm cm}^{-1})$	330	440	410	380	360	320
$B/10^{6} (s^{-1})$	1,2	1,6	1,6	1,6	1,3	1,4
Φ_{ISC}	0,996	0,997	0,997	0,997	0,997	0,998
ΔE_{ST} (kJ/mol)	30,7	31,7	31,5	31,9	31,6	31,9
ΔE_{ST} (cm ⁻¹)	2570	2650	2630	2660	2640	2660



Figura 2.T.5 – Comparação entre os resíduos obtidos dos ajustes individuais (circulos a cheio) e ajustes globais (circulos abertos), nas regiões das muito baixas, baixas e altas temperaturas, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em PS.



Figura 2.T.6 – Comparação entre os resíduos obtidos dos ajustes individuais (circulos a cheio) e ajustes globais (circulos abertos), nas regiões das muito baixas, baixas e altas temperaturas, para o $C_{70}(1)$ [pontos a preto], $C_{70}(3)$ [pontos a vermelho], $C_{70}(30)$ [pontos a verde], $C_{70}(50)$ [pontos a castanho], $C_{70}(85)$ [pontos a laranja] e $C_{70}(88)$ [pontos a azul], em ZX.

7.1.21. Anexo 2.U



Figura 2.U.1 – Espectros de infravermelho teóricos, obtido para o $C_{70}(88)$, com o carbono-12 em diferentes posições da estrutura. As posições do carbono-12, para cada espectro teórico, são dadas na **Tabela 2.U.1**.



Figura 2.U.2 – Espectros de infravermelho teóricos, obtido para o $C_{70}(88)$, com o carbono-12 em diferentes posições da estrutura, nas menores energias (400 – 800 cm⁻¹). As posições do carbono-12, para cada espectro teórico, são dadas na **Tabela 2.U.1**.



Figura 2.U.3 – Espectros de infravermelho teóricos, obtido para o $C_{70}(88)$, com o carbono-12 em diferentes posições da estrutura, nas maiores energias (1050 – 1650 cm⁻¹). As posições do carbono-12, para cada espectro teórico, são dadas na **Tabela 2.U.1**.

Tabela 2.U.1 – Posição dos átomos de carbono, com massa nuclear de 12, para cada espectro de infravermelho teórico, calculado para o $C_{70}(88)$, ver **Figuras 2.U.1**. A estrutura do $C_{70}(88)$, definida pelos números de átomos de carbono. está representada na **Figura 2.U.4**.

cor do espectro	número do carbono-12							
preto	3	12	20	33	39	51	57	69
azul	7	16	24	34	42	50	59	67
verde	9	15	26	31	46	54	61	65
vermelho	5	11	21	32	40	49	60	66



Figura 2.U.4 – Representação da estrutura do C_{70} pelos números dos átomos de carbono.

7.1.22. Anexo 2.V



Figura 2.V.1 – Estrutura do *p-terc*-butildihomoxacalix[4]areno.



Figura 2.V.2 – Diferentes conformações do *p-terc*-butilcalix[4]areno. Adaptado da referência [1].

7.1.23. Anexo 2.X



Figura 2.X.1 – Espectros de emissão de PF/TADF, à temperatura ambiente, no ínicio (linha a vermelho) e no fim (linha a azul) da experiência, após ao aquecimento até 85 °C.

7.2. Anexos do Capítulo 3

7.2.1. Anexo 3.A



Figura 3.A.1 – Espectros de absorção singuleto-singuleto do coroneno hidrogenado (linha a preto) e deuterado (linha a vermelho), em Zeonex, à temperatura ambiente.



Figura 3.A.2 – Espectros de luminescência do coroneno hidrogenado (linha a preto) e deuterado (linha a vermelho), em Zeonex, a 77 K.



Figura 3.A.3 – Espectros de absorção singuleto-singuleto do trifenileno hidrogenado (linha a preto) e deuterado (linha a vermelho), em Zeonex, à temperatura ambiente.



Figura 3.A.4 – Espectros de luminescência do trifenileno hidrogenado (linha a preto) e deuterado (linha a vermelho), em Zeonex, a 77 K.



Figura 3.A.5 – Sobreposição entre o espectro de luminescência do coroneno deuterado e o espectro de absorção TT, em Zeonex, tendo o ε_T sido obtido da referência 18 (**Capítulo 3**).

7.2.2. Anexo 3.B

Os espectros de absorção eletrónica obtidos num espectrofotómetro UV/Vis, correspondem, quase sempre, a uma transição que parte, de acordo com a distribuição de Boltzmann, do estado fundamental. Na grande maioria dos fluoróforos, o estado fundamental corresponde a um estado singleto e por isso, os espectros de absorção obtidos correspondem às transições singleto-singleto, com início em S_0 ($S_n \leftarrow S_0$). Por sua vez, os espectros de absorção das transições tripleto-tripleto ($T_n \leftarrow T_1$), além de possuírem uma menor absortividade molar, quando comparadas com as transições $S_n \leftarrow S_0$, dependem também da probabilidade de conversão intersistemas e da presença de oxigénio no meio. É importante recordar que as transições $T_n \leftarrow S_0$ não são consideradas para esta discussão, devido à sua natureza proibida. Assim, as transições $T_n \leftarrow T_1$ apenas podem ser observadas utilizando um sistema complexo, como um sistema de fotólise de relâmpago. Neste sistema são utilizadas duas fontes de excitação, temporalmente desfasadas, um LASER e uma lâmpada pulsada. O LASER tem como função popular o estado tripleto que, como já foi mencionado no Introdução, é directamente proporcional à intensidade de excitação. Por vezes, a intensidade de excitação elevada pode dar origem a reacções secundárias. Após a excitação com o LASER, a amostra é novamente excitada com a lâmpada pulsada, também designada por lâmpada de análise, que tem como objectivo promover uma absorção transiente no estado tripleto, ou seja, promover as moléculas, previamente excitadas para T_1 , para T_n .

Tendo em conta as propriedades fotofísicas do coroneno, que já foram mencionadas na **Secção 3.1.4.1**, surgiunos a ideia de usar este PAH numa montagem experimental peculiar, que nos permitisse obter o espectro de absorção e tempo de vida do estado tripleto. Para isso, e na ausência de um sistema de fotólise de relâmpago, tivemos de utilizar um espectrofotómetro de UV/Vis e um flash de uma câmara fotográfica convencional. A utilização de um flash de uma câmara fotográfica convencional, para popular o tripleto, é um método conhecido em espectroscopia, no entanto nunca tinha sido aplicado para medir espectros de absorção e tempos de vida no estado tripleto, ainda para mais utilizando um espectrofotómetro UV/Vis. Com isto, o objectivo trabalho paralelo e peculiar passou a ser a obtenção de um espectro de absorção TT, utilizando um flash fotográfico e um espectrofotómetro UV/Vis.

Em termos de metodologia, a obtenção dos espectros de absorção TT requer uma abordagem distinta daquela que é usada para a obtenção dos espectros de absorção $S_n \leftarrow S_0$. Para obter um espectro de absorção TT é necessário, em primeiro lugar, a remoção do oxigénio molecular. Para isso, é utilizada uma solução de sulfito de sódio (0,2 M). Após algum tempo, ca. 15 min, da amostra estar imersa na solução (o sulfito de sódio reage com o oxigénio e origina sulfato de sódio) é possível observar, quando aplicada uma excitação a 340 nm, a emissão de fosforescência, cujo tempo de vida é muito semelhante ao obtido por desarejamento com uma bomba de alto vácuo (10⁻⁴ mbar). Em segundo lugar é necessário optimizar a posição da amostra. Contrariamente à absorção $S_n \leftarrow S_0$, em que o feixe de luz incidente é perpendicular à amostra, na absorção TT, a excitação com o flash ocorre a 90° do feixe de luz, proveniente da lâmpada de análise. Tendo em conta a montagem experimental, o ângulo preferencial para colocar a amostra é a 45°. Por fim, é necessário saber as características da amostra e do flash, no que diz respeito aos comprimentos de onda de excitação. Por exemplo, a solução de sulfito de sódio actua como um filtro, para comprimentos de onda de excitação inferiores a 300 nm e essa foi uma das razões que impediu a investigação do espectro de absorção TT, do trifenileno. Tendo em consideração que o espectro de absorção do coroneno possui dois máximos, um máximo local a 340 nm e um máximo absoluto a 305 nm, não se verifica qualquer limitação.

Os espectros de absorção TT do coroneno h12 e coroneno d12, que estão representados na Figura 3.B.1, foram obtidos de acordo com método descrito no parágrafo anterior. Antes da aplicação do flash, foram medidos os espectros de absorção $S_n \leftarrow S_0$, de modo a servir de linha de base para os espectros de absorção TT. Após a excitação com o flash, é observado o aparecimento de novas bandas na região do visível, que correspondem ao espectro de absorção TT. Como, para comprimentos de onda superiores a 370 nm, a absorção $S_n \leftarrow S_0$ não é significativa, o espectro medido antes da excitação (linha de base) é subtraído ao espectro obtido após excitação. Caso o espectro de absorção seja adquirido no modo de varrimento de comprimento de onda (e não seja um espectrofotómetro por CCD), como é caso, é necessário efetuar uma segunda correção, a fim de contabilizar o decaimento do estado tripleto durante o varrimento, ver **Figura 3.B.1**. Como é de esperar, após a excitação com o flash, a concentração da população no estado tripleto diminui exponencialmente.



Figura 3.B.1 – Absorvência a 483 nm, após excitação com o flash (linha a escuro) e ajuste (linha a vermelho) com uma exponencial, para o (a) coronene h12 e o (b) coronene d12. A linha a tracejado corresponde à linha de base, antes da excitação com o flash.

Os espectros de absorção TT são idênticos, no entanto, o espectro de absorção do coroneno h12 apresenta um ruído maior, tornando-se instável abaixo dos 390 nm. Esta diferença resulta do τ_P do coroneno h12 ser menor: no momento em que o varrimento atinge 390 nm, a concentração de tripletos é baixa (cerca de 9 % do valor inicial) e o espectro de absorção TT quase coincide com o espectro de absorção $S_n \leftarrow S_0$. No caso do coroneno d12, a concentração de tripletos é de cerca de 49 % do valor inicial quando o varrimento do espectro termina. O tempo de vida do tripleto pode também ser medido com através do espectrofotómetro, ver **Figura 3.B.2**. Seguindo o valor da absorvância, ao comprimento de onda máximo da absorção TT (470 nm), em função do tempo, pode-se determinar o tempo de vida através de um ajuste à curva do decaimento da absorvência.



Figura 3.B.2 – Absorvência a 483 nm, após excitação com o flash (linha a escuro) e ajuste (linha a vermelho) com uma exponencial, para o (a) coronene-h12 e o (b) coronene-d12.

Os tempos de vida do tripleto obtidos a partir do melhor ajuste são de 6,2 s para coroneno h12 e 19 s para coroneno d12, valores que estão em boa concordância com os valores obtidos das medidas dos decaimentos de fosforescência, nas mesmas condições, ver **Tabela 3.4**.

7.2.3. Anexo 3.C



Figura 3.C.1 – Decaimentos de fosforescência, sob o efeito de reabsorção, do coroneno (linha a preto, $\lambda_{exc} = 340$ nm e $\lambda_{emi} = 464$ nm) e trifenileno (linha a vermelho, $\lambda_{exc} = 320$ nm e $\lambda_{emi} = 463$ nm) *h*12. As respectivas linhas a tracejado correspondem ao ajuste de um decaimento exponencial à parte final do decaimento, onde se assume que o efeito da reabsorção é desprezável.



Figura 3.C.2 – Decaimentos de fosforescência, sob o efeito de reabsorção, do coroneno *d*12, para diferentes percentagens de intensidade de excitação (por ordem crescente: 0,714; 6,95; 28,9; 63,2 e 100 %).



Figura 3.C.3 – Espectros de emissão de fosforescência, do coroneno *h*12 ($\lambda_{exc} = 340$ nm), com diferentes percentagens de intensidade de excitação (por ordem decrescente: 0,714; 13,9; 51,8; 78,3 e 100 %).



Figura 3.C.4 – Espectros de transmitância dos filtros de densidade neutra utilizados para os estudos da reabsorção. As linhas a tracejado, representam o comprimento de onda excitação do trifenileno (linha a vermelho) e coroneno (linha a preto).

7.2.4. Anexo 3.D



Figura 3.D.1 – Decaimento da fosforescência do coroneno h12 com a máxima intensidade de excitação (o λ_{exc} e λ_{em} são 340 nm e 564 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com (b) percurso óptico único (equação 3.15), (c) distribuição uniforme (equação 3.24) e (d) distribuição exponencial (equação 3.30). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.30.



Figura 3.D.2 – Decaimento da fosforescência do trifenileno h12 com a máxima intensidade de excitação (o λ_{exc} e λ_{em} são 340 nm e 460 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com (b) percurso óptico único (equação 3.15), (c) distribuição uniforme (equação 3.24) e (d) distribuição exponencial (equação 3.30). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.30.



Figura 3.D.3 – Dependência do parâmetro *a*, da **equação 3.30**, em função do comprimento de onda de emissão, para as formas hidrogenadas do coroneno. As linhas a cheio correspondem aos respectivos espectros de absorção TT. O λ_{exc} para o coroneno é 305 nm.



Figura 3.D.4 – Dependência do parâmetro \overline{B} em função do comprimento de onda de emissão, para o coroneno deuterado. As linhas a cheio correspondem ao respectivos espectros de absorção TT. O λ_{exc} para o coroneno é 305 nm.



Figura 3.D.5 – Dependência do parâmetro \overline{B} em função do comprimento de onda de emissão, para o trifenileno deuterado. As linhas a cheio correspondem ao respectivos espectros de absorção TT. O λ_{exc} para o coroneno é 285 nm.



Figura 3.D.6 – Decaimento da fosforescência do coroneno h12 com a máxima intensidade de excitação (o λ_{exc} e λ_{em} são 340 nm e 564 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com: (b) distribuição exponencial de percursos ópticos (equação 3.30), (c) soma finita de termos (equação 3.33). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.33.



Figura 3.D.7 – Decaimento da fosforescência do trifenileno h12 com a máxima intensidade de excitação (o λ_{exc} e λ_{em} são 320 nm e 460 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com: (b) distribuição exponencial de percursos ópticos (equação 3.30), (c) soma finita de termos (equação 3.33). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.33.



Figura 3.D.8 – Decaimento da fosforescência do coroneno d12 com a máxima intensidade de excitação (o $\lambda_{exc} e \lambda_{em}$ são 340 nm e 562 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com (b) distribuição uniforme com a soma finita de dois termos (equação 3.30) e (c) soma finita de termos (equação 3.33). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.33, composta pela soma finita de três termos.



Figura 3.D.9 – Decaimento da fosforescência do trifenileno d12 com a máxima intensidade de excitação (o λ_{exc} e λ_{em} são 320 nm e 460 nm, respectivamente) (a). Também estão representados os resíduos dos ajustes, de acordo com (b) distribuição uniforme com a soma finita de dois termos (equação 3.30) e (c) soma finita de três termos (equação 3.33). A linha a tracejado vermelha, em (a), corresponde à recta de melhor ajuste, que foi obtido com a equação 3.33, composta pela soma finita de três termos.

Capítulo 7 - Anexos

7.3. Anexos do Capítulo 2

7.3.1. Anexo 4.A



Figura 4.A.1 – Espectro de infravermelho teórico, estimado para o C2P, obtido com um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p). O espectro foi elaborado no *Chemcraft*, um programa gráfico que é utilizado para visualizar e interpretar os resultados obtidos dos cálculos teóricos, assumindo um alargamento das intensidades com uma função gaussiana e um valor de largura a meia altura de 50 cm⁻¹. A frequência de menor energia foi estimada a 3,64 cm⁻¹.



Figura 4.A.2 – Espectro de infravermelho teórico, estimado para o CM, obtido com um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p). O espectro foi elaborado no *Chemcraft*, um programa gráfico que é utilizado para visualizar e interpretar os resultados obtidos dos cálculos teóricos, assumindo um alargamento das intensidades com uma função gaussiana e um valor de largura a meia altura de 50 cm⁻¹. A frequência de menor energia foi estimada a 6,89 cm⁻¹.



HOMO

LUMO

Figura 4.A.3 – Representação da densidade electrónica das orbitais moleculares de fronteira, obtidos a partir dos cálculos teóricos, para a piridina. O nível de teoria utilizado foi o PBE1PBE/6-31G (d, p).



Figura 4.A.4 – Espectro de infravermelho teórico, estimado para a piridina, obtido com um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p). O espectro foi elaborado no *Chemcraft*, um programa gráfico que é utilizado para visualizar e interpretar os resultados obtidos dos cálculos teóricos, assumindo um alargamento das intensidades com uma função gaussiana e um valor de largura a meia altura de 50 cm⁻¹. A frequência de menor energia foi estimada a 384,2 cm⁻¹.



Figura 4.A.5 – Espectro de infravermelho teórico, estimado para o FA2N, obtido com um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p). O espectro foi elaborado no *Chemcraft*, um programa gráfico que é utilizado para visualizar e interpretar os resultados obtidos dos cálculos teóricos, assumindo um alargamento das intensidades com uma função gaussiana e um valor de largura a meia altura de 50 cm⁻¹. A frequência de menor energia foi estimada a 6,03 cm⁻¹.



Figura 4.A.6 – Espectro de infravermelho teórico, estimado para o CP, obtido com um nível de teoria PBE1PBE/6-31G (d, p). O espectro foi elaborado no *Chemcraft*, um programa gráfico que é utilizado para visualizar e interpretar os resultados obtidos dos cálculos teóricos, assumindo um alargamento das intensidades com uma função gaussiana e um valor de largura a meia altura de 50 cm⁻¹. A frequência de menor energia foi estimada a 6,44 cm⁻¹.



Figura 4.A.7 – Representação da densidade electrónica nas orbitais moleculares de fronteira, obtida a partir dos cálculos teóricos, para o CP.

7.3.2. Anexo 4.B



Figura 4.B.1 – Estrutura molecular do emissor C2P.

Tabela 4.B.1 – Valores dos ângulos diedro (θ), obtidos a partir da estrutura do C2P, optimizada ao mínimo de energia. Para facilitar a conexão entre os dados da tabela e estrutura, na **Figura 4.B.1**, foram definidas cores para cada região da molécula. Assim, as letras/números a preto relacionam-se com a piridina (ligação dos grupos carbazole à piridina) e a vermelho relacionam-se com o carbazole (ligação dos grupos metoxidifenilamina ao carbazole).

C2P				
	θ (3, 2, 4, 5)	-32,8°		
	θ (1, 2, 4, 6)	-36,3°		
Grupo dador do lado direito	θ (20, 19, 21, 23)	41,4°		
da Figura 4.B.1	θ (18, 19, 21, 22)	38,1°		
	θ (38, 37, 33, 31)	-42,3°		
	θ (39, 37, 33, 34)	-45,8°		
	θ (8, 7, 9, 11)	-32,8°		
	θ (1, 7, 9, 10)	-36,3°		
Grupo dador do lado esquerdo	θ (14, 13, 15, 17)	41,4°		
da Figura 4.B.1	θ (12, 13, 15, 16)	38,1°		
	θ (26, 25, 27, 29)	-42,3°		
	θ (24, 25, 27, 28)	-45,8°		
00				



Figura 4.B.2 – Estrutura molecular do emissor CM.

Tabela 4.B.2 – Valores dos ângulos diedro (θ), obtidos a partir da estrutura do CM, optimizada ao mínimo de energia. A notação numérica segue a contagem que está representada na **Figura 4.B.2**.

DFA2CM					
θ (38, 37, 39, 40)	-46,0°				
θ (36, 37, 39, 41)	-41,3°				
θ (44, 43, 45, 46)	46,1°				
θ (42, 43, 45, 47)	41,4°				



Figura 4.B.3 – Estrutura molecular do emissor FA2N.

Tabela 4.B.3 – Valores dos ângulos diedro (θ), obtidos a partir da estrutura do FA2CN, optimizada ao mínimo de energia. A notação numérica segue a contagem que está representada na **Figura 4.B.3**.

FA2N	
θ (3, 1, 5, 6)	−33,5°
θ (2, 1, 5, 7)	-36,6°
θ (12, 11, 14, 15)	—27,5°
θ (13, 11, 14, 16)	27,7°
θ (4, 2, 8, 10)	-33,5°
θ (1, 2, 8, 9)	-36,6°
θ (18, 17, 20, 21)	-28,2°
θ (19, 17, 20, 22)	29,0°



Figura 4.B.4 – Estrutura molecular do emissor CP.

Tabela 4.B.4 – Valores dos ângulos diedro (θ), obtidos a partir da estrutura do CP, optimizada ao mínimo de energia. A notação numérica segue a contagem que está representada na **Figura 4.B.4**.

СР	
θ (1, 2, 4, 5)	-37,6°
θ (3, 2, 4, 6)	-34,4°
θ (13, 15, 16, 18)	-47,5°
θ (14, 15, 16, 17)	-42,8°
θ (7, 9, 10, 11)	42,5°
θ (8, 9, 10, 12)	37,0°

7.3.3. Anexo 4.C

	Heptano	Metilciclohexano	Tolueno	Acetona	Diclorometano	Clorofórmio
Constante Dieléctrica (F/m)	1,90	2,02	2,38	20,7	8,93	4,81
Índice de Refracção	1,41	1,42	1,50	1,36	1,42	1,45
Δf	0,00	0,00	0,01	0,28	0,22	0,15
$\bar{\nu}_{abs}$	27248	27174	26882	27624	26882	26954
$ar{ u}_{emi}$	23310	23310	22779	21142	20877	21552
$\Delta \bar{ u}$	3938	3864	4103	6483	6005	5402

Tabela 4.C.1 – Valores da constante dieléctrica, índice de refracção, máximo de absorção ($\bar{\nu}_{abs}$) e máximo de emissão ($\bar{\nu}_{emi}$) para o C2P, em diferentes solventes.

Tabela 4.C.2 – Parâmetros utilizados para estimar a variação de momento dipolar ($\Delta \mu$) do C2P, através do gráfico de Lippert-Mataga, presente na **Figura 4.29**.

Raio de Onsager (a) ^a	8,54 Å		
h	$6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$		
С	2,99 × 10 ⁸ cm/s		
Constante de permitividade no vazio	$8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N}^1\text{m}^2$		

^{*a*} o raio de Onsager foi estimado, por cálculos teóricos, para a estrutura optimizada, no estado fundamental, em vácuo.

Tabela 4.C.1 – Valores da constante dieléctrica, índice de refracção, máximo de absorção ($\bar{\nu}_{abs}$) e máximo de emissão ($\bar{\nu}_{emi}$) para o CM, em diferentes solventes.

	Heptano	Metilciclohexano	Tolueno	Acetona	Diclorometano	Clorofórmio
Constante Dieléctrica (F/m)	1,90	2,02	2,38	20,7	8,93	4,81
Índice de Refracção	1,41	1,42	1,50	1,36	1,42	1,45
Δf	0,00	0,00	0,01	0,28	0,22	0,15
$\bar{\nu}_{abs}$	26954	26954	26810	26954	26810	26525
$ar{ u}_{emi}$	22779	22676	22272	21645	21645	21552
$\Delta \bar{\nu}$	4175	4278	4538	5309	5165	4973

Tabela 4.C.2 – Parâmetros utilizados para estimar a variação de momento dipolar ($\Delta \mu$) do CM, através do gráfico de Lippert-Mataga, presente na **Figura 4.30**.

Raio de Onsager (<i>a</i>) ^{<i>a</i>}	6,81 Å		
h	$6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$		
С	2,99 × 10 ⁸ cm/s		
Constante de permitividade no vazio	$8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N}^1\text{m}^2$		

^{*a*} o raio de Onsager foi estimado, por cálculos teóricos, para a estrutura optimizada, no estado fundamental, em vácuo.
7.3.4. Anexo 4.D

Tabela	4.D.1 – Valore	es obtidos p	oara os	parâmetros	dos ajustes	exponenciais	aos tempos o	de vida de	PF do	C2P e	: CМ,
em PS,	à temperatura a	ambiente.									



Figura 4.D.1 – Espectros de emissão de fluorescência, obtidos pode excitação contínua, para o C2P em metilciclohexano, com (linha a vermelho) e sem (linha a azul) oxigénio, à temperatura ambiente. Ambos os espectros foram normalizados ao máximo.



Figura 4.D.2 – Dependência da intensidade de emissão de TADF com a intensidade de excitação, para o C2P, em PS. Os pontos a cheio correspondem à intensidade de TADF ao máximo de emissão e os pontos a aberto correspondem à área dos espectros de TADF.



Figura 4.D.3 – Dependência da intensidade de emissão de TADF com a intensidade de excitação, para o CM, em PS. Os pontos a cheio correspondem à intensidade de TADF ao máximo de emissão e os pontos a aberto correspondem à área dos espectros de TADF.



Figura 4.D.4 – Representação do tratamento de dados, para o C2P, utilizado para separar os espectros de TADF e fosforescência, resolvidos no tempo. O espectro de emissão experimental resolvido no tempo (linha a azul), obtido a 183 K, é descrito pela soma da emissão de TADF, onde a contribuição da emissão de fosforescência é nula, com a emissão de fosforescência, onde a contribuição da emissão de TADF é nula. Cada emissão individual (linhas a tracejado) é multiplicada por um factor, que é estimado pelo método dos mínimos quadrados, relativamente ao espectro de emissão experimental. Para este caso, em particular, o $f_{DF} \approx 2,46$ e o $f_P \approx 0,255$. A soma das duas emissões individuais (linha a vermelho), multiplicadas por cada factor, sobrepõem o espectro de emissão experimental. Este procedimento foi igualmente aplicado, em todas as temperaturas, para o CM.

Tabela 4.D.2 – Valores do ΔE_{ST} estimados através da aplicação dos vários métodos de análise, que consideram os ajustes lineares dos quocientes $I_{DF}/I_{PH} \in I_{DF}/\tau_{DF}$, e o ajuste não-linear do I_{DF} , às intensidades máximas dos espectros. Os erros típicos dos métodos de análise, para o CM, são os seguintes: $I_{DF}/I_{PH} \approx 7 \%$, $I_{DF}/\tau_{DF} \approx 5 \%$ e $I_{DF} \approx 2 \%$. Os erros típicos dos métodos de análise, para o CM, são os seguintes: $I_{DF}/I_{PH} \approx 3 \%$, $I_{DF}/\tau_{DF} \approx 4 \%$ e $I_{DF} \approx 2 \%$.

Métodos	Shombert-Parker	Linear para o I_{DF}/τ_{DF}	Não-linear para o I_{DF}	Espectroscópico	
111010405	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	ΔE_{ST} (kJ/mol) (meV)	
C2P	17,8 ^a (184)	17,6 ^{<i>b</i>} (219)	15,9 ^c (195)	30,0 (311)	
СМ	21,2 ^{<i>d</i>} (220)	19,4 <i>°</i> (201)	19,1 ^{<i>f</i>} (198)	23,2 (241)	

^{*a*} gama de temperaturas: -160 e -70 °C; ^{*b*} gama de temperaturas: -130 e -70 °C; ^{*c*} gama de temperaturas: -160 e -45 °C; ^{*d*} gama de temperaturas: -130 e -50 °C; ^{*e*} gama de temperaturas: -120 e -50 °C; ^{*f*} gama de temperaturas: -130 e -30 °C;



Figura 4.D.5 – Representação das **(a)** intensidades ao máximo de emissão (círculos a cheio) e em área (círculos abertos) e dos **(b)** tempos de decaimento de fosforescência (pontos a azul) e TADF (pontos a vermelho), em função da temperatura, para o CM, em PS. Os comprimentos de onda máximos dos tempos de vida de fosforescência e TADF são 448 e 500 nm, respectivamente. O comprimento de onda de excitação é 350 nm. O atraso dos espectros de fosforescência e TADF é 150 μ s. O erro típico associado à intensidade máxima e à área é cerca de 5 e 4 %, respectivamente. Por sua vez, o erro típico associado à medição dos tempos de decaimento é cerca de 10 %.



Figura 4.D.6 – Representação das intensidades ao máximo de emissão não corrigidas (pontos a vermelho) e corrigidas (pontos a preto), do C2P, para o factor f_c , ver **equação 4.34**. O efeito do f_c é observado apenas para temperaturas superiores a -30 °C. Os comprimentos de onda máximos dos tempos de vida de fosforescência e TADF são 448 e 500 nm, respectivamente. O comprimento de onda de excitação é 350 nm. O atraso dos espectros de fosforescência e TADF é 150 µs.



Figura 4.D.7 – Dependência do quociente I_{DF}/I_P com a temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado), obtidas através da **equação 2.82**, são as seguintes: y = -1960x + 14.6 [C2P, $R^2 = 0.999$] e y = -2544x + 12.8 [CM, $R^2 = 0.999$]. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 4 e 5 %, respectivamente.



Figura 4.D.8 – Ajuste não-linear do I_{DF} em função da temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As linhas a azul e vermelho correspondem aos ajustes teóricos da I_{DF} , de acordo com a **equação 2.60**, para o C2P e CM, respectivamente, sendo que os resíduos correspondentes estão representados no topo de cada gráfico. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 4 e 5 %, respectivamente.



Figura 4.D.9 – Dependência do quociente I_{DF}/τ_{DF} com a temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado), obtidas através da **equação 2.82**, são as seguintes: y = -2112x + 26,9 [C2P, $R^2 = 0,999$] e y = -2330x + 26,0 [CM, $R^2 = 0,999$]. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 4 e 3 %, respectivamente.

7.3.5. Anexo 4.E



Figura 4.E.1 – Espectros de emissão de PF, TADF e fosforescência, obtidos por excitação contínua, para o C2P, em PS, à temperatura de 183 K (linha a azul) e 273 K (linha a vermelho).



Figura 4.E.2 – Representação do tratamento de dados, para o C2P, utilizado para separar os espectros, obtidos por excitação contínua, de PF/TADF e fosforescência. O espectro de emissão experimental (linha a vermelho), obtido a 183 K, é descrito pela soma da emissão de TADF, onde a contribuição da emissão de fosforescência é nula, com a emissão de fosforescência, onde a contribuição da emissão de TADF é nula. Cada emissão individual (linhas a tracejado) é multiplicada por um factor, que é estimado pelo método dos mínimos quadrados, relativamente ao espectro de emissão experimental. Para este caso, em particular, o $f_{DF} \approx 1,37$ e o $f_P \approx 7,23$. A soma das duas emissões individuais (linha a azul), multiplicadas por cada factor, sobrepõem o espectro de emissão experimental. Este procedimento foi igualmente aplicado, em todas as temperaturas experimentais, para o CM.



Figura 4.E.3 – Espectros de emissão de PF, TADF e fosforescência, obtidos por excitação contínua, para o C2P, em PS, à temperatura de 183 K (linha a azul) e 273 K (linha a vermelho).



Figura 4.E.4 – Dependência do inverso do tempo de vida de PF com a temperatura, para o C2P e CM, em PS. As linhas a azul e vermelho correspondem ao melhor ajuste, obtidos por uma soma de duas equações de Arrhenius. Os resíduos dos ajustes são dados no topo da Figura. Por sua vez, os parâmetros dos ajustes, são dados na **Tabela 4.F.1**. O erro típico dos resultados apresentados é cerca de 5 %, para o C2P e CM.

Tabela 4.E.1 – Valores obtidos para os parâmetros dos ajustes, obtidos pela soma de duas equações de Arrhenius, ao inverso dos tempos de vida de PF do C2P e CM, em PS (os ajustes são dados na **Figura 4.F.4**).



Figura 4.E.5 – Dependência do inverso do τ_{PF} com a temperatura (linha a preto), para o C2P. As linhas a vermelho e azul descrevem a dependência das componentes descritas por E_{a1} e E_{a2} , respectivamente, com a temperatura.



Figura 4.E.6 – Dependência do inverso do τ_{PF} com a temperatura (linha a preto), para o CM. As linhas a vermelho e azul descrevem a dependência das componentes descritas por E_{a1} e E_{a2} , respectivamente, com a temperatura.



Figura 4.E.7 – Intensidade experimental ao máximo da emissão de fluorescência total (pontos a vermelho) e intensidade teórica ao máximo de emissão da PF (pontos a preto), em função da temperatura, para o CM, em PS. Comprimento de onda de excitação: 350 nm.



Figura 4.E.8 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o C2P, assumindo uma dependência teórica do I_{PF} (pontos a preto) com a temperatura e que a dependência do I_{PF} (pontos a vermelho) é constante com a temperatura. Para o I_{PF} constante, o valor foi obtido a -160 °C.



Figura 4.E.9 – Dependência do quociente I_{DF}/I_{PF} com a temperatura, para o CM, assumindo uma dependência teórica do I_{PF} (pontos a preto) com a temperatura e que a dependência do I_{PF} (pontos a vermelho) é constante com a temperatura. Para o I_{PF} constante, o valor foi obtido a -140 °C.



Figura 4.E.10 – Dependência do k_G^S com a temperatura, para o C2P e CM, em PS. As linhas a azul e vermelho correspondem ao melhor ajuste, obtidos por uma soma de duas equações de Arrhenius. Os resíduos dos ajustes são dados no topo da Figura. Por sua vez, os parâmetros dos ajustes, são dados na **Tabela 4.F.2**. O erro típico dos resultados apresentados é cerca de 5 %, para o C2P e CM.

Tabela 4.E.2 – Valores obtidos para os parâmetros dos ajustes com a equação de Arrhenius ao k_G^S , do C2P e CM, em PS.

	C2P	СМ		
<i>k</i> ₁	$1,2 \times 10^{7}$	9,5 × 10 ⁶		
$A_1 (s^{-1})$	1,2 × 10 ⁸ (99,2 %)	1,4 × 10 ⁸ (99,7 %)		
E_{a1} (kJ/mol)	2,95 (248 cm ⁻¹)	4,32 (363 cm ⁻¹)		



Figura 4.E.11 – Dependência do logaritmo natural do quociente I_{PF}/I_{DF} , de acordo com a **equação 2.52**, com o inverso da temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho), em PS. As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado) são as seguintes: y = 2368x - 11,4 [a vermelho, $R^2 = 0,999$] e y = 1938x - 11,2 [a azul, $R^2 = 0,998$]. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 2 e 3 %, respectivamente.



Figura 4.E.12 – Dependência do quociente I_{DF}/I_P com a temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado), obtidas através da **equação 2.59**, são as seguintes: y = -1982x + 11,3 [C2P, $R^2 = 0,999$] e y = -2459x + 12,5 [CM, $R^2 = 0,999$]. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 3 e 4 %, respectivamente.



Figura 4.E.13 – Dependência do quociente I_{DF}/τ_{DF} com a temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado), obtidas através da **equação 2.82**, são as seguintes: y = -1990x + 26,2 [C2P, $R^2 = 0,999$] e y = -2278x + 25,9 [CM, $R^2 = 0,999$]. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 4 e 5 %, respectivamente.



Figura 4.E14 – Ajuste não-linear da I_{DF} em função da temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As linhas a azul e vermelho correspondem aos ajustes teóricos da I_{DF} , de acordo com a **equação 2.60**, para o C2P e CM, respectivamente, sendo que os resíduos correspondentes estão representados no topo de cada gráfico. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 5 e 2 %, respectivamente.



Figura 4.E.15 – Dependência do k_{ISC}^T com a temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As equações das rectas de ajuste (linhas a tracejado), obtidas através da **equação 2.74**, são as seguintes: y = -2020x + 11,6 [C2P, $R^2 = 0,999$] e y = -2337x + 12,1 [CM, $R^2 = 0,999$]. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 3 e 2 %, respectivamente.



Figura 4.E.16 – Ajuste não-linear do Φ_{PL} em função da temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As linhas a azul e vermelho correspondem aos ajustes teóricos da Φ_{PL} , de acordo com a **equação 4.39**, para o C2P e CM, respectivamente, sendo que os resíduos correspondentes estão representados no topo de cada gráfico. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 4 e 3 %, respectivamente.



Figura 4.E.17 – Ajuste não-linear do Φ_{EL} em função da temperatura, para o C2P (pontos a azul) e CM (pontos a vermelho). As linhas a azul e vermelho correspondem aos ajustes teóricos da Φ_{EL} , de acordo com a **equação 4.40**, para o C2P e CM, respectivamente, sendo que os resíduos correspondentes estão representados no topo de cada gráfico. O erro típico dos resultados obtidos para o C2P e CM é cerca de 4 e 3 %, respectivamente.

7.3.6. Anexo 4.F

A uma solução do composto 4,4-dibromobenzil (1), em tolueno seco, adicionou-se diarilamina (I), o catalisador $Pd(OAc)_2$, $P(t-Bu)_3$ e NaOt-Bu. A reação decorreu à temperatura de 120 °C, sob atmosfera de azoto, até consumo total do material de partida. Adicionou-se água e separaram-se as fases. Extraiu-se a fase orgânica com acetato de etilo (2 × 20 mL). A fase orgânica foi lavada com uma solução aquosa de NaCl e seca com sulfato de magnésio anidro. O solvente foi posteriormente removido no evaporador rotativo. O produto da reação foi obtido após purificação por cromatografia em coluna, utilizando sílica-gel desativada 10%, utilizando como eluente o *n*-hexano, seguido de uma mistura *n*-hexano/acetato de etilo (9: 1).



À solução do composto (2), em ácido acético, adicionou-se o composto 1,2-diamino-4-nitrobenzeno (II). A reação decorreu à temperatura de 100 $^{\circ}$ C, sob atmosfera de azoto, durante 24 horas. A mistura reacional foi posteriormente neutralizada com uma solução saturada de NaHCO₃. O produto foi extraído com diclorometano e a fase orgânica foi novamente lavada com uma solução saturada de NaHCO₃ e seca com sulfato de magnésio anidro. O produto da reação foi obtido após purificação por cromatografia em coluna, utilizando sílica-gel desativada 10 %, utilizando como eluente acetato de etilo/hexano (1:1). Por fim, obteve-se o produto **3** sob a forma de um sólido amarelo.

7.3.7. Anexo 4.G

Tabela 4.G.1 – Valores obtidos para os parâmetros dos ajustes exponenciais aos tempos de vida de PF do DFA2N, em PS, à temperatura ambiente.

Temperatura (°C)	25	35	45	55	65	75	85
<i>a</i> ₁	0,189 (34 %)	0,217 (38 %)	0,203 (31 %)	0,267 (37 %)	0,200 (39 %)	0,307 (40 %)	0,179 (39 %)
τ_1 (ns)	4,03	4,20	4,01	4,22	4,26	4,31	4,26
a ₂	0,184 (66 %)	0,185 (62 %)	0,230 (69 %)	0,239 (63 %)	0,164 (61 %)	0,236 (60 %)	0,144 (61 %)
τ_2 (ns)	7,94	8,13	7,91	8,11	8,18	8,26	8,20
$ au_{m\acute{e}dio} (\mathrm{ns})$	6,60	6,65	6,70	6,68	6,66	6,67	6,66

7.3.8. Anexo 4.H

O Φ_{ISC} do FA2N, foi determinado, de forma relativa, através da técnica de fotólise por pulso de laser (do inglês *flash photolysis*). Este equipamento, ver **Figura 4.H.1**, encontra-se na FCT (REQUIMTE).



Figure 4.H.1 – Equipamento de fotólise por pulso de laser, que está localizada na FCT (REQUIMTE).

O procedimento experimental para determinar o Φ_{ISC} consiste em dissolver o FA2N numa solução de metilciclohexano (4 mL) e fixar o valor da absorvência, a 355 nm (comprimento de onda de excitação do laser), a 0,05. O O_2 foi removido através de ciclos de congelamento-descongelamento (em vácuo), até se atingir uma pressão de 0,6 mbar, e a amostra foi, posteriormente, colocada no equipamento.

A primeira experiência realizada no equipamento de flash fotólise serviu para identificar a região de depleção, à qual corresponde o máximo de absorção singuleto-singuleto. No caso do FA2N, o máximo de absorção singuletosinguleto é observado 470 nm. Como a eficiência do fotomultiplicador do equipamento se encontra compreendida entre 300 e 600 nm, apenas se considera os valores máximos do espectro de absorção, que são superiores a 300 nm. Na **Figura 4.H.2**, está representado o espectro de absorção transiente do FA2N, em ciclohexano.



Figura 4.H.2 – Absorção transiente do FA2N (linhas a cheio), em ciclohexano, a 7.6 μs (linha a preto), 24 μs (linha a vermelho) e 100 μs (linha a verde). A linha a tracejado corresponde ao espectro de absorção singuleto-singuleto, do FA2N, em ciclohexano.

A absorção transiente do FA2N apresenta ΔOD positivo, com um máximo a 370 nm. No entanto, é observado um mínimo, que corresponde a um ΔOD negativo, a 480 nm. A existência de valores negativos significa que se observa uma mistura entre o espectro de absorção singuleto-singuleto (ΔOD negativo) o espectro de absorção tripletotripleto (ΔOD positivo), que resulta do largo espectro de absorção do FA2N. Neste sentido, determinar o Φ_{ISC} do FA2N pelo método de depleção do singuleto, pode levar a um elevado erro associado (a principal fonte de erro deste método é a sobreposição espectral entre os espectros de absorção singuleto-singuleto e tripleto-tripleto. Na **Figura 4.H.2**. é também observado um aumento significativo do ΔOD , para valores superiores a 510 nm. Este aumento tem origem na emissão de fluorescência.

Na impossibilidade de utilizar o método de depleção do singuleto, optou-se por utilizar o método de transferência de energia. O método de transferência de energia consiste no seguinte: uma solução, contendo dois emissores, é colocada numa célula de quartzo, de onde é removido o O_2 . Um dos emissores, D, possui um coeficiente de absorção molar no tripleto conhecido. Por sua vez, o outro emissor, A, possui um coeficiente de absorção molar no tripleto, que se pretende determinar. Após um forte pulso de excitação, e assumindo que o estado tripleto de D é significativamente populado, pode-se observar um processo de transferência de energia, que decorre por supressão colisional, de acordo com o que foi discutido no **Capítulo 1**. Assumindo que o tempo de vida do tripleto de D é significativamente elevado, quando comparado com a escala de tempo em que o processo de supressão decorre, pode-se considerar que cada molecula de D, no tripleto, produz exactamente uma molécula de A, também no tripleto. Neste sentido, a concentração inicial de D é igual à concentração final de A

$$\varepsilon_A^* = \varepsilon_D^* \frac{\Delta O D_A}{\Delta O D_D}.$$
(4.H.1)

Na **equação 4.H.1**, ε_A^* corresponde ao coeficiente de absorção molar do tripleto de A e ε_D^* corresponde ao coeficiente de absorção molar do tripleto de *D*, ambos no estado excitado. ΔOD_D corresponde à densidade óptica de *D*, na ausência de A e ΔOD_A corresponde à densidade óptica de A, na presença de *D*. Para este caso, em particular, o aceitante escolhido foi o β -caroteno. O β -caroteno possui um Φ_{ISC} reduzido, no entanto, o seu coeficiente de absorção molar do tripleto é cerca de 250000 dm³mol⁻¹ cm⁻¹, a 530 nm, em hexano. Embora a transferência de energia para o β -caroteno seja o método mais indicado para estimar o Φ_{ISC} do FA2N, é observada uma limitação na utilização deste método: a emissão de fluorescência do FA2N decorre na região onde o espectro de absorção tripleto-tripleto do β -caroteno, na presença de FA2N, é extrapolada para 530 nm, que corresponde ao máximo de absorção tripleto-tripleto tripleto do β -caroteno, utilizando o coeficiente de absorção molar no tripleto, a 510 nm. O decaimento transiente de FA2N, na ausência de β -caroteno é apresentado na **Figura 4.H.3**.



Figura 4.H.3 - Decaimento transiente do FA2N, em ciclohexano, a 470 nm.

Após a adição de 100 μ L de uma solução de β -caroteno (1 mg de β -caroteno em 5 mL de ciclohexano), o O₂, na solução de FA2N, foi novamente removido. O decaimento transiente, na presença de β -caroteno, do FA2N, a 300 nm, está representado na **Figura 4.H.4**.



Figura 4.H.3 – Decaimento transiente do FA2N, na presença de β -caroteno, em ciclohexano, a 300 nm.

Tal como mencionado anteriormente, a densidade óptica do β -caroteno foi estimada a 510 nm e, depois, extrapolada para 530 nm. O decaimento transiente do β -caroteno, na presença do FA2N, está representado na **Figura 4.H.4**.



Figura 4.H.4 – Decaimento transiente do β-caroteno, numa solução de FA2N em ciclohexano, a 510 nm.

A tempos muito curtos é observado um tempo de subida, que é consistente com o processo de transferência de energia, do FA2N para o β -caroteno. Depois é observado o decaimento transiente do β -caroteno, cujo tempo de vida é cerca de 25 – 30 µs. O parâmetro importante, a considerar deste resultado, é a densidade óptica do β -caroteno, a tempo zero. O respectivo valor é estimado através do ajuste do decaimento com uma exponencial.

Tal como já foi referido, a determinação do Φ_{ISC} , com base nesta técnica, é conseguida utilizando um método relativo. Assim, à semelhança dos métodos relativo já mencionados, que são usados para determinar rendimentos quânticos de fluorescência e fosforescência, foi necessário utilizar uma referência. Com base num artigo de Kumar, Quin e Das [1], publicado em 1983, o Φ_{ISC} pode ser determinado através do quociente das densidades ópticas entre o emissor (*E*) e a referência (*R*), ambos na presença de β -caroteno,

$$\Phi_{ISC}^{E} = \Phi_{ISC}^{R} \frac{\partial D_{T}^{E}}{\partial D_{T}^{R}} \frac{\Phi_{T}^{R}}{\Phi_{T}^{E}}$$
(4.H.2)

onde OD_T^E e OD_T^R correspondem à densidade óptica do emissor (FA2N) e da referência (2-acetil naftaleno), respectivamente, na presença e ao máximo de absorção tripleto-tripleto do β -caroteno. Φ_{ISC}^E corresponde à eficiência para a transferência de energia para o emissor e a referência, que é dado por

Capítulo 7 - Anexos

$$\Phi_{ISC}^{E} = \frac{\tau_T - \tau_T^{\beta}}{\tau_T} \tag{4.H.3}$$

onde $\tau_T \in \tau_T^{\beta}$ corresponde ao tempo de vida do tripleto do emissor (FA2N), na ausência e presença do β -caroteno.

Ao realizar o mesmo conjunto de experiências para o 2-acetil naftaleno, mantendo as mesmas condições experimentais, foi possível determinar o Φ_{ISC}^{E} , ver **Tabela 4.H.1**.

Tabela 4.H.1 - Resultados experimentais obtidos dos melhores ajustes aos decaimentos transientes, para o FA2N.

	Resultados experimentais
$ au_T$ na ausência do β-caroteno	$3,6 \times 10^{-5}$ s
$ au_T$ na presença do β-caroteno	$1,8 \times 10^{-5}$ s
Eficiência do sistema do FA2N/β-caroteno	50,4 %
Densidade óptica do sistema FA2N/β-caroteno, a 530 nm ^a	0,0173
Eficiência do sistema referência/β-caroteno	94,4 %
Densidade óptica do sistema referência/β-caroteno, a 530 nm	0,137
Φ^R_{ISC} b	0,84
Φ^{E}_{ISC} ^c	0,198

^aextraploado do valor experimental da densidade óptica, a 510 nm; ^bobtido através da referência 28; ^cobtido através da **equação 4.H.2**.

7.3.9. Anexo 4.I

Emissor	Número	Nome	Φ_{rISC} a	Φ_{ISC}	Referência
	1	AC-OPO	0,51	0,78	1
	2	DAC-BTZ	0,55	0,33	2
	3	BCzT	0,80	0,18	3
	4	TMCz-BO	0,96	0,34	4
	5	3DPA3CN	0,99	0,1	5
	6	DACT-II	1	0,08	6
3-0-9-6-6	7	b1	0,99	0,33	7
	8	b2	1	0,29	7
ver Figura 4.8 (a)	9	C2P	0,74	0,49	_ b
ver Figura 4.8 (b)	10	СМ	0,92	0,42	_ c
ver Figura 4.12 (a)	11	FA2N	0,99	0,2	_ d

Tabela 4.I.1 - Correspondência entre os compostos e os números, representados na Figura 4.61.

^{*a*} estimado através da **equação 4.23**, quando definida em função do Φ_{rISC} ; ^{*b*} resultados obtidos neste trabalho, a 15 °C; ^{*c*} resultados obtidos neste trabalho, a -45 °C; ^{*d*} resultados estimados através da **equação 4.23**, a 25 °C;

[1] S. Y. Lee, C. Adachi, T. Yasuda, Adv. Mater. 28, 2016.

- [2] K. Shizu, J. Lee, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, Pure Appl. Chem. 87, 2015.
- [3] K. Shizu, H. Noda, H. Tanaka, M. Taneda, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, C. Adachi, J. Phys. Chem. C 119, 2015.
- [4] J. U. Kim, I. S. Park, C.-Y. Chan, M. Tanaka, Y. Tsuchiya, H. Nakanotani, C. Adachi, Nat. Commun. 11, 2020.
- [5] H. Taneda, K. Shizu, H. Tanaka, C. Adachi, Chem. Comm. 51, 2015.
- [6] H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, *Nat. Commun.* 6, 2015.
- [7] Q. Zhang, H. Kuwabara, W. J. Potscavage Jr., S. Huang, Y. Hatae, T. Shibata, C. Adachi, J. Am. Chem. Soc. 136, 2014.