

Samuel Brum Martins

**Estudo de luminescência do $K_4\text{PTC}$ em estado sólido e
em solução**

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

Orientador: Gustavo de Almeida Magalhães Sáfar

Belo Horizonte

2022

Agradecimentos

Antes de mais nada, agradeço aos meus pais, cujo apoio e amor incondicional me permitiram seguir minhas paixões e interesses.

Agradeço também à Caroline, pela companhia nas sessões de escrita e pelas demonstrações de carinho sem igual em todos esses últimos anos, das quais aprendi e aprendo todos os dias.

Há mais de uma definição de família e eu sinto que tenho uma especial em meus amigos, que me proporcionam tantos momentos de felicidade e de pertencimento, amo vocês do fundo do meu coração.

Aos meus amigos e colegas da Física, obrigado pelo companheirismo e pela ajuda ao longo de todos esses anos, não teria conseguido sem vocês.

Agradeço ao Gustavo, pela paciência, tranquilidade, compreensão e pelo apoio em todo esse projeto, apesar das adversidades.

Agradeço ao LabCri (laboratório de difração de raio-x) pelas medidas realizadas, assim como aos professores Olivier Plantevin e Subodh K. Gautam pelas medidas feitas por ambos em Orsay, na França.

Finalmente, agradeço à CAPES, CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro, viva a educação e viva a ciência brasileira!

*"Gostaria que não tivesse que acontecer no meu tempo"
afirmou Frodo. "Eu também," assentiu Gandalf,
"e gostariam todos os que vivem para ver tais tempos.
Mas isso não cabe a eles decidir. Tudo o que temos
que decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado.
E, Frodo, nosso tempo já começa a parecer sombrio."
(J.R.R. Tolkien, A Sociedade do Anel)*

Resumo

Investigou-se as propriedades fotoluminescentes com dependência de temperatura de potássio perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (K_4 PTC), uma molécula sem graus de liberdade rotacionais, mas que ainda assim apresenta emissão induzida por agregação a temperatura ambiente. Os diferentes processos excitônicos apresentam dependência com a temperatura, com supressão de alguns deles em temperaturas intermediárias (de 50K a 150 K). Os estados excitados dos éxcitons mudam de um estado apagado para um estado ativo, e uma explicação utilizando regras de seleção Herzberg-Teller é sugerida. K_4 PTC é uma molécula de tamanho comparável ao seu precursor, dianidrido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico (PTCDA) e é altamente solúvel em água, ao contrário de PTCDA, que é insolúvel na maior parte dos solventes. K_4 PTC, uma molécula de luminescência verde poderia, em princípio, ser utilizada como um biomarcador, ou em terapia fotodinâmica, caso possua baixa toxicidade.

Palavras-chave: PTCDA, K_4 PTC, emissão induzida por agregação, dependência com temperatura

Abstract

Investigation of temperature-dependent photoluminescent properties of potassium perylene 3,4,9,10-tetracarboxylate (K4PTC), a molecule with no internal rotational degrees of freedom, shows aggregation-induced enhanced emission at room temperature. The different excitonic emission processes are dependent of temperature, some of which quenches in an intermediate temperature range (from 50 to 150 K). The exciton excited states switching phenomenon from "dark" to "bright" states is observed and its explained using Herzberg-Teller selection rule. K4PTC is a molecule comparable to the size of its precursor, perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic anhydride (PTCDA) and is highly soluble in water, contrary to PTCDA, which is poorly soluble in most solvents. The green luminescent molecule could, in principle, be used as a biomarker, or in photodynamic therapy, if further studies show relatively low toxicity.

Keywords: PTCDA, K4PTC, aggregation induced emission, temperature dependence.

Sumário

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1	Luminescência de moléculas orgânicas	15
1.2	Emissão amplificada por agregação	19
1.3	Acoplamentos vibrônicos na emissão luminescente	22
1.4	Metamateriais	25
2	AMOSTRAS E TÉCNICAS UTILIZADAS	31
2.1	Síntese de tetrapotássio 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico (K ₄ PTC)	31
2.2	Deposição de K ₄ PTC	31
2.3	Espectroscopia de fluorescência	32
2.3.1	Espectroscopia resolvida no tempo	35
2.3.2	Espectroscopia com variação de temperatura	35
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1	Fluorescência dependente de temperatura	37
3.2	Fluorescência da amostra no estado sólido e em solução aquosa	39
3.3	Fluorescência dependente do tempo	40
4	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICES	53
	APÊNDICE A – MEDIDA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	55
	APÊNDICE B – TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	57
	APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO	59

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Luminescência de moléculas orgânicas

Quando submetidos aos potenciais elétricos e magnéticos dos núcleos atômicos, elétrons são confinados a certas disposições espaciais específicas, denominadas orbitais, que nada mais são do que auto estados das partículas eletrônicas submetidas a potenciais atômicos específicos. Ao realizar combinações lineares de estados de diferentes átomos em um novo estado de um sistema multinuclear, é possível descrever a estrutura eletrônica de moléculas mais complexas [1]. Esse formalismo é denominado teoria orbital molecular e é capaz de prever ligações e interações atômicas, além de ser muito útil na análise de interações moleculares com campos eletromagnéticos, ao descrever o estado eletrônico de toda uma molécula.

Assim como em átomos isolados, cada orbital molecular é preenchido por um par de elétrons, do estado de menor energia para o de maior energia, até que todos os elétrons sejam associados a um estado [2]. Dessa forma, o orbital de maior energia preenchido em uma molécula leva o acrônimo de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO é denominado o estado de menor energia descocupado (*lowest occupied molecular orbital*). Exemplos de orbitais HOMO estão ilustrados na figura 1.

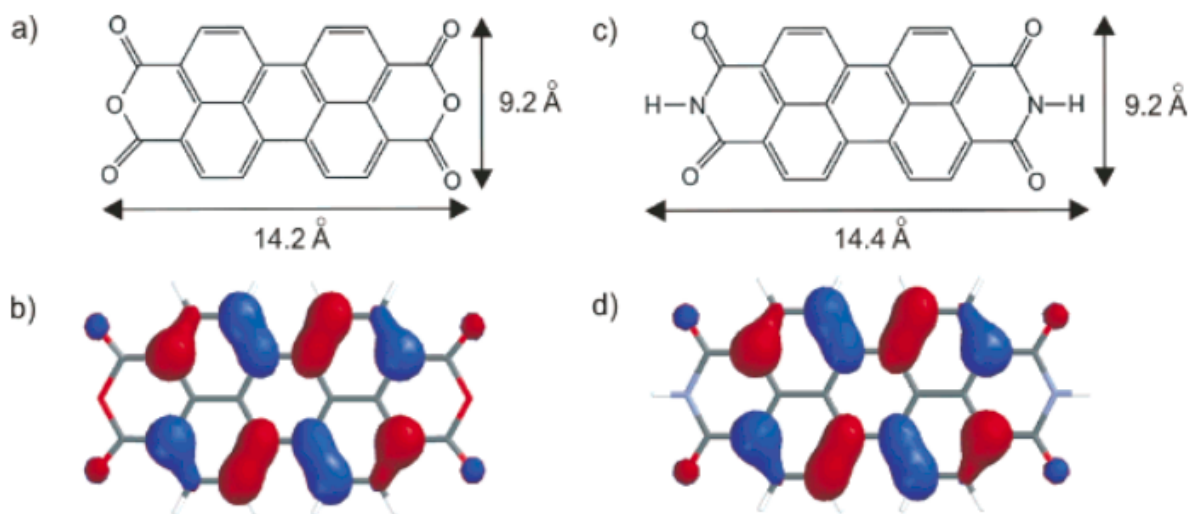


Figura 1 – Estado HOMO de PTCDA (b) e PTCDI (d) calculados por métodos semi-empíricos. Regiões azuis e vermelhas representam amplitudes de probabilidade positivas e negativas, respectivamente. Em (a) e (c) estão as fórmulas estruturais das moléculas. Obtido de [3].

Diferentes combinações de diferentes orbitais atômicos geram ligações com propriedades diferentes. De maior importância é a distinção entre ligações σ e ligações π , ilustradas para o hidrogênio molecular na figura 2. De forma resumida, ligações σ são aquelas que possuem simetria axial no eixo da ligação, possuindo momento angular total nulo, e ligações π são aquelas que se possuem uma distribuição espacial paralela ao eixo de simetria da ligação e possuem momento angular total não nulo.

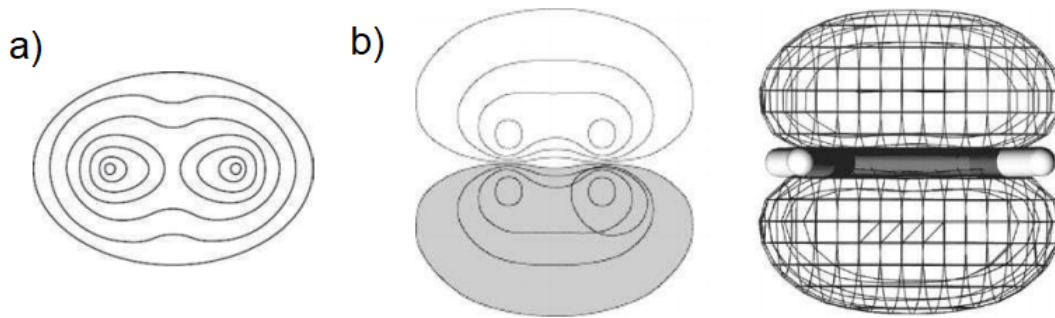


Figura 2 – Linhas de contorno da função de onda do orbital σ (a) de uma molécula diatômica de hidrogênio e do orbital π (b) de uma molécula de etileno visto a partir de uma secção meridiana de H_2 e em um esboço 3D. Adaptado de [1]

Essas ligações apresentam interferências construtivas ou destrutivas na região entre os átomos. No caso em que a combinação das órbitas atômicas é construtiva, a energia do sistema é menor do que a dos átomos isolados, favorecendo a ligação molecular, e denomina-se esse um estado ligante. Para o caso contrário a energia do sistema molecular é maior, o que leva à denominação não ligante. Convenciona-se σ e π os modos ligantes de uma molécula e σ^* e π^* os modos não ligantes, como ilustrado no caso do hidrogênio molecular na figura 3. Via de regra, o HOMO de uma molécula é um estado π e o LUMO é um estado π^* , com transições envolvendo o estado σ ocorrendo em energias muito maiores, necessárias para quebrar esse tipo de ligação [2].

Quando radiação eletromagnética incide em uma molécula e é absorvida por ela, um de seus estados eletrônicos é alterado, com o gap de menor energia dessa transição correspondendo à transição HOMO-LUMO. No estado fundamental, os elétrons estão emparelhados com elétrons de spin oposto, o que leva a um spin total igual $S = 0$. O mesmo não pode ser dito dos estados excitados, que possuem um elétron desemparelhado no estado excitado e um no estado fundamental, possibilitando $2S + 1$ estados degenerados com momento angular de spin total igual a 1, denominados estados tripleto, além de um estado com spin total nulo, o estado singleto, tal qual o estado fundamental [2].

Assim, uma molécula pode apresentar uma série de estados excitados singletos, que costumam ser denotados por S_1, S_2, S_3 etc, além do estado fundamental S_0 e uma série similar de estados tripletos T_1, T_2, T_3 ... Regras de seleção, envolvendo simetrias de paridade, conservação de spin, entre outros fatores, governam quais transições são permitidas e

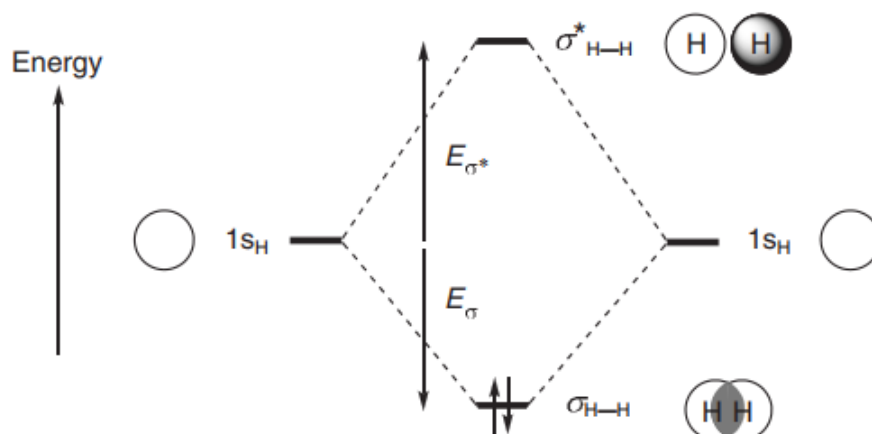


Figura 3 – Diagrama da órbita molecular de H₂, adaptado de [1].

quais são proibidas [4]. Dessa forma, transições diretas para os estados singletos $S_0 \rightarrow T_i$ não são permitidas, o que basicamente caracteriza uma baixa probabilidade associada ao evento, fazendo com que a absorção seja dominada por transições $S_0 \rightarrow S_1$ e a emissão pelo decaimento $S_1 \rightarrow S_0$, que possuem tempos de vida curtos, na ordem de 1-10ns, enquanto emissões $T_1 \rightarrow S_0$ possuam grandes tempos de vida. Tais transições correspondem aos fenômenos de fluorescência e fosforescência, respectivamente [2], como esquematizado no diagrama da figura 4.

Esses fenômenos ainda são complicados pela existência de níveis vibracionais em cada estado e transições não radiativas entre esses estados acústicos, que serão discutidos mais a frente, além de possíveis cruzamentos, também não radiativos, entre níveis eletrônicos (que, inclusive, compõem o modelo que explica a fosforescência), chamados de cruzamentos intersistemas.

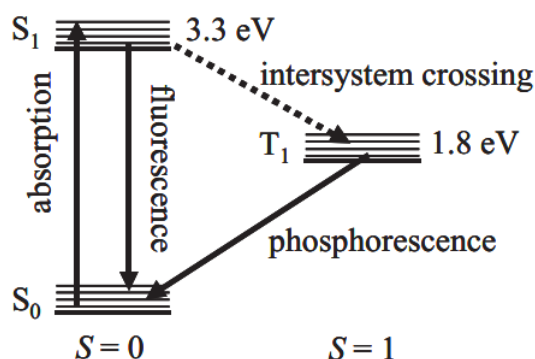


Figura 4 – Diagrama de Jablonski, que representa as transições discutidas acima, da molécula de antraceno. Imagem obtida de [2].

Tanto em transições eletrônicas de cristais moleculares quanto em transições de

banda em semicondutores, a excitação eletrônica cria uma vacância no estado menos energético, que pode ser visto como um buraco, uma quasipartícula de carga oposta à do elétron. As duas partículas podem formar um sistema que, de um ponto de vista semiclássico, se orbitam, tal qual um átomo de hidrogênio, formando uma outra quasipartícula, o éxciton. Dependendo das propriedades elétricas do material no qual o éxciton encontra-se, ele pode possuir uma energia de ligação maior ou menor, que pode ser interpretada como uma diferença no raio da órbita do elétron com o buraco. Caso esse raio seja maior do que a célula unitária de um cristal, o éxciton é chamado de éxciton de Wannier-Mott, e pode percorrer o material como se fosse livre, caracterizando um estado delocalizado [2] (parte esquerda da figura 5). Esse tipo de éxciton, de baixas energias, é característico de materiais semicondutores e não será explorado nesse trabalho.

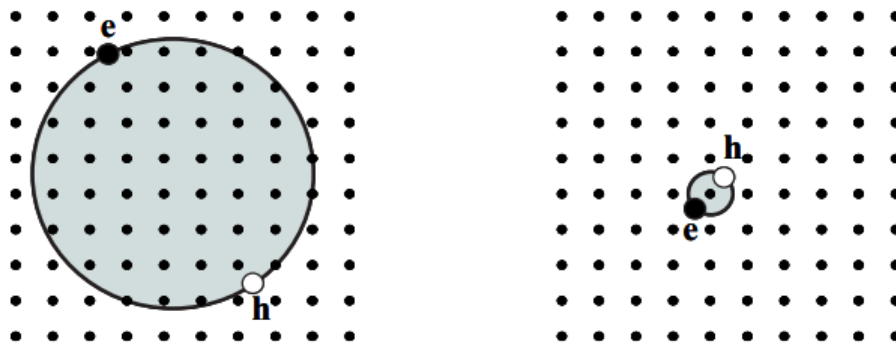


Figura 5 – Ilustração de um éxciton de Wannier-Mott (a esquerda) e um éxciton de Frenkel (a direita), obtido de [2].

Caso o raio excitônico seja menor do que a célula unitária tem-se um éxciton de Frenkel, mais comum em materiais orgânicos e que são localizados no sítio onde foram criados (parte direita da figura 5), podendo ser considerados estados excitados de um átomo ou uma molécula, apesar de poderem "pular" de um sítio a outro do material. Em geral possuem energias de ligação a partir de 0,1 eV até vários eV, o que os tornam estáveis a temperatura ambiente [2].

Além disso, uma outra categoria de éxciton existe. Quando há uma interface e as entidades do par excitônico encontram-se em sítios separados, forma-se o que é chamado de éxciton de transferência de carga (CT, ou *charge transfer*), que possui momento de dipolo e é observado principalmente em semicondutores orgânicos e cristais moleculares [5].

Em todos os casos citados acima, o par elétron buraco são capazes de se recombinarem, convertendo a energia de ligação do éxciton em um fóton ou dissipando-a na rede vibracional na forma de um fônon.

Em moléculas aromáticas, as interações eletrostáticas entre seus estados π costumam ditar a maneira como elas são empilhadas. Em geral, quanto maior a molécula, maior a

constante de agregação que ela irá apresentar [6]. Ademais, os estados delocalizados desse tipo de orbital podem permitir transferência de carga que um cromóforo - a parte de uma molécula responsável por sua cor - em um estado excitado transfira carga para um doador, fenômeno conhecido como transferência eletrônica induzida (*photoinduced electron transfer* - PET, em inglês), resultando em uma supressão da luminescência (*quenching*) [7].

1.2 Emissão amplificada por agregação

Convencionalmente, luminóforos, isto é, átomos ou grupos funcionais responsáveis pela emissão de luz em um composto, tendem a emitir fortemente quando isolados, mas, quando aglomerados, efeitos de extinção frustram sua luminescência. Esse efeito é especialmente pronunciado em compostos que possuem anéis aromáticos anexos aos luminóforos [8]. Tais compostos, quando agregados, são sujeitos a interações π - π de empilhamento, o que abre rotas de decaimento não radiativas, resultando em efeitos de *quenching* [8]. Esse efeito é bastante comum, mas indesejável na maior parte das aplicações práticas de materiais luminescentes, mais notavelmente em marcadores biológicos e em OLEDs [9]. Em contrapartida, existe uma classe de materiais que, não apenas não têm sua luminescência suprimida, como apresentam maior intensidade quando em estado sólido ou em soluções em altas concentrações do que quando mais diluídas.

Esse efeito é conhecido como emissão amplificada por agregação (*aggregated induced emission* - AIE), e é geralmente observado em cromóforos que possuem porções (*moieties*) rígidas capazes de movimento rotacional em relação a um centro rígido [10]. A ausência de emissão em baixas concentrações é atribuída, via de regra, à fricção gerada pelo movimento rotacional ou torcional das unidades em relação a um solvente, transformando a energia fotônica em energia térmica, levando, portanto, à relaxação não radiativa dos excitons [10]. Por outro lado, quando há formação de agregados, seja em solução concentrada, seja em estado sólido, há uma restrição desses graus de liberdade rotacionais, com empilhamentos do tipo π - π , o que leva ao bloqueio dessas rotas de decaimento vibro-rotacionais, e, conseqüentemente, em AIE.

Esse mecanismo foi comprovado por estudos que manipularam essas rotações intramoleculares através de fatores externos, como temperatura e viscosidade do meio [11, 12]. Medidas de fotoluminescência com misturas em diferentes concentrações de um solvente orgânico e glicerina (no qual a glicerina é utilizada por sua baixa viscosidade, sendo assim capaz de restringir o movimento molecular) mostram que há um aumento significativo da intensidade do sinal de luminescência mesmo antes de haver agregação da molécula (figura 6), corroborando a interpretação.

De forma similar, ao estudar o comportamento de um outro composto semelhante em relação à sua temperatura, os autores de [11] observaram um aumento monotônico

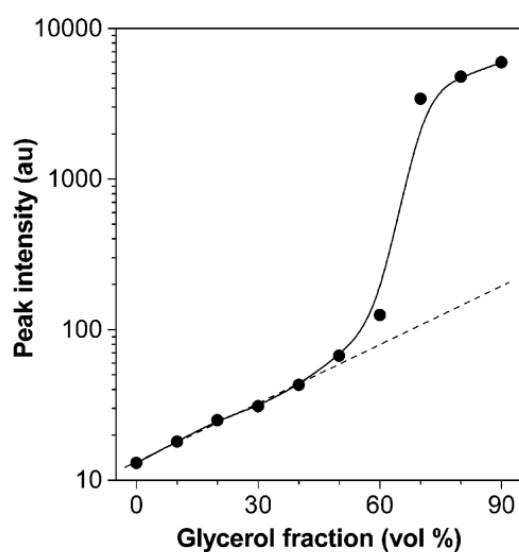


Figura 6 – Intensidade de pico da luminescência de um dos tetrafenilsilóis estudados em [11] em relação a diferentes composições de misturas de glicerina/metanol. Imagem obtida de [11]

da intensidade do pico da emissão luminescente conforme reduziu-se a temperatura, até um ponto no qual o solvente congelou, restringindo totalmente o movimento térmico das rotações intramoleculares. Em um solvente diferente, com temperatura de solidificação menor, observaram o mesmo tipo de frustração da luminescência com o aumento da temperatura (figura 7).

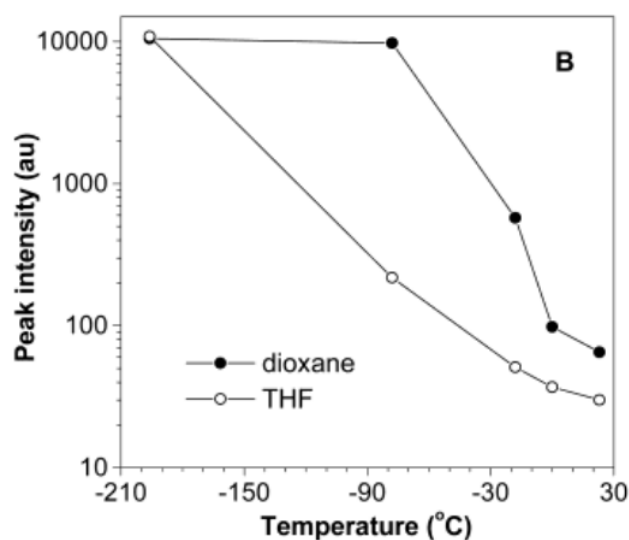


Figura 7 – Dependência de temperatura da emissão luminescente em dioxano e THF. Retirado de [11].

Além disso, no mesmo artigo, foi apresentado que, nesse tipo de molécula, há um estreitamento linear das bandas de ressonância magnética nuclear com o aumento

da temperatura (figura 8), evidenciando que a conformação rotacional da molécula é mais facilmente induzida em altas temperaturas, quando esse movimento não é restrito, corroborando a tese de que essa espécie de grau de liberdade é diretamente responsável pela extinção da emissão no processo de AIE.

Outras moléculas que, apesar de não possuírem elementos rotacionais, ainda possuem modos vibracionais de partes mais flexíveis da molécula, são capazes de dissipar energia da mesma forma que sua contraparte rotacional. Como consequência, o mecanismo por trás da emissão induzida por agregação é semelhante, no sentido de que a restrição desses modos vibracionais barram essas rotas não radiativas, possibilitando emissão luminescente.

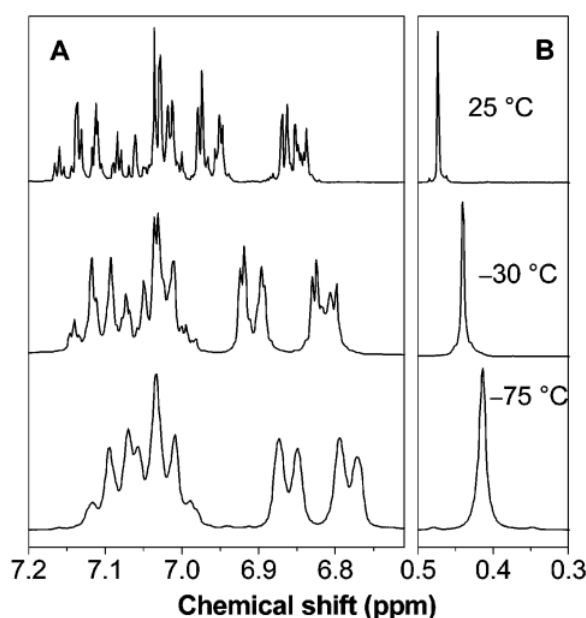


Figura 8 – Picos de ressonância de prótons do grupo fenil (a) e do grupo metil (b) de um dos silóis em diclorometano para diferentes temperaturas (ambas reportadas na figura (b)). Imagem obtida de [11].

Agregando esses dois mecanismos (restrição de rotações intramoleculares e restrição de vibrações intramoleculares) tem-se um arcabouço mais amplo, denominado restrição de movimentos intramoleculares, que é apontando na literatura como o modelo mais abrangente capaz de explicar a AIE, como ilustrado na figura 9.

Desde a descoberta do fenômeno, várias aplicações foram estudadas, entre elas sondas e marcadores biológicos [14–16], sensores químicos [17–19] e OLEDs [20–22]. Tamanha versatilidade torna o estudo desse tipo de moléculas essencial no desenvolvimento de novas nano e micro tecnologias.

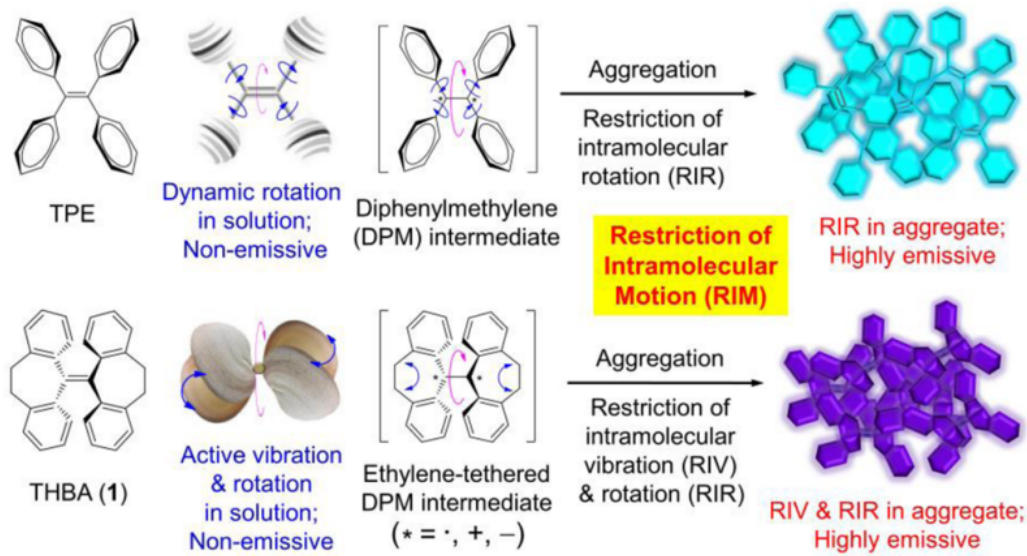


Figura 9 – Mecanismos mais utilizados na descrição da AIE. Imagem obtida de [13]

1.3 Acoplamentos vibrônicos na emissão luminescente

Ao analisar transições eletrônicas é comum utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, já que, devido à diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos atômicos, os estados eletrônicos, em primeira aproximação, não dependem do movimento das coordenadas nucleares, que são tomadas como fixas, devido ao fato de que os núcleos responderiam muito mais lentamente a quaisquer mudanças nos estados dos elétrons de um material. Por consequência dessa aproximação, pode-se separar completamente as partes eletrônicas e nucleares da função de onda do sistema e resolvê-las separadamente. A partir do tratamento realizado por Fox em seu livro [2], podemos colocar essa afirmação em uma forma mais precisa. A probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer é dada pela regra de ouro de Fermi:

$$P_{1 \rightarrow 2} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{12}|^2 g(h\nu) \quad (1.1)$$

Onde M_{12} é o elemento da matrix de perturbação e $g(h\nu)$ é a densidade de estados fotônicos do sistema. Na aproximação dipolar, com momento de dipolo $\boldsymbol{\mu}$ podemos escrever o elemento de matrix como:

$$M_{12} = \langle \Psi_2 | \boldsymbol{\mu} | \Psi_1 \rangle \quad (1.2)$$

Ao tratar os estados eletrônicos e nucleares de forma independente, temos que

$$|\Psi_{i,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = |\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)\rangle |\phi_{i,n}(\mathbf{R})\rangle \quad (1.3)$$

Onde \mathbf{r} e \mathbf{R} são os operadores de posição dos elétrons e núcleos, respectivamente e i e n são os níveis dos estados eletrônicos e vibracionais. Tal aproximação nos permite escrever a equação (1.2) como

$$M_{12} = \langle \Psi_{2,n_2} | -e\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | \Psi_{1,n_1} \rangle \quad (1.4)$$

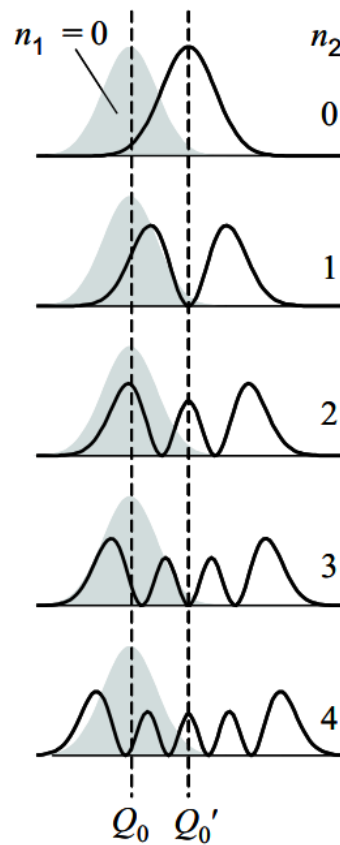


Figura 10 – Exemplo da sobreposição das densidades de probabilidade eletrônicas e vibracionais envolvidas em uma transição eletrônica devido ao efeito Frank-Condon. Imagem obtida de [2].

logo:

$$M_{12} \propto \langle \psi_2 | \mathbf{r} | \psi_1 \rangle \times \langle \phi_{2,n_2} | \phi_{1,n_1} \rangle \quad (1.5)$$

Supondo que o primeiro fator da equação não seja nulo, ou seja, que a transição eletrônica não seja proibida por uma regra de seleção, percebe-se que a intensidade da transição eletrônica será modulada por uma componente inteiramente dependente dos níveis vibracionais da molécula, como ilustrado na figura 11, onde pode-se perceber as sobreposições da parte eletrônica da função de onda (em cinza, sólido) aos níveis vibracionais (traço preto). Quanto mais essas duas componentes se sobrepõem, maior a probabilidade da transição ocorrer.

O módulo quadrado dessa componente é denominado fator de Frank-Condon e pode ser interpretado da seguinte forma: ao transicionar do estado fundamental para um estado excitado da molécula, a nuvem eletrônica se deforma antes que os núcleos atômicos possam se acomodar (denominado por alguns como aproximação adiabática). Após essa transição, o núcleo passa por um processo de relaxação no qual ele se adequa ao novo estado excitado. Em seguida, o elétron decai e emite um fóton, novamente alterando rapidamente a nuvem eletrônica, enquanto o núcleo irá se adequar em uma escala de tempo ordens de grandeza

maior, o que justificaria as aproximações feitas (processo ilustrado na figura 11).

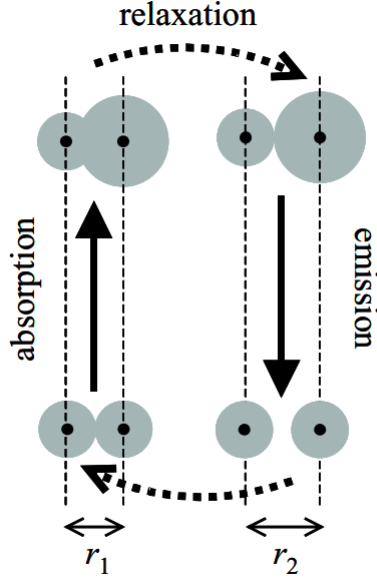


Figura 11 – Ilustração do processo de absorção e emissão no regime de Frank-Condon, obtida de [2]

Apesar de útil e amplamente utilizada, essa aproximação não é suficiente para descrever acoplamentos elétron-fônon. Entretanto, esses acoplamentos podem ser descritos a partir de métodos perturbativos.

Em [23, 24] mostra-se que é possível expandir perturbativamente o termo $D_{i'n',in} = |\langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_n \phi_{i,n} \rangle|^2$ através de um parâmetro de perturbação $\lambda = (m/M)^{1/4}$, no qual m e M são as massas eletrônicas e nucleares, respectivamente. Através desse método obtêm-se:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_n \phi_{i,n} \rangle &= \langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \phi_{i,n} \rangle^{(0)} + \lambda \langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \phi_{i,n} \rangle^{(1)} \\ &+ \lambda^2 \langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \phi_{i,n} \rangle^{(2)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \end{aligned} \quad (1.6)$$

No qual a base de autovetores da aproximação de Born-Oppenheimer também é expandida série. Na aproximação de termo zero obtêm-se:

$$\langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \phi_{i,n} \rangle^{(0)} = \langle \psi_{i'}^{(0)} \phi_{i',n'}^{(0)} | \boldsymbol{\mu} | \psi_i^{(0)} \phi_{i,n}^{(0)} \rangle = \boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(0)} \times \langle \phi_{i',n'}^{(0)} | \phi_{i,n}^{(0)} \rangle \quad (1.7)$$

Onde $\boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(0)} = \langle \psi_{i'}^{(0)} | \boldsymbol{\mu} | \psi_n^{(0)} \rangle$ e obtemos justamente a aproximação de Frank-Condon. Para os termos subsequentes, temos:

$$\langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \phi_{i,n} \rangle^{(1)} = \langle \phi_{i',n'}^{(0)} | \boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(1)} | \phi_{i,n}^{(0)} \rangle + \boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(0)} [\langle \phi_{i',n'}^{(0)} | \phi_{i,n}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{i',n'}^{(1)} | \phi_{i,n}^{(0)} \rangle] \quad (1.8)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_i \phi_{i,n} \rangle^{(2)} &= \langle \phi_{i',n'}^{(0)} | \boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(2)} | \phi_{i,n}^{(0)} \rangle + \langle \phi_{i',n'}^{(0)} | \boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(1)} | \phi_{i,n}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{i',n'}^{(1)} | \boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(1)} | \phi_{i,n}^{(0)} \rangle \\ &+ \boldsymbol{\mu}_{n'n}^{(0)} [\langle \phi_{i',n'}^{(2)} | \phi_{i,n}^{(0)} \rangle + \langle \phi_{i',n'}^{(1)} | \phi_{i,n}^{(2)} \rangle + \langle \phi_{i',n'}^{(0)} | \phi_{i,n}^{(2)} \rangle] \end{aligned} \quad (1.9)$$

Segundo [25] os termos da expansão podem ser entendidos através de três fenômenos, ao expandir o momento de dipolo em termos das coordenadas nucleares:

$$\boldsymbol{\mu}_{n'n} = \mu^{(0)} + \sum_k \mu^{(k)} \mathbf{Q}^{(k)} + \sum_{k,l} \mu^{(k,l)} \mathbf{Q}^{(k)} \mathbf{Q}^{(l)} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (1.10)$$

$$|\langle \psi_{i'} \phi_{i',n'} | \boldsymbol{\mu} | \psi_n \phi_{i,n} \rangle|^2 = I^{FC} + I^{FC/HT} + I^{HT} \quad (1.11)$$

O primeiro termo corresponde ao termo Frank-Condon puro:

$$I^{FC} = |\boldsymbol{\mu}^{(0)}|^2 \cdot |\langle \phi_{i',n'} | \phi_{i,n} \rangle|^2 \quad (1.12)$$

O segundo termo corresponde a uma interferência entre os fatores de Frank-Condon e Herzberg Teller, também denominada de empréstimo de intensidade na literatura (*intensity borrowing*). Esse termo descreve os momentos de dipolo induzidos pelos deslocamentos dos modos normais moleculares durante a transição eletrônica [26].

$$I^{FC/HT} = 2 \langle \phi_{i',n'} | \phi_{i,n} \rangle \sum_k \mu^{(0)} \mu^{(k)} \langle \phi_{i',n'} | \mathbf{Q}^{(k)} | \phi_{i,n} \rangle \quad (1.13)$$

Finalmente o termo responsável pelo efeito Herzberg Teller é dado por:

$$I^{HT} = \sum_{k,l} \mu^{(k)} \mu^{(l)} \langle \phi_{i',n'} | \mathbf{Q}^{(k)} | \phi_{i,n} \rangle \langle \phi_{i,n} | \mathbf{Q}^{(l)} | \phi_{i',n'} \rangle \quad (1.14)$$

Especialmente notável, estados escuros, transições proibidas no formalismo Frank-Condon quando $\mu^{(0)} = 0$, são capazes de serem ativados desde que os termos $\mu^{(k)}$ e $\langle \phi_{i',n'} | \mathbf{Q}^{(k)} | \phi_{i,n} \rangle$ não sejam nulos. Há diversos relatos na literatura nos quais o espectro molecular é interpretado através desse formalismo [26–29]. Em temperatura finita, a população da superfície vibrônica é expressa pela distribuição de Boltzmann dos estados adiabáticos:

$$\frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} |\psi_i, \phi_{i,n}\rangle \quad (1.15)$$

O que sugere que, com o aumento da temperatura, efeitos de acoplamento como os descritos por (1.13) e (1.14) tornem-se mais proeminentes. Inclusive, já foi demonstrado que há moléculas que se comportam dessa maneira, no qual a temperatura influencia o comportamento da luminescência ao tornar mais e menos pronunciados esses efeitos [25].

1.4 Metamateriais

Metamateriais são estruturas que apresentam propriedades que vão além daquelas normalmente esperadas em materiais naturais. Mais notavelmente, alguns metamateriais podem apresentar índices de refração negativos [30], o que permite projetar lentes de camuflagem [31] e produzir imagens além do limite de difração [32], por exemplo. Aqui,

daremos enfoque a como podemos aproveitar as propriedades óticas desses materiais, mais especificamente de metamateriais hiperbólicos, para modificar propriedades de emissão de outros compostos.

Em um meio isotrópico, como o espaço livre, temos uma relação de dispersão do tipo:

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (1.16)$$

Cuja geometria é esferoide para suas isofrequências. No caso de um material anisotrópico homogêneo uniaxial, a relação muda para:

$$\frac{k_x^2 + k_y^2}{\epsilon_{zz}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{xx}} = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (1.17)$$

Uma característica exótica de alguns metamateriais é o fato de apresentarem permissividade elétrica negativa, permeabilidade magnética negativa, ou ambas. No limite altamente anisotrópico de um material uniaxial, é possível que um eixo tenha um dos componentes principais do seu tensor de permissividade ou permeabilidade com sinal inverso aos outros elementos diagonais [30]. Isso implica que as superfícies geradas no espaço recíproco possuem geometria hiperbólica. Naturalmente, se todos os elementos forem negativos temos um metal, enquanto se todos forem positivos teremos um dielétrico. O caráter hiperbólico do material emerge justamente quando temos uma diferença de sinal entre as constantes do eixo z e do plano x-y.

Metamateriais hiperbólicos (MMH) se dividem em dois grupos diferentes, os do tipo I e os do tipo II. Fundamentalmente, o que diferencia essas duas categorias é qual tipo de hiperboloide é formado no espaço K, que pode ser de uma ou de duas folhas, como visto na figura 12. Os de tipo I apresentam apenas uma constante negativa, a do eixo extraordinário do material, enquanto os do tipo II possuem as outras duas constantes principais negativas [33], alterando a geometria gerada e, conseqüentemente, as propriedades do material. Pode-se perceber, por exemplo, que materiais do tipo II têm caráter mais metálico do que os do tipo I, o que os tornam altamente reflexíveis [33].

A densidade de estados fotônicos em um metamaterial está relacionada ao volume encapsulado pelo contorno das isofrequências (CIF). Em um material com CIF fechado, apenas alguns modos são permitidos, mas os CIFs de MMH permitem modos com vetores de onda maiores, o que leva a um aumento da densidade de estados [34].

Um aumento na infinitesimal na frequência traduz-se em um aumento de modos ópticos permitidos da seguinte forma:

$$\delta N = V \delta k_x \delta k_y \delta k_z / (2\pi)^3 \quad (1.18)$$

onde V é o volume do material. Ao integrar $N(k)$ em uma casca esférica ou em uma CIF elíptica fechada, obtêm-se um valor finito, mas para uma CIF aberta essa integral diverge,

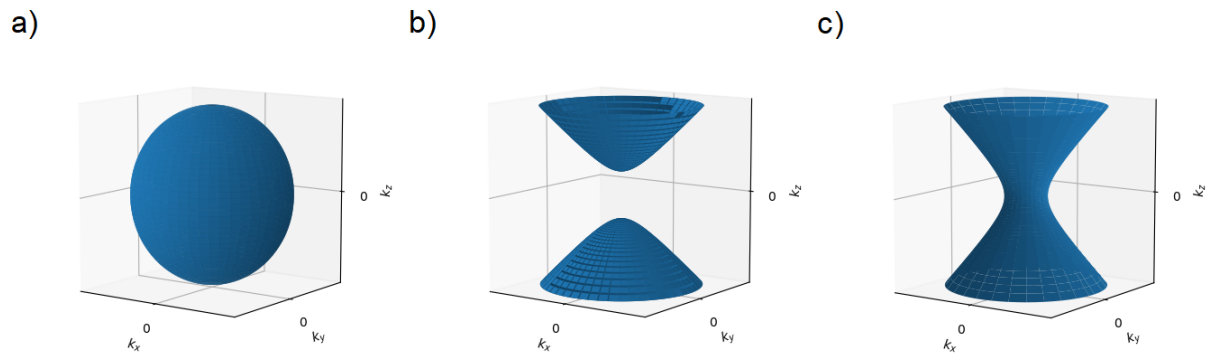


Figura 12 – Isofrequências de contorno para a) um material homogêneo isotrópico, b) um MMH de tipo I, c) um MMH de tipo II

o que implica que MMHs podem suportar uma densidade de estados ópticos infinita [34], o que pode ser intuído da figura 13.

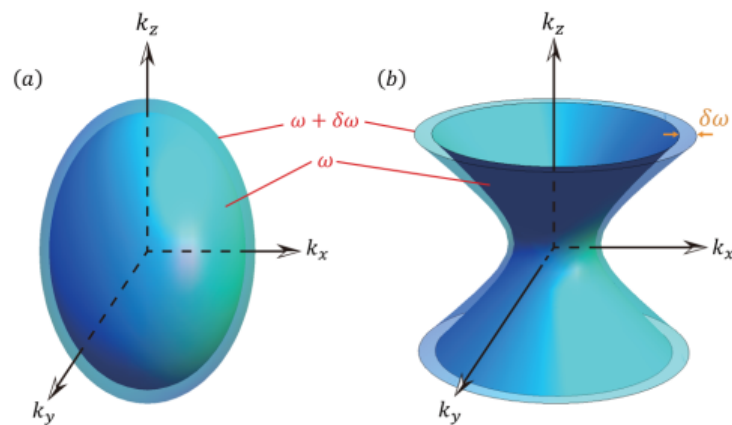


Figura 13 – Casca da variação do CIF para a) um elipsoide fechado e b) um hiperboloide aberto quando a frequência aumenta de ω para $\omega + \delta\omega$. Imagem obtida de [35]

Uma aplicação dessa divergência dos estados fotônicos é o controle da interação matéria luz em espectros amplos, mais especificamente de um aumento do fator de Purcell de outros compostos (eg. corantes ou pontos quânticos) em proximidade ao MMH [36–38]. Ao contrário de métodos convencionais que propõem aumentar o fator de Purcell de um material, geralmente baseados em cavidades fechadas ou em cavidades abertas de guias de cristais fotônicos, a abordagem utilizando metamateriais permite um efeito capaz de ser implementado em largas bandas do espectro eletromagnético [39]. A regra de ouro de Fermi mostra que uma densidade alta de estados se traduz em canais de decaimento de átomos excitados [39], o que causa um aumento na emissão espontânea de átomos, que por sua vez pode aumentar a eficiência quântica, se essa fonte de emissão superar as rotas

de decaimento não radiativas, como fônons [38].

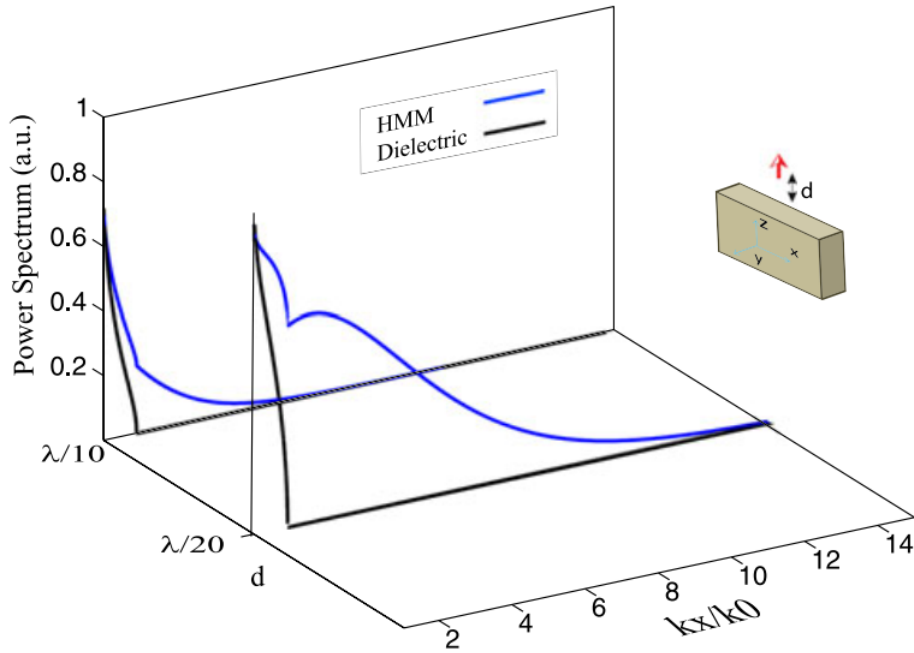


Figura 14 – Comparativo da potência transmitida de ondas evanescentes entre um dielétrico (em preto) e um MMH (em azul) em função do vetor de onda k , para duas distâncias na vizinhança do dipolo. Imagem obtida de [39].

Pode-se tratar o tempo de vida de um dipolo próximo à nanoestruturas como a soma do tempo de vida dos vários canais de decaimento, no caso as ondas radiadas no vácuo, canais ressonantes como plásmons e modos de guias de onda lentas e canais de ondas evanescentes com grandes vetores de onda espaciais [39]. Essa relação pode ser expressa por:

$$\Gamma^{tot} = \Gamma^{vac} + \Gamma^{res} + \Gamma^{k-grande} \quad (1.19)$$

Γ está relacionado, de um ponto de vista semiclássico, com a potência emitida (P) através da relação $\Gamma = P/\hbar\omega$. O termo $\Gamma^{k-grande}$ geralmente é associado com o fenômeno de extinção (*quenching*) dos modos excitados no material, no qual a potência é dissipada através de ondas evanescentes no vácuo, mas que podem interagir com estruturas no campo próximo do dipolo que as emite. Em dielétricos e metais essas ondas evanescentes seriam simplesmente absorvidas, causando uma redução não radiativa no tempo de vida do emissor. Já em um metamaterial hiperbólico, essas ondas evanescentes são convertidas em ondas propagantes, e a absorção delas afeta a eficiência de acoplamento (*outcoupling efficiency*) dos fótons emitidos devido a uma distância de propagação finita no metamaterial [38]. Pode-se observar esse fenômeno através da potência transmitida por um dipolo a um dielétrico ao aproximá-lo de diferentes materiais, como ilustrado na imagem acima.

Embora MMH artificiais permitam algum controle de seus parâmetros estruturais, eles são limitados quando suas aplicações envolvem altas frequências, devida à alta complexidade envolvida nos processos de nanofabricação. Nesse sentido, MMHs naturais, como grafite, diboreto de magnésio, carbetto de silício e nitreto de boro hexagonal (h-BN), entre outros, servem como alternativas interessantes [35, 40]. Outro fator atrativo é que muitos MMHs naturais são cristais de van der Waals, o que possibilita a criação de heteroestruturas, possibilitando grande versatilidade na utilização desses materiais.

2 Amostras e técnicas utilizadas

2.1 Síntese de tetrapotássio 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico (K_4 PTC)

A preparação da amostra de K_4 PTC foi replicada a partir do trabalho de Wang et. al. [41]. 5 partes em massa molar de solução aquosa de hidróxido de potássio a 55°C é misturada com 1 parte em massa molar de dianidrido 3,4,9,10-perileno tetracarboxílico (PTCDA), um corante em pó vermelho (figura 15). A mistura foi agitada por pouco menos de um dia com um agitador magnético e entornada em um béquer contendo etanol, no qual forma-se imediatamente um precipitado amarelo que foi secado no rotavapor.

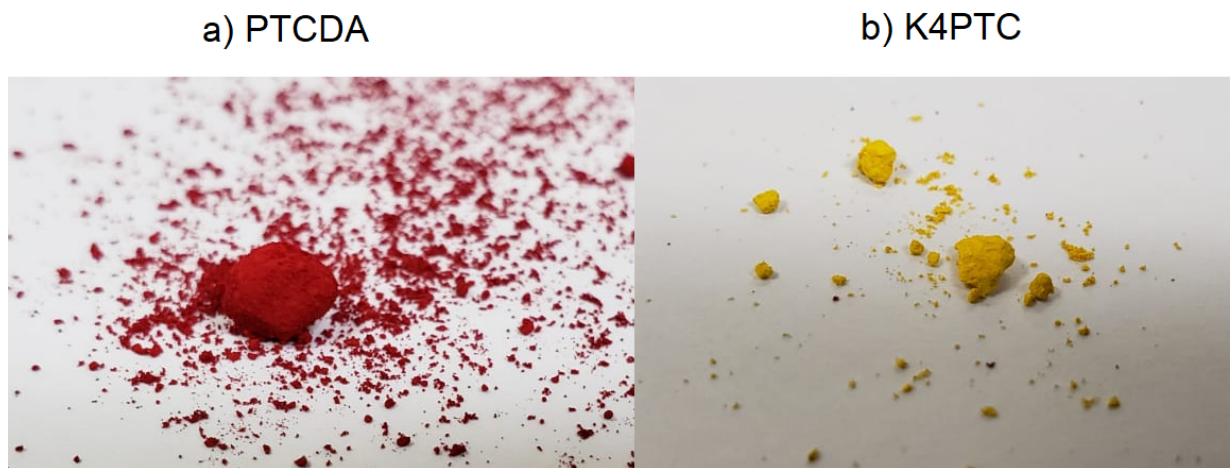


Figura 15 – PTCDA e K_4 PTC em pó, da esquerda para a direita.

Obtêm-se, finalmente, um pó amarelo (figura 15), altamente solúvel em água que apresenta uma intensa fluorescência esverdeada, principalmente quando dissolvida.

2.2 Deposição de K_4 PTC

A deposição da molécula deu-se em silício orientado no plano (111), através da técnica de *drop-casting*, que basicamente consiste no gotejamento da solução contendo K_4 PTC sobre o substrato. Prontamente, o solvente era evaporado, auxiliado por um chapa térmica cuja temperatura era controlada em torno de 80 graus centígrados. Além disso, foram testadas diferentes concentrações da solução até que a deposição fosse considerada satisfatória ao observá-la sob um microscópio óptico confocal. Ao final do processo é possível observar uma borda da substância se formar nos contornos das gotas, onde pôde-se observar alta concentração de cristais formados, apesar de ainda ser possível

encontrar cristais menores isolados no interior da bolha depositada, como mostram as figuras abaixo. Essa concentração de borda ocorre devido a um fluxo capilar que ocorre durante a evaporação da solução [43].

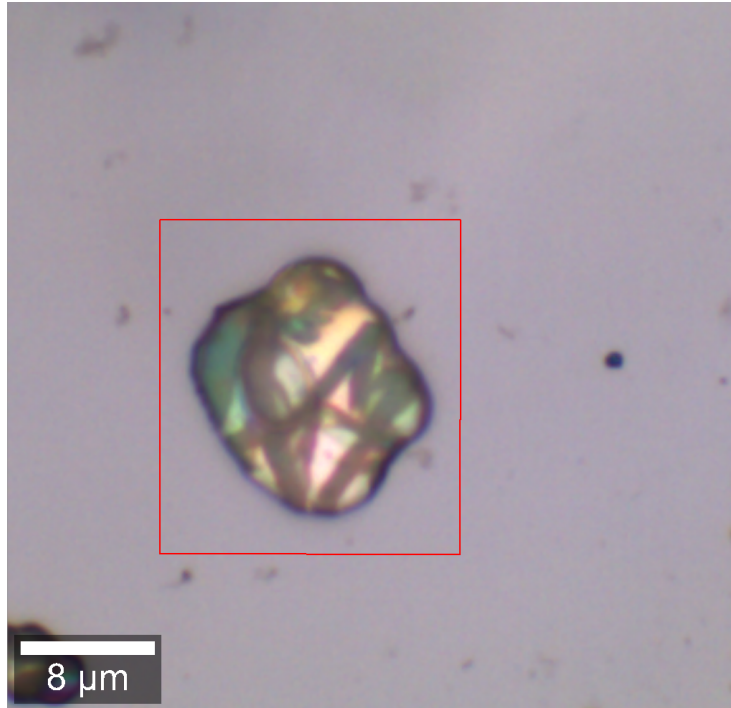


Figura 16 – K_4 PTC depositado sobre silício por *drop-casting* quando observado por microscópio óptico confocal.

A vantagem da técnica consiste na sua praticidade e na sua fácil implementação, mas há o contraponto de que não há uniformidade na espessura da amostra depositada, de acordo com Kaliyaraj et al. [43].

Uma outra amostra também foi preparada, depositando K_4 PTC, também por drop casting, sobre nitreto de boro hexagonal (hBN, *hexagonal boron nitride*) polvilhado sobre o mesmo silício utilizado na deposição anterior. Novamente foi observado a formação de bordas, dessa vez brancas, devido ao hBN.

2.3 Espectroscopia de fluorescência

Ao absorver um fóton, um material como uma molécula ou um cristal tem um de seus elétrons transicionado de um estado fundamental para um estado de mais alta energia, ou excitado. Caso o decaimento desse elétron se dê de um estado singlete para o estado fundamental ele emitirá um fóton, cuja energia será menor do que a do fóton absorvido devido a pequenos decaimentos vibracionais intra-estados que dissiparão parte de sua energia na rede vibracional do material.

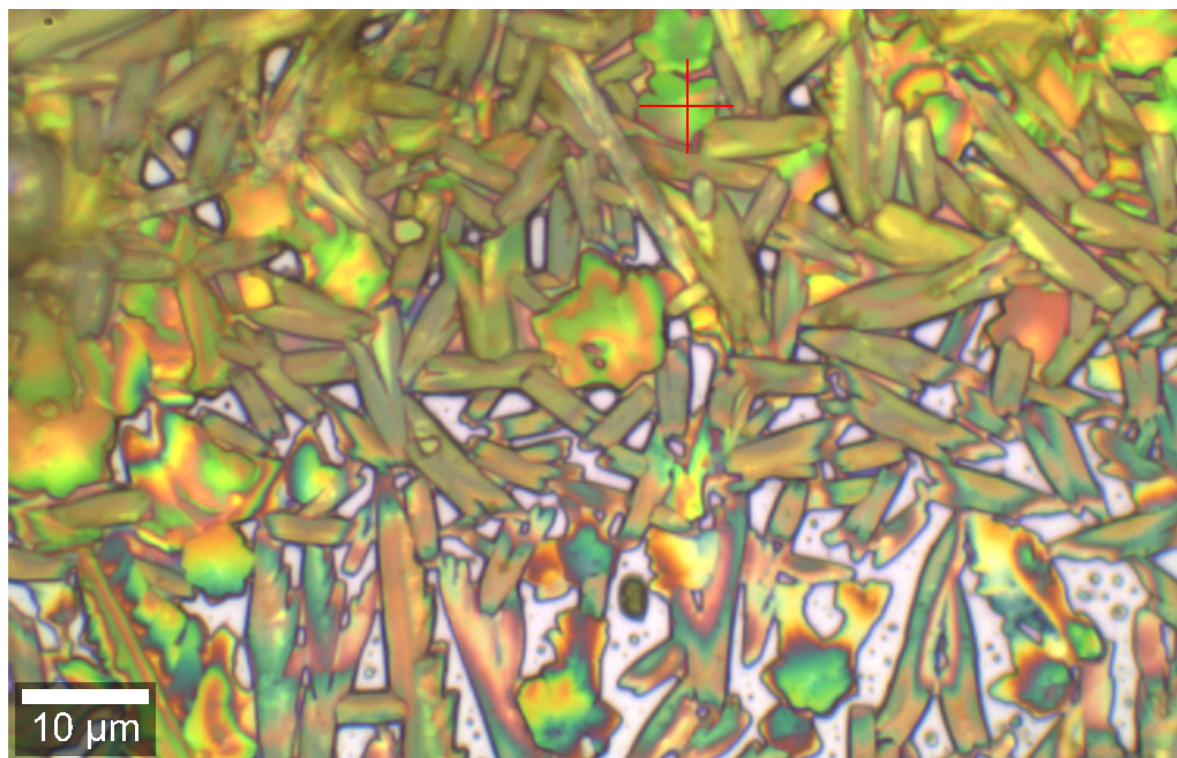


Figura 17 – Borda de deposição de $K_4\text{PTC}$ em deposição por *drop-casting* observado por microscópio óptico.

Uma técnica fundamental para a caracterização de materiais, além de ubíqua em diversas áreas, tanto aplicadas quanto de base, a espectroscopia de fluorescência é capaz de medir essa emissão e, assim, caracterizar e investigar propriedades eletrônicas e acústicas da matéria, além de ser útil na aplicação de sensores, marcadores biológicos, técnicas forenses, tecnologias de segurança monetária, métodos de diagnóstico médico, desenvolvimento de tecnologias de iluminação e display, além de várias outras utilidades.

A técnica é relativamente simples, consistindo de uma fonte de luz excitadora (que pode variar desde um diodo laser e LEDs até lâmpadas de xenônio ou mercúrio) que incide na amostra e é espalhada. Parte da luz emitida passa por algum tipo de coletor com o auxílio de lentes e é separada por um monocromador, que é um arranjo de lentes e de um ou mais elementos dispersivos, em geral grades de difração, que separam o espectro da emissão em diferentes comprimentos de onda no espaço. Esse espectro pode ser selecionado espacialmente através de uma fenda, coletando passo a passo cada intervalo da resolução do monocromador, ou coletando todos os espectros simultaneamente com uma CCD, como ilustrado na figura 18.

O resultado é uma relação da intensidade relativa de cada frequência do espectro de um material, apresentado em um gráfico de intensidade da emissão X comprimento de onda. Há várias maneiras de variar a montagem de um espectroscópio, um recurso popular sendo anexar um microscópio confocal à montagem, para que a luz seja emitida de forma

focalizada na amostra, permitindo maior controle sobre o ponto aonde a luz irá incidir.

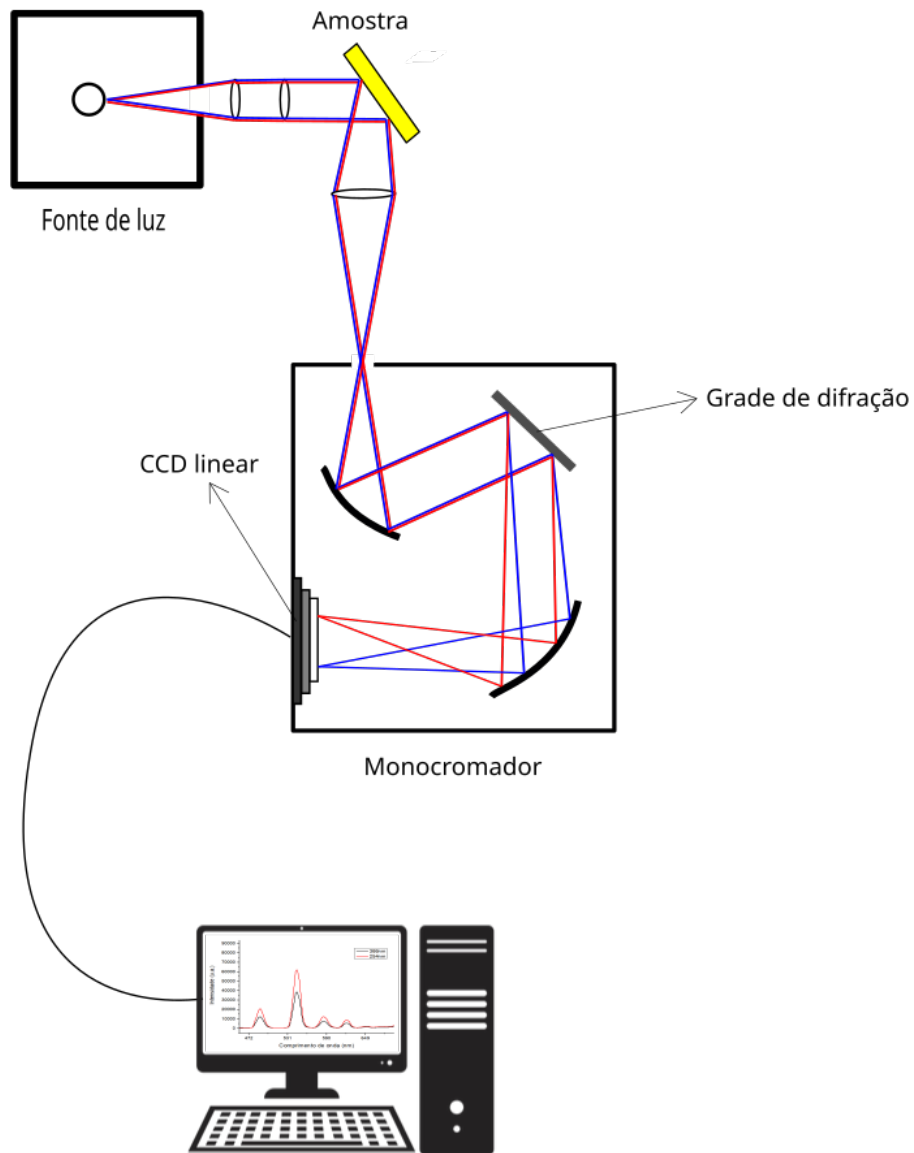


Figura 18 – Esquemático simplificado de um espectroscópio. Normalmente há mais elementos que compõem o instrumento, como filtros e polarizadores, ou até um outro monocromador entre a fonte de luz e a amostra.

2.3.1 Espectroscopia resolvida no tempo

Apesar de fornecer informações importantes, a espectroscopia de estado estacionário, no qual há um equilíbrio entre a absorção e a emissão de fótons pela amostra, não é capaz de fornecer alguns aspectos relevantes sobre as rotas de decaimento dessa emissão, ou sobre diferentes luminóforos presentes em uma amostra. Para obter essas informações pode-se utilizar a técnica de espectroscopia resolvida no tempo.

A técnica consiste na emissão de um pulso de luz extremamente curto, cuja duração está na ordem de pico segundos, que é absorvida pela amostra, que em seguida emite os fótons do espalhamento que são medidos na forma de um decaimento exponencial (ou multi-exponencial) dessa emissão.

Esse decaimento exponencial pode ser entendido imaginando que o pulso excita uma quantidade n_0 de elétrons, cujo decaimento é aleatório e proporcional a uma taxa de decaimento constante composta de uma parte emissiva Γ e uma parte não radiativa k_{nr} e à população de luminóforos excitados $n(t)$ [44].

Essa relação pode ser expressa como:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{nr}) \cdot n(t) \quad (2.1)$$

Isso resulta em uma população de estados excitados igual a:

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.2)$$

Onde τ é igual ao inverso da taxa de decaimento total $(\Gamma + k_{nr})^{-1}$.

Ao medir o decaimento de um luminóforo, naturalmente não se mede a população de estados excitados diretamente, mas sim uma intensidade que corresponde a uma média estatística da população desses estados, podendo-se realizar uma associação do tipo:

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.3)$$

É importante notar que nem todos os decaimentos tem a forma de uma simples exponencial, podendo ocorrer em decaimentos multi-exponenciais ou, em certos casos, não exponenciais [44].

2.3.2 Espectroscopia com variação de temperatura

Para medir a fotoluminescência da amostra em diversas temperaturas, um criostato acoplado a um espectrômetro através de tubulações de hélio já existentes no espectrômetro foi utilizado. Através de um fluxo de Hélio líquido, a amostra é capaz de ser resfriada a até 10 K e excitada por um laser de estado sólido com comprimento de onda de 454 nm. Ambos o espectrômetro e o criostato utilizados são aparelhos comerciais PTI-Horiba-JobinYvon, cujas medidas nele foram realizadas em colaboração com pesquisadores da Universidade de Paris.

3 Resultados e Discussão

3.1 Fluorescência dependente de temperatura

Como esperado, a intensidade da fluorescência de K_4 PTC diminui conforme aumenta-se a temperatura, já que o aumento da população de estados vibracionais aumenta as rotas não emissivas de decaimento da molécula [2], como pode ser percebido na figura abaixo.

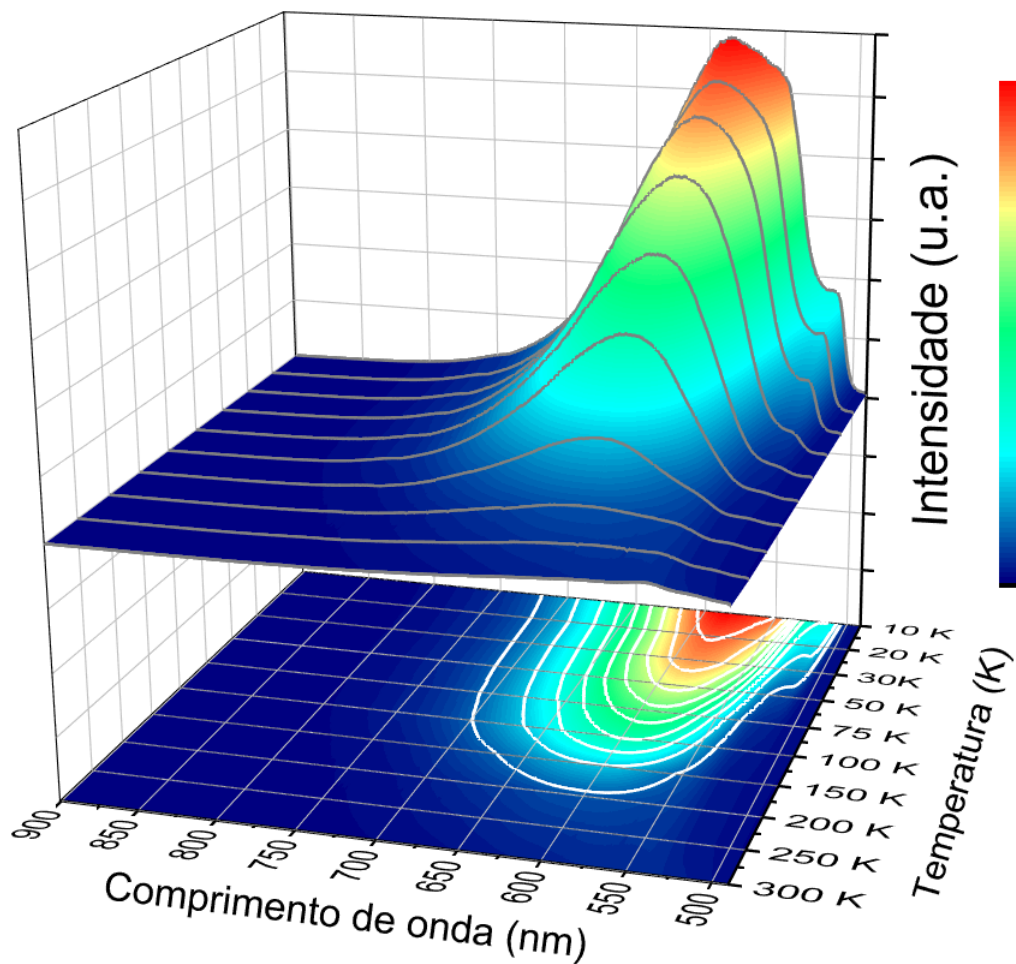


Figura 19 – Espectro de luminescência de K_4 PTC para várias temperaturas

Contudo, o perfil do espectro da emissão muda de forma drástica. É possível identificar cinco picos no sinal da luminescência que, com base em estudos prévios da luminescência de PTCDA em função de sua temperatura [45], é razoável afirmar que correspondem, provavelmente, às energias de ligação de um éxciton de Frenkel em 2,03 eV, que corresponde ao pico mais intenso, e de seus estados excitados, ou, talvez, excítons de

transferência de carga nas outras energias. O centro dos picos não sofre deslocamentos em suas energias com variação da temperatura, embora suas intensidades relativas variem drasticamente. Assim, modelando-os como curvas gaussianas, foi possível obter bons ajustes aos espectros obtidos (figura 20).

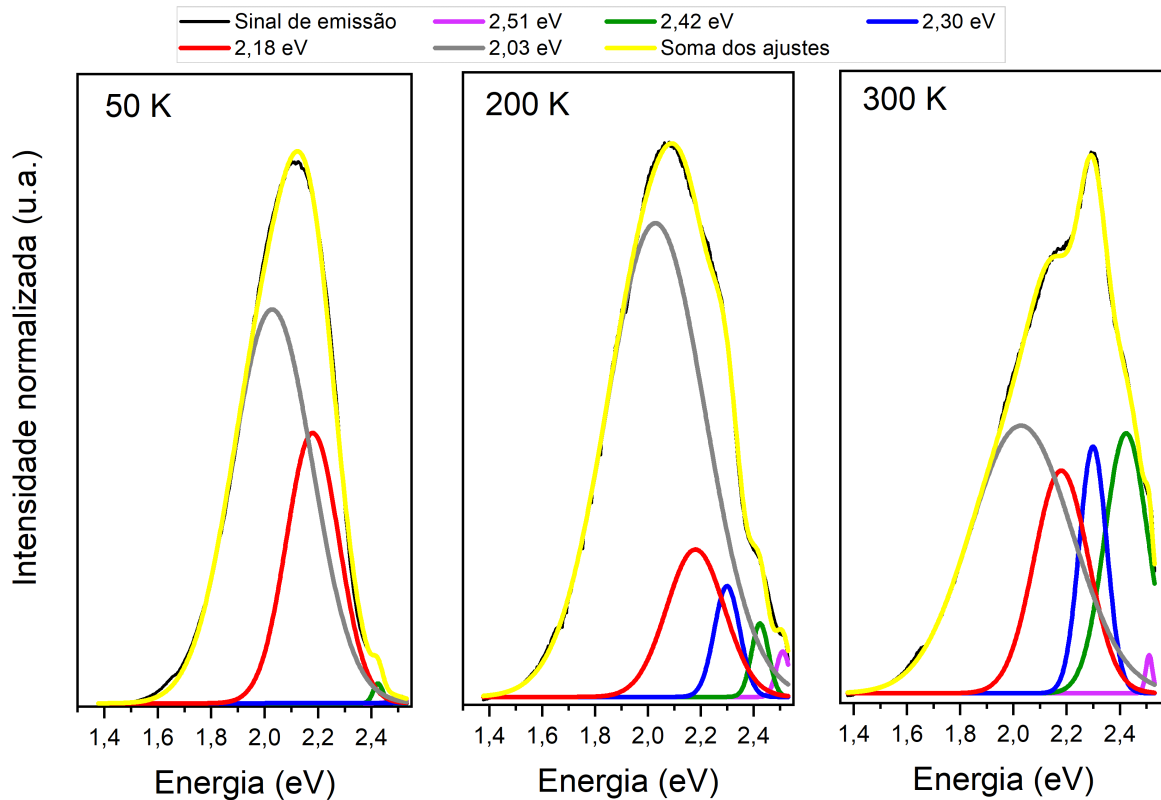


Figura 20 – Medidas e ajustes dos sinais de fotoluminescência de $K_4\text{PTC}$ a 50, 200 e 300 Kelvin.

Notavelmente, como pode ser visto na figura 21, pode-se perceber que há certos picos existentes em baixas temperaturas que são prontamente extintos a partir de 50 K, mas reaparecem a partir de 150 K e tornam-se cada vez mais relevantes para a composição total do espectro conforme aumenta-se a energia térmica. Esses estados escuros que tornam-se novamente emissores em altas temperaturas, quando há maior população de fônons, indicam que há um efeito vibrônico atuante.

Tal situação é característica de um acoplamento vibracional, como no efeito Herzberg-Teller, hipótese esta que torna-se mais forte visto que o fenômeno foi observado em ressonâncias de transferência de carga em espalhamento Raman [46] em PTCA, uma forma ácida de PTCDA, já que a semelhança estrutural entre as duas moléculas deve traduzir-se em alguma semelhança eletrônicas entre as duas e $K_4\text{PTC}$. No entanto, somente regras de seleção não abarcam a totalidade do fenômeno.

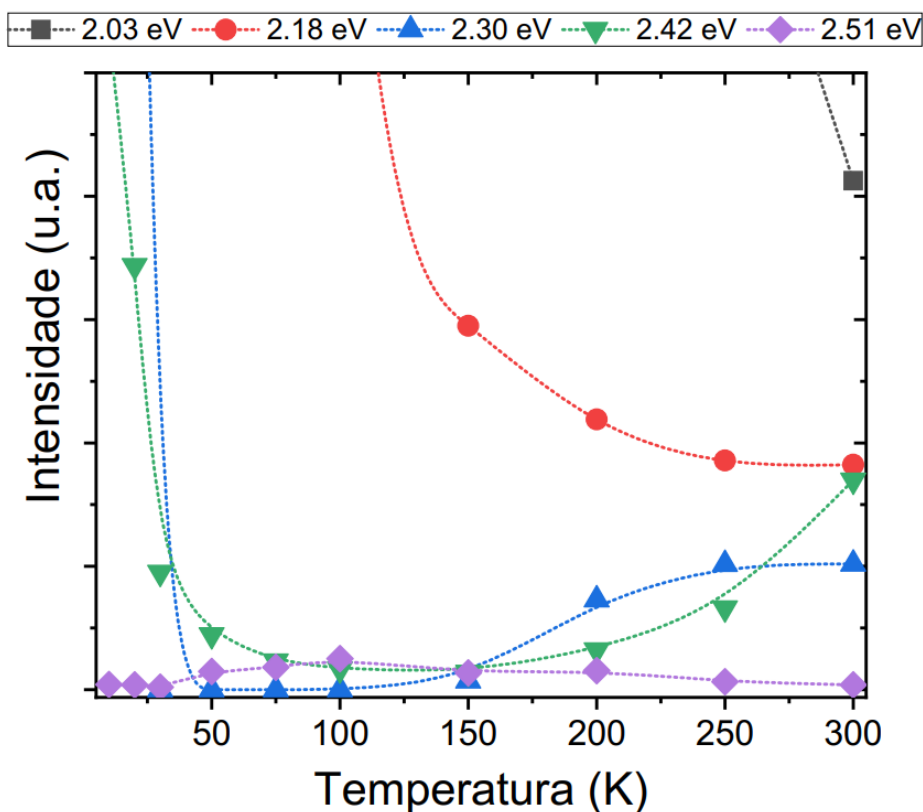


Figura 21 – Intensidades de cada pico de luminescência versus a temperatura da amostra. É clara a reativação de um pico em 2,3 eV a partir de 150K. Linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos.

3.2 Fluorescência da amostra no estado sólido e em solução aquosa

Ao comparar o espectro da solução aquosa de K_4 PTC com sua contraparte sólida (figura 22), é possível identificar a ausência de um pico na energia de aproximadamente 2,3 eV, justamente a emissão permitida em altas temperaturas, mas proibidas quando a amostra é resfriada. A ausência desse pico quando a molécula se encontra em solução e, graças à alta solubilidade de K_4 PTC em água, sem nenhum tipo de empilhamento, sugere que o agregamento da molécula é uma componente do ressurgimento da emissão em 2,3 eV em altas temperaturas, caracterizando AIE. Entretanto, como K_4 PTC não possui graus de liberdade rotacionais, torna-se impossível a interpretação usual do mecanismo de restrição de movimentos intramoleculares como responsável pelo fenômeno.

Também é importante notar que PTCDA não apresenta AIE. Isso deve-se às ligações $\pi - \pi$ entre as camadas empilhadas de PTCDA, que formam uma via não radiativa de decaimento, tornando-se a rota de transição mais provável. Em contraste, isso não deve ocorrer com o K_4 PTC devido aos grandes raios atômicos do potássio, que reduziriam a intensidade desse tipo de interação entre camadas.

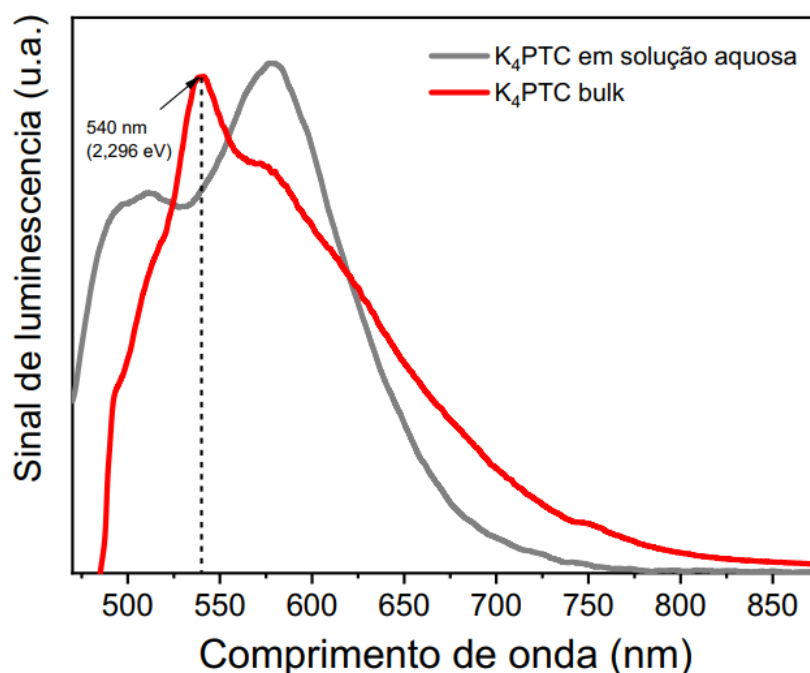


Figura 22 – Comparação dos sinais de luminescência entre K_4 PTC e sua solução aquosa a 300K.

3.3 Fluorescência dependente do tempo

Em algumas poucas situações [47, 48], os compostos investigados nesses estudos só apresentavam AIE quando um mecanismo de transferência de carga foto induzida (*Photoinduced electron transfer*, ou PET) era suprimido. Em [47] em especial, os autores associam esse mecanismo ao tempo de decaimento da emissão luminescente e à supressão da PET.

Pelas medidas de espectroscopia resolvidas no tempo realizadas em K_4 PTC, é possível notar que a molécula apresenta decaimento bi-exponencial (figura 23), diferentemente do decaimento de PTCDA, que apresenta decaimento exponencial simples e que, além disso, o tempo de decaimento da amostra solvatada é significativamente menor do que o da amostra agregada, com uma diferença de uma ordem de grandeza (nanossegundos para dezenas de nanossegundos) em um dos decaimentos, como relatado na tabela abaixo.

Como o K_4 PTC apresenta diversos grupos de carboxilas, ele poderia, a princípio, apresentar o mesmo mecanismo levantado por Kathinarivan et al., no qual a formação de pontes de hidrogênio durante a solvatação causariam a supressão da PET, viabilizando assim o pico de emissão em 2,3 eV. Como a molécula nesse estudo não apresenta modos rotacionais, como o observado na maioria dos AIE-geos, essa interpretação mostra-se provável como a responsável pelo mecanismo do fenômeno nesse caso.

A emissão de K_4 PTC depositada sobre h-BN também apresenta um decaimento

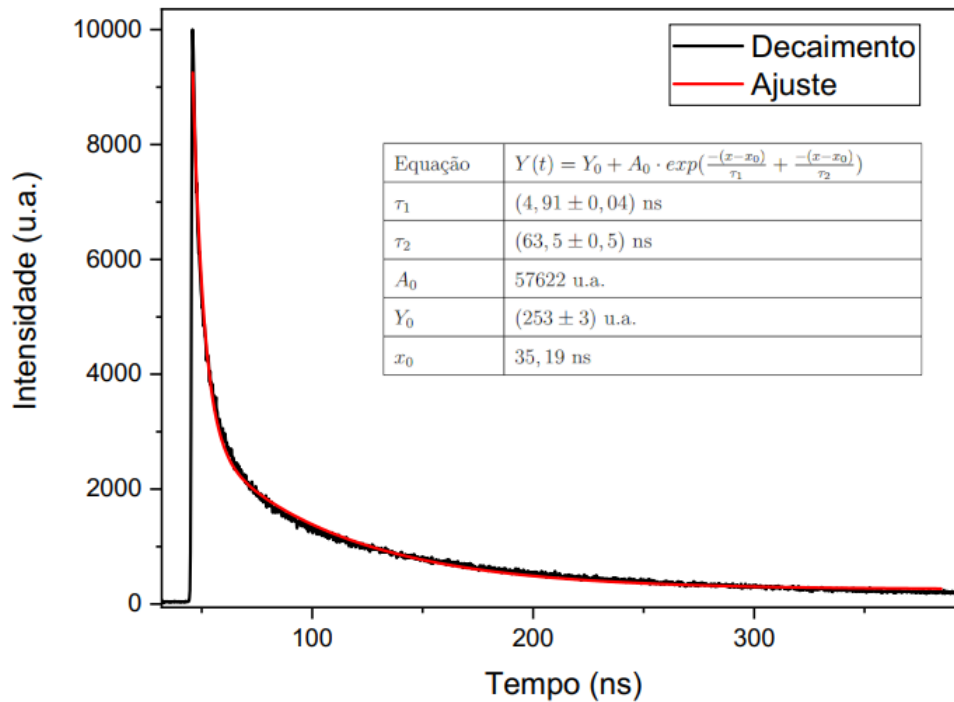


Figura 23 – Medida típica do decaimento da luminescência de $K_4\text{PTC}$ no estado sólido, junto do ajuste biexponencial nela realizada. Todas as temperaturas de luminescência dependentes do tempo foram realizadas em temperatura ambiente

Energia da emissão	Decaimento de $K_4\text{PTC}$ τ_1	Decaimento de $K_4\text{PTC}$ τ_2	Decaimento de $K_4\text{PTC}+\text{hBN}$ τ_1	Decaimento de $K_4\text{PTC}+\text{hBN}$ τ_2
500 nm	–	–	0,83 ns	5 ns
510 nm	1,11 ns	6,95 ns	–	–
530 nm	–	–	1,17 ns	8,1 ns
545 nm	2,81 ns	18,9 ns	–	–
570 nm	–	–	1,17 ns	8,1 ns
580 nm	4,9 ns	63,5 ns	–	–

Tabela 1 – Tabela com os valores dos ajustes dos tempos de decaimento das diferentes emissões da molécula de $K_4\text{PTC}$ pura e em contato com hBN. Os valores da última linha (580nm) correspondem ao ajuste ilustrado na figura 23.

bi-exponencial, mas com tempos de decaimento muito menores, inferiores a 10ns para ambos ajustes, todos sempre menores do que sua contraparte depositada em apenas silício, como se pode perceber na tabela abaixo e na figura 24.

Além dessa diferença entre as duas amostras, há uma grande mudança no espectro

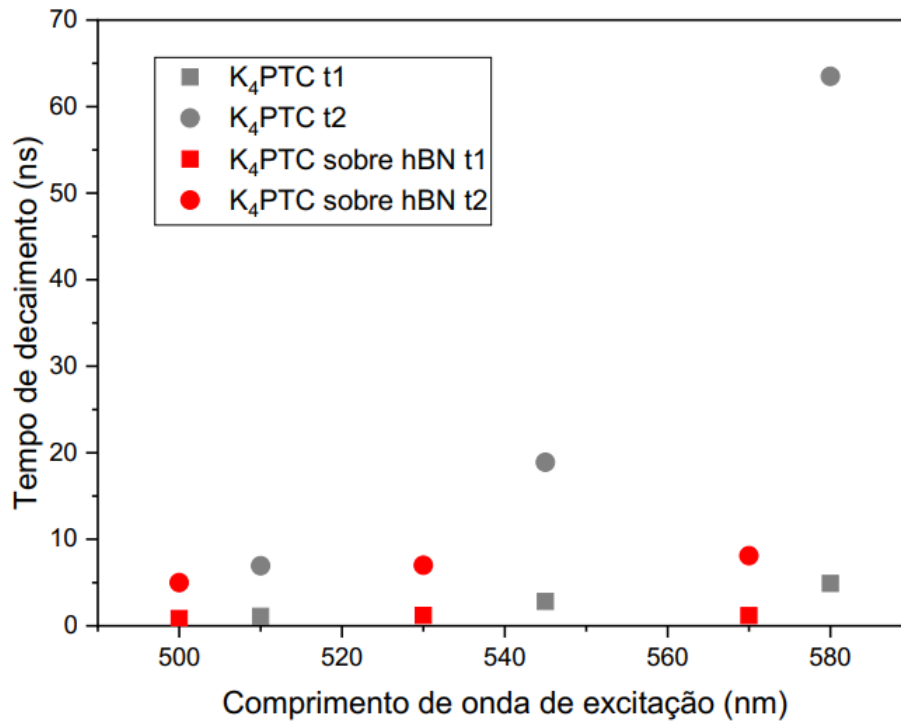


Figura 24 – Ajustes bi-exponenciais de decaimento da luminescência de K_4 PTC e K_4 PTC depositado sobre hBN para diversos comprimentos de onda de excitação.

luminescente do K_4 PTC quando sob influência de hBN. Há um desvio para o azul de todas as energias de emissão da molécula e, além disso, o pico correspondente ao de 2,51 eV (agora de 2,517eV) torna-se muito mais pronunciado, contribuindo muito mais para a luminescência, como pode-se perceber pela imagem 25.

Ademais, é interessante notar que, ainda que o pico em 2,3 eV apresente um comportamento semelhante à amostra sem hBN, com a ativação desse pico somente em temperaturas mais elevadas, ele não existe em baixíssimas temperaturas, ao contrário do K_4 PTC puro sobre silício (figura 26). Esses dados sugerem que há interação entre o nitreto de boro e a molécula, possivelmente reduzindo a probabilidade associada às rotas não radiativas de emissão da molécula, evidenciado pelo caráter mais energético da emissão e pelo menor tempo de decaimento. Esse comportamento possivelmente está relacionado ao caráter hiperbólico do hBN, como discutido na seção 1.4, e pode ser uma linha de investigação interessante na criação de dispositivos, sensores, ou na investigação de processos emissivos de outros luminóforos. Para tanto, mais estudos fazem-se necessários.

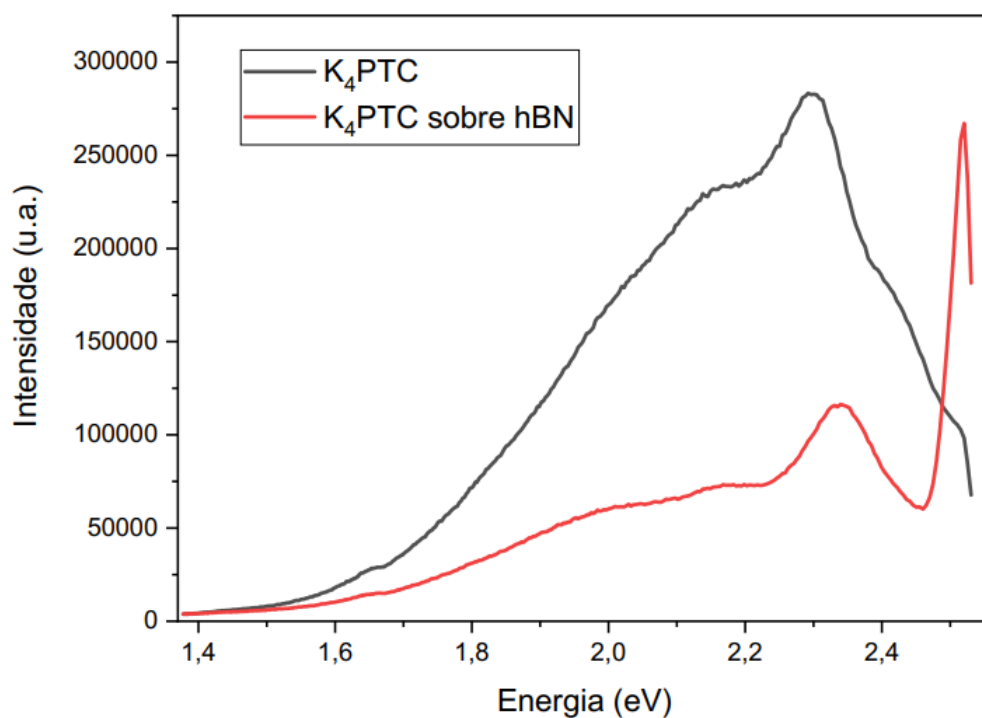


Figura 25 – Comparação do espectro luminescente de K_4PTC quando depositado apenas em silício versus depositado em silício com hBN.

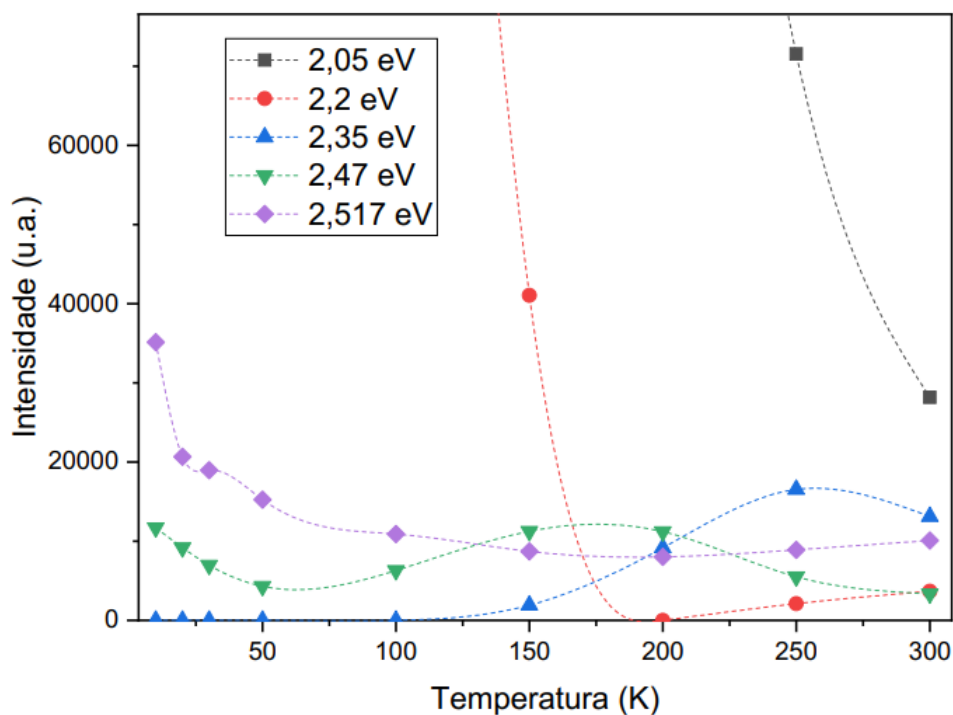


Figura 26 – Intensidades dos ajustes de luminescência dos picos de emissão de K_4PTC sobre hBN para diferentes temperaturas.

4 Conclusão

As propriedades fotoluminescentes de K_4 PTC, um derivado do perileno, foram investigadas na forma sólida e em solução aquosa da molécula, resultando em uma publicação [49]. O estudo mostrou que há emissão luminescente induzida por agregação em temperatura ambiente. Os processos excitônicos são dependentes da temperatura, alguns só se mostram presentes acima de 150 K. Regras de seleção de Herzberg-Teller, que permitem que estados excitados de excítons mudarem de estados escuros para estados claros, ou ativos, são sugeridos como a razão mais provável do fenômeno. A molécula K_4 PTC, solúvel em água, ao contrario de PTCDA, que é pouco solúvel para a maior parte dos solventes, pode ser usada, a princípio, como um biomarcador, ou em terapia fotodinâmica, caso seja demonstrado que a molécula possui baixa toxicidade.

Referências

- [1] Fleming, Ian: *Molecular orbitals and organic chemical reactions*. Wiley, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 17.
- [2] Fox, Anthony Mark: *Optical properties of solids*, páginas 95–140, 214–244. Oxford University Press, 2008. Citado 8 vezes nas páginas 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24 e 37.
- [3] Swarbrick, J. C., J. Ma, J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, J. N. O’Shea, N. R. Champness e P. H. Beton: *Square, hexagonal and row phases of PTCDA and PTCI on *ag-si(111)* *x R30**. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(24):12167–12174, 2005. Citado na página 15.
- [4] Bunker, Philip R. e Per Jensen: *Molecular symmetry and spectroscopy*. NRC Research Press, 1998. Citado na página 17.
- [5] Zhu, X. Y., Q. Yang e M. Muntwiler: *Charge-transfer excitons at organic semiconductor surfaces and interfaces*. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1779–1787, 2009. Citado na página 18.
- [6] Chen, Zhijian, Andreas Lohr, Chantu R. Saha-Möller e Frank Würthner: *Self-assembled π -stacks of functional dyes in solution: Structural and thermodynamic features*. *Chem. Soc. Rev.*, 38(2):564–584, 2009. Citado na página 19.
- [7] Doose, Sören, Hannes Neuweiler e Markus Sauer: *Fluorescence quenching by photoinduced electron transfer: A reporter for conformational dynamics of macromolecules*. *ChemPhysChem*, 10(9-10):1389–1398, 2009. Citado na página 19.
- [8] Birks, John B.: *Photophysics of aromatic molecules*. Wiley, 1970. Citado na página 19.
- [9] Hong, Yuning, Jacky W. Y. Lam e Ben Zhong Tang: *Aggregation-induced emission*. *Chemical Society Reviews*, 40(11):5361, 2011. Citado na página 19.
- [10] Presti, Davide, Liam Wilbraham, Cecilia Targa, Frédéric Labat, Alfonso Pedone, Maria Cristina Menziani, Ilaria Ciofini e Carlo Adamo: *Understanding Aggregation-Induced Emission in Molecular Crystals: Insights from Theory*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(10):5747–5752, 2017. Citado na página 19.
- [11] Chen, Junwu, Charles C. W. Law, Jacky W. Y. Lam, Yuping Dong, Samuel M. F. Lo, Ian D. Williams, Daoben Zhu e Ben Zhong Tang: *Synthesis, Light Emission,*

- Nanoaggregation, and Restricted Intramolecular Rotation of 1,1-Substituted 2,3,4,5-Tetraphenylsiloles*. *Chemistry of Materials*, 15(7):1535–1546, Feb 2003. Citado 3 vezes nas páginas 19, 20 e 21.
- [12] Ren, Yan, Jacky W. Y. Lam, Yongqiang Dong, Ben Zhong Tang e Kam Sing Wong: *Enhanced Emission Efficiency and Excited State Lifetime Due to Restricted Intramolecular Motion in Silole Aggregates*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(3):1135–1140, 2005. Citado na página 19.
- [13] Mei, Ju, Nelson L. Leung, Ryan T. Kwok, Jacky W. Lam e Ben Zhong Tang: *Aggregation-induced emission: Together we shine, united we soar!* *Chemical Reviews*, 115(21):11718–11940, 2015. Citado na página 22.
- [14] Hu, Fang, Yanyan Huang, Guanxin Zhang, Rui Zhao e Deqing Zhang: *A highly selective fluorescence turn-on detection of hydrogen peroxide and D-glucose based on the aggregation/deaggregation of a modified tetraphenylethylene*. *Tetrahedron Letters*, 55(8):1471–1474, 2014. Citado na página 21.
- [15] Peng, Lu, Zhaojuan Zhou, Ruirui Wei, Kai Li, Panshu Song e Aijun Tong: *A fluorescent probe for thiols based on aggregation-induced emission and its application in live-cell imaging*. *Dyes and Pigments*, 108:24–31, 2014. Citado na página 21.
- [16] Chen, Sijie, Yuning Hong, Jianzhao Liu, Nai Wen Tseng, Yang Liu, Engui Zhao, Jacky Wing Yip Lam e Ben Zhong Tang: *Discrimination of homocysteine, cysteine and glutathione using an aggregation-induced-emission-active hemicyanine dye*. *J. Mater. Chem. B*, 2(25):3919–3923, 2014. Citado na página 21.
- [17] Liu, Lei, Guanxin Zhang, Junfeng Xiang, Deqing Zhang e Daoben Zhu: *Fluorescence “turn on” chemosensors for Ag⁺ and Hg²⁺ based on tetraphenylethylene motif featuring adenine and thymine moieties*. *Organic Letters*, 10(20):4581–4584, 2008. Citado na página 21.
- [18] Song, Panshu, Yu Xiang, Rui Rui Wei e Aijun Tong: *A fluorescent chemosensor for Cu²⁺ detection in solution based on aggregation-induced emission and its application in fabricating Cu²⁺ test papers*. *Journal of Luminescence*, 153:215–220, 2014. Citado na página 21.
- [19] Hong, Yuning, Sijie Chen, Chris Wai Leung, Jacky Wing Lam, Jianzhao Liu, Nai Wen Tseng, Ryan Tsz Kwok, Yong Yu, Zhengke Wang, Ben Zhong Tang e et al.: *Fluorogenic Zn(II) and chromogenic Fe(II) sensors based on terpyridine-substituted tetraphenylethenes with aggregation-induced emission characteristics*. *ACS Applied Materials*, 3(9):3411–3418, 2011. Citado na página 21.

- [20] Tang, Xiangyang, Liang Yao, He Liu, Fangzhong Shen, Shitong Zhang, Huanhuan Zhang, Ping Lu e Yuguang Ma: *An efficient aie-active blue-emitting molecule by incorporating multifunctional groups into tetraphenylsilane*. Chemistry – A European Journal, 20(25):7589–7592, 2014. Citado na página 21.
- [21] Huang, Jing, Ning Sun, Pengyu Chen, Runli Tang, Qianqian Li, Dongge Ma e Zhen Li: *Largely blue-shifted emission through minor structural modifications: Molecular design, synthesis, aggregation-induced emission and deep-blue OLED application*. Chemical Communications, 50(17):2136, 2014. Citado na página 21.
- [22] Huang, Jing, Runli Tang, Tian Zhang, Qianqian Li, Gui Yu, Shuyi Xie, Yunqi Liu, Shanghai Ye, Jingui Qin, Zhen Li e et al.: *A new approach to prepare efficient blue aie emitters for undoped oleds*. Chemistry - A European Journal, 20(18):5317–5326, 2014. Citado na página 21.
- [23] Lin, S. H. e H. Eyring: *Study of vibronic and born-oppenheimer couplings*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 71(9):3415–3417, 1974. Citado na página 24.
- [24] Lin, S. H. e H. Eyring: *Study of the franck-condon and Herzberg-teller approximations*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 71(10):3802–3804, 1974. Citado na página 24.
- [25] Qian, Yuqin, Xia Li, Avetik R. Harutyunyan, Gugang Chen, Yi Rao e Hanning Chen: *Herzberg–Teller effect on the vibrationally resolved absorption spectra of single-crystalline pentacene at finite temperatures*. The Journal of Physical Chemistry A, 124(44):9156–9165, 2020. Citado na página 25.
- [26] He, Rongxing, Huabing Li, Wei Shen, Qianliu Yang e Ming Li: *Vibronic fine-structure in the $S_0 \rightarrow S_1$ absorption spectrum of zinc porphyrin: A franck-condon simulation incorporating Herzberg–Teller theory and the Duschinsky effect*. Journal of Molecular Spectroscopy, 275:61–70, 2012. Citado na página 25.
- [27] Murrell, J N e J A Pople: *The intensities of the symmetry-forbidden electronic bands of benzene*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 69(3):245–252, 1956. Citado na página 25.
- [28] Qian, Yuqin, Xia Li, Avetik R. Harutyunyan, Gugang Chen, Yi Rao e Hanning Chen: *Herzberg–Teller effect on the vibrationally resolved absorption spectra of single-crystalline pentacene at finite temperatures*. The Journal of Physical Chemistry A, 124(44):9156–9165, 2020. Citado na página 25.
- [29] Santoro, Fabrizio, Chiara Cappelli e Vincenzo Barone: *Effective time-independent calculations of Vibrational Resonance Raman spectra of isolated and solvated molecules*

- including Duschinsky and Herzberg–Teller effects*. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(6):1824–1839, 2011. Citado na página 25.
- [30] Poddubny, Alexander, Ivan Iorsh, Pavel Belov e Yuri Kivshar: *Hyperbolic Metamaterials*. 7(12):948–957, ISSN 1749-4885, 1749-4893. <http://www.nature.com/articles/nphoton.2013.243>, acesso em 2020-08-12. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- [31] Pendry, J. B.: *Controlling Electromagnetic Fields*. 312(5781):1780–1782, ISSN 0036-8075, 1095-9203. Citado na página 25.
- [32] Jacob, Zubin, Leonid V Alekseyev e Evgenii Narimanov: *Optical Hyperlens: Far-Field Imaging beyond the Diffraction Limit*. página 10. Citado na página 25.
- [33] Shekhar, Prashant, Jonathan Atkinson e Zubin Jacob: *Hyperbolic Metamaterials: Fundamentals and Applications*. 1(1):14, ISSN 2196-5404. Citado na página 26.
- [34] Krishnamoorthy, H. N. S., Z. Jacob, E. Narimanov, I. Kretzschmar e V. M. Menon: *Topological Transitions in Metamaterials*. 336(6078):205–209, ISSN 0036-8075, 1095-9203. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.
- [35] Guo, Zhiwei, Haitao Jiang e Hong Chen: *Hyperbolic Metamaterials: From Dispersion Manipulation to Applications*. 127(7):071101, ISSN 0021-8979, 1089-7550. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [36] Poddubny, Alexander N., Pavel A. Belov, Pavel Ginzburg, Anatoly V. Zayats e Yuri S. Kivshar: *Microscopic Model of Purcell Enhancement in Hyperbolic Metamaterials*. 86(3):035148, ISSN 1098-0121, 1550-235X. Citado na página 27.
- [37] Lu, Dylan, Jimmy J. Kan, Eric E. Fullerton e Zhaowei Liu: *Enhancing Spontaneous Emission Rates of Molecules Using Nanopatterned Multilayer Hyperbolic Metamaterials*. 9(1):48–53, ISSN 1748-3387, 1748-3395. Citado na página 27.
- [38] Jacob, Zubin, Igor Smolyaninov e Evgenii Narimanov: *Broadband Purcell Effect: Radiative Decay Engineering with Metamaterials*. 100(18):181105, ISSN 0003-6951, 1077-3118. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 29.
- [39] Jacob, Z., J. Y. Kim, G. V. Naik, A. Boltasseva, E. E. Narimanov e V. M. Shalaev: *Engineering Photonic Density of States Using Metamaterials*. 100(1):215–218, ISSN 0946-2171, 1432-0649. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [40] Sun, Jingbo, Natalia M. Litchinitser e Ji Zhou: *Indefinite by Nature: From Ultraviolet to Terahertz*. 1(4):293–303, ISSN 2330-4022, 2330-4022. Citado na página 29.
- [41] Wang, Chuan, Wu Tang, Zeyi Yao, Bei Cao e Cong Fan: *Potassium perylene-tetracarboxylate with two-electron redox behaviors as a highly stable organic anode*

- for *K-ion batteries*. *Chemical Communications*, 55(12):1801–1804, 2019. Citado na página 31.
- [42] Forrest, S. R., M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, W. L. Feldmann e E. Yanowski: *Organic-on-Inorganic semiconductor contact barrier devices*. *Applied Physics Letters*, 41(1):90–93, 1982. Nenhuma citação no texto.
- [43] Kaliyaraj Selva Kumar, Archana, Yifei Zhang, Danlei Li e Richard G. Compton: *A mini-review: How reliable is the drop casting technique?* *Electrochemistry Communications*, 121:106867, 2020. Citado na página 32.
- [44] Lakowicz, Joseph R.: *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 2006. Citado na página 35.
- [45] Kobitski, A. Yu., R. Scholz, D. R. Zahn e H. P. Wagner: *Time-resolved photoluminescence study of excitons in α -PTCDA as a function of temperature*. *Physical Review B*, 68(15), 2003. Citado na página 37.
- [46] Ma, Hao, Yufeng Chen, He Wang, Xiaolei Wang, Xiaolei Zhang, Xiaoxia Han, Chengyan He e Bing Zhao: *Charge-transfer effect on surface-enhanced Raman spectroscopy in Ag/PTCA: Herzberg–Teller Selection Rules*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(46):25788–25794, 2017. Citado na página 38.
- [47] Kathiravan, Arunkumar, Karuppasamy Sundaravel, Madhavan Jaccob, Ganesan Dhinakaran, Angappan Rameshkumar, Devanesan Arul Ananth e Thilagar Sivasudha: *Pyrene Schiff base: Photophysics, aggregation induced emission, and antimicrobial properties*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(47):13573–13581, 2014. Citado na página 40.
- [48] Georgiev, Nikolai I., Ventsislav V. Bakov e Vladimir B. Bojinov: *A solid-state-emissive 1,8-naphthalimide probe based on photoinduced electron transfer and aggregation-induced emission*. *ChemistrySelect*, 4(14):4163–4167, 2019. Citado na página 40.
- [49] Brum Martins, Samuel, Everton Pereira de Andrade, Subodh K. Gautam, Olivier Plan-tevin, Luiz Alberto Cury, Angelo Malachias e Gustavo de Almeida Magalhães Safar: *Aggregation-induced emission and temperature-dependent luminescence of potassium Perylenetetracarboxylate*. *Journal of Fluorescence*, 31(6):1855–1862, 2021. Citado na página 45.
- [50] Murthy, N.S., S.O. Dantas, Z. Iqbal e R.H. Baughman: *X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization*. *Carbon*, 39(6):809–813, 2001. Citado na página 55.

-
- [51] Sun, Beilei, Xin Xu, Guodong Zhou, Li Tao, Wang Xinran, Zefeng Chen e Jian Bin Xu: *Observation of strong J-aggregate light emission in monolayer molecular crystal on hexagonal boron nitride*. The Journal of Physical Chemistry A, 124(37):7340–7345, 2020. Citado na página 55.

Apêndices

APÊNDICE A – Medida de difração de raios-x

Medidas de difração de raios-x mostram que o PTCDA utilizado encontra-se na fase β , de acordo com o que foi reportado em [50, 51]. K_4 PTC por apresentar picos menos pronunciados e mais largos, exibe uma ordenação menor em larga escala e domínios cristalinos menores. Apesar disso, os resultados para a molécula K_4 PTC apresentam um padrão de picos semelhante ao observado em PTCDA na sua fase α [50].

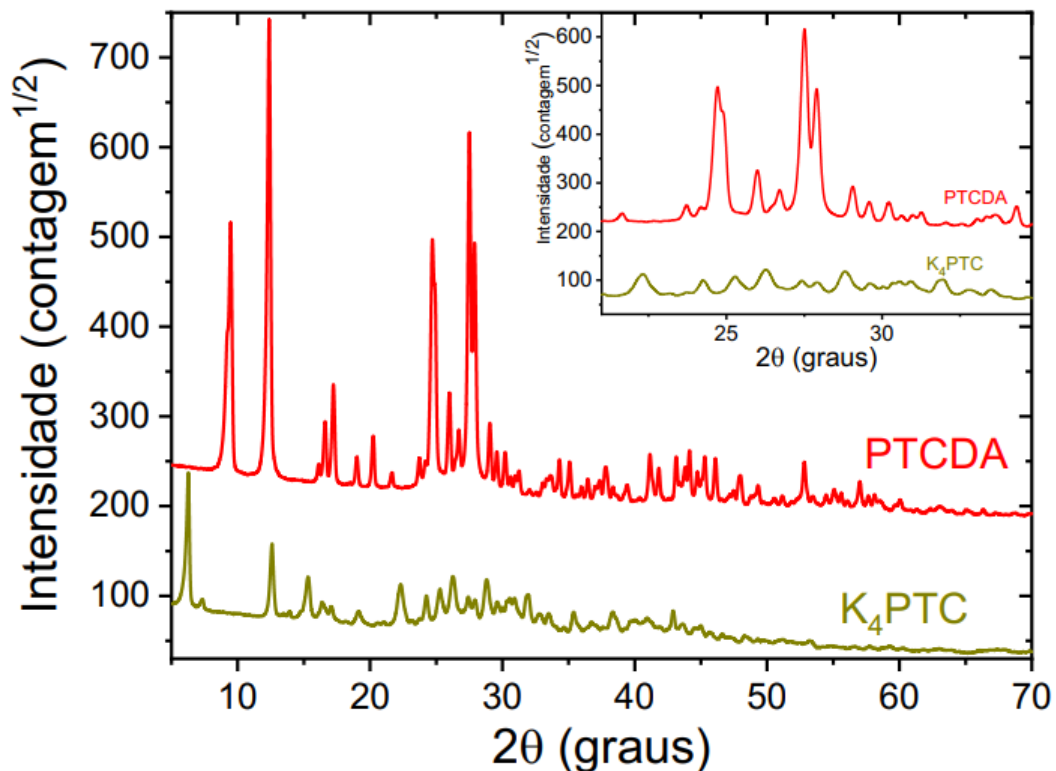


Figura 27 – Dados de difração de raios-x medidos para amostras secas de PTCDA e K_4 PTC utilizando uma fonte de radiação padrão de Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 0,154\text{nm}$). Volumes similares foram medidos por um mesmo tempo de integração (as curvas estão deslocadas por uma constante adicional para melhor clareza). O destaque enfoca um intervalo entre um ângulo de espalhamento de 21° e 39° , indicando cristalinidade reduzida para K_4 PTC e um menor domínio cristalino.

APÊNDICE B – Termogravimetria (TGA)

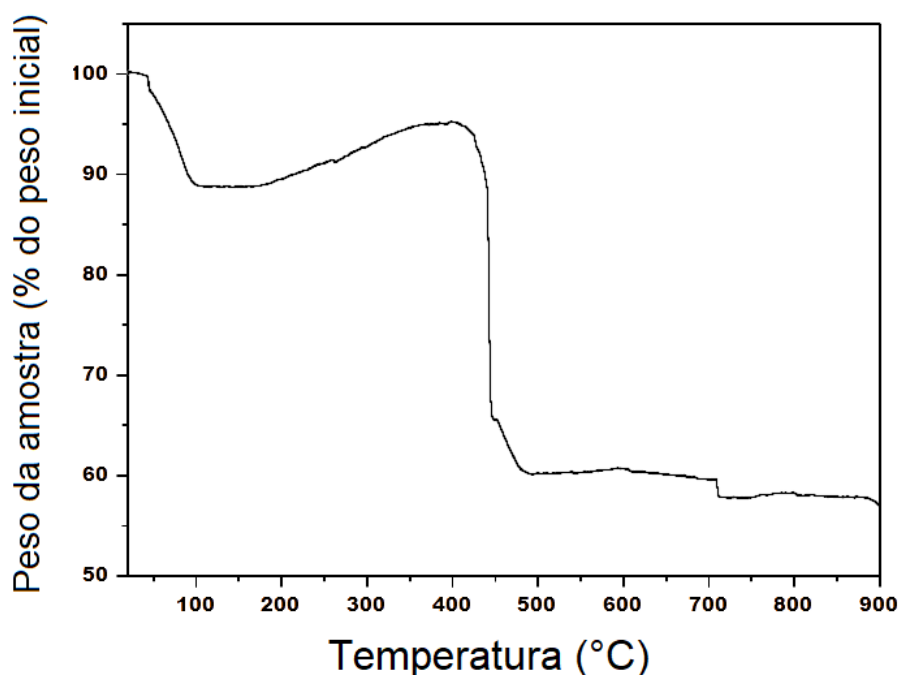


Figura 28 – Curva termogravimétrica de K_4 PTC sob atmosfera normal.

A análise térmica mostrou uma perda de peso significativa da temperatura ambiente até 100 °C, relacionada à perda de quatro moléculas de água (estimado em 11% teoricamente). O composto anidro mostrou-se estável até 160 °C, quando começa um aumento de peso até aproximadamente 400 °C, provavelmente relacionado a oxidação dos anéis aromáticos da porção do perileno. Nessa temperatura, observa-se uma grande termod decomposição, na qual se forma um resíduo estável até 700 °C, atribuído à formação de acetato de potássio, finalmente decompondo uma última vez, caracterizando a formação de um segundo resíduo estável, o óxido de potássio.

A estabilidade térmica demonstrada permite justificar o método de deposição em chapa térmica a 80 °C sem alteração do composto, além de possibilitar a utilização da molécula em dispositivos e sensores que não apresentem grande geração de calor sem maiores degradações.

APÊNDICE C – Artigo publicado

Os resultados aqui discutidos foram publicados no periódico *Journal of Fluorescence* no dia 14 de setembro de 2021 e reproduzidos integralmente logo abaixo:

[Click here to view linked References](#)

Aggregation-induced emission and temperature-dependent luminescence of potassium perylenetetracarboxylate

Samuel Brum Martins^a, Everton Pereira de Andrade^a, Subodh K. Gautam^b, Olivier Plantevin^b, Luiz Alberto Cury^a, Angelo Malachias^a, Gustavo de Almeida Magalhães Safar^{a*}.

a) Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

b) Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, Campus d'Orsay, 91 405 France.

*Correspondence to gamsafar@yahoo.com.br.

Abstract

Investigation of temperature-dependent photoluminescent properties of potassium perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate (K₄PTC), a molecule with no internal rotational degrees of freedom, shows aggregation-induced enhanced emission at room temperature. The different excitonic emission processes are dependent of temperature, some of which quenches in an intermediate temperature range (from 50 to 150 K). The exciton excited states switching phenomenon from "dark" to "bright" states is observed and its explained using Herzberg-Teller selection rule. K₄PTC is a molecule comparable to the size of its precursor, perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic anhydride (PTCDA) and is highly soluble in water, contrary to PTCDA, which is poorly soluble in most solvents. Powder x-ray diffraction measurements corroborate a lesser degree of ordering of bulk K₄PTC compared to bulk PTCDA. The green luminescent molecule could, in principle, be used as a biomarker, or in photodynamic therapy, if further studies show relatively low toxicity.

Keywords: PTCDA, K₄PTC, aggregation induced emission, temperature dependence.

1. Introduction

The metallic complexes and salts of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic anhydride (PTCDA) are promising candidates to different technologies, from photovoltaic devices, [1] dyes, including biochemical analysis, [2] to OLED displays [3] and quantum devices.[4] Recently, a three-dimensional metallorganic framework (MOF) was synthesized using perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid (PTCA) and KOH.[5] This MOF showed to be potentially useful to build humidity actuators on flexible substrates with printed techniques.[5]

In our previous work, a new terbium complex, Tb(H₃PTC)₃[H₄PTC = perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid], or Tb(H₃PTC)₃, was synthesized and its luminescent properties were investigated.[3] Among its remarkable properties, a bright luminescence was observed, which was measured in films and bulk, by using several optical techniques.[3] Here, we present the optical properties of potassium perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate (K₄PTC). K₄PTC has been investigated as an electrode for

batteries.[6,7] However, little is known about its optical properties, specially regarding its photoluminescence.

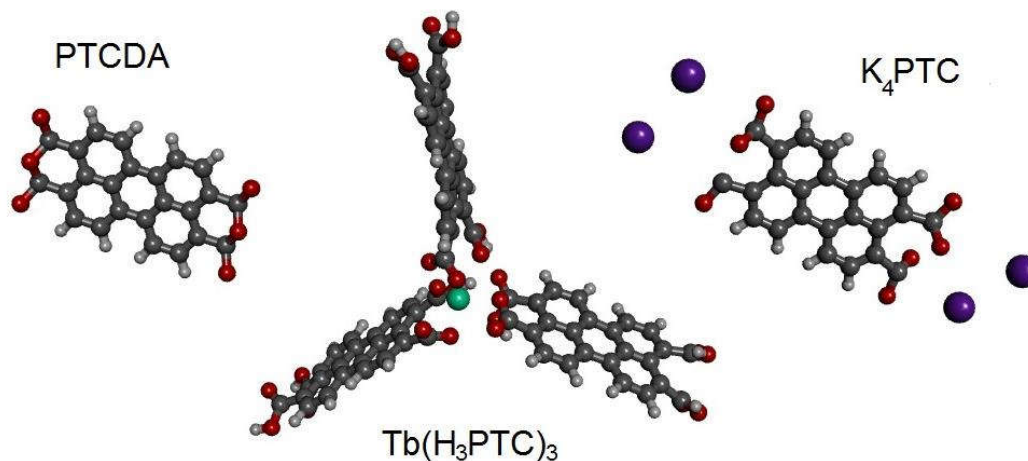


Fig. 1. Chemical structure of PTCDA, Tb(H₃PTC)₃ and K₄PTC. Dark grey, light grey and red atoms in the PTCDA molecule represent C, H and O atoms, respectively. The green atom in the center of the Tb(H₃PTC)₃ structure represents a Tb atom. Blue spheres in the K₄PTC represent K atoms.

When treated collectively, molecular electronic excitations generated through absorption of light quanta are better described as excitons, a pair of electron and its counterpart, the hole, an empty electron state in the valence band, in a molecular crystal. If the electron and the hole are bound to each other, with an energy below 1 eV, it is said that they form a Frenkel exciton. As in an atom, an exciton can show quantization in energy, with discrete values that range from its fundamental state to the free exciton state, when the electron is separated from the hole. Therefore, above the energy of the exciton fundamental state, there are excited exciton states, which in low temperature are generally empty, since excitons rapidly thermalize to the fundamental state. After reaching fundamental state, an exciton can be eventually annihilated, through generation of a photon, creating fluorescence or phosphorescence. However, when temperature rises, the vibrational quanta (phonons) of the system increases and generates two effects that can interfere with exciton annihilation, even by diminishing photon emission through phonon scattering or by modifying the selection rules (caused by vibrations that changes nuclear coordinates). The former establishes an almost monotonic decrease of fluorescence by transferring energy from excitons to phonons. The latter happens because electronic transition dipole moments depend on the nuclear coordinates, as dictated by Herzberg-Teller theory. Recently, Herzberg-Teller selection rules were found to be essential to describe vibronic coupling in stacked perylenetetracarboxylic acid diimides either in intermolecular or in intramolecular interactions.[8] It was demonstrated that intermolecular electronic coupling within the stacks results in multiple low-energy electronically excited states that all contribute to the optical spectrum.[8]

1 In this work, PL measurements are made on a K₄PTC film and its PL dependency on
2 temperature is investigated. For comparison, fluorescence of the molecule is measured
3 in aqueous solution. Among the spectral features, there are some which are easily
4 identified, associated to Frenkel excitons, that slowly quenches, with rising temperature,
5 in an intermediate temperature range (from 50 to 150 K). However, in the high
6 temperature range, up to 300 K, there are some which are thermally activated and regain
7 intensity. Previous findings on Tb(H₃PTC)₃ are compared and a similar behavior
8 indicates that, in the high temperature range, Herzberg-Teller (HT) selection rules must
9 be applied in order to explain the phenomena. In this work, we show, through
10 temperature investigation of luminescence properties, that molecules with no internal
11 rotational degrees of freedom show aggregation induced luminescence enhancement
12 (AIE) at room temperature. Particularly, one of these molecules, K₄PTC, shows a series
13 of spectral features in which the light emission energy range lies within the bound
14 exciton fundamental energy.
15
16
17
18
19
20
21

22 **2. Experimental details**

23 **2.1. Synthesis of K₄PTC**

24 The preparation of K₄PTC is described in detail by Wang et. al. in ref.[7]
25
26

27 Briefly, 3.363 g of potassium hydroxide at 85% concentration was diluted in 30 ml of
28 deionized water, followed by the addition of 3.937 g of PTCDA and 10 ml of water.
29 The solution was stirred for a day with a magnetic stirrer and then dumped into a beaker
30 containing 300 ml of ethanol, in which a yellow precipitate was immediately formed.
31 The mixture was then dried under vacuum, resulting in a yellow powder, highly soluble
32 in water and with intense fluorescence.
33
34
35
36
37

38 **2.2. Photoluminescence measurements**

39 **2.2.1. PL of bulk K₄PTC samples**

40 Photoluminescence emission was measured using a closed loop helium cryostat,
41 spanning from a temperature of 10 K to 300 K using the 454 nm line of a solid state
42 laser. Quantmaster spectrometer from PTI-Horiba-JobinYvon equipped with a
43 Photomultiplier Hamamatsu R928S for the visible range up to 900 nm was used. Time-
44 decay measurements were done with a NanoLed ($\lambda_{exc} = 454$ nm) at T = 300 K at
45 different wavelengths.
46
47
48
49
50
51

52 **2.2.2. PL of K₄PTC and Tb(H₃PTC)₃ in aqueous solutions**

53 Photoluminescence emission in aqueous solutions was measured using a Varian Carry
54 Eclipse spectrophotometer from Agilent, with a mirrored cuvette (double pass).
55
56
57

58 **2.2.3. PL Quantum yield of in bulk and solutions of K₄PTC and Tb(H₃PTC)₃**

59
60
61
62
63
64
65

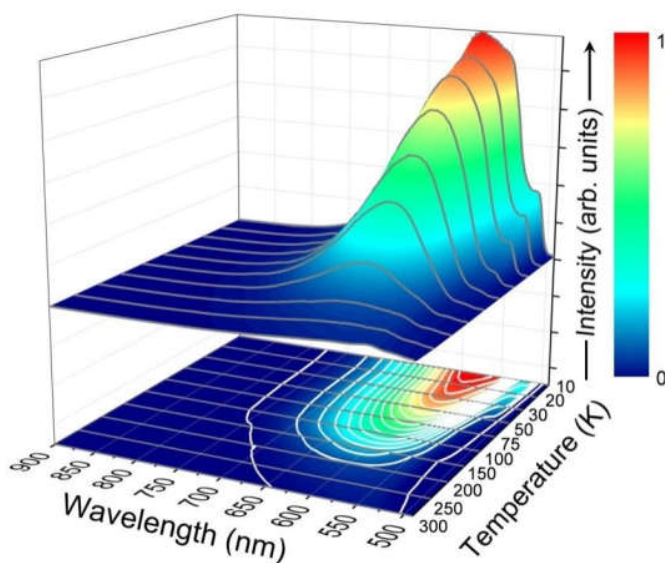
1 The emission quantum yields (QY) of the solutions and bulk samples were measured
2 by the integrating sphere (Ocean Optics) method. ($\lambda_{exc} = 371 \text{ nm}$)

3 2.3. X-ray powder diffraction

4 X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out for PTCDA and K₄PTC for dry
5 (powder) samples using Cu-K α radiation from a Panalytical Empyrean diffractometer.
6
7
8
9

10 3. Results and Discussion

11 The evolution of PL signal with temperature is shown in Fig.2.



39 Fig. 2. Temperature-dependent PL spectra of K₄PTC.

40
41 The emission of K₄PTC is depicted along the temperature range used in this work in
42 figure 2. A clear intensity reduction is observed for all peaks as temperature increases.
43 This is similar to what happens with Tb(H₃PTC)₃, as reported in ref.[3] . Nevertheless, a
44 closer look reveals that each peak presents a particularly distinct temperature
45 dependency behavior. Such result implies on the coexistence of distinct recombination
46 processes, each one taking place at a different temperature range, associated with the
47 stability of the process itself, as well as with the influence of vibrational modes on each
48 observed emission channel.
49
50
51
52

53 Previous studies on PTCDA show the existence of several light-emitting interactions,
54 which are identified through PL and its temperature dependency.[9] The most intense
55 peak is observed at lower temperatures (2.03 eV) as shown in Fig. 3. This peak might be
56 associated to Frenkel exciton recombination.[10] Therefore, other processes should be
57 considered to explain the position of the other peaks in the spectra. Gaussian function
58 fittings of the data represented in Fig. 2 are shown in Fig. 3, allowing the establishment
59
60
61
62
63
64
65

between the intensity of each of the phenomena and the system temperature. Such analysis allows us to identify the most intense band (Frenkel exciton) and the other (CT or excited exciton states of Frenkel exciton, most probably the latter) at 2.18, 2.30, 2.42 and 2.51 eV. The integrated intensity (peak area) of each process is depicted as a function of temperature in Fig. 4 and the peak intensity of each process as a function of temperature in the SI (Fig. S1).

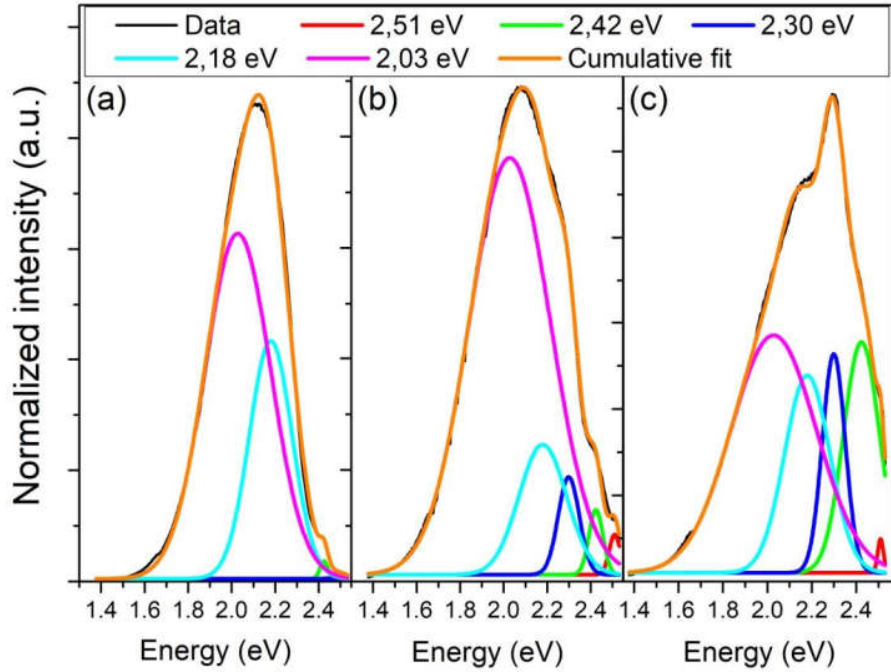
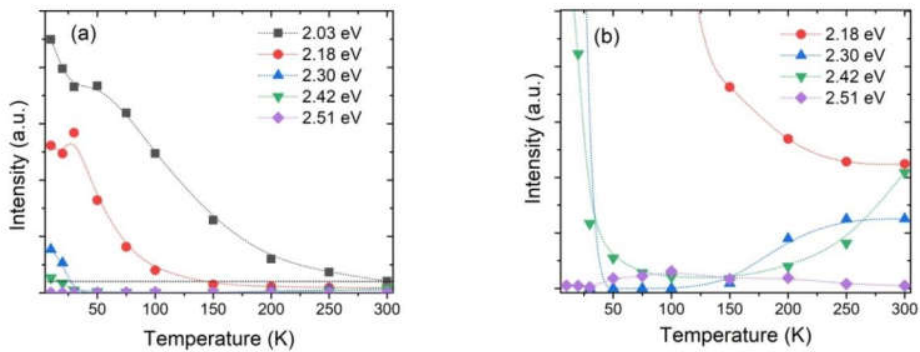


Fig. 3. Gaussian fitting functions of the PL signal. Photoluminescence measurements at different temperatures, at (a) 50 K, (b) 200 K and (c) 300 K, and gaussian-fit-peaks for each exciton process.



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Fig. 4. a) Temperature dependence of each luminescence process (integrated area). b) y-scale expanded view of graphic (a). The horizontal dotted line in (a) corresponds to the upper limit in (b). Dotted lines serve as a guide to the eyes solely.

However, there is an outstanding difference between PTCDA and $\text{Tb}(\text{H}_3\text{PTC})_3$, [3] or PTCDA and K_4PTC which is more pronounced in the latter case. In the high temperature range, up to 300 K, some peaks regain intensity, after almost vanishing in the intermediate temperature range. These phenomena are not observed in PTCDA, according to the literature. [10] Since every peak is related to an allowed electronic transition, the peaks that appear in the higher temperature range are excitonic recombinations that have passed from a forbidden condition to an allowed one. This can only happen through vibronic coupling via Herzberg-Teller (HT) selection rules.

PTCA, the acid form of PTCDA, had already shown HT selection rules in charge transfer resonances in surface-enhanced Raman scattering. [11] In that work, Ma et al. observed an enhancement of vibrational modes at specific energy excitations. In that particular case, the presence of a metal interface was considered to explain the spectra. [11]

However, organic aggregates can present an aggregation-enhanced emission from an excited dark state in solid phase. [12] According to Yin et al., vibronic coupling or the Herzberg-Teller (HT) effect, [13] an interaction between electronic and nuclear motion, is a phenomenon through which additional radiative intensity is provided from intermediate allowed states via certain normal modes, [13] resulting on the appearance of luminescence from a "dark" state, under particular conditions. [12] They also state that the HT effect in the solid-state luminescence has been rarely considered and the influence of aggregation on the vibronic transition has been scarcely investigated. [12] In fact, there are few studies about aggregation-induced emission in the solid phase at low temperature. [11, 14-16]

Understanding the dependency of aggregation-induced emission (AIE) in these perylene derivatives with temperature is noteworthy since the performance of future OLED devices with such perylene derivatives as moieties (i.e., grafted to already known compounds which show thermally-assisted delayed fluorescence) may be affected by the phenomenon. [17-19]

Aside the temperature dependency, evidence of AIE in bulk K_4PTC is found when comparing PL (or fluorescent emission) with the molecule in aqueous solution. Fig. 5 shows the spectra of K_4PTC in solution and bulk. For comparison, $\text{Tb}(\text{H}_3\text{PTC})_3$ (bulk) and in aqueous solution is also shown. The spectra of the different products of PTCDA in solution are strikingly similar. And, although K_4PTC spectra, both in solid and solution form, have emission peaks in the same range, a peak at 2.3 eV (539 nm) is present in the solid form. According to ref. [3], bulk emission of $\text{Tb}(\text{H}_3\text{PTC})_3$ depends on the film thickness. These results point out to aggregation as the main responsible for the appearance of such peak.

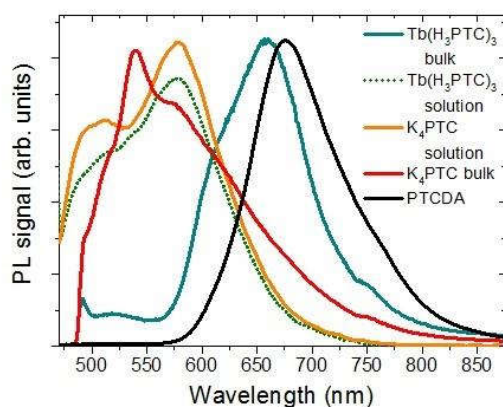


Fig. 5 Comparison between PL signal of K_4PTC bulk (red), K_4PTC in aqueous solution (orange) and $Tb(H_3PTC)_3$ bulk (green) and in aqueous solution (green dotted line). PL of PTCDA bulk is also shown (black). Measurements were carried out at $T = 300$ K.

Additional information on light emission processes is provided by time-dependent PL measurements (Fig. S2 and S3, in the supplementary information, SI) and concisely shown in Fig. 6. where the decay time is measured for different wavelengths in bulk (510 nm, 545 nm and 580 nm) and in solution (482 nm, 515 nm and 550 nm) corresponding to each process at $T = 300$ K. The slowest processes in K_4PTC bulk have a lifetime of tens of ns (fig. 6a). In our previous work, we have found that exciton processes on $Tb(H_3PTC)_3$ bulk are also of tens of ns. When in solution, however, the lifetime is just a few ns, for both K_4PTC and $Tb(H_3PTC)_3$. This is similar to what was found for 5,10 - diphenylphenazine in ref.[12], a molecule which AIE is associated to HT effect. However, in that work, the solid form of that molecule was crystalline and it has internal rotational degrees of freedom, which are absent in K_4PTC .

In a previous work by Kathiravan et al, a biexponential behavior of the time decay of the fluorescence of a pyrene derivative (4-((Pyren-1-ylmethylene)-amino)phenol) was associated to photoinduced charge transfer.[20] The mechanism of AIE of that molecule was determined as a suppression of photoinduced charge transfer (PCT) due to hydrogen bonding interaction of the imine donor of the molecule with water.[20] The smallest of the lifetimes would be the result of a quenching of the pyrene moiety by the imine group, while the other would be the unquenched decay of the molecule.[20] Since $Tb(H_3PTC)_3$ has several carboxylic groups, hydrogen bond formation during solvation could also happen and that would explain the biexponential behavior in our previous work, for the solid form of this complex.[3] K_4PTC , in aqueous solution, could in principle show a similar mechanism, regarding the carboxylate group. Particularly for K_4PTC , this would be the underlying reason for AIE since this molecule has no internal rotational degrees of freedom. Therefore, AIE for both molecules, can be explained by the same mechanism.

We also measured the quantum yield (QY) for the molecules. The features of AIE emission in bulk have a QY of 1.2% for K_4PTC and of 30% for $Tb(H_3PTC)_3$. Following solubilization, the same features have a QY of 0.36% for K_4PTC and of 25% for $Tb(H_3PTC)_3$.

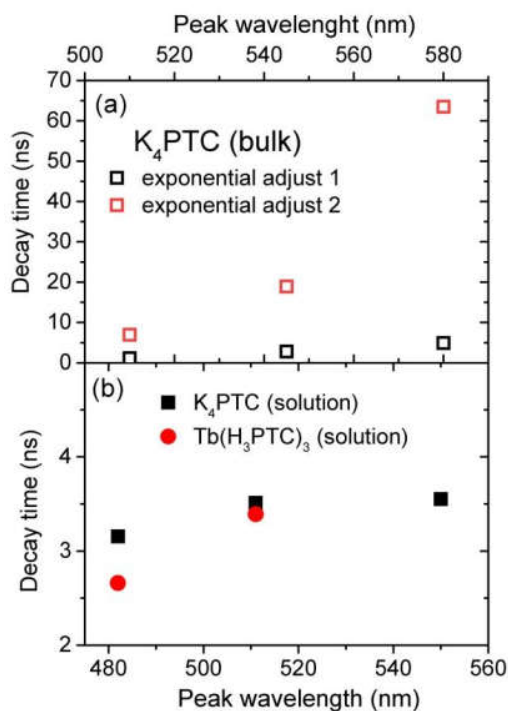


Fig. 6. a) Lifetime of the processes present in the PL emission of K_4PTC (bulk) fitted with bi-exponential decays. b) lifetime of the processes present in the PL emission of K_4PTC and $Tb(H_3PTC)_3$ in solution fitted by exponential decays. The PL-decay measurements of different exciton components fitted are provided in the supplementary information, in fig. S2 and S3 (SI). Measurements were carried out at $T = 300$ K.

The reason for the absence of the AIE in PTCDA is more evident. Usually, PTCDA aggregation results at π -stacking, which allows electron delocalization inside the stack, what can be devised through excimer emission.[9] This is a more probable de-excitation pathway, once the molecular stack is formed.[21-29]

$Tb(H_3PTC)_3$ molecules cannot be easily stacked, due to its three-fold geometry,[3] and that should happen as well to K_4PTC , due to the potassium atoms large radii, which would prevent long-range π -stacking.[7]

Fig. 7 shows that XRD results for PTCDA are similar to previous measurements on β -phase powders reported in refs [29, 30]. XRD measurements performed on K_4PTC along the same diffraction range and with same integration time show less pronounced and broader peaks (see fig.7 inset), indicating that K_4PTC exhibits a lower degree of long-range order and presents smaller crystalline domains. Even though different from PTCDA, such result on a dry K_4PTC specimen resembles the pattern for stronger peaks

observed in PTCDA α phase.[30] Such difference in molecular aggregation may also impact on K_4 PTC emission in solution.

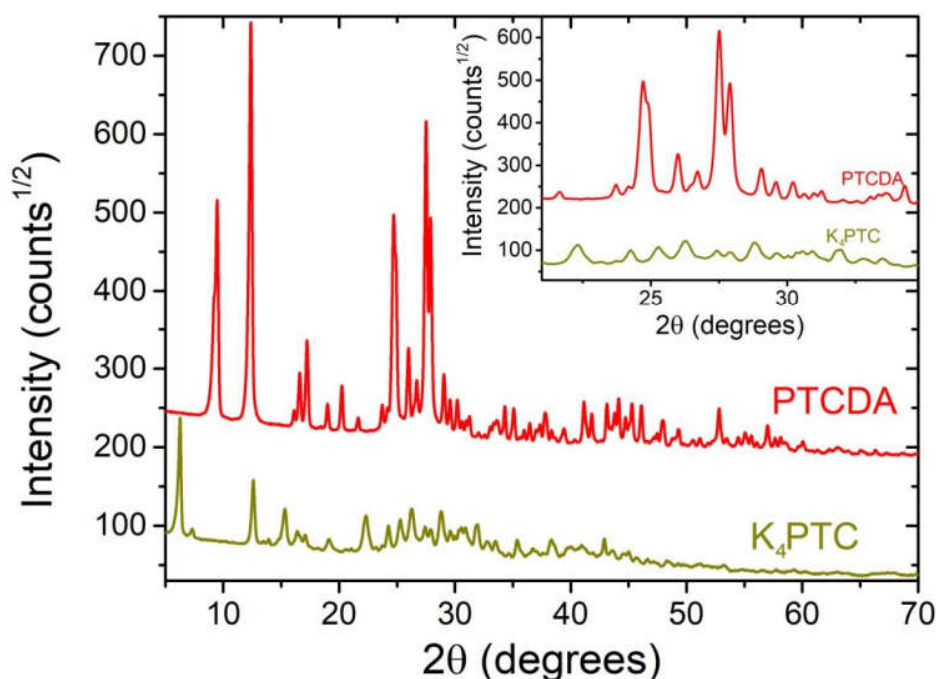


Fig. 7. X-ray diffraction data measured for dry PTCDA and K_4 PTC samples using a standard Cu-K α source ($\lambda = 0.154$ nm). Similar sample volumes were measured for the same integration time (curves are displaced for clarity by adding a fixed constant value to PTCDA points). The inset depicts a limited interval for both curves between 21° and 39° in scattering angle, indicating the reduced K_4 PTC crystallinity and smaller domain size (larger diffraction peaks).

At least in the high temperature range, i. e., above 100 K, the phonon thermal bath is capable to enhance emission peaks in both $Tb(H_3PTC)_3$ and K_4 PTC. The same energies of that peaks are found in the lowest temperature range in $Tb(H_3PTC)_3$. For both molecules, some peaks almost vanish at $T \sim 50$ K and reappear at 150 K.

We suggest that the observed energies, for bulk samples, are from excited exciton states in the whole temperature range, aside from the fundamental states of the bound excitons, in both molecules. In K_4 PTC, the intensities follow a clear picture. At low temperatures, the exciton fundamental states, are the most probable to appear. As the temperature rises, phonon scattering diminishes their intensity, to some cases, almost vanishing. Nevertheless, further increase in temperature causes vibronic coupling to enhance the emission of some peaks, specially the more excited exciton bound states. In such cases, transitions that are forbidden under Franck-Condon rules become allowed under Herzberg-Teller rules. The bound exciton fundamental energy theoretically

1 expected for K₄PTC corroborates this picture,[3, 32] since its value is around the same
2 energy difference between the Frenkel exciton fundamental energy (2.03 eV) and the
3 emission energy of the highest energy peak. In fact, the lifetime measured at 539 nm is
4 the shortest of the series measured at room temperature for K₄PTC bulk (fig. 6). The
5 order of the slowest process of the bi-exponential decays of each process at room
6 temperature indicates that the more energetic transitions are faster. That corroborates
7 our previous suggestion that the observed energies are excited (and fundamental)
8 exciton states of the bound excitons.
9

10
11
12 Further studies are necessary, to fully understand the PL mechanisms, or if the molecule
13 could show mechanochromism, for instance.[33]
14

15 16 17 18 **4.Conclusion**

19
20 Temperature dependent photoluminescent properties of K₄PTC, a perylene derivative
21 have been investigated in the solid and aqueous solution of the molecule, show
22 aggregation-induced enhanced PL-emission at room temperature. The different
23 excitonic processes are dependent of temperature, some of which are only present above
24 150 K. Herzberg-Teller selection rules enable exciton excited states to turn from "dark"
25 to "bright" states, the most probable reason to this phenomenon. K₄PTC, a molecule
26 comparable to the size of PTCDA, is highly soluble in water, contrary to PTCDA,
27 which is poorly soluble in most of solvents. The molecule could, in principle, be used as
28 a biomarker, or in photodynamic therapy, if further studies show relatively low toxicity.
29
30
31
32
33
34
35

36 **Acknowledgements**

37
38 We thank CNPq, CAPES (PROEX), and FAPEMIG. We thank LabCri (Laboratório de
39 Cristalografia da UFMG) for letting us use its facilities. We also would like to thank
40 Programa Cátedras Franco-Brasileiras na UFMG (004/2018).
41
42

43 **Author Contributions**

44
45 All the authors made substantial contribution while preparing the manuscript.
46
47

48 **Funding**

49
50 This work was funded by CNPq, CAPES (PROEX), and FAPEMIG.
51
52
53

54 **Data Availability**

55
56 Authors can confirm that all relevant data are included in the article and/or its
57 supplementary information files.
58
59
60
61
62
63
64
65

Code Availability

Not applicable.

Author Declarations

Conflicts of interest

The authors declare that there is no conflict of interest.

Ethical Approval

This article does not contain any studies with human or animal subjects.

Informed Consent

A statement regarding informed consent is not applicable.

References

1. Duan HC, Yang JL, Fu L, et al (2015) Interface modification of organic photovoltaics by combining molybdenum oxide (MoO_x) and molecular template layer. *Thin Solid Films* 574:146-151. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.12.005.
2. Cui C, Yang Z, Hu X, et al (2017) Organic Semiconducting Nanoparticles as Efficient Photoacoustic Agents for Lightening Early Thrombus and Monitoring Thrombolysis in Living Mice. *Acs Nano* 11(3):3298-3310. DOI: 10.1021/acs.nano.7b00594.
3. Pereira-Andrade E, Brum SM, Policarpo EMC, et al (2020) All-perylene-derivative for white light emitting diodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22(36):20744-20750. DOI: 10.1039/d0cp02718a.
4. He W, Zang H, Cai SH, et al (2020) Intercalation and hybrid heterostructure integration of two-dimensional atomic crystals with functional organic semiconductor molecules. *Nano Research* 13(11):2917-2924. DOI: 10.1007/s12274-020-2948-9.
5. Seco JM, Sebastian ES, Cepeda J, et al (2018) A Potassium Metal-Organic Framework based on Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylate as Sensing Layer for Humidity Actuators. *Scientific Reports* 8. DOI: 10.1038/s41598-018-32810-7.
6. Chen YN, Luo W, Carter M, et al (2015) Organic electrode for non-aqueous potassium-ion batteries. *Nano Energy* 18:205-211. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.10.015.
7. Wang C, Tang W, Yao ZY, Cao B, Fan C (2019) Potassium perylene-tetracarboxylate with two-electron redox behaviors as a highly stable organic anode for K-ion batteries. *Chemical Communications* 55(12):1801-1804. DOI: 10.1039/c8cc09596e.

- 1 8. Mukazhanova A, Trerayapiwat KJ, Mazaheripour A et al (2020) Accurate First-
2 Principles Calculation of the Vibronic Spectrum of Stacked Perylene Tetracarboxylic Acid
3 Diimides. *Journal of Physical Chemistry A* 124(16): 3055–3063. DOI:10.1021/acs.jpca.9b08117.
4
- 5 9. Kobitski AY, Scholz R, Zahn DRT, Wagner HP (2003) Time-resolved photoluminescence
6 study of excitons in alpha-PTCDA as a function of temperature. *Physical Review B* 68(15). DOI:
7 10.1103/PhysRevB.68.155201.
8
- 9 10. Wagner HP, DeSilva A, Kampen TU (2004) Exciton emission in PTCDA films and
10 PTCDA/Alq(3) multilayers. *Physical Review B* 70(23). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.235201.
11
- 12 11. Ma H, Chen YF, Wang H, et al (2017) Charge-Transfer Effect on Surface-Enhanced
13 Raman Spectroscopy in Ag/PTCA: Herzberg-Teller Selection Rules. *Journal of Physical*
14 *Chemistry C* 121(46):25788-25794. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07281.
15
- 16 12. Yin PA, Wan Q, Niu YL, et al (2020) Theoretical and Experimental Investigations on the
17 Aggregation-Enhanced Emission from Dark State: Vibronic Coupling Effect. *Advanced*
18 *Electronic Materials* 6(7). DOI: 10.1002/aelm.202000255.
19
- 20 13. Herzberg G, Teller E (1933) Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei
21 mehratomigen Molekülen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 21 B(1):410-446. DOI:
22 10.1515/zpch-1933-2136.
23
- 24 14. Li J, Lin CK, Li XY, Zhu CY, Lin SH (2010) Symmetry forbidden vibronic spectra and
25 internal conversion in benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12(45):14967-14976. DOI:
26 10.1039/c0cp00120a.
27
- 28 15. Bossi A, Arnaboldi S, Castellano C, Martinazzo R, Cauteruccio S (2020) Benzodithienyl
29 Silanes for Organic Electronics: AIE Solid-State Blue Emitters and High Triplet Energy Charge-
30 Transport Materials. *Advanced Optical Materials* 8(22). DOI: 10.1002/adom.202001018.
31
- 32 15. Chen Z, Tang JH, Chen WZ, et al (2019) Temperature- and Mechanical-Force-
33 Responsive Self-Assembled Rhomboidal Metallacycle. *Organometallics* 38(21):4244-4249. DOI:
34 10.1021/acs.organomet.9b00544.
35
- 36 16. Oueslati I, Paixao JA, Rodrigues VH, et al (2014) Modulating the Self-Assembly of Calix
37 4 azacrowns to Design Materials with Improved Emission and Stimuli-Responsive Behavior.
38 *Journal of Physical Chemistry C* 118(24):13118-13125. DOI: 10.1021/jp5039392.
39
- 40 17. Wang H, Xie LS, Peng Q, et al (2014) Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence
41 Materials-Thioxanthone Derivatives and Their Applications for Highly Efficient OLEDs.
42 *Advanced Materials* 26(30):5198-5204. DOI: 10.1002/adma.201401393.
43
- 44 18. Wong MY, Zysman-Colman E (2017) Purely Organic Thermally Activated Delayed
45 Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* 29(22). DOI:
46 10.1002/adma.201605444.
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
19. Yang ZY, Mao Z, Xie ZL, et al (2017) Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews* 46(3):915-1016. DOI: 10.1039/c6cs00368k.
 20. Kathiravan A, Sundaravel K, Jaccob M et al (2014) Pyrene Schiff Base: Photophysics, Aggregation Induced Emission, and Antimicrobial Properties. *Journal of Physical Chemistry B* 118(47): 13573–13581. DOI: 10.1021/jp509697n.
 21. Li XQ, Zhang X, Ghosh S, Wurthner F (2008) Highly Fluorescent Lyotropic Mesophases and Organogels Based on J-Aggregates of Core-Twisted Perylene Bisimide Dyes. *Chemistry-a European Journal* 14(27):8074-8078. DOI: 10.1002/chem.200800915.
 22. Che YK, Yang XM, Balakrishnan K, Zuo JM, Zang L (2009) Highly Polarized and Self-Waveguided Emission from Single-Crystalline Organic Nanobelts. *Chemistry of Materials* 21(13):2930-2934. DOI: 10.1021/cm9007409.
 23. Yagai S, Seki T, Karatsu T, Kitamura A, Wurthner F (2008) Transformation from H- to J-aggregated perylene bisimide dyes by complexation with cyanurates. *Angewandte Chemie-International Edition* 47(18):3367-3371. DOI: 10.1002/anie.200705385.
 24. Fischer MKR, Kaiser TE, Wurthner F, Bauerle P (2009) Dendritic oligothiophene-perylene bisimide hybrids: synthesis, optical and electrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry* 19(8):1129-1141. DOI: 10.1039/b817158k.
 25. Qu JQ, Zhang JY, Grimsdale AC, et al (2004) Dendronized perylene diimide emitters: Synthesis, luminescence, and electron and energy transfer studies. *Macromolecules* 37(22):8297-8306. DOI: 10.1021/ma0494131.
 26. Huang C, Barlow S, Marder SR (2011) Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *Journal of Organic Chemistry* 76(8):2386-2407. DOI: 10.1021/jo2001963.
 27. Mizuguchi J, Tojo K (2002) Electronic structure of perylene pigments as viewed from the crystal structure and excitonic interactions. *Journal of Physical Chemistry B* 106(4):767-772. DOI: 10.1021/jp012909p.
 28. Dvorak M, Muller M, Knoblauch T, et al (2012) Spectroscopy of 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) attached to rare gas samples: Clusters vs. bulk matrices. II. Fluorescence emission spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* 137(16):6. DOI: 10.1063/1.4759445.
 29. Sun BL, Xu X, Zhou GD, et al (2020) Observation of Strong J-Aggregate Light Emission in Monolayer Molecular Crystal on Hexagonal Boron Nitride. *Journal of Physical Chemistry A* 124(37):7340-7345. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c03709.
 30. Murthy NS, Dantas SO, Iqbal Z, Baughman RH (2001) X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization. *Carbon* 39(6):809-813. DOI: 10.1016/s0008-6223(00)00203-7.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

31. Cui DM, Tian D, Chen SS, Yuan LJ (2016) Graphene wrapped 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride as a high-performance organic cathode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 4(23):9177-9183. DOI: 10.1039/c6ta02880b.

32. Nayak PK (2013) Exciton binding energy in small organic conjugated molecule. *Synthetic Metals* 174:42-45. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.04.010.

33. Lin YL, Chen G, Zhao LF, Yuan WZ, Zhang YM, Tang BZ (2015) Diethylamino functionalized tetraphenylethenes: structural and electronic modulation of photophysical properties, implication for the CIE mechanism and application to cell imaging. *Journal of Materials Chemistry C* 3(1):112-120. DOI: 10.1039/c4tc02161d.