
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

BRUNA BUENO POSTACCHINI

Fotofísica em heteroestruturas contendo o polímero
emissor PPV e espécies supressoras.

SÃO CARLOS-SP
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

BRUNA BUENO POSTACCHINI

Fotofísica em heteroestruturas contendo o polímero emissor PPV e espécies supressoras.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Jr

São Carlos-SP

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Postacchini, Bruna Bueno

Fotofísica em heteroestruturas contendo o polímero emissor PPV e espécies supressoras/ Bruna Bueno Postacchini; orientador Osvaldo Novais de Oliveira Junior.-- São Carlos, 2008.

145 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Polímero conjugado PPV 2. Transferência de energia ressonante 3. Fluorescência estacionária. 4. Fluorescência resolvida no tempo. 5. Técnica de automontagem. I.Título.



FOLHA DE APROVAÇÃO

Bruna Bueno Postacchini

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovada em: 12/01/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

Instituição: UNICAMP

Assinatura

Prof. Dr. Hueder Paulo Moisés de Oliveira

Instituição: UNIVAP

Assinatura

Prof. Dr. Iouri Borissevitch

Instituição: FFCLRP/USP

Assinatura

À minha família Thiago e Clara,
E meus pais Silvia e Ricardo
Luz da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Osvaldo Novais de Oliveira Jr., acima de tudo, pelas oportunidades e confiança;

Aos professores do *Photonic Materials Institute* da Universidade de Durham na Inglaterra, Prof. Andy Monkman pela disposição dos laboratórios pertencentes ao *Organic Electroactive Materials Group* e o Prof. Fernando B. Dias pela contribuição e apoio no desenvolvimento desse trabalho;

Aos professores do *Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross"*, Prof. Valtencir Zucolotto e Prof. Paulo Barbeitas Miranda pelo incentivo e ensinamento;

Ao Prof. Francisco E. G. Guimarães e os alunos Higor Favarim, Francisco Maia e Angelo Faceto que contribuíram com comentários e idéias;

Ao corpo técnico do Grupo de Polímeros: Rosangela, Ademir, Bertho, Níbio, Felipe e Débora;

Aos colegas do grupo especialmente aos meus companheiros de sala: Fábio, Rodrigo, André, Marcelo, Rafael, Alexandre, Manuel, Juliana, Vana e Adriana pela companhia e diversão;

Ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos IMMP pelo suporte científico;

Ao apoio de Marli e Adalberto Cazati, também dos meus amigos Miguel Xavier, Gustavo Rojas, Luciana Ghussn e Adriana Renner;

Aos meus pais (Silvia e Ricardo) e irmãos Marina, Milena e Leonardo que sempre acreditaram em minha competência;

E a minha família Thiago e Clara, que viveram tudo ao meu lado.

Twinkle, twinkle, little star,
How I wonder what you are!
Up above the world so high,
Like a diamond in the sky!
When the blazing sun is gone,
When he nothing shines upon,
Then you show your little light,
Twinkle, twinkle, all the night.
Then the traveler in the dark,
Thanks you for your tiny spark,
He could not see which way to go,
If you did not twinkle so.
In the dark blue sky you keep,
And often through my curtains peep,
For you never shut your eye,
Till the sun is in the sky.
As your bright and tiny spark,
Lights the traveler in the dark, –
Though I know not what you are,
Twinkle, twinkle, little star.

Jane Taylor, 1806
Poetisa Inglesa

RESUMO

A compreensão dos caminhos de desativação não radiativa em polímeros conjugados é fundamental para o uso desses materiais em dispositivos luminescentes, células fotovoltaicas e sensores. Nesta tese, os processos não radiativos em filmes automontados de polímero luminescente foram investigados via análise da supressão de intensidade de fotoluminescência, utilizando a técnica de fluorescência estacionária, e através da medida do tempo de vida do estado excitado com fluorescência resolvida no tempo em arranjo de contagem de fótons. A camada emissiva constituída por poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) obtido da conversão térmica do precursor poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno) (PTHT) apresentou tempos de vida entre 150 e 250 ps, e fraca dependência com o comprimento de onda de detecção da emissão. Na presença de uma monocamada contendo azocorante Vermelho do Congo (CR) ou ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) atuando como receptor de energia foi observada supressão da fluorescência e encurtamento do tempo de vida (50-100ps). À medida que se aumenta a distância entre as camadas de doador e receptor via interposição de bicamadas de espaçador, a dinâmica do sistema tende à dinâmica de decaimento do estado excitado do PPV na ausência de receptor. A dependência da eficiência com a distância $1/r^2$ ou $1/r^3$ apontam para transferência de energia ressonante (RET) típica da interação plano-plano ou plano-camada. Os processos não radiativos foram também estudados em função da diluição de segmentos PPV dispersos em matriz de polieletrólito poli(cloreto de dodecildimetilamônio) PDAC. A diluição dos segmentos conjugados aumenta a eficiência quântica de emissão, torna o mecanismo de desativação mais lento (500 ps) e diminui a dependência do tempo de vida com o comprimento de onda de detecção, devido à menor eficiência dos mecanismos de desativação não radiativa. Na presença de uma camada receptora, a eficiência de transferência de energia é maior para amostras com segmentos mais diluídos indicando que esse mecanismo compete com os processos internos à própria camada emissiva. O tempo de vida aumenta em filmes com mais baixo grau de conjugação e a dependência com o comprimento de onda de emissão é mais forte. Em resumo, a técnica de automontagem se mostrou adequada para obter filmes com propriedades fotofísicas controláveis no nível molecular, que puderam ser estudadas com espectroscopias de fluorescência.

Palavras-Chave: Polímero conjugado PPV. Transferência de energia ressonante. Fluorescência estacionária. Fluorescência resolvida no tempo. Técnica de automontagem.

ABSTRACT

Understanding the pathway of excitation in conjugated polymers is important for using these materials as active layer in devices, photovoltaic cells and sensors. In this thesis, non-radiative processes in layer-by-layer (LbL) films were investigated with measurements of fluorescence quenching in steady-state fluorescence spectroscopy and of the singlet excited state lifetime using time-resolved fluorescence spectroscopy in a single photon counting (SPC) apparatus. The emissive layer of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) obtained via thermal conversion of the soluble precursor poly(xylylidene tetrahydrothiophenium) chloride (PTHT) showed lifetime 150-250 ps and weak dependence on the emission wavelength. In the presence of an acceptor layer of either Congo Red (CR) or nickel tetrasulfonated phthalocyanine (NiTsPc) the PL intensity was quenched and the lifetime was shorter (50 -100 ps). Upon increasing the distance between the energy donor (PPV) and acceptor layers by interposing bilayers of inert polyelectrolytes the dynamics tended to the PPV dynamics. The distance-dependence of the energy transfer efficiency ($1/r^2$ or $1/r^3$) points to a resonant process (RET) with a plane-to-plane or plane-to-slab interaction. The non-radiative processes were also studied for varying dilutions of the PPV segments in a matrix of the polyelectrolyte poly(dodecyl methylamonium chloride) (PDAC). This dilution increased the quantum efficiency and led to longer lifetimes (500 ps) owing to a less effective non-radiative energy transfer. When an energy acceptor layer is present, energy transfer is more efficient for the most diluted systems, indicating that such transfer competes with internal processes in the emissive layer. The lifetime increased in films with low degree of conjugation, for which there was a stronger dependence on the emission wavelength. It is concluded that the LbL methodology was suitable to obtain photophysical film properties that could be controlled at the molecular level, and investigated with varied fluorescence spectroscopies.

Keywords: Conjugated polymer PPV. Resonant Energy Transfer (RET). Steady-State fluorescence. Time-Resolved fluorescence. Layer-by-Layer technique (LbL).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema hipotético de níveis de energia associados aos processos de emissão e absorção, tal qual imagem especular.	25
Figura 1.2 - Diagrama de Jablonski. Esquema dos processos fotofísicos em uma molécula, representado a partir dos níveis de energia.	26
Figura 1.3 - Esquema do mecanismo de múltipla troca no processo de transferência de energia de Dexter, mostra os elétrons 1 (verde) e 2 (amarelo) trocando de molécula.....	30
Figura 1.4 - Esquema do mecanismo de transferência de energia ressonante mostra que os elétrons 1 (verde) e 2 (amarelo) permanecem no doador e receptor respectivamente.	32
Figura 1.5 - Diagrama de níveis de energia dos estados inicial e final do processo de transferência de energia.	33
Figura 1.6 - Esquema representando a orientação dos dipolos das moléculas doadora e receptora em termos das coordenadas.	35
Figura 1.7 - Representação da dependência da transferência de energia com a distância e a geometria dos cromóforos em estruturas lamelares.	37
Figura 1.8 - Representação estrutural de um copolímero conjugado.	39
Figura 1.9 - Esquema tratando o segmento conjugado como poço quântico.	39
Figura 1.10 - Distribuição dos estados eletrônicos em função do grau de conjugação.....	40
Figura 1.11 - Esquema de migração de energia de segmentos de menor conjugação a segmento de maiores conjugação, que apresentam menor energia de <i>gap</i>	41
Figura 2.1 - Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem.	44
Figura 2.2 - (a) Arranjo Experimental da técnica de TCSPC. (b) Histograma <i>número de fótons X tempo</i> , que reproduz o comportamento temporal da emissão da amostra.	47
Figura 2.3 - Curva de decaimento (azul), pulso IRF (verde) e ajuste (vermelho) usando o programa Globals nos decaimentos TCSPC. Acima (em vermelho), resíduo do ajuste.....	48
Figura 2.4 - Câmera de imagem Rápida (<i>STREAK CAMERA</i>).	49
Figura 2.5 - Imagem da Câmera rápida (o eixo x corresponde ao comprimento de onda e y a escala temporal). À direita, curva de decaimento em função do tempo.....	50
Figura 2.6 - (a) Espectros de intensidade ($I \times \lambda$) em função do tempo, (b) curva de decaimento $I(t) \times$ tempo (resultados hipotéticos).	50
Figura 3.1 - Estrutura química dos compostos utilizados na fabricação dos filmes automontados.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.2 - (A) Rota convencional e (B) Rota alternativa para a obtenção do PPV a partir do precursor solúvel.	57
Figura 3.3 - Espectro AO e PL para um filme automontado de (PTHT/DBS) ₁₀ convertido em PPV a 110 °C por 30 min.	58
Figura 3.4 - Espectro de absorção óptica do CR em solução (98 µg/L), a diferentes pHs.	61
Figura 3.5 - Crescimento das sucessivas bicamadas de PAH/CR.....	62
Figura 3.6 - Representação esquemática dos níveis eletrônicos e transições permitidas para ftalocianinas na forma de monômeros e dímeros.....	63
Figura 3.7 - Espectro de absorção óptica de NiTsPc em solução (98 µg/L), a diferentes pHs.	64
Figura 3.8 - Crescimento das sucessivas bicamadas contendo PAH/NiTsPc.	65
Figura 3.9 - Esquema de construção e ilustração da arquitetura de filmes para o estudo da transferência em função da distância nos filmes (PTHT/DBS)(PAH/PVS)(PAH/Ac).....	66
Figura 3.10 - Esquema de construção e ilustração da arquitetura do filme (PTHT:PDAC/DBS) (PAH/Ac) para estudos de transferência de energia em função da conformação do emissor.....	67
Figura 3.11 - Esquema de construção e ilustração da arquitetura do filme (PTHT/PSS) ₁₀ (PAH/Ac), para estudo de transferência de energia em função do grau de conversão do emissor.	68
Figura 4.1 - Espectros de absorção óptica (AO) e fluorescência estacionária (PL) representativos das séries R, S e T na AUSÊNCIA de receptor.	70
Figura 4.2 - Curvas de decaimento para as amostras das séries R, S e T, para ambos arranjos TCSPC e SC.....	72
Figura 4.3 - (a) Evolução do tempo de vida (pontos) e (b) contribuições da componente rápida e lenta, ao longo do espectro de emissão (linha contínua) de filmes do tipo PPV/XX.....	74
Figura 4.4 - Espectros de PL normalizados dos filmes PTHT:PDAC/PSS, $\lambda_{EX}=390\text{nm}$, em filmes com diferentes proporções PTHT:PDAC.....	75
Figura 4.5 - Espectro de AO (esquerda) e espectro de PL (direita) para várias proporções PTHT:PDAC	76
Figura 4.6 - (esquerda) eficiência de PL; (direita) comportamento do pico zero fônon (●) e largura do pico (×) em função da proporção PTHT:PDAC.	77
Figura 4.7 - Perfil de decaimento radiativo dos filmes contendo diferentes proporções PTHT:PDAC coletados nos arranjos (esquerda) TCSPC e (direita) SC.....	78

Figura 4.8 - Tempo de vida global para filmes com diferentes proporções PTHT:PDAC obtidos com TCSPC (■) e SC (●).....	80
Figura 4.9 - Evolução do tempo de vida proporcional à integral sob a curva de decaimento (símbolos ×) ao longo do espectro de emissão (linha contínua) para as diferentes proporções de PTHT:PDAC.....	81
Figura 4.10 - Espectros de PL normalizados dos filmes PTHT:PDAC/DBS obtidos da Imagem SC (em detalhe o deslocamento do pico zero fônon).....	82
Figura 4.11 - Integral sob a curva de decaimento (~tempo de vida) ao longo do espectro de emissão das amostras (a) 10:0 e (b) 1:9.	83
Figura 4.12 - Curvas de decaimento em função da temperatura coletadas a 533 nm nas amostras (a) 10:0 e (b) 1:9. Em detalhe a integral sob a curva.	84
Figura 4.13 - Evolução do espectro de PL integrado no tempo (espectro estacionário SC) para diferentes temperaturas (a) em 10:0 e (b) em 1:9.....	85
Figura 4.14 - Espectros de absorção óptica e PL para as amostras PTHT/DBS (superior) e PTHT/PSS (inferior).....	86
Figura 4.15 - Curva de decaimento obtida por TCSPC (a) e SC (b) comparando a dinâmica de PTHT/PSS e PTHT/DBS.....	87
Figura 4.16 - Evolução do tempo de vida ao longo do espectro de emissão comparando PTHT/DBS, PTHT/PSS e DBS500.....	88
Figura 5.1 - Espectros de absorção óptica dos filmes PPV/XX/CR para variados números de bicamadas xx, na PRESENÇA de receptor. Em detalhe, valor da absorção óptica para cada filme a 500 nm.	90
Figura 5.2 - Espectros de absorção óptica dos filmes PPV/XX/NiTsPc, variado-se xx, na PRESENÇA de receptor. Em detalhes, valor da absorção óptica para cada filme a 615 nm.....	91
Figura 5.3 - Fluorescência estacionária dos filmes PPV/XX/Ac, na presença dos Receptores (a) CR e (b) NiTsPc. Em detalhe a PL remanescente, em função do número de bicamadas xx.....	92
Figura 5.4 - Curvas de decaimento TCSPC das amostras PPV/XX/Ac, na presença de (a) CR e (b) NiTsPc em função do acréscimo de bicamadas de espaçador.....	93
Figura 5.5 - Tempos de vida na ausência e presença de receptor para (a) CR e (b) NiTsPc. ..	94
Figura 5.6 - Curvas de decaimento para as amostras de PPV/XX/Ac, na presença dos receptores (a) CR e (b) NiTsPc, segundo SC. Em detalhe a integral sob a curva de decaimento.....	95
Figura 5.7 - Eficiência em regime estacionário (a) Cr e (b) NiTsPc.....	98
Figura 5.8 - Eficiência a partir dos tempos de vida: no Arranjo TCSPC, em (a) CR e (b) NiTsPc.	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.9 - Eficiência a partir dos tempos de vida: no Arranjo <i>SC</i> (a) CR e (b) NiTsPc.	98
Figura 5.10 - (a) Eficiência a partir dos tempos de vida: no Arranjo <i>SC</i> para PPV/YY/CR e PPV/YY/NiTsPc. (b) Espessura (medida por perfilometria) em função do número de bicamadas YY em pH=8.....	99
Figura 5.11 - Espectro de absorção óptica das amostras PTHT:PDAC/DBS também na presença dos receptores (a) CR e (b) NiTsPc para várias proporções PTHT:PDAC	101
Figura 5.12 - Curvas de decaimento das séries PTHT:PDAC/DBS sobre vidro para diferentes proporções de PTHT:PDAC. As setas indicam a mudança da dinâmica de decaimento imposta pela presença de receptores (a) CR e (b) NiTsPc, nos extremos 10:0 e 1:9. Técnica TCSPC.	102
Figura 5.13 - Tempo de vida representativo obtido pelo ajuste dos decaimentos TCSPC das séries PTHT:PDAC na ausência e presença de receptores (a) CR e (b) NiTsPc.	103
Figura 5.14 - Tempo de vida representativo obtido pelo ajuste dos decaimentos <i>SC</i> das séries PTHT:PDAC na ausência e presença de receptores (a) CR e (b) NiTsPc.	103
Figura 5.15 - Eficiência de transferência de energia obtida por supressão de PL estacionária e mudança nos tempos de vida (técnica TCSPC e <i>SC</i>) nas amostras PTHT:PDAC/DBS devido à presença dos receptores (a) CR e (b) NiTsPc para várias proporções PTHT:PDAC.....	105
Figura 5.16 - Absorção óptica dos filmes PTHT/PSS, (PTHT/PSS)(PAH/CR) e (PTHT/PSS)(PAH/NiTsPc).....	106
Figura 5.17 - Curvas de decaimento obtidas por <i>SC</i> nos filmes PTHT/PSS indicando a eficiência de supressão devido aos receptores (a) CR e (b) NiTsPc.	107
Figura 5.18 - Sobreposição entre espectro de absorção do receptor e espectro de PL do doador, CR, na região 1 e NiTsPc na região 2. Comparação quando o doador possui (a) elevado grau de conjugação (PTHT/DBS) e (b) baixo grau de conjugação (PTHT/PSS).	109
Figura A.1 - Esquema de polimerização do monômero em PTHT.....	126
Figura A.2 - Crescimento linear do filme de PPV com o acréscimo de ciclos de PTHT/DBS adsorvido. Medidas após a conversão. À direita, monitoramento do crescimento do filme em 455 nm.....	127
Figura A.3 - Medida de (a) espessura e (b) rugosidade para filmes contendo (PPV) ₅ (espaçador) _X (receptor) ₃ para diferente valor de X obtidas por AFM.	129
Figura A.4 - (a) Variação de massa depositada por bicamada de PAH/PVS adsorvido ao eletrodo e (b) Comparação entre espessura (AFM) e massa adsorvida (microbalança).....	130

Figura A.5 - (a) Espectros de absorção óptica dos filmes PPV/XX para variados números de bicamadas xx, na AUSÊNCIA de receptor nas séries (a) R, (b) S e (c) T. Em detalhe, variação da absorção óptica AO a 375 nm.	132
Figura A.6 - Fluorescência estacionária dos filmes PPV/XX, na ausência do receptor, das séries (a) R e (b) S, ainda frescas. Em detalhe o perfil de diminuição de PL em função do aumento do número de camadas espaçadoras.	133
Figura A.7 - Fluorescência estacionária dos filmes PPV/XX, na ausência do receptor, (a) na série S passados 15 dias e (b) série T, 3 meses. Em detalhe o perfil constante de PL em função do número de camadas espaçadoras.	133
Figura A.8 - Curvas de decaimento das amostras PPV/XX nas séries S (análogo para R) e T. Em detalhe é mostrada a variação da integral sob a curva de decaimento para as diferentes amostras	134
Figura A.9 - (a) Tempos de vida e (b) contribuições (A1, A2 e A3) para os sistemas PPV/XX (ausência de receptor) determinados por TCSPC.....	135
Figura A.10 - Curvas de decaimento para as amostras de PPV/XX obtidas a partir da <i>streak camera</i> nas séries S (análogo para R) e T.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Siglas, nome/fornecedor, papel desempenhado/caráter, concentração (g/L), tempo de imersão na confecção de filme LbL (min).....	55
Tabela 2 - Dinâmica de decaimento das séries R, S e T representada pelos valores médios de τ_1 , τ_2 , τ_3 , a_1 , a_2 , a_3 e τ_D para todos os filmes PPV/XX (TCSPC)	71
Tabela 3 - Dinâmica de decaimento das séries R, S e T representada pelos valores médios de τ_1 , τ_2 , a_1 , a_2 , e τ_D para todos os filmes PPV/XX de cada série (Streak Camera)..	72
Tabela 4 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PPV:PDAC/DBS sobre quartzo obtidos por TCSPC e Streak Camera (análise Origin).	78
Tabela 5 - Valores $\sim\tau_D$ (integral sob a curva de decaimento) para diferentes comprimentos de onda nos filmes PTHT:PDAC.....	82
Tabela 6 – Ajuste teórico da eficiência em função da distância a partir dos resultados experimentais de fluorescência estacionária.	97
Tabela 7 – Ajuste teórico da eficiência em função da distância a partir da determinação experimental dos tempos de vida - TCSPC.....	97
Tabela 8 – Ajuste teórico da eficiência em função da distância a partir da determinação experimental dos tempos de vida - SC.	97
Tabela 9 - Eficiência da transferência de energia em porcentagem, comparando doador com alta (PTHT/DBS) e baixa conjugação (PTHT/PSS), segundo as três técnicas de análise.....	108
Tabela 10 - Tempos de vida de processos de desativação molecular.	123
Tabela 11 - Valores de espessura e rugosidade média (na região sem picos) para filmes da série PPV ₅ /XX/CR ₃ com variados valores de XX, obtidos por AFM.	128
Tabela 12 - Evolução da área sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda para filmes PPV/XX.	136
Tabela 13 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) obtidos por TCSPC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/CR (presença de receptor) da série T137	
Tabela 14 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) obtidos por TCSPC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/NiTsPc (presença de receptor) da série S	138
Tabela 15 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) obtidos por TCSPC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) da série R	139
Tabela 16 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) obtidos por SC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/CR (presença de receptor) da série T	140

LISTA DE TABELAS

- Tabela 17 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) obtidos por **SC** nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/NiTsPc (presença de receptor) da **série S** 141
- Tabela 18 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) obtidos por **SC** nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) da **série R** 142
- Tabela 19 - Evolução da área sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda para cada filme PPX/XX/CR. 143
- Tabela 20 - Evolução da área sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda para cada filme PPV/XX/NiTsPc. 143
- Tabela 21 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença do **corante CR** obtidos por **TCSPC**. 144
- Tabela 22 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença da **NiTsPc** obtidos por **TCSPC**. 144
- Tabela 23 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença do **corante CR** obtidos por **SC**. 145
- Tabela 24 - Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença da **NiTsPc** obtidos por **SC**. 145

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

OEM	Laboratório Organic Electroactive Materials
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
LbL	Técnica de deposição camada por camada (<i>Layer by Layer</i>)
UV-Vís	Região espectral Ultravioleta – Visível
PL	Fotoluminescência (<i>Photoluminescence</i>)
RV	Relaxação vibracional
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento inter-sistema
Milli-Q	Água ultra-pura.
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
S_0	Estado singleto fundamental
S_n, T_n	Estado excitado genérico (n=1,2,...), singleto e tripleto.
g	Grau de conjugação do segmento polimérico
D, D^*	Doador no estado fundamental e excitado
A, A^*	Receptor no estado fundamental e excitado
I_a	Taxa de absorção (fótons/s)
κ_{PL}	Taxa de emissão de fluorescência.
$\kappa_{CIS}, \kappa_{CI}$	Taxa de cruzamento intersistema e conversão interna
$\kappa_{rad}, \kappa_{nr}$	Taxa de desativação radiativa e não radiativa
κ_{ET}	Taxa de transferência de energia
Φ_{PL}	Rendimento quântico de fluorescência
ϕ_{ET}	Eficiência quântica de transferência de energia
n	Fator de dependência no mecanismo de transferência de energia

τ_S	Tempo de vida do estado singleto
τ_0	Tempo de vida natural ou intrínseco
τ_D, τ_{DA}	Tempo de vida do doador na ausência e presença de receptor
I_D, I_{DA}	Intensidade de luz absorvida pelo doador na ausência e presença de receptor
U	Termo de interação coulombiana.
$\rho(\vec{r}_D), \rho(\vec{r}_A)$	Densidade de carga do doador e receptor
R	Distância entre dipolo doador e receptor
r	Distância entre camadas contendo doador e receptor
$\vec{\mu}_D, \vec{\mu}_A$	Momento de dipolo de transição do doador e receptor
ϵ_0	Constante de permissividade do vácuo
k^2	Fator de orientação entre dipolos em uma dada geometria
η	Índice de refração do meio onde estão imersos o doador e o receptor.
N_{av}	Constante de Avogadro.
$\bar{\nu}$	Número de onda
θ_D, θ_A	Ângulos formados por dipolos (doador e receptor) com a linha que une os centros de gravidade.
R_0	Raio de Förster
J	Integral de sobreposição espectral (absorção do receptor e emissão do doador)

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	20
Capítulo 1 : FUNDAMENTOS EM FOTOFÍSICA.....	23
1.1 Excitação e desativação molecular.....	23
1.2 Mecanismos de desativação bimoleculares.....	29
1.3 Formalismo da transferência de energia ressonante.....	32
1.4 Espectroscopia eletrônica em polímeros conjugados.....	38
Capítulo 2 : TÉCNICAS EXPERIMENTAIS, ARRANJOS E MÉTODOS	43
2.1 Fabricação de filmes heteroestruturados	43
2.2 Absorção óptica.....	44
2.3 Fluorescência estacionária.....	44
2.4 Fluorescência resolvida no tempo	45
2.5 Determinação dos tempos de vida e eficiência quântica.....	51
Capítulo 3 : CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E FILMES	53
3.1 Apresentação dos materiais.....	53
3.2 Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) PPV	56
3.3 Poli-eletrólitos Inertes.....	59
3.4 Azocorante Vermelho do Congo – CR	60
3.5 Ftalocianina Tetrassulfonada de Níquel - NiTsPc.....	62
3.6 Arquitetura dos filmes heteroestruturados	65
Capítulo 4 : FOTOFÍSICA DA CAMADA EMISSIVA.	69
4.1 Sistema PPV/XX – Espaçador entre camadas	69
4.2 Sistema PTHT:PDAC/DBS – Matriz espaçadora	75
4.3 Sistema PTHT/PSS – Baixo grau de conversão.....	86
Capítulo 5 : FOTOFÍSICA NA PRESENÇA DE RECEPTOR.....	89
5.1 Dependência com a distância entre camadas.	89
5.2 Dependência com a diluição dos segmentos emissivos	100
5.3 Dependência com o grau de conversão	106
Capítulo 6 : CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
REFERÊNCIAS	116
GLOSSÁRIO	122
APÊNDICES.....	123

APRESENTAÇÃO

Os polímeros conjugados vêm sendo usados em dispositivos luminescentes e eletroluminescentes^{1,2}, células fotovoltaicas^{3,4} e sensores⁵. Combinam o caráter semicondutor com flexibilidade na obtenção de propriedades variadas, empregando-se diferentes rotas de síntese e métodos de preparação de filmes. Um desafio atual é o controle dessas propriedades em nível molecular, aproveitando-se de métodos típicos de nanociência e nanotecnologia. Destaca-se, neste contexto, a luminescência por seu potencial de aplicação. Ela é um processo radiativo afetado por fatores como o grau de conjugação, impurezas e presença de outras espécies responsáveis por desativação. Se por um lado a supressão de luminescência através de mecanismos não radiativos prejudica a eficiência dos dispositivos luminescentes e eletroluminescentes, esse mesmo efeito favorece a eficiência de células fotovoltaicas (armazenamento de energia). Por isso, um controle fino da emissão ou sua supressão tem aplicações práticas, além de representar importante problema de ciência básica, pois os mecanismos da luminescência em polímeros não são completamente entendidos.

O objetivo deste trabalho de doutorado é investigar processos de transferência de energia em polímeros conjugados, responsáveis por migração de energia (juntamente com processos de transferência de energia e carga), que também podem ser induzidos por espécies receptoras de energia. Os estudos se concentrarão no polímero poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV)⁶, e para garantir controle dos parâmetros de emissão será empregada a técnica de automontagem por adsorção física⁷, em que filmes nanoestruturados são obtidos camada por camada. Os filmes a serem analisados conterão camadas emissivas de PPV e camadas com moléculas receptoras de energia, mais especificamente um azocorante, o vermelho do Congo (*Congo Red*, CR), e uma ftalocianina metálica, a ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc). Vários parâmetros que afetam a transferência de energia e conseqüentemente a emissão de luminescência serão

alterados, incluindo a distância entre as camadas contendo doador (PPV) e receptor de energia (CR ou NiTsPc), o grau de conjugação, a concentração de segmentos emissivos e a temperatura. O controle da distância foi feito com a inserção de camadas espaçadoras, fabricadas com polieletrólitos inertes, que não absorvem e nem emitem luz.

Para qualquer estudo detalhado das propriedades de filmes automontados, é necessário investigar inicialmente os processos de adsorção na formação dos filmes, além de características como espessura, morfologia e possível degradação desses filmes. Para o PPV, em particular, a conversão térmica a partir de um precursor não luminescente tem grande influência sobre as propriedades finais dos filmes. O precursor usado foi o poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno) (PTHT). Foram várias as técnicas de caracterização empregadas: espectroscopia na região do UV-VIS e de fluorescência para acompanhar o crescimento dos filmes, microscopia de força atômica (AFM), elipsometria e perfilometria para determinar espessura, rugosidade e índice de refração, e micro-balança de quartzo para estimar a quantidade de material depositado. A compreensão dos mecanismos de luminescência requer também a identificação da dinâmica dos processos de transferência de energia e emissão. Essa dinâmica foi investigada aqui com medidas de fluorescência resolvida no tempo, além da medida de fluorescência estacionária.

Com o intuito de cobrir as várias possibilidades, três arquiteturas de filme foram obtidas: 1) sistema contendo PPV com elevado grau de conjugação em que camadas de PTHT foram alternadas com camadas do sal do ácido dodecilbenzenosulfonato (DBS); 2) sistema com PPV com baixo grau de conjugação, obtido com filmes automontados de PTHT alternado com poli(4-estireno sulfonado de sódio) (PSS); 3) blenda de PPV em matriz do polieletrólito poli(cloreto de dodecildimetilamônio) (PDAC), que aumenta a separação entre segmentos conjugados. Para todas as arquiteturas, sobre a camada emissiva depositou-se um filme contendo uma espécie capaz de desativar a luminescência (espécie receptora), ou seja, ou CR ou NiTsPc. A supressão de fluorescência foi constatada para os dois tipos de moléculas receptoras, que possuem diferente

grau de sobreposição espectral. Ao utilizar camadas doadoras com diferentes dinâmicas, é possível avaliar a competição entre os processos intrínsecos ao polímero e processos intercamadas.

A supressão da luminescência pode ocorrer por diversos caminhos, dentre eles: reabsorção, transferência de carga ou transferência de energia. No polímero PPV todos esses processos estão presentes, cuja competição determina a eficiência da PL e o tempo de vida do estado excitado. A presença da camada receptora resulta em novo caminho de desativação não radiativo, que foi investigado em detalhe nesse trabalho.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: o **Capítulo 1** traz breve discussão sobre os fundamentos teóricos em fotofísica, especialmente para polímeros. O **Capítulo 2** trata das técnicas usadas na caracterização dos materiais em solução e na forma de filme. O **Capítulo 3** apresenta os materiais e caracterizações, bem como a arquitetura dos filmes estudados. No **Capítulo 4** são apresentados os resultados de fotoluminescência estacionária e resolvida no tempo para amostras contendo apenas o polímero emissor PPV nas diversas estruturas. No **Capítulo 5** as mesmas técnicas foram empregadas no estudo de filmes contendo doador e receptor. O **Capítulo 6** traz a discussão dos resultados, conclusões e perspectivas.

CAPÍTULO 1 : FUNDAMENTOS EM FOTOFÍSICA

A fotofísica e a fotoquímica representam o ramo da ciência que investiga os estados eletronicamente excitados desde sua criação até a desativação. Essa área se utiliza de técnicas de espectroscopia, principalmente na região do UV-Vis (200-700 nm) e IR próximo (até 1000nm) ⁸ em que ocorrem transições eletrônicas átomos e moléculas. Combina teoria de orbitais moleculares, mecânica quântica e teoria de grupos para descrever esses processos. Neste capítulo são apresentados os processos de excitação (absorção de energia) e desativação (radiativa e não radiativa) limitando-se ao caráter fotofísico.

1.1 EXCITAÇÃO E DESATIVAÇÃO MOLECULAR

A excitação eletrônica em uma molécula é resultado da absorção de energia envolvendo uma transição de elétrons entre orbitais moleculares. O estado eletronicamente excitado difere do estado fundamental quanto à distribuição eletrônica, vibracional, rotacional, e também conformação espacial. De maneira simplificada, uma molécula no estado fundamental ocupa o nível de mais baixa energia (S_0) do sistema, característico da ocupação eletrônica dos orbitais moleculares. Sob excitação, um elétron do orbital ocupado de mais alta energia (banda de valência) é promovido ao orbital molecular de mais baixa energia desocupado (banda de condução), ocorrendo redistribuição eletrônica característica de um estado eletrônico excitado. Se o elétron no estado excitado mantém a mesma orientação de spin do estado fundamental, o spin resultante é zero e o estado excitado é chamado de singleto (S_n). Se o spin do estado excitado não tem a mesma orientação do estado fundamental, o spin total é um e o estado excitado é denominado tripleto (T_n). Regras de seleção e simetria determinam quais transições eletrônicas são permitidas^{9,10}. A princípio qualquer nível vibracional do estado excitado pode ser ocupado na absorção, gerando um perfil de intensidades, que é o espectro de absorção. Para moléculas simples, pequenas, rígidas, o

espectro de absorção pode ser bem resolvido, permitindo resolução vibracional e até mesmo uma sutil estrutura rotacional.

A molécula nessa nova configuração eletrônica tende a retornar ao estado fundamental por mecanismos de desativação radiativos ou não radiativos. O **mecanismo de desativação radiativo** é denominado luminescência e definida como a relaxação, de um átomo ou molécula excitada, através da re-emissão da energia absorvida na forma de fótons. A onda eletromagnética emitida na luminescência tem em regra energia menor do que a energia absorvida. De acordo com o processo de emissão, a luminescência divide-se em fluorescência (tempo de vida típico de 10^{-9} - 10^{-6} s), com transição radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (singleto/singleto) e fosforescência (tempo típico de 10^{-3} - 10^2 s) que envolve estado de multiplicidade de spin diferente (singleto/triplete). A emissão luminescente obedece às mesmas regras de seleção da absorção.

O espectro de luminescência poderá ter a mesma progressão vibracional da absorção decorrente da transição do nível vibracional zero do estado excitado (fundo da banda) a vários níveis vibracionais do estado fundamental de acordo com a regra de Kasha (1950)¹¹. Diz-se que o espectro de emissão é a imagem especular do espectro de absorção, como ilustra a Figura 1.1. Isso é válido somente para um conjunto *hipotético* de moléculas: geralmente pequenas, rígidas, que não mudam de conformação durante a absorção e não perdem muita energia via processos não radiativos. De acordo com a fonte de energia usada para a excitação da molécula, distinguem-se os tipos de luminescência: a eletroluminescência, bioluminescência, fotoluminescência entre outras. Nesta última a interação da radiação luminosa (região UV-VIS.) com a matéria promove transições eletrônicas induzidas por absorção de um fóton (escala temporal $\sim 10^{-15}$ s), que será o assunto desta tese.

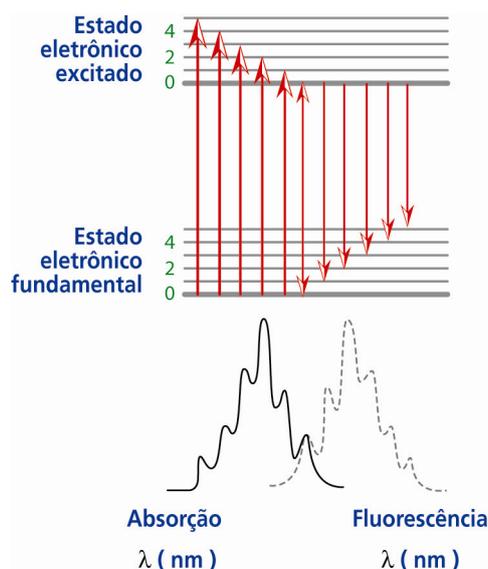


Figura 1.1 – Esquema hipotético de níveis de energia associados aos processos de emissão e absorção, tal qual imagem especular.

Os **processos não radiativos**^{12,13,14} via mecanismos físicos em uma espécie excitada isolada estão descritos no diagrama de Jablonski da Figura 1.2, mas mecanismos fotoquímicos também podem ocorrer, tal como dissociação e isomerização. Como mostra o diagrama, o processo de relaxação vibracional (RV) que leva o estado excitado ao nível vibracional zero por perda de energia através da emissão de fônons. Outro mecanismo de relaxação muito rápido é a conversão interna – CI que leva o sistema de um nível eletrônico excitado para um nível eletrônico excitado adjacente de menor energia e mesma multiplicidade de spin. A probabilidade de ocorrência da CI é inversamente proporcional à diferença de energia entre os níveis em que ela ocorre. Como a diferença de energia entre níveis excitados é pequena em comparação com $S_1 \rightarrow S_0$, a CI costuma ocorrer somente até o sistema atingir o estado excitado de menor energia S_1 (fundo da banda dos estados excitados). A larga faixa de energia entre os estados S_1 e S_0 torna CI entre esses níveis pouco prováveis. O cruzamento inter sistema – CIS é o responsável pela ocupação dos estados tripleto a partir de um estado singlete correspondente, e representa transições isoenergéticas entre estados de multiplicidades de spin diferentes. O estado excitado será desativado por contribuição de

todos os mecanismos descritos, obedecendo a uma cinética associada aos tempos de vida de cada um desses processos. No APÊNDICE A, estão resumidas as regras de seleção e tempos de vida para os processos de desativação.

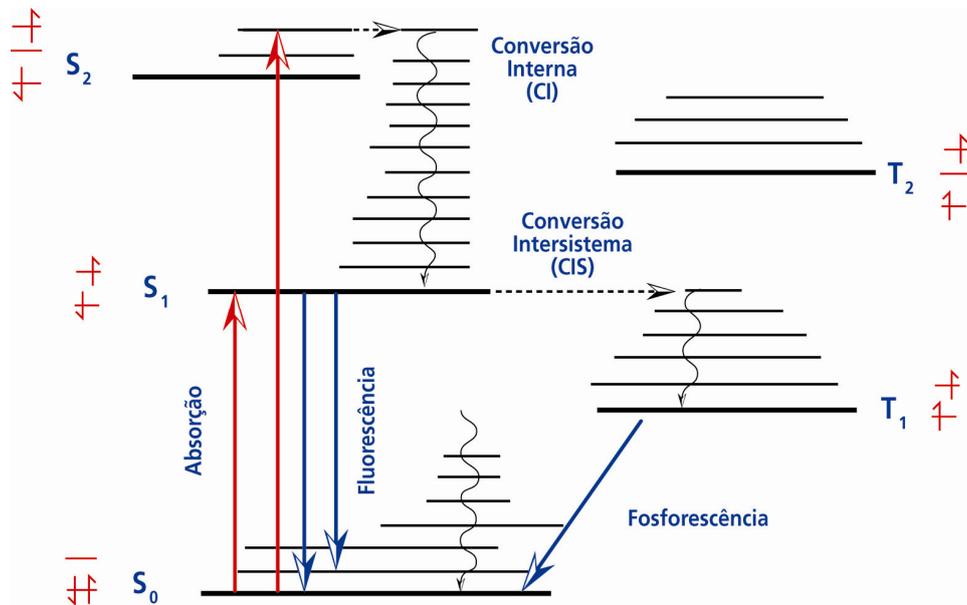


Figura 1.2 – Diagrama de Jablonski. Esquema dos processos fotofísicos em uma molécula, representado a partir dos níveis de energia.

Considerando-se iluminação contínua sobre uma molécula D, o número de fótons absorvidos não depende do tempo e a taxa de formação do estado excitado D* é ¹³:

$$d \frac{[D^*]}{dt} = 0 \quad (1)$$

A taxa de formação do estado excitado pode ser igual à taxa de perda:

$$d \frac{[D^*]}{dt} = I_a - (\kappa_{PL} + \kappa_{CIS} + \kappa_{CI})[D^*] \quad (2)$$

Onde I_a é a taxa de absorção e κ_{PL} , κ_{CIS} e κ_{CI} são as taxas de desativação luminescente, de cruzamento inter sistema e de conversão interna.

A solução da equação 2 determina a razão de formação do estado excitado, que depende da intensidade de luz absorvida (I_a) e das taxas de desativação:

$$[D^*]_{SS} = I_a / (\kappa_{PL} + \kappa_{CIS} + \kappa_{CI}) \quad (3)$$

O rendimento quântico primário de um processo é definido pela razão entre fótons gerados no processo e fótons absorvidos. O rendimento quântico de fluorescência é então¹³:

$$\Phi_{PL} = \frac{\kappa_{PL} [D^*]_{SS}}{I_a} = \frac{(\text{fótons emitidos})}{(\text{fótons absorvidos})} \quad (4)$$

Substituindo (3) em (4) obtém-se o rendimento quântico de fluorescência como razão entre a taxa relativa ao processo de luminescência e os processos que com ela competem:

$$\Phi_{PL} = \frac{\kappa_{PL}}{\kappa_{PL} + \kappa_{CIS} + \kappa_{CI}} \quad (5)$$

Em um sistema irradiado por um pulso luminoso de curtíssima duração a população do estado excitado decai de acordo com a equação diferencial:

$$-d \frac{[D^*]}{dt} = (\kappa_{PL} + \kappa_{CIS} + \kappa_{CI}) [D^*] \quad (6)$$

A solução da equação 6 descreve o decaimento da população do estado excitado em função do tempo segundo a seguinte exponencial:

$$D^* = D_0 * \exp[-(\kappa_{PL} + \kappa_{CIS} + \kappa_{CI})t] \quad (7)$$

O tempo de vida do estado excitado singleto (τ_S) é proporcional ao inverso da soma de todas as taxas que competem na desativação, ou seja, processos não radiativos (κ_{rad}) e radiativos (κ_{nr}):

$$\tau_S = \frac{1}{\kappa_{PL} + \kappa_{CIS} + \kappa_{CI}} = \frac{1}{\kappa_{rad} + \kappa_{nr}} \quad (8)$$

A emissão de fluorescência (κ_{PL}) corresponde ao processo radiativo (κ_{rad}), enquanto os processos não radiativos (κ_{nr}) compreendem entre outros a formação de estados tripleto (κ_{CIS}) e conversão interna (κ_{CI}). Experimentalmente é possível determinar o tempo de vida do estado excitado singleto pela detecção de um fóton emitido com relação ao fóton incidente, usando-se a técnica de espectroscopia resolvida no tempo com arranjo de contagem de fótons, descrita no capítulo 2.

Se a fluorescência envolve a transição do mais baixo nível do estado excitado ao estado fundamental e não há competição de outro caminho de desativação, o tempo de vida do estado excitado singleto τ_S corresponde ao tempo de vida intrínseco ou natural (τ_o) dado pelo inverso da taxa de emissão de fluorescência:

$$\tau_o = \frac{1}{\kappa_{PL}} \quad (9)$$

O tempo de vida natural pode ser estimado a partir do espectro de absorção, coeficiente de extinção e espectro de emissão^{12,59} ou a partir do tempo de vida (τ_S) e rendimento quântico⁵⁹.

1.2 MECANISMOS DE DESATIVAÇÃO BIMOLECULARES

Os mecanismos de desativação descritos no diagrama de Jablonski representam processos que ocorrem na própria molécula. Na presença de outras moléculas, sejam elas de mesma espécie ou espécies diferentes, aparecem mecanismos de desativação bimoleculares, incluindo reação fotoquímica, formação de complexos de transferência de carga, transferência de energia radiativa e não-radiativa.

1.2.1 Transferência de carga

A transferência de carga pode ocorrer de várias formas: i) formação de dímeros no estado eletrônico fundamental; ii) formação de dímeros no estado eletrônico excitado (excímero); iii) formação de carga. Esses processos dependem fortemente da temperatura e solvente, e ocorrem para moléculas suficientemente próximas para haver sobreposição dos orbitais moleculares ou em soluções que permitam a difusão das espécies.

1.2.2 Transferência de energia radiativa ou trivial

A transferência de energia radiativa (ou reabsorção) é o processo no qual a molécula D no estado excitado D^* emite um fóton ($h\nu$) que é reabsorvido pela molécula A promovendo-a ao estado excitado A^* como ilustrado abaixo:



Esse processo depende da sobreposição espectral da emissão do doador D e absorção do receptor, do coeficiente de absorção molar do receptor, da concentração de receptor e do rendimento quântico de emissão do doador (Φ_{PL}). Não há dependência com a distância entre D e A e não ocorrem mudanças do tempo de vida do sistema.

1.2.3 Transferência não-radiativa de energia

Existem duas descrições para o mecanismo não radiativo de transferência de energia¹⁵: a transferência do tipo Förster (coulômbica) e do tipo Dexter (super troca, múltipla troca).

Transferência de energia múltipla troca (Exchange – ou Dexter)

A transferência de energia não radiativa de múltipla troca (*Exchange* – ou Dexter), inicialmente investigada por Dexter (1953)¹⁶, atua em distâncias até 8-12 Å, pois requer moléculas suficientemente próximas para haver interação entre suas nuvens eletrônicas (interpenetração orbital). O doador no estado excitado transfere um elétron da banda de condução para a banda de condução do receptor (Figura 1.3), e simultaneamente o receptor transfere um elétron da banda de valência para a banda de valência do doador (recirculação de elétrons ou múltipla-troca). Devido à troca de elétrons esse tipo de transferência é confundido com transferência de carga, mas nesse caso não há formação de radicais e as cargas da molécula se conservam. Essa transferência requer sobreposição direta entre os orbitais envolvidos e a restrição de spin deve ser obedecida para a conservação global de spin. A taxa de transferência de energia assemelha-se à taxa de difusão e depende do raio de Bohr efetivo da distância entre doador e receptor, e da sobreposição espectral¹².

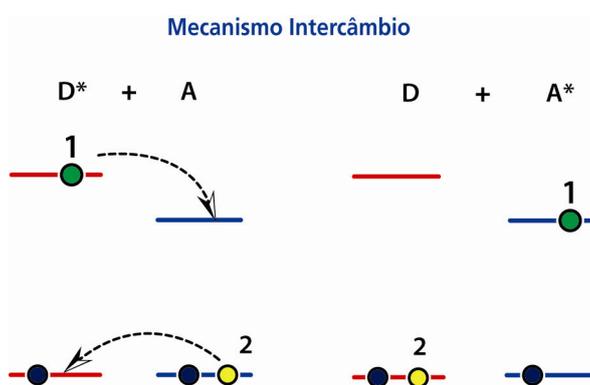


Figura 1.3 – Esquema do mecanismo de múltipla troca no processo de transferência de energia de Dexter, mostra os elétrons 1 (verde) e 2 (amarelo) trocando de molécula

Transferência de energia ressonante (Resonant Energy Transfer - RET) – Förster.

As primeiras observações do fenômeno de transferência de energia (apud ¹⁷) aconteceram há quase um século, em 1923, em que Cario e Franck observaram que uma mistura de vapores de mercúrio e tálio, irradiada no comprimento de absorção do mercúrio, emitia fluorescência correspondente ao tálio. Em 1927, Jean-Baptiste Perrin percebeu que a energia poderia ser transferida de uma molécula excitada para sua vizinhança através de interações eletrodinâmicas (osciladores acoplados) sem emissão de fóton intermediário, elaborando um modelo com bases na teoria clássica. Anos depois, Francis Perrin (1932) modificou a teoria de seu pai, usando conceitos da mecânica quântica para explicar a transferência de energia.

Em 1948, Theodor Förster¹⁸ estendeu o trabalho dos Perrin, apresentando uma formulação matemática para a transferência de energia segundo um mecanismo ressonante. Neste, o campo oscilante das moléculas doadoras no estado excitado induziria oscilação dos dipolos das moléculas receptoras, ocorrendo transferência de energia entre dipolos numa região delimitada por um raio crítico. Não envolveria contato físico ou troca de elétrons, como mostra a Figura 1.4. Förster concluiu que a eficiência de transferência variava com o inverso da distância entre os dipolos à sexta potência (interação dipolo-dipolo), definiu a separação molecular crítica, R_0 (agora chamado raio de Förster), no qual a taxa de transferência de energia é igual à taxa de emissão de fluorescência^{12,13,14}, e quantificou a integral de sobreposição espectral. Os valores estimados por Förster para distância crítica de transferência de energia mostraram excelente acordo com os valores obtidos experimentalmente.

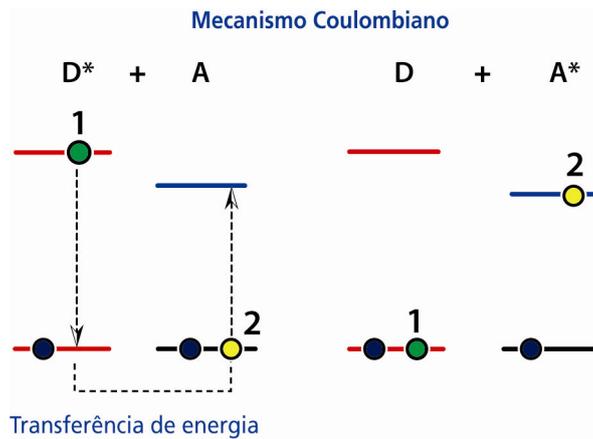


Figura 1.4 – Esquema do mecanismo de transferência de energia ressonante mostra que os elétrons 1 (verde) e 2 (amarelo) permanecem no doador e receptor respectivamente.

Os conceitos que embasam a teoria de Förster motivaram o desenvolvimento de técnicas hoje aplicadas para medir a distância entre sítios específicos de proteínas e outros sistemas biológicos^{19,20}, investigar o ordenamento em fases líquido-cristalinas^{21,22} e controlar a transferência de energia em polímeros conjugados orientados.^{23, 24, 25}

1.3 FORMALISMO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RESSONANTE

A transferência de energia ressonante (κ_{TE}), tratada em termos da mecânica quântica, representa um processo de perturbação dependente do tempo de primeira ordem, descrita pela regra de Ouro de Fermi^{26,27}:

$$\kappa_{TE} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_{D^*}, \Psi_A | U | \Psi_{A^*}, \Psi_D \rangle \right|^2 \quad (10)$$

O elemento de matriz $|M|^2$ descreve a atuação da força de interação U sobre as autofunções que representam o estado inicial $|\Psi_{D^*}, \Psi_A\rangle$ e final do sistema $|\Psi_D, \Psi_{A^*}\rangle$. A Figura 1.5 ilustra o estado inicial, Doador excitado (D^*) e receptor no estado fundamental (A), e estado final, receptor excitado (A^*) e doador no estado fundamental (D).

A transferência de energia depende dos níveis vibracionais (M e N) disponíveis para os estados excitado e fundamental, a dada temperatura representada pelas funções f . O segundo termo representa o elemento de matriz de interação e o último termo corresponde à condição de ressonância (relacionada à sobreposição espectral).

$$\kappa_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{M_D} \sum_{N_A} f(E_{D^*M_D}) f(E_{AN_A}) \left| \langle \Psi_{D^*M_D}, \Psi_{AN_A} | U | \Psi_{DN_D}, \Psi_{A^*M_A} \rangle \right|^2 \quad (11)$$

$$\times \delta(E_{D^*M_D} + E_{AN_A} - E_{A^*M_A} - E_{DN_D})$$

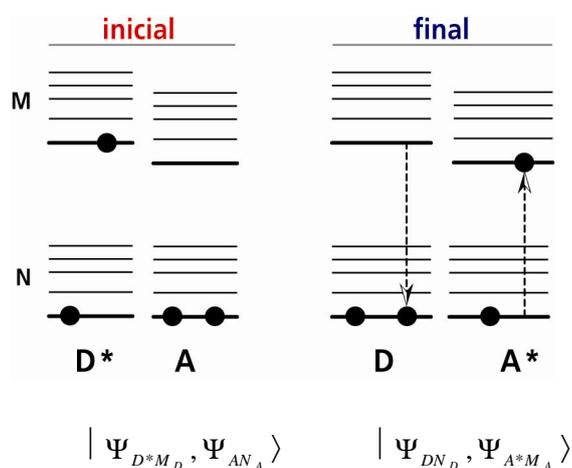


Figura 1.5 - Diagrama de níveis de energia dos estados inicial e final do processo de transferência de energia.

O elemento de interação U ²⁷ se refere à interação Coulombiana entre as densidades de cargas do doador $\rho(\vec{r}_D)$ e receptor $\rho(\vec{r}_A)$:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d\vec{r}_D \int d^3\vec{r}_A \frac{\rho(\vec{r}_D)\rho(\vec{r}_A)}{|\vec{R} - \vec{r}_A + \vec{r}_D|} \quad (12)$$

De acordo com Förster, nessa região espacial predomina o termo de interação dipolo-dipolo (U^{dip}), $\vec{\mu}_D$ e $\vec{\mu}_A$ são os operadores momento de dipolo induzido (ou ainda momento de dipolo de transição entre estados fundamental e excitado) do doador e receptor respectivamente e R é a distância entre os dipolos ($\vec{R} = R\hat{r}$):

$$U^{dip} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A - 3(\vec{\mu}_D \cdot \hat{r})(\vec{\mu}_A \cdot \hat{r})}{R^3} \right] \quad (13)$$

A taxa de transferência de energia κ_{TE} da equação (11) é reescrita como:

$$\kappa_{TE} = \frac{9000(\ln 10)}{128\pi^5 N_{AV}} \frac{k^2 \Phi_D}{\eta^4 \tau_D R^6} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (14)$$

onde k^2 é o fator de orientação para o acoplamento entre os dipolos do doador e receptor, Φ_D e τ_D são a eficiência quântica de fluorescência e o tempo de vida do doador na ausência do receptor, η é o índice de refração do meio onde doador e receptor estão imersos e N_{av} é a constante de Avogadro. A integral de recobrimento espectral é obtida pela área de sobreposição dos espectros de emissão do doador (F_D) e absorção (ϵ_A) do receptor em número de onda ($\bar{\nu}$):

O fator de orientação k para o acoplamento entre os dipolos doador e receptor (Figura 1.6) depende do ângulo (θ_{DA}) relativo entre os seus vetores e dos ângulos (θ_D e θ_A) que estes formam com a linha que une os respectivos centros de gravidade $k^2 = \cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A$. Esse fator depende da geometria permitida ao sistema²⁸. Para uma distribuição aleatória dos dipolos (soluções), sistema no qual a teoria de Förster foi embasada, $k^2=2/3$.

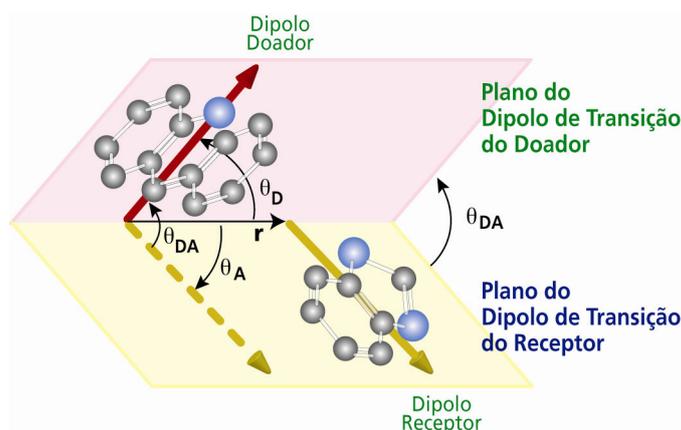


Figura 1.6 – Esquema representando a orientação dos dipolos das moléculas doadora e receptora em termos das coordenadas.

A equação (14) para transferência de energia κ_{TE} entre moléculas que encontram-se a uma distância R , segundo Förster, é então dada por:

$$\kappa_{TE} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 ; \quad (15)$$

onde $\tau_D = 1/(\kappa_{rad} + \kappa_{nr})$ é o tempo de vida do emissor na ausência do receptor (definido pelas taxas de desativação radiativa κ_{rad} e não radiativa κ_{nr}) e R_0 é a distância crítica de transferência (raio de Förster), geralmente compreendida entre 10 e 100 Å:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)k^2\phi_D J}{128\pi^5\eta^4 N_{AV}} \quad (16)$$

O raio de Förster é característico de um par doador-receptor, sendo função das suas propriedades espectrais via integral de recobrimento espectral $J = \int_0^\infty F_D(\bar{\nu})\epsilon_A(\bar{\nu})\frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4}$. Quanto maior o recobrimento espectral mais eficiente é a transferência de energia.

A eficiência quântica de transferência de energia é dada então pela razão entre a taxa de transferência de energia e a soma de todas as taxas que competem com esse processo:

$$\phi_{TE} = \frac{\kappa_{TE}}{(\kappa_{Rad} + \kappa_{nr}) + \kappa_{TE}} \quad (17)$$

Adotando κ_{TE} da equação 15 podemos reescrever a eficiência de transferência em função do raio de Förster e da distância doador-receptor^{29,30,59}:

$$\phi_{TE} = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (18)$$

Em filmes com anisotropia na disposição das moléculas ou estruturas em camadas, as interações entre dipolos dependem da geometria, havendo desvios do modelo de Förster. Em 1970, Kuhn³¹ sugeriu um modelo que considera a interação entre espécies contidas em camadas com diferentes geometrias, considerando outros termos de interação coulombiano (dipolo-dipolo, quadrupolo...). Atualmente descreve-se a dependência com a distância para a transferência de energia em sistemas de camadas (ou multicamadas) de acordo com a geometria³: $1/r^6$ para interação ponto a ponto, $1/r^4$ para ponto a plano e $1/r^3$ ponto a camada como ilustrado na Figura 1.7. O referido plano corresponde a uma superfície bidimensional, enquanto a camada considera uma composição de planos sendo uma estrutura tridimensional e espessura diferente de zero.

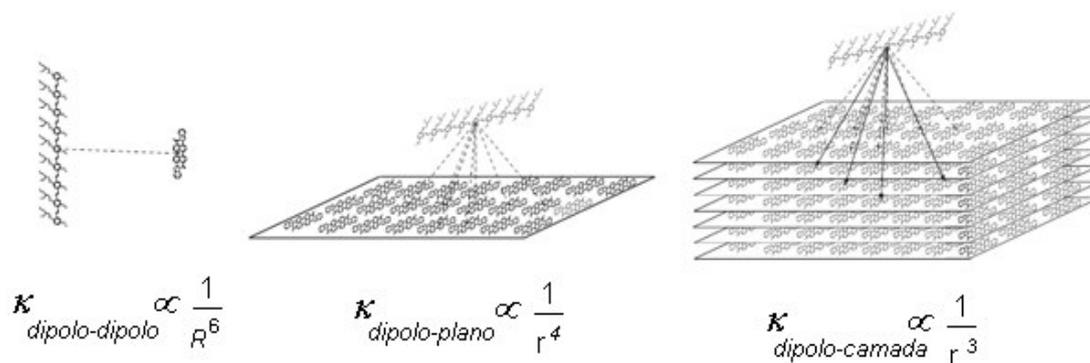


Figura 1.7 – Representação da dependência da transferência de energia com a distância e a geometria dos cromóforos em estruturas lamelares.

Em geral a eficiência quântica de transferência de energia (Φ_{TE}) pode ser escrita em função da distância entre doador e receptor (r), como:

$$\Phi_{TE} = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{r_0}\right)^n} \quad (19)$$

na qual r_0 é a distância crítica de transferência de energia e n é o fator de dependência da transferência de energia com a geometria.

A compreensão do mecanismo de transferência de energia em sistemas multilamelares visa ao aumento de eficiência de dispositivos ópticos e células fotovoltaicas. Surgiu então grande número de trabalhos empregando a técnica LB (Langmuir-Blodgett) na construção de filmes estruturados, pois permite variar a distância entre camada doadora e receptora por intermédio de camadas de espaçador. Penner *et al*³² em 1988 estudaram a transferência entre corantes dispostos em camadas e com agregação do tipo J constatando uma dependência de $1/r^4$. Del Cano *et al* 2001³³ usaram um derivado do perileno como doador e uma espécie de ftalocianina como receptor e também encontraram a dependência $1/r^4$. Slung *et al* em 1995³⁴ obtiveram $1/r^4$ para cromóforo doador/derivado de perileno e $1/r^3$ para doador/superfície semicondutora contendo silício atuando como receptor.

As técnicas de fluorescência resolvida no tempo destacam-se no desenvolvimento da área. Inicialmente os estudos eram realizados medindo-se a intensidade de emissão e a eficiência quântica relativa, método que apresenta desvantagens porque a eficiência quântica depende da distribuição angular da radiação que varia com a distância e tem interferência do substrato. A dependência de $1/r^3$ é esperada em sistemas contendo superfícies metálicas³⁵ e descreve a interação entre o dipolo do cromóforo e o nível de Fermi do metal. Yun propôs um modelo NSET^{36,37} que se aplica a nanopartículas metálicas e tem sido usado para caracterizar células fotovoltaicas³⁸.

1.4 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA EM POLÍMEROS CONJUGADOS

Diferentemente dos semicondutores inorgânicos, como o silício, nos polímeros conjugados as bandas de energia não podem ser calculadas com precisão. Apesar disso, os resultados experimentais são normalmente analisados à luz da teoria de bandas³⁹, atribuindo os níveis de energia ao grau de conjugação do polímero. Para ilustrar, mostra-se na Figura 1.8 um esquema de um copolímero com segmentos conjugados e não conjugados, em que há uma distribuição de segmentos com diferentes tamanhos de conjugação. A distribuição ocorre pois imperfeições como impurezas, defeitos estruturais provenientes da própria síntese (resíduo de cadeias orgânicas, torções) ocasionam quebras na conjugação.

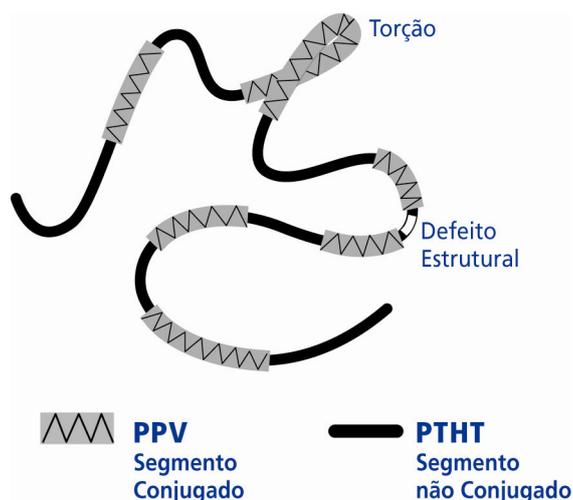


Figura 1.8 – Representação estrutural de um copolímero conjugado.

Na aplicação da teoria de bandas a polímeros, o elétron π deslocalizado na conjugação comporta-se como elétron confinado em uma caixa de comprimento a , i.e, o tamanho da conjugação (Figura 1.9). As funções de onda de elétrons e buracos satisfazem as condições de contorno impostas por esse poço quântico com estados discretos de energia dependentes da dimensão da conjugação. O modelo considera estados eletrônicos não localizados em uma distribuição (largura Γ) de segmentos conjugados de diferentes dimensões (Figura 1.10).

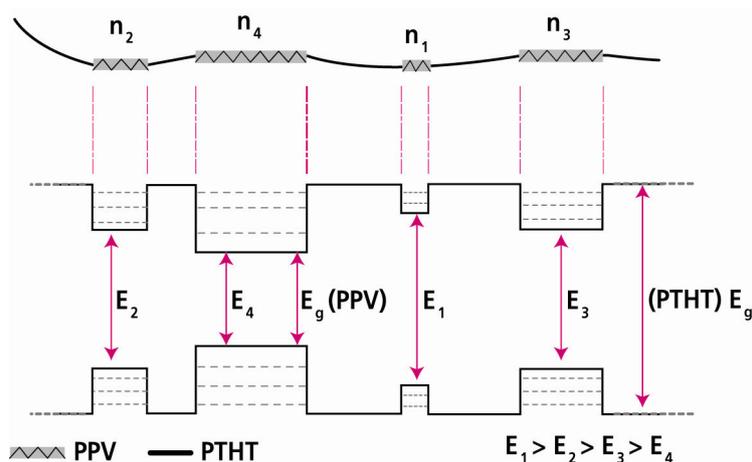


Figura 1.9 – Esquema tratando o segmento conjugado como poço quântico.

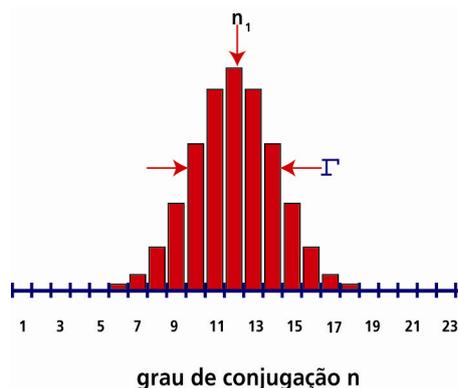


Figura 1.10 – Distribuição dos estados eletrônicos em função do grau de conjugação.

Em polímeros conjugados o conjunto de orbitais ligantes (banda π) de maior energia ocupados e de orbitais antiligantes (banda π^*) desocupados de menor energia são representados pelos orbitais de fronteira, HOMO (sigla em inglês para *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (sigla em inglês para *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) respectivamente. O processo de absorção de fótons promove um elétron da banda de valência (HOMO) completamente preenchida à banda de condução (LUMO), formando um par elétron na banda de condução e buraco na banda de valência, ligados por interação coulombiana. Desse efeito surge a imagem pictórica do éxciton. O decaimento radiativo (luminescência) ocorre pela recombinação do par e extinção do éxciton (transição do tipo $\pi^* \rightarrow \pi$).

Para os polímeros conjugados, assim como para qualquer molécula, o estado excitado apresenta uma situação de não equilíbrio e o tempo de permanência nesse estado é bastante curto. O sistema polimérico também está sujeito a desativações por vias radiativas e não radiativas. Na fotofísica desses materiais inclui-se o *processo de migração da excitação eletrônica* que em geral combina transferência de energia e transferência de carga ocorrendo por caminhos intermolecular ou intramolecular. A condição para a migração da excitação é a proximidade das espécies e a pequena diferença entre as energias correspondentes ao estado excitado. Nessa condição a excitação migra dos segmentos que não emitem para os segmentos com energia de *gap* cada vez menores até encontrar uma condição de relaxação radiativa

(Figura 1.11), ou simplesmente desativa com perda de energia^{12,25}. A forma da distribuição de conjugação é fundamental na determinação dos espectros de absorção e emissão do material. Um polímero conjugado absorve radiação em uma faixa de energia devido à largura da distribuição de tamanhos de conjugação, no entanto a emissão ocorre apenas naqueles segmentos com baixo *gap* de energia (segmentos com elevado grau de conjugação). Assim o espectro de emissão (região UV-Vís) será mais estreito e bem resolvido que o espectro de absorção.

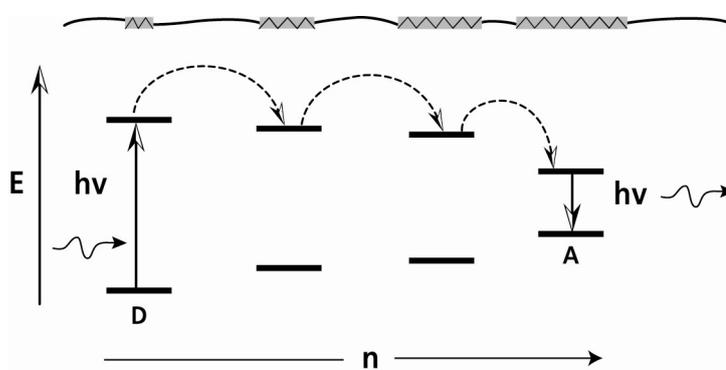


Figura 1.11 – Esquema de migração de energia de segmentos de menor conjugação a segmento de maiores conjugação, que apresentam menor energia de *gap*.

A fotofísica de polímeros conjugados tem sido muito estudada desde a década de 1980. Wong⁷⁴ e colaboradores em 1987 utilizaram um polímero convertido termicamente com diferentes graus de conversão, além de amostras estiradas para medidas do tempo de vida de decaimento dependentes da direção da luz de excitação e orientação dos segmentos conjugados. Verificaram que há dependência entre o tamanho de conjugação e os processos não radiativos, e o aumento do grau de conjugação causa deslocamento do pico da PL para maiores comprimentos de onda, isto é menor energia de *gap*. A frequência de vibração é também afetada pelo tamanho da conjugação, visto no espectro de PL como diferente resolução das estruturas vibrônicas para diferentes conjugações (mais resolvido para mais conjugado)⁴⁰. Amostras com maior conjugação exibem menor intensidade de PL e decréscimo no tempo de vida, pois estão sujeitas a um mecanismo de desativação não radiativo mais

eficiente. Os autores encontraram um decaimento mono exponencial para amostras com baixo grau de conversão e irradiação com campo elétrico polarizado perpendicularmente à direção de orientação preferencial dos segmentos. O aumento do grau de conversão e a excitação paralela ao segmento favorecem um caminho não radiativo (processo de recombinação não linear) visto por um encurtamento do tempo de vida e decaimento não mono exponencial. Com a diminuição da temperatura, o mecanismo de decaimento se torna mais lento e pouco depende do grau de conjugação⁷⁴.

CAPÍTULO 2 : TÉCNICAS EXPERIMENTAIS, ARRANJOS E MÉTODOS

A técnica de fabricação de filmes automontados (LbL) foi essencial para este trabalho pois permite a fabricação de heteroestruturas moleculares com dimensões de nanômetros, ordem de grandeza necessária para o estudo de transferência de energia. Além da descrição desta técnica serão apresentadas as técnicas de caracterização dos filmes.

2.1 FABRICAÇÃO DE FILMES HETEROESTRUTURADOS

A técnica de automontagem (ou *Layer by Layer* - LbL), proposta pelo pesquisador Gero Decher no início da década passada, representou grande avanço em nanociência e nanotecnologia pois permite o controle molecular da estrutura de filmes finos^{41,42,43}. Baseada em interações eletrostáticas, permite a adsorção de camadas alternadas de material aniônico e catiônico sobre um substrato sólido. Um substrato carregado negativamente quando imerso em solução contendo cátions adsorve uma camada do polycation. Esse sistema, agora com carga positiva, é imerso em solução contendo aniões na qual ocorre a adsorção de outra camada. A adsorção de duas camadas de cargas opostas constitui uma bicamada e o controle da espessura é obtido pela adsorção de sucessivas bicamadas. A Figura 2.1 ilustra o processo de formação de uma bicamada. Além de não exigir equipamentos sofisticados, os filmes podem ser depositados em substratos com qualquer geometria. São homogêneos, podem combinar uma infinidade de espécies moleculares dispostas em camadas organizadas.

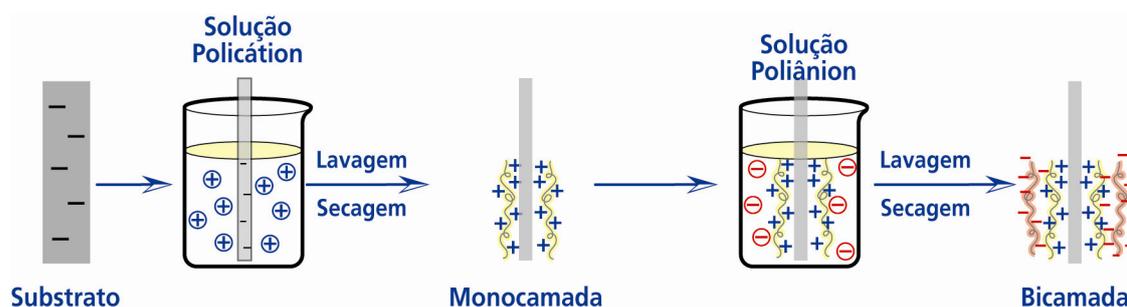


Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de fabricação de filmes finos pela técnica de automontagem.

Os primeiros filmes automontados do polímero PPV foram produzidos por Rubner e colaboradores^{44,45}. Há hoje muitos trabalhos com filmes automontados, com destaque para a fabricação de sensores^{46,47,48}. O grande potencial da técnica permite a combinação de uma vasta classe de materiais, como polímeros com corantes⁴⁹, materiais biológicos⁵⁰, e inorgânicos^{51,52}.

2.2 ABSORÇÃO ÓPTICA

Para as medidas de absorção óptica da região do UV-VIS foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2001, do Grupo de Polímeros (IFSC), com medidas por transmitância no intervalo entre 190 e 1100nm.

2.3 FLUORESCÊNCIA ESTACIONÁRIA

Os espectros de emissão foram obtidos com um espectrofluorímetro (Spectrofluorophotometer Shimadzu RF-5301 PC) equipado com uma lâmpada de Xe do Grupo de Polímero Prof. Bernhard Gross. Nesse equipamento o feixe de excitação e o detector estão dispostos a 90 graus. A amostra foi posicionada de forma que a emissão seja coletada na mesma face de incidência (*front face*) ou na face oposta. A desvantagem desse espectrofluorímetro é que não há liberdade de movimentação dos componentes ópticos e espaço para utilização de criostatos. Também foi usado um espectrofluorímetro (Jobin Yvon FLUOROLOG) do grupo

OEM da Universidade de Durham. Nesse equipamento há possibilidade de utilização de porta amostras em criostato para variação de temperatura e produção de vácuo, como também o uso de esfera integradora (Bentham 3") que homogeneiza a luz emitida.

2.4 FLUORESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO

Os dados de fluorescência resolvida no tempo foram adquiridos em um arranjo de contagens de fótons únicos com correlação temporal, detecção com placa de microcanais, aqui chamado simplesmente de TCSPS (*Time Correlated Single Photon Counting*), e também um arranjo equipado com detector tipo câmera rápida, chamado arranjo SC (*Streak Camera*). Esses equipamentos foram usados no Instituto de Materiais Fotônicos de Durham (*Durham Photonic Materials Institute*)⁵³, na Inglaterra, sob supervisão dos Profs. Andy Monkman e Fernando B. Dias.

Contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC)

A técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (*TCSPC- Time Correlated Single Photon Counting*) é usada na determinação do tempo de vida do decaimento do estado eletrônico excitado singlete^{54,55}, obtida através do monitoramento da fluorescência a um determinado comprimento de onda. A Figura 2.2 (a) mostra o arranjo experimental. A fonte de excitação é um laser pulsado (~200 femtosegundos) Ti:Safira (Coherent Mira 900D), com comprimento de onda de 720 a 1000 nm, frequência de repetição 76 MHz), acoplado a um cristal gerador de segundo harmônico (360 a 500 nm).

A luz de excitação é dividida em dois pulsos correlacionados temporalmente. O primeiro é detectado por um fotodiodo seguido por um discriminador de pulso (D1), sendo que um sinal elétrico é gerado e enviado ao TAC (conversor Tempo-Amplitude). O segundo pulso segue até a

amostra, com ela interagindo, e gerando um pulso de emissão característico do material que é coletado coplanarmente à face de excitação (*front-face*) por um monocromador SpectraPro-2300i (Acton Research Corporation) associado a uma fotomultiplicadora com placa de micro canais (MCP) Hamamatsu modelo R3809U-50. As medidas foram realizadas num criostato (modelo VNF-100 Janis Research Inc.) em condição de vácuo e à temperatura ambiente. O sinal passa por um segundo discriminador que compara a forma e amplitude do pulso e manda um sinal de parada para o TAC. O TAC é um dispositivo que inicia a rampa de carga de um capacitor acionado pelo sinal D1 e finaliza o processo com o sinal de D2. O sinal de saída é a diferença de potencial gerada no capacitor, proporcional à diferença de tempo entre o evento de excitação e a detecção do primeiro fóton emitido pelo material. Esse sinal elétrico é enviado a um conversor analógico-digital, e então transferido a um determinado local na memória de um analisador de múltiplos canais, correspondendo a uma dada contagem para o canal. A repetição desse processo para um elevado número de pulsos de excitação sobre a amostra resulta na acumulação de um histograma de número de contagens em função dos endereços de memória do MCP (Figura 2.2 b). A contagem em cada canal é proporcional à probabilidade de emissão fluorescente no intervalo de tempo Δt . A curva de decaimento de fluorescência da amostra é representada por $c\Delta t$, onde c é o número de canais e Δt é a largura em ps.

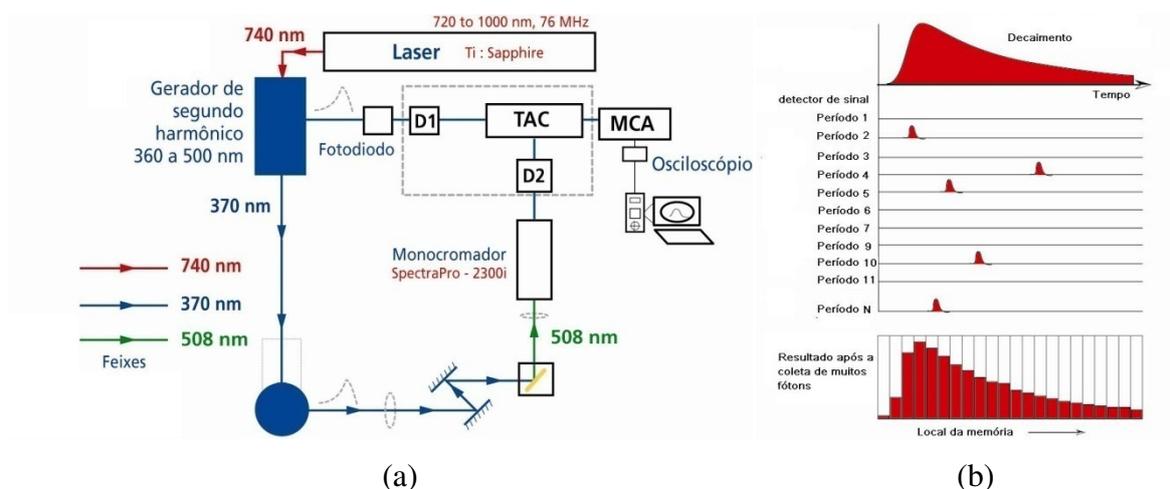


Figura 2.2 – (a) Arranjo Experimental da técnica de TCSPC. (b) Histograma *número de fótons X tempo*, que reproduz o comportamento temporal da emissão da amostra.

No procedimento experimental a curva de decaimento é adquirida usando-se um filtro que bloqueia comprimentos de onda menores que 425 nm, para coletar apenas o comprimento de onda de emissão desejado (cerca de 506 nm). Em seguida, sob a mesma condição do sistema o filtro é removido e uma curva de decaimento é coletada a 375 nm, comprimento de onda do feixe de excitação. Essa curva representa a função de resposta do equipamento (*IRF Instrument Response Function*), usualmente chamada pulso do laser; é fundamental na análise da curva de decaimento. A função de resposta representa a curva de decaimento mais curta que pode ser medida com esse equipamento. À largura a meia altura da amplitude (intensidade) desse pulso está atribuída a resolução temporal da medida (cerca de 23 ps no arranjo utilizado); à forma podem estar associados processos de espalhamento de luz e outros artefatos. No procedimento de análise das curvas de decaimento utiliza-se o software Globals WE[®] que faz a deconvolução entre o pulso de resposta IRF do equipamento e a curva de decaimento do material em estudo (Figura 2.3), ajustando a exponencial de decaimento com tempos de vida.

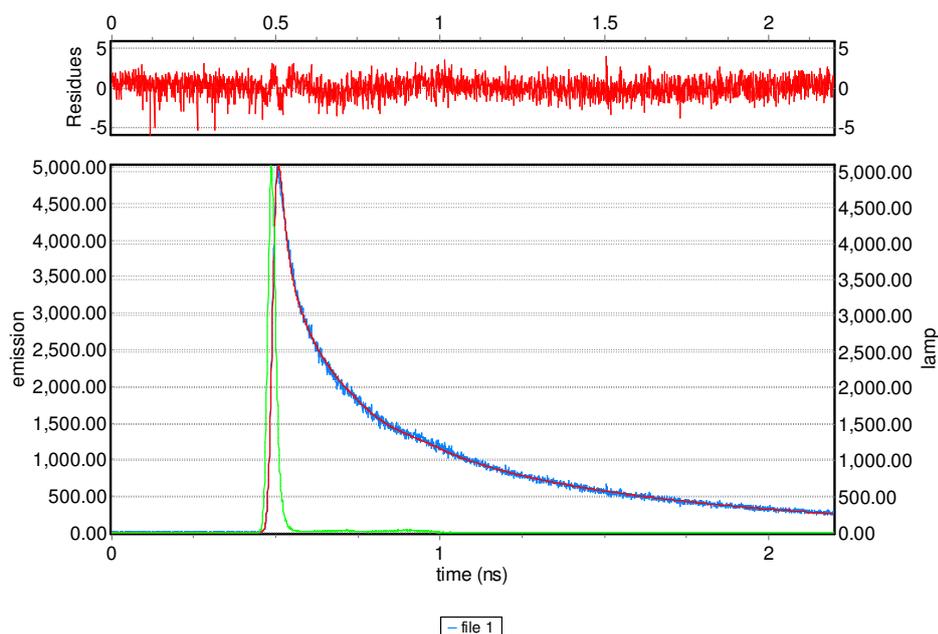


Figura 2.3 – Curva de decaimento (azul), pulso IRF (verde) e ajuste (vermelho) usando o programa Globals nos decaimentos TCSPC. Acima (em vermelho), resíduo do ajuste.

Espectro de fluorescência resolvida no tempo coletados usando câmera rápida (SC)

Os espectros de PL resolvidos no tempo também foram adquiridos usando um detector de alta resolução temporal, chamado tubo de imagens ultra-rápida (do inglês *streak camera*) modelo C5680 Hamamatsu, resolução temporal de 2 ps. Esse arranjo é semelhante ao anterior diferindo somente no sistema de detecção. A câmera de imagem rápida representou um avanço nos sistemas de fluorescência permitindo detectar tempos de vida em escala de picossegundos ou mais curtos^{55,55}, com resolução entre 2-100 ps. Nesse dispositivo esquematizado na Figura 2.4, um fotocátodo registra a chegada de um fecho de luz emitida pela amostra, referente a emissões em diferentes comprimentos de onda, e gera fotoelétrons. Os fotoelétrons são defletidos perpendicularmente sobre uma tela de aquisição de acordo com o instante de chegada ao fotocátodo. A imagem adquirida preserva a informação espacial (referente ao comprimento de onda emitido) com informações adicionais para o tempo de chegada do sinal.

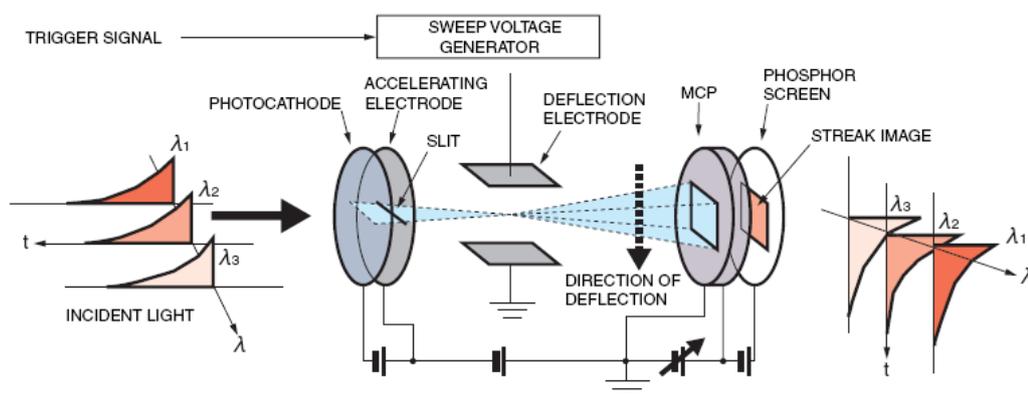


Figure 1: Operating Principle of the Streakscope

Figura 2.4 – Câmera de imagem Rápida⁵⁶ (STREAK CAMERA).

A Figura 2.5 ilustra uma imagem típica (aqui chamada de imagem SC) adquirida com esse arranjo experimental. O eixo x representa os comprimentos de onda do espectro de emissão da amostra e o eixo y representa a evolução temporal na direção ascendente da figura (tal como uma matriz). As cores correspondem ao acúmulo de contagens de fótons emitidos, com maior número de contagens no vermelho diminuindo para o azul. A imagem SC reproduz o espectro de emissão estacionário ao qual chamamos espectro de emissão estacionário SC.

No eixo x a câmera apresenta 640 pixels que limitam a extensão (118 nm) do espectro de emissão coletado, devendo ser a janela de medida centrada no comprimento de onda desejado. No eixo y são 509 pixels havendo quatro opções de passos temporais de contagem para cada pixel. As imagens nesta tese foram adquiridas com T4 cujo passo temporal é de ~4,28 ps totalizando uma janela temporal de 2180 ps. Esse é o passo mais curto permitido para o sistema e foi escolhido pois algumas amostras apresentavam decaimento muito curto.

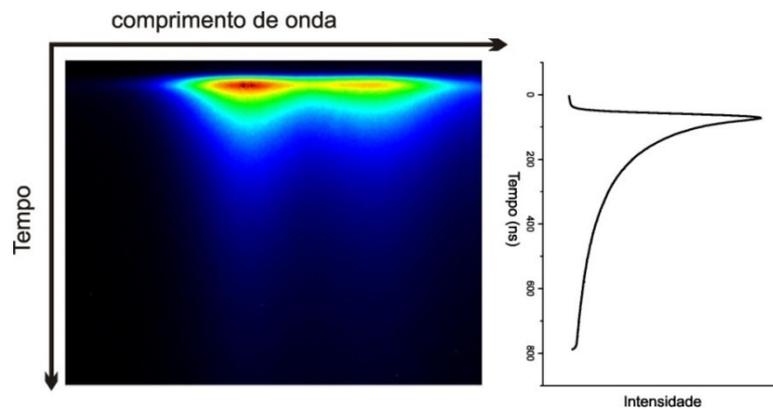


Figura 2.5 – Imagem da Câmera rápida (o eixo x corresponde ao comprimento de onda e y a escala temporal). À direita, curva de decaimento em função do tempo.

Determinação da curva de decaimento

Diversas maneiras de análise foram exploradas nesta tese. Uma delas consiste em construir a curva de decaimento a partir da integral de cada espectro de intensidade de PL em função do tempo a passos pré-determinados (~30 pixels) como mostrado na Figura 2.6. Checou-se que essa curva equivale a fazer uma média das contagens a cada linha do eixo temporal da matriz imagem. Ambas as análises não distinguem as dinâmicas de decaimento para diferentes comprimentos de onda, apresentando apenas o tempo de vida médio sobre o espectro de emissão.

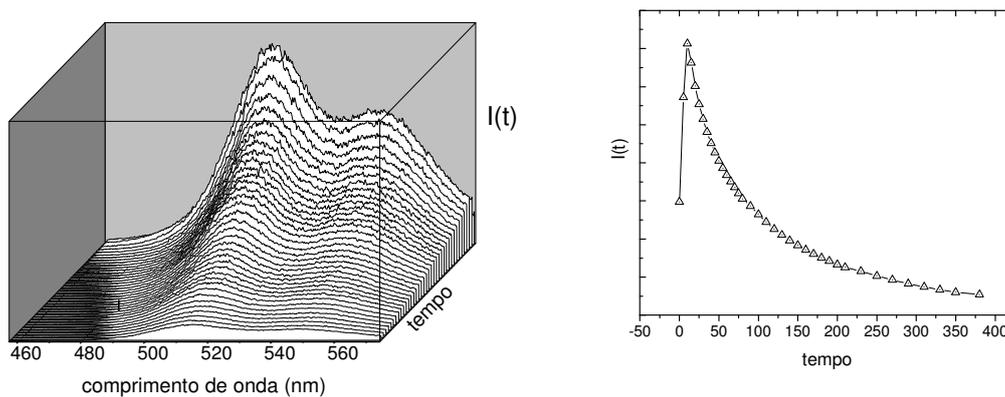


Figura 2.6 – (a) Espectros de intensidade ($I \times \lambda$) em função do tempo, (b) curva de decaimento $I(t) \times$ tempo (resultados hipotéticos).

Havendo mudança da dinâmica de decaimento em função do comprimento de onda, a análise do decaimento médio sobre o espectro limita a obtenção de informações a partir da imagem. Propõe-se que em uma análise mais detalhada o decaimento seja obtido para cada comprimento de onda de interesse^{57,58}. No entanto, se apenas uma coluna da matriz imagem for usada na construção do decaimento, há um elevado ruído. Assim, para análise da curva de decaimento a um determinado comprimento de onda, obteve-se uma média sobre as curvas de decaimento em uma fatia de 5 nm do espectro (cerca de 30 pixels).

2.5 DETERMINAÇÃO DOS TEMPOS DE VIDA E EFICIÊNCIA QUÂNTICA.

O retorno ao estado fundamental de um conjunto de moléculas excitadas segue uma cinética com a intensidade de emissão $I(t)$ descrita como soma de funções exponenciais⁵⁹:

$$I(t) = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (20)$$

onde τ_i é o tempo de vida de um dado processo i e α_i sua amplitude em $t=0$.

O tempo de vida ponderado pela amplitude (*amplitude-weighted lifetime*), chamado nesta tese de tempo de vida representativo* do sistema, tanto na ausência (τ_D) como na presença de receptor (τ_{DA}), é dado por:

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} I(t) dt = \sum_i a_i \tau_i \quad (21)$$

A determinação experimental do tempo de vida do doador na ausência (τ_D) e presença (τ_{DA}) de receptor é possível utilizando-se a equação 21. Seja calculando a integral da intensidade emitida em função do tempo, que é proporcional à área sob a curva de decaimento; ou pelo somatório de τ_i e a_i (amplitude normalizada $a_i = \alpha_i / \sum_i \alpha_i$), cujos valores τ_i e α_i são obtidos pelo ajuste da curva de decaimento segundo a equação 20.

A eficiência de transferência de energia entre doador e receptor (APÊNDICE B) é calculada experimentalmente por:

$$\Phi_{TE} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} = 1 - \frac{\int I_{DA}(t) dt}{\int I_D(t) dt} \quad (22)$$

A eficiência foi calculada a partir dos tempos de vida experimentais e também a partir das intensidades de PL estacionária na ausência e presença de receptor I_D e I_{DA} .

* O cálculo do “tempo de vida representativo” foi adotado, pois permite a comparação do: valor obtido a partir do ajuste dos tempos de vida e contribuições e; do valor obtido a partir da área sob a curva curva de decaimento. O valor real de tempo de vida médio é geralmente calculado usando:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i a_i \tau_i^2}{\sum_i a_i \tau_i}$$

CAPÍTULO 3 : CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E FILMES

*As principais propriedades e características dos materiais utilizados são revistas neste capítulo. Os materiais foram separados em três grupos de acordo com sua função: i) material emissor de fluorescência (poli(*p*-fenileno vinileno); ii) polieletrólitos espaçadores e iii) materiais supressores de fluorescência (azocorante ou ftalocianina). Todos os filmes foram depositados com a técnica de automontagem.*

3.1 APRESENTAÇÃO DOS MATERIAIS

A Figura 3.1 apresenta a estrutura química dos materiais e a Tabela 1 inclui informações gerais como sigla, nome completo, fornecedor e papel desempenhado, bem como a concentração e tempo de imersão no processo de fabricação dos filmes automontados. Os tempos de imersão foram adotados segundo um estudo preliminar de cinética de adsorção, determinando-se o tempo de saturação de adsorção de material por camada. O poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno) (PTHT) e sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS) representam o grupo do emissor; poli(alilamina hidroclorada) (PAH), poli(cloreto de dodecildimetilamônio) (PDAC), poli(ácido vinil sulfônico) (PVS) e poli(4-estireno sulfonado de sódio) (PSS) são polieletrólitos ora atuando como elementos espaçadores ora atuando apenas como camadas alternadas no processo de automontagem; e os supressores são o azocorante Vermelho do Congo (CR) e a ftalocianina metálica tetrassulfonada de níquel (NiTsPc).

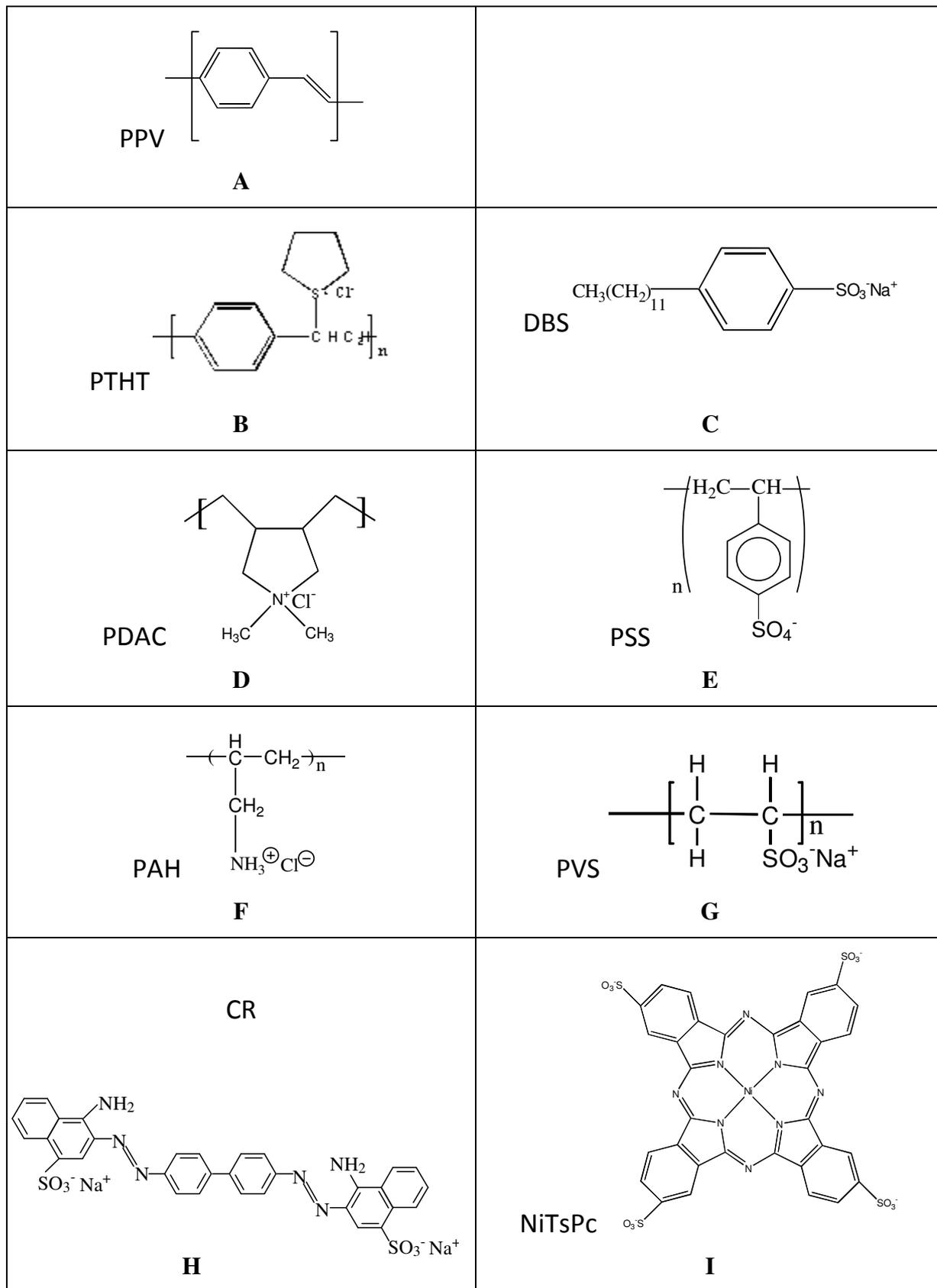


Figura 3.1 - Estrutura química dos compostos utilizados na fabricação dos filmes automontados.

Tabela 1 – Siglas, nome/fornecedor, papel desempenhado/caráter, concentração (g/L), tempo de imersão na confecção de filme LbL (min)

Sigla	Nome/fornecedor	Papel/caráter	[c] g/L	Tempo (min)
PTHT	poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno) / *	Precursor do PPV	-	1
DBS	sal de sódio do ácido dodecilbenzeno-sulfonado / Aldrich	Contração catiônica da síntese do PPV	0,5 ou $10^{-2}M$	1
PPV	poli(p-fenileno vinileno) / -	Polímero luminescente	-	-
PAH	poli(alilamina hidrocloreto) / Alfa Aesar	polieletrólitos espaçador/ catiônico	0,5	2
PDAC	poli(cloreto de dodecildimetilamônio) / Aldrich	polieletrólitos espaçador/ catiônico	0,5	1
PVS	poli(ácido vinil sulfônico) / Aldrich	polieletrólitos espaçador/ aniônico	0,5	2
PSS	poli(4- estireno sulfonado de sódio) / Aldrich	polieletrólitos espaçador/ aniônico	0,5	1
CR	azocorante Vermelho do Congo / Sigma	Receptor/ aniônico	0,5	5
NiTsPc	ftalocianina metálica tetrassulfonada de níquel / Aldrich	Receptor/ aniônico	0,5	5

* Obtido no Laboratório do Grupo de Polímeros

3.2 POLI(*p*-FENILENO VINILENO) PPV

3.2.1 Síntese e confecção de filmes

Neste trabalho o PPV foi obtido pela rota do precursor solúvel PTHT descrita na Figura 3.2. A conversão térmica usual para obtenção do PPV totalmente conjugado sintetizado a partir da solução precursora aquosa PTHT costuma ser realizada a partir da eliminação do grupo de saída sulfônico após tratamento térmico do filme de PTHT a 300 °C por 3-6h, como descrito pela rota A. Uma inovação na obtenção do PPV foi proposta por Marletta *et al*^{60,61} na qual o precursor PTHT solúvel em água e carregado positivamente é automontado em alternância com o ânion de cadeia longa DBS (sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado). Além de esse processo permitir que se obtenham filmes finos de PPV pela técnica de automontagem, a presença do DBS favorece a eliminação do grupo tetraidrotiofeno do PTHT que se converte formando o segmento conjugado PPV a temperaturas inferiores às usuais e tempos de conversão muito mais curtos, geralmente entre 80-110 °C e 30 min (rota B da Figura 3.2). Alguns segmentos de PTHT se mantêm, e o material resultante é um copolímero de PPV e PTHT. O controle do grau de conjugação dos segmentos conjugados (PPV)⁶² e a quantidade de segmentos flexíveis são determinados pela concentração de DBS na solução de automontagem.

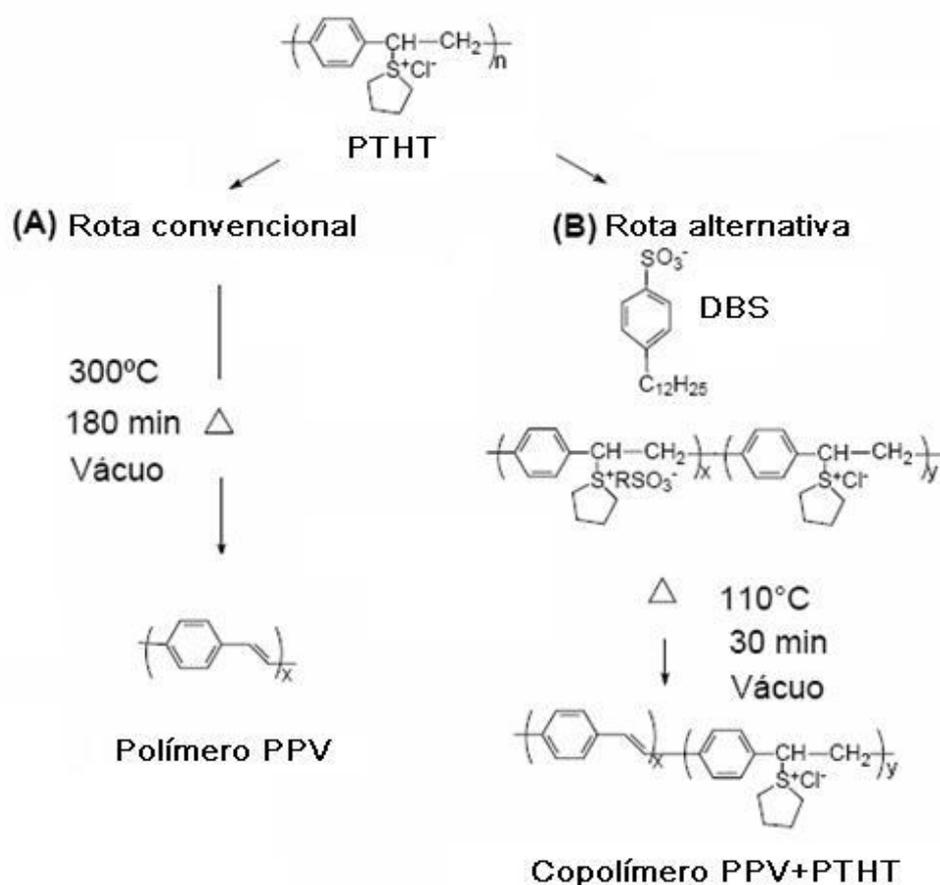


Figura 3.2 – (A) Rota convencional e (B) Rota alternativa para a obtenção do PPV a partir do precursor solúvel.

3.2.2 Método de preparo do filme padrão de PPV

Os filmes automontados de PPV foram fabricados utilizando-se soluções de PTHT (~0,5 g/L) sintetizado no Grupo de Polímeros a partir do monômero *p*-xilileno-bis(cloreto de tetraidrotiofeno) (Aldrich), cuja rota de síntese está descrita no APÊNDICE D e solução aniônica de DBS (10^{-2} mol/L, Aldrich), adsorvidos alternadamente sobre substrato de vidro hidrofílico (APÊNDICE C) convertido a 110 °C por 30 min. O tempo de imersão do substrato em cada solução foi de 1 min, intercalando-se a imersão com estágios de lavagem em água Milli-Q e secagem com fluxo de nitrogênio gasoso. Por convenção, nesta tese a menção a *quatro camadas de PPV*, ou $(PPV)_4$, se refere a quatro bicamadas PTHT/DBS já convertidos.

3.2.3 Caracterização do PPV

A caracterização óptica do filme (PPV)₁₀ foi realizada no Grupo de Polímeros do IFSC com medidas de absorção óptica (AO) e fotoluminescência (PL) cujos espectros são mostrados na Figura 3.3.

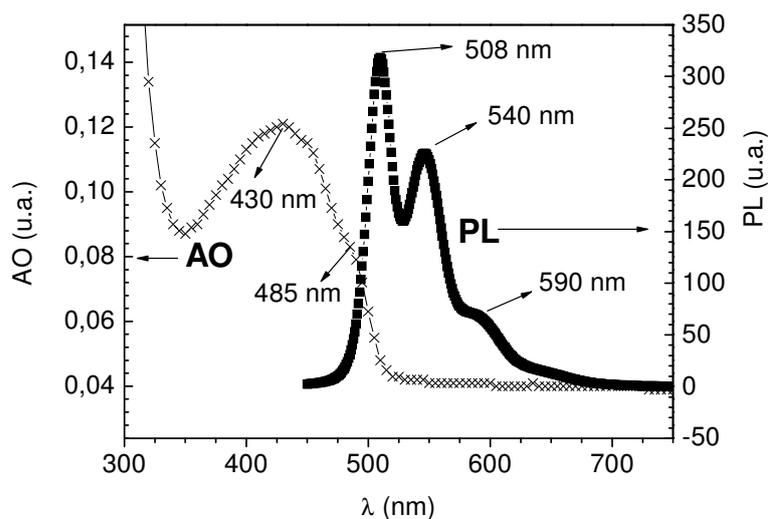


Figura 3.3 – Espectro AO e PL para um filme automontado de (PTHT/DBS)₁₀ convertido em PPV a 110 °C por 30 min.

A banda de absorção (AO) centrada em 430 nm corresponde à absorção dos segmentos conjugados ($\pi-\pi^*$)^{60,62}. A banda de emissão em 508 nm corresponde ao pico de zero fônons da mesma transição. Esse polímero não apresenta imagem especular dos espectros de absorção e emissão, pois consiste de uma distribuição de espécies absorvedoras (diferentes tamanhos de conjugação). Geralmente os diversos tamanhos de segmentos absorvem e transferem energia ao longo da cadeia até encontrar um sítio capaz de emitir (migração de energia). Assim, somente aqueles segmentos com tamanho de conjugação apropriado emitem, dando origem a um espectro de emissão mais estreito e bem resolvido (estruturas vibracionais) do que o espectro de absorção.

O crescimento dos filmes de PPV sobre substrato de vidro hidrofílicado monitorado no máximo (a 430 nm) de absorção óptica indicou crescimento linear (APÊNDICE E). Resultados

de microscopia de força atômica indicaram que cada bicamada de PPV possui espessura entre 0,5-1 nm. Filmes com 4 camadas foram utilizados para maioria dos estudos por possuírem valor de PL detectável nos experimentos de PL estacionária e resolvida no tempo. A escolha de um número reduzido de camadas visa ao estudo de interações em escalas próximas da escala monomolecular tornando possível a aproximação do sistema a um plano emissor.

3.3 POLIELETRÓLITOS INERTES

Os polieletrólitos apresentam estruturas aniônicas e catiônicas, desempenhando papel importante na construção de filmes automontados. São em grande parte solúveis em água e atuam na supercompensação de cargas na adsorção de materiais de interesse. Diversos estudos foram realizados com polieletrólitos para identificar um polieletrólito apropriado. Dentre os polieletrólitos disponíveis foram escolhidos o poli(cloreto de alilamina) (PAH), o poli(ácido vinilsulfônico) (PVS), poli(cloreto de dodecildimetilamônio) (PDAC) e poli(4- estireno sulfonado de sódio) (PSS), mostrados na Figura 3.1-D,E,F e G. O PAH foi usado na automontagem de camadas receptoras PAH/CR e PAH/NiTsPc; PDAC foi incorporado na solução aniônica (PTHT:PDAC) com o papel de espaçar segmentos conjugados do copolímero PPV+PTHT; PSS foi usado como polication na automontagem dos filmes de PPV, alternado com solução PTHT para obtenção de filmes com baixo grau de conversão; e finalmente PAH/PVS atuaram como bloco espaçador no estudo de transferência entre camadas.

A inserção do “bloco espaçador” visa a controlar a distância entre a bicamada doadora (PPV) e a receptora (AC). Os filmes de espaçador PAH/PVS são fabricados com solução de 0,5 g/L com tempos de imersão de 2 min, representados por XX que indica o número de repetições de imersão em ambos os polieletrólitos. O espectro UV-Vis do filme PAH/PVS mostrou que não há absorção de luz nessa região, o mesmo ocorrendo com a luminescência. Testes de luminescência do filme PPV/XX foram realizados para verificar a interação do espaçador com a

camada luminescente. Esse estudo mostrou que o espaçador reduz a intensidade de PL proveniente do PPV para a primeira camada, mantendo essa perda para as bicamadas sucessivas. A espessura da bicamada varia com o pH das soluções de partida, sendo mais fina em pH ácido (~1,3nm)⁶³ e mais espessa para pH básico (~3-4nm) (APÊNDICE F).

3.4 AZOCORANTE VERMELHO DO CONGO – CR

O Vermelho do Congo (Sigma) é um corante com um grupo azo (N=N) ao longo de sua cadeia principal, mostrado na Figura 3.1-H (massa molecular=696,67g). Apresenta a propriedade de **fotoisomerização**^{64,65} e pode ser **fotoalinhado**^{66,67,68}. O CR possui banda de absorção na região do UV-Vis que se sobrepõe ao espectro de emissão do PPV, sendo portanto candidato a receptor na transferência de energia. Além disso, as propriedades de fotoisomerização permitem que o estudo da transferência de energia seja realizado em função da orientação relativa dos dipolos doador e receptor (perspectiva futura deste trabalho). O CR pode ser considerado indicador de pH, pois seu espectro de absorção varia com o pH do meio, o que pode ser explorado em sensores.

3.4.1 Espectro de absorção óptica do CR em solução

O espectro de absorção óptica da solução do azocorante CR é mostrado na Figura 3.4, para concentração de 98 µg/L e diferentes pHs. A solução de CR em pH básico apresenta coloração vermelha. Diminuindo-se o pH (em torno de 5) há mudança brusca na coloração que se torna azul cobalto. Há duas bandas no espectro: uma centrada em 345nm, correspondente às transições $n-\pi^*$ que não depende do pH, e a banda $\pi-\pi^*$ (afetada pelo pH) ocorre em 490 nm para soluções básicas e desloca-se para comprimentos de onda maiores (505 e 570 nm) para pH mais ácido.

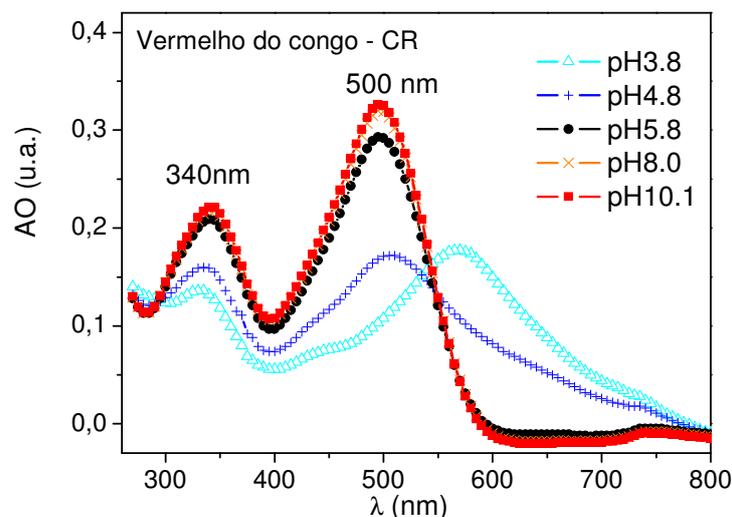


Figura 3.4 – Espectro de absorção óptica do CR em solução (98 $\mu\text{g/L}$), a diferentes pHs.

3.4.2 Caracterização dos filmes de azocorante - PAH/CR.

Os filmes contendo CR foram obtidos por automontagem utilizando-se PAH como policação e CR na camada aniônica. As soluções de poliões foram ajustadas em $\text{pH}=8$. O tempo de imersão para o PAH foi de 2 min e para o CR 5 min, ambas soluções com 0,5 g/L.

O crescimento das bicamadas de CR foi monitorado pelo incremento de absorção óptica em 500 nm correspondente à transição $\pi\text{-}\pi^*$ (Figura 3.5). O filme de azocromóforos apresenta pequeno deslocamento na posição central da banda de absorção, devido a possíveis mudanças sobre a conformação das cadeias e distribuição de cargas. O aumento da absorção em função do número de bicamadas é linear indicando que uma mesma quantidade de material é adsorvida em cada bicamada ($\sim 33\text{-}40 \times 10^{13}$ moléculas CR/cm^2). A espessura dos filmes PAH/CR é de aproximadamente 2 nm por bicamada (APÊNDICE F).

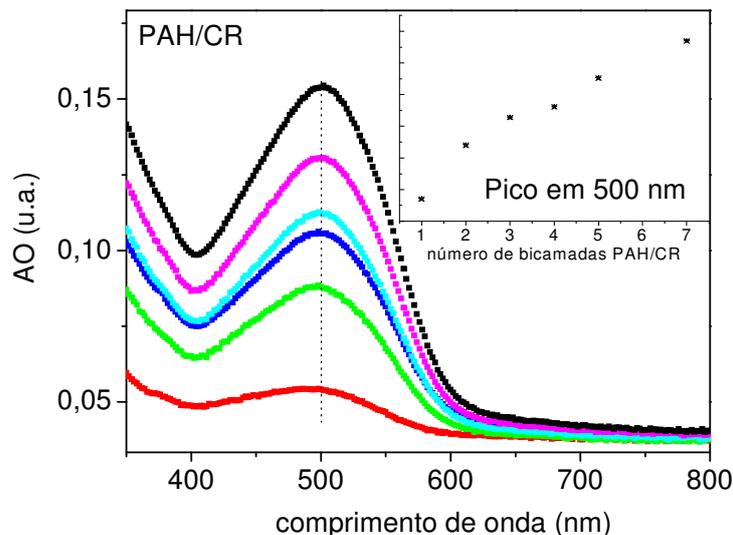


Figura 3.5 – Crescimento das sucessivas bicamadas de PAH/CR.

3.5 FTALOCIANINA TETRASSULFONADA DE NÍQUEL - NiTsPc

Ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados (Figura 3.1-I) com intensa coloração azul ou verde⁶⁹, inicialmente usados como pigmentos e que vêm sendo empregados em sensores^{70,71} e dispositivos^{72,73}. Ftalocianinas metálicas tetrassulfonadas foram escolhidas para atuar como receptores de energia pois apresentam sobreposição espectral com o PPV, são solúveis em água e podem formar filmes automontados.

3.5.1 Espectro de absorção óptica da ftalocianina NiTsPc em solução

Nas ftalocianinas podem há um equilíbrio das formas monomérica e dimérica (associação dos macrociclos), distinguidas através dos espectros de absorção óptica na região do ultravioleta-visível, pois estão associadas à diferente distribuição eletrônica devido à conformação, ordenamento e orientação dos macrociclos. A representação esquemática dos níveis de energia e

as possíveis transições das espécies monoméricas e diméricas estão representadas na Figura 3.6. Para os monômeros são permitidas duas transições, que dão origem a duas bandas no espectro de absorção, denominadas bandas Q e B. Para os dímeros ocorre desdobramento dos níveis E permitindo outras duas transições em regiões de maior energia ⁶⁹.

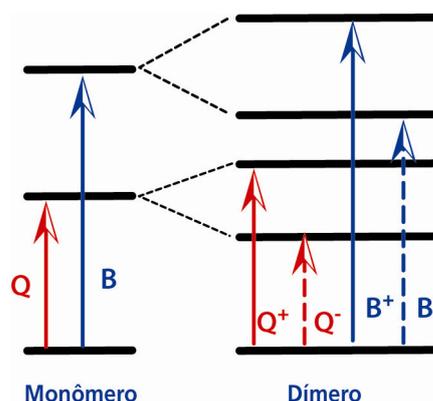


Figura 3.6 – Representação esquemática dos níveis eletrônicos e transições permitidas para ftalocianinas na forma de monômeros e dímeros.

Os espectros de absorção para solução de ftalocianina com concentração de 98 $\mu\text{g/L}$ e diferentes pHs são mostrados na Figura 3.7. A massa molecular da ftalocianina metálica de níquel é 979,43 g/mol. A banda Q na região do visível apresentou-se desdobrada indicando forma dimérica (620 e 655 nm) sendo predominante em pH básico. A solução de ftalocianina apresenta coloração azul escuro. Variando-se o pH não há mudança de coloração da solução, mas observa-se que em pHs mais ácidos as espécies monoméricas são desfavorecidas. A banda B aparece a cerca de 330 nm. Também foram estudadas as ftalocianinas metálicas de cobre e ferro. A NiTsPc foi escolhida pois apresentou melhor adsorção ao substrato (vidro e também sobre polieletrólitos já depositados).

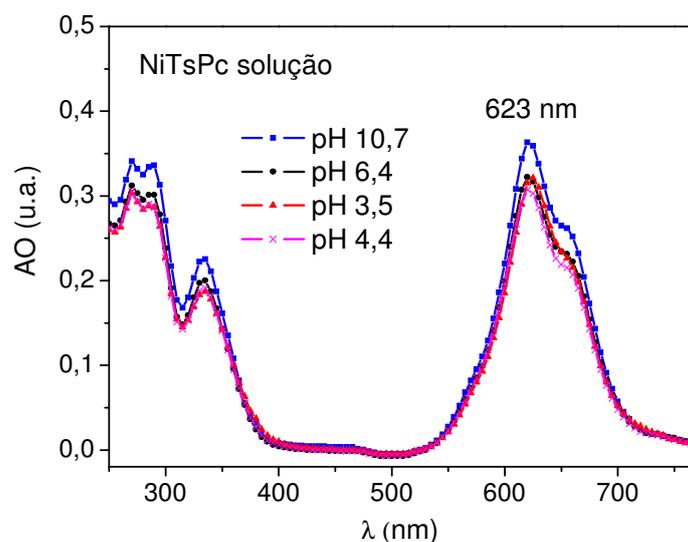


Figura 3.7 – Espectro de absorção óptica de NiTsPc em solução (98 µg/L), a diferentes pHs.

3.5.2 Caracterização dos filmes de ftalocianina – PAH/NiTsPc

A ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) é alternada com o polícatión PAH na produção dos filmes. As soluções de poliíons foram ajustadas a pH=8 que favorece a formação de filmes. O tempo de imersão na solução de PAH foi 2 min e NiTsPc foi de 5 min, condição otimizada através de um estudo de cinética de crescimento. O crescimento das bicamadas foi monitorado medindo-se a absorção no pico em 615 nm correspondente à transição π - π^* (Figura 3.8), com crescimento linear. O material depositado em forma de filme apresenta pequeno deslocamento na posição dessa banda, de 623 nm em solução para 615 nm em filme.

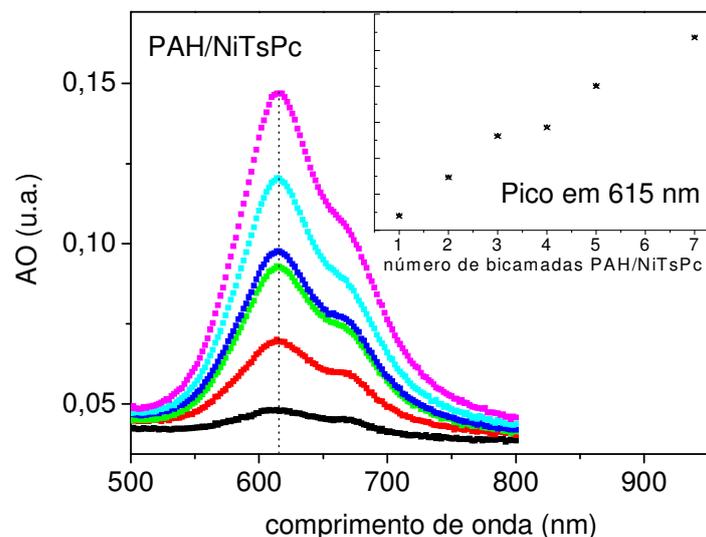


Figura 3.8 – Crescimento das sucessivas bicamadas contendo PAH/NiTsPc.

3.6 ARQUITETURA DOS FILMES HETEROESTRUTURADOS

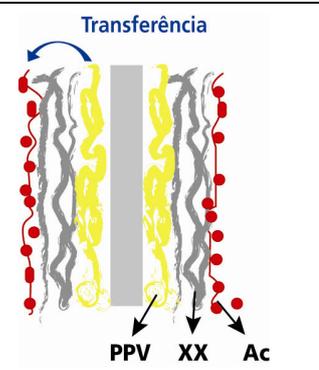
É apresentado a seguir o procedimento para obtenção dos filmes heteroestruturados, usados nos estudos de fluorescência estacionária e resolvida no tempo. Os três tipos de filmes obtidos serão descritos a seguir.

3.6.1 Filmes (PTHT/DBS)(PAH/PVS)(PAH/AC) – Separação entre camadas

No estudo da transferência de energia entre camada de doador e receptor utilizaram-se heteroestruturas automontadas contendo três blocos: O poli(p-fenileno vinileno) (PPV) desempenha papel de camada emissiva (Bloco Doador - PPV) sendo constituído por alternância do precursor PTHT como polycation e sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS) como poliânion. O azocorante Vermelho do Congo (*Congo Red* - CR) e a ftalocianina tetrassulfonada de níquel (NiTsPc) atuam na camada receptora (Bloco Receptor - AC) obtida pela alternância com PAH. Os polieletrólitos poli(alilamina hidrocloreada) (PAH) e poli(ácido vinil sulfônico) (PVS) não absorvem e nem emitem luz na região espectral de interesse,

compondo o bloco de espaçador (denominado simplesmente por XX). Nessa estrutura é possível introduzir uma distância controlada entre o bloco doador e receptor, com a arquitetura molecular ilustrada na Figura 3.9.

Bloco	Bicamada		ciclos
Doador PPV	PTHT(1min)	DBS(1min)	(PTHT/DBS) ₄
Conversão térmica do (PTHT/DBS) ₄ em PPV 110 °C, 30 min			
Espaçador XX	PAH(1min)	PVS(1min)	(PAH/PVS) _{xx}
Receptor Ac	PAH (1min)	NiTsPc ou CR (5min)	(PAH/CR) ₁ ou (PAH/NiTsPc) ₁



Todas as imersões são seguidas de Lavagem/secagem

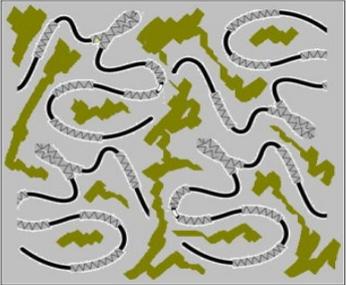
Figura 3.9 – Esquema de construção e ilustração da arquitetura de filmes para o estudo da transferência em função da distância nos filmes (PTHT/DBS)(PAH/PVS)(PAH/Ac).

Sobre o substrato de vidro limpo e hidrofílicado, depositou-se uma bicamada PTHT/DBS repetindo-se o ciclo 4 vezes. O pH da solução original foi mantido, e o da água de lavagem ~7. O bloco de polímero emissor (PPV)₄ foi então obtido pela conversão desse sistema a 110 °C e 30 minutos. A seguir foi depositado o bloco espaçador constituído pelos polieletrólitos PAH/PVS, depositado sempre sobre o PPV já convertido, tempo de imersão de 2 minutos, lavagem em água Milli-Q e secagem com fluxo de nitrogênio. O sistema PPV/XX foi chamado "Sistema na Ausência do Receptor". Depositou-se a camada receptora (Ac) composta por PAH/CR ou PAH/NiTsPc a pH=8 e tempos de imersão de 2 minutos para PAH e 5 minutos para CR e NiTsPc. Nessa condição o sistema PPV/XX/Ac foi chamado "Sistema na Presença do Receptor". Três séries de PPV/XX foram confeccionadas e caracterizadas. Na série T, com xx=00 (3 amostras), 02, 04, 06, 08, 10, 13, 16, 19, 22, 25, 28, 33 e 38 totalizando 16 amostras, foi depositado o receptor CR. As séries R e S constituem também 16 amostras cada, xx= 00 (1 amostra), 01 (2 amostras), 03, 05, 07, 09, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 35 e 40, sendo a NiTsPc depositada sobre S, e na série R não foi depositado receptor.

3.6.2 Filmes (PTHT:PDAC/DBS) – Matriz espaçadora

A dinâmica de decaimento foi investigada para o copolímero PTHT+PPV variando-se o volume de segmentos emissivos em uma matriz espaçadora (PDAC). Assim, incorpora-se o polieletrólito catiônico PDAC (espaçador) diretamente na solução de PTHT para a constituição da camada emissiva. A solução para automontagem da camada de carga oposta é o próprio DBS (0,5 g/L). Ao alterar o volume de PDAC na solução de PTHT permite-se variar a separação intercadeia dos segmentos conjugados de PPV. Nas amostras $(x\text{PTHT}:_{10-x}\text{PDAC})/\text{DBS}$, x define a proporção entre os volumes das soluções de PTHT (0,5 g/L) e de PDAC (0,5 g/L) na solução catiônica. As amostras foram: (PTHT)/DBS ou 10:0, sem adição do espaçador PDAC; 7:3; 5:5; 3:7 e 1:9 (amostra com menor quantidade do precursor PTHT). Os filmes foram obtidos com 10 ciclos de imersão (10 bicamadas) e convertidos à temperatura de 110°C por 30 min. Três lotes de filmes foram confeccionados, sendo um sobre substrato de quartzo e dois outros sobre vidro. Ao fim da caracterização dos filmes sobre vidro foi adicionada uma bicamada contendo receptor, uma série contendo PAH/CR e outra PAH/NiTsPc.

Bloco	Bicamada		Ciclos
Doador PPV	PTHT:PDAC (1min)	DBS (1min)	$(\text{PTHT:PDAC/DBS})_{10}$
Conversão térmica do $(\text{PTHT:PDAC/DBS})_{10}$ em PPV 110 °C, 30 min			
Receptor Ac	PAH (1min)	NiTsPc ou CR (5min)	$(\text{PAH/CR})_1$ ou $(\text{PAH/NiTsPc})_1$



PPV — PTHT — PDAC

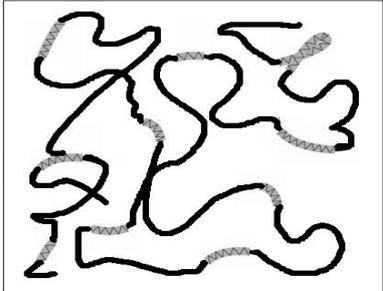
Todas as imersões são seguidas de Lavagem/secagem

Figura 3.10 – Esquema de construção e ilustração da arquitetura do filme (PTHT:PDAC/DBS) (PAH/Ac) para estudos de transferência de energia em função da conformação do emissor.

3.6.3 Filme (PTHT/PSS) – Baixo grau de conversão

Filmes com baixo grau de conversão foram obtidos depositando-se o PTHT, precursor do PPV, sobre substrato formando bicamadas com o polieletrólito PSS. O filme foi convertido sob as mesmas condições dos filmes anteriores, 110^oC por 30 min. No entanto, a ausência do sal DBS faz com que um menor grau de conjugação seja obtido. Um filme foi depositado sobre quartzo e dois outros sobre vidro. Ao fim do processo de caracterização foi depositada a camada contendo receptor (PAH/CR e PAH/NiTsPc).

Bloco	Bicamada		Ciclos
Doador PPV	PTHT(1min)	PSS(1min)	(PTHT/PSS) ₁₀
Conversão térmica do (PTHT/PSS) ₁₀ em PPV 110 °C, 30 min			
Receptor Ac	PAH (1min)	NiTsPc ou CR (5min)	(PAH/CR) ₁ ou (PAH/NiTsPc) ₁



▲▲▲ PPV — PTHT

Todas as imersões são seguidas de Lavagem/secagem

Figura 3.11 – Esquema de construção e ilustração da arquitetura do filme (PTHT/PSS)₁₀ (PAH/Ac), para estudo de transferência de energia em função do grau de conversão do emissor.

CAPÍTULO 4 : FOTOFÍSICA DA CAMADA EMISSIVA.

A caracterização da camada emissiva por absorção óptica e PL estacionária e os estudos de fluorescência resolvida no tempo serão tratados neste capítulo para as três heteroestruturas contendo PPV: PPV/XX – espaçador entre camadas, (PTHT:PDAC/DBS) – Matriz espaçadora e (PTHT/PSS) – Baixo grau de conversão. O estudo do processo de supressão de PL somente é possível comparando-se as situações de camada emissiva na ausência de receptor com a mesma camada na presença de receptor. Este capítulo trata dos processos fotofísicos da camada emissiva na ausência do receptor.

4.1 SISTEMA PPV/XX – ESPAÇADOR ENTRE CAMADAS

Nesta seção são mostrados os resultados de AO, PL estacionária e resolvida no tempo para as séries R, S e T, que contêm a camada emissiva e um variado número de bicamadas. Resultados preliminares indicaram que a presença de espaçadores reduz a intensidade de emissão da camada ativa e depende do número de camadas. Esse efeito é devido ao processo de degradação, é mais evidente para os filmes mais frescos e atinge um patamar de saturação em função do tempo (APÊNDICE G) não dependendo mais do número de bicamadas de espaçador. Os experimentos que seguem nesta seção foram realizados nessa condição de saturação.

4.1.1 Absorção óptica e fluorescência estacionária

Os espectros de absorção e fluorescência estacionária da camada emissiva das séries R(2 dias), S(15 dias) e T(3 meses) com diferentes idades de preparo são mostrados na Figura 4.1. Os espectros de emissão de PL foram obtidos irradiando-se as amostras a 390 nm. A banda de absorção com máximo centrado em 430 nm para as três séries corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ típica do PPV. O espectro de PL com máximo em 506 nm corresponde à emissão desta mesma transição, sendo que a intensidade diminui com a idade da amostra devido à degradação, o que

leva à menor intensidade para a série T. A diferença de forma no espectro de absorção também foi atribuída ao grau de degradação.

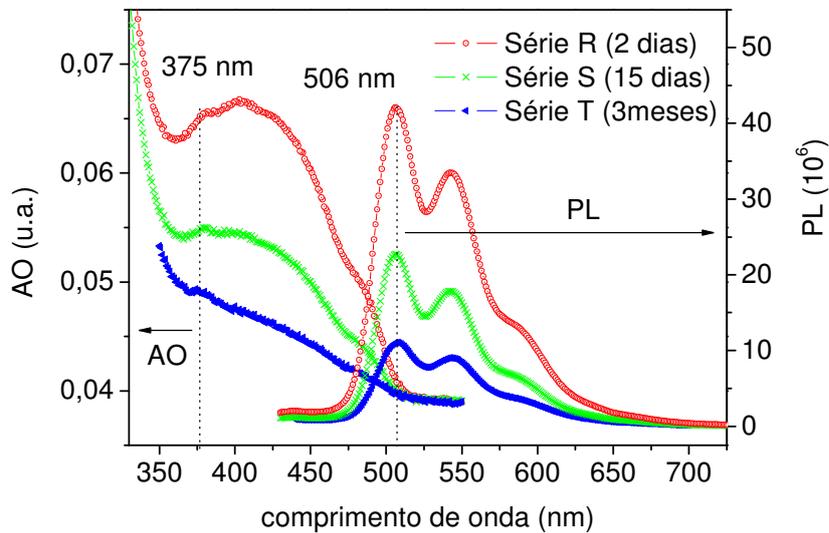


Figura 4.1 – Espectros de absorção óptica (AO) e fluorescência estacionária (PL) representativos das séries R, S e T na AUSÊNCIA de receptor.

4.1.2 Dinâmica de decaimento do estado excitado

Essa seção apresenta o estudo da dinâmica de decaimento de estado excitado obtida com o arranjo SPC para ambos os detectores: placa de micro canais (TCSPC) e câmera rápida (SC). No arranjo de fluorescência resolvida no tempo usando os dispositivos com placa de micro canais (TCSPC) as amostras foram excitadas a 375 nm e a emissão coletada em 506 nm. A Figura 4.2(a) mostra curvas de decaimento das séries R, S e T com ajuste obtido pela deconvolução pulso/decaimento com o programa *Globals*. O ajuste das curvas foi realizado por uma função multi exponencial, indicando que múltiplos processos de desativação estejam competindo com a emissão⁷⁴. O ajuste com três exponenciais foi apropriado para esses filmes, embora não se possa atribuir significado físico para os três tempos de vida e contribuições. Um tempo de vida representativo (τ_D) calculado com a soma ponderada ($\tau_D = \tau_1 a_{1N} + \tau_2 a_{2N} + \tau_3 a_{3N}$)

desses parâmetros (proporcional à integral sob a curva de emissão) descreve a dinâmica de decaimento da camada emissiva, que será depois comparada com aquela na presença de receptor (τ_{DA}). Os parâmetros τ_i e a_{iN} representam tempo de vida e contribuição para cada processo ($i=3$, nesse caso). A dinâmica de decaimento da camada emissiva das séries R, S e T representada pela média dos parâmetros (τ_i e a_{iN}) de todos os filmes PPV/XX é mostrada na Tabela 2. O APÊNDICE H apresenta o cálculo de τ_i e a_{iN} para cada filme PPV/XX das séries R, S e T.

Tabela 2 - Dinâmica de decaimento das séries R, S e T representada pelos valores médios de τ_1 , τ_2 , τ_3 , a_1 , a_2 , a_3 e τ_D para todos os filmes PPV/XX (TCSPC)

Série	τ_1 (ps) ($a_1\%$)	τ_2 (ps) ($a_2\%$)	τ_3 (ps) ($a_3\%$)	τ_D
R	27(51%)	190 (37%)	799(12%)	176±40
S	19(51%)	173(31%)	781(17%)	202±45
T	20(53%)	171(33%)	822 (14%)	186±23

A dinâmica de decaimento da camada emissiva também foi investigada usando a câmera rápida (SC) como detector. As amostras foram irradiadas a 375 nm e a coleta de PL centralizada em 520 nm permitindo coletar um espectro no intervalo de 460-578nm. Um filtro de comprimentos de onda menores que 430 nm na entrada do detector impedia a detecção de espalhamentos produzidos pela luz de excitação. A Figura 4.2(b) compara o decaimento representativo das séries R, S e T. Os decaimentos foram obtidos a partir da imagem SC a cerca de 506 nm (como descrito no capítulo de técnicas).

Escolheu-se por fazer um ajuste com funções bi-exponenciais em um intervalo de 0-1ns, pois foi o menor número de processos capaz de ajustar o sistema na ausência e presença de receptor (a ser mostrado no Capítulo 5). A escolha do intervalo de tempo (até 1 ns) também foi feita em função do sistema na presença do receptor, já que em tempos superiores ao escolhido a dinâmica de decaimento na presença de receptor cessa e o ruído predomina (como veremos adiante). A dinâmica de decaimento da camada emissiva das séries R, S e T representada pela

média de cada parâmetro para todos os filmes PPV/XX é mostrada na Tabela 3. Os valores foram obtidos com o programa Origin para o ajuste das curvas. O perfil de decaimento é o mesmo para as três séries, sendo a contribuição ligeiramente maior do tempo curto entre 50-70ps, em relação ao tempo longo 300-400ps. Os tempos de vida representativos nessa análise foram em média 25% maiores que nos decaimentos por TCSPC. Apesar de não reproduzir exatamente os tempos de vida obtidos pela técnica TCSPC, esses se encontram no intervalo de valores esperado para tais materiais.

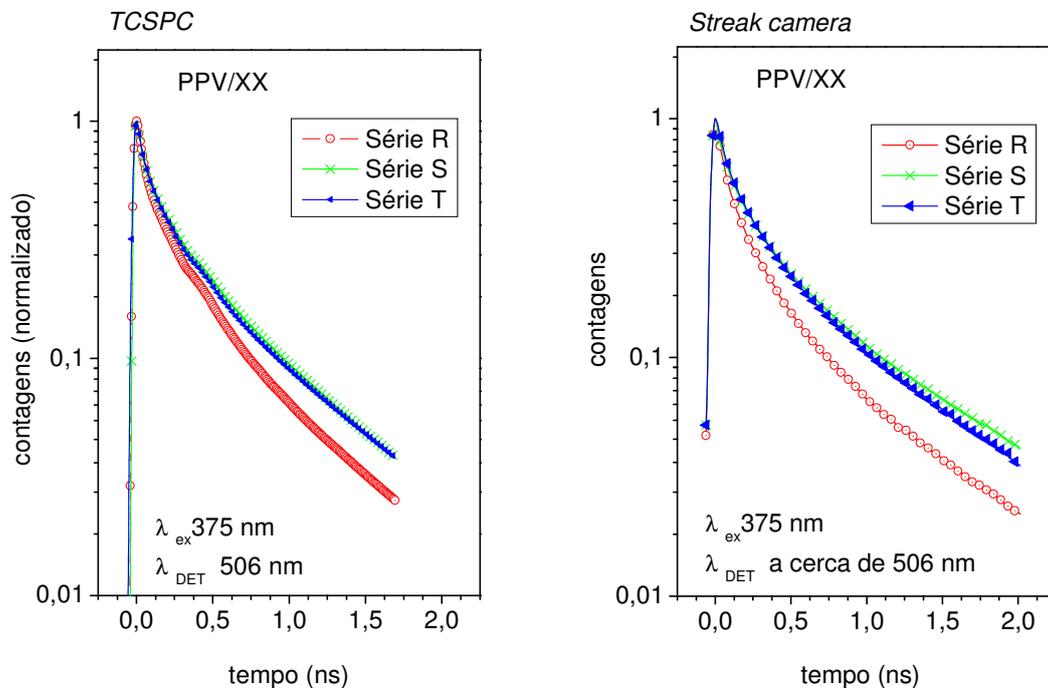


Figura 4.2 – Curvas de decaimento para as amostras das séries R, S e T, para ambos arranjos TCSPC e SC.

Tabela 3 – Dinâmica de decaimento das séries R, S e T representada pelos valores médios de τ_1 , τ_2 , a_1 , a_2 , e τ_D para todos os filmes PPV/XX de cada série (*Streak Camera*)

Série	τ_1 (ps) (a ₁ %)	τ_2 (ps) (a ₂ %)	τ_D
R	55(48%)	321(52%)	195±24
S	59 (40%)	386(60%)	256±35
T	71(42%)	395(58%)	259±21

Os tempos de vida estão de acordo com obtido por Wong⁷⁴, entre 40 e 500 ps para filmes de PPV, sendo cada vez mais curtos para maiores graus de conjugação. Samuel⁷⁵ e Greenham⁷⁶ estimaram em 320 ps o tempo de vida do PPV, e sugeriram que o mecanismo para a cinética do estado excitado em polímeros conjugados compreende a competição entre espécies intra e inter cadeia, predominantemente com éxcitons singlete intra cadeia para o PPV. Yan *et al*⁷⁷ estimaram um tempo de vida de 1,2 ns para o PPV em amostras com baixíssimo grau de defeitos, atribuindo esse valor ao tempo de vida natural da recombinação geminativa. Portanto, tempos de vida entre dezenas a centenas de picossegundos parecem se referir à dinâmica de decaimento radiativa adicionada a processos não radiativos (encurtamento do tempo). A aparente discrepância entre os tempos de vida encontrados na literatura reflete diferenças nas condições experimentais, tais como diferentes graus de conjugação dos filmes, diferentes energias de excitação e coleta, defeitos e precisão do sistema de medida. Um breve histórico sobre investigações dos tempos de vida em polímeros foi apresentado por Nguyen em 1999.⁷⁸

4.1.3 Dinâmica de decaimento para diferentes comprimentos de onda de emissão.

O tempo de vida (ajuste Origin, bi exponencial) foi obtido para as curvas de decaimento extraídas da imagem SC em diferentes comprimentos de onda do espectro de emissão. A dinâmica de decaimento (tempo de vida total) pode ser compreendida como contribuição de dois mecanismos básicos: um mecanismo rápido dado pela emissão imediata de segmentos hábeis a emissão (estreita faixa de distribuição de tamanhos de conjugação); e um mecanismo lento referente à população de segmentos emitindo ao final de uma via de migração de energia. Os pontos representados na Figura 4.3 (a) mostram a evolução do tempo de vida total em função do

espectro de emissão (linha contínua), indicando que o tempo de vida é ligeiramente mais rápido para emissão em comprimentos de onda menores. A Figura 4.3 (b) mostra como variam as contribuições da componente rápida e lenta em função do comprimento de onda de detecção. A maior contribuição do tempo rápido na região de comprimentos de onda menores leva a um menor valor de tempo de vida total. Mas a pequena variação das contribuições e a pequena variação do tempo de vida total indicam que os segmentos emissivos em questão respondem com uma dinâmica de decaimento muito parecida, sendo os menores segmentos menos favorecidos pelo mecanismo de migração. As séries R, S e T apresentaram o mesmo comportamento o qual não depende do número de bicamadas de espaçador (APÊNDICE G).

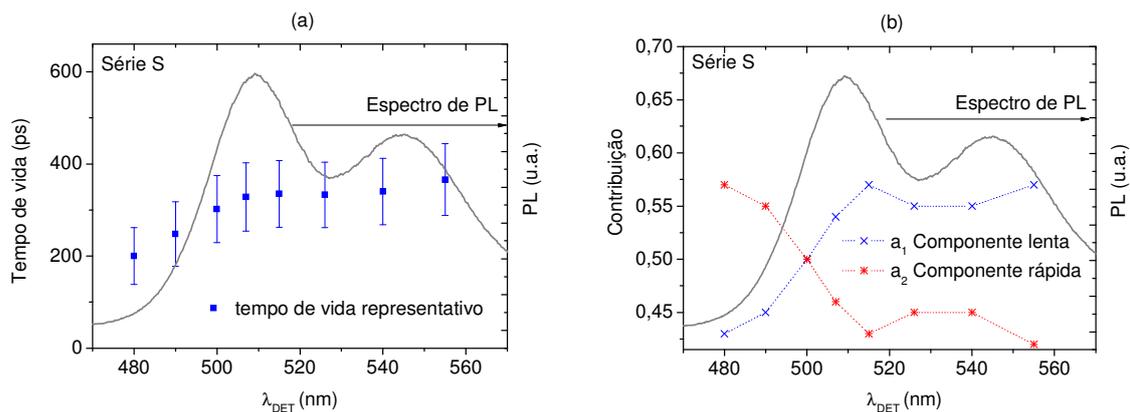


Figura 4.3 – (a) Evolução do tempo de vida (pontos) e (b) contribuições da componente rápida e lenta, ao longo do espectro de emissão (linha contínua) de filmes do tipo PPV/XX.

Nota-se da Figura 4.3 b que a contribuição aumenta em importância com o comprimento de onda, pois os segmentos com maior comprimento de conjugação emitem após migração da energia de excitação, aumentando o tempo de vida de decaimento.

4.2 SISTEMA PTHT:PDAC/DBS – MATRIZ ESPAÇADORA

O objetivo desta etapa é verificar mudanças nos processos fotofísicos da própria camada emissiva induzidas pela diluição das cadeias conjugadas em uma matriz de polieletrólito. Foram usados filmes PTHT:PDAC/DBS cuja proporção PTHT:PDAC representa o volume de segmentos conjugados, sendo 1:9 a condição de maior diluição e 10:0 o sistema sem PDAC.

4.2.1 Fluorescência estacionária (PL) e absorção óptica (AO)

A PL estacionária dos filmes foi medida com um FLUOROLOG do OEM, sob vácuo para evitar fotodegradação dos filmes, em arranjo *front face* e com comprimento de excitação de 390 nm. A Figura 4.4 mostra espectros normalizados de PL dos filmes com diferentes volumes de PDAC. O aumento de PDAC promove alargamento e menor resolução do segundo pico vibracional. Este resultado indica alargamento da distribuição de tamanhos de segmentos emissivos e favorecimento da emissão dos segmentos mais curtos.

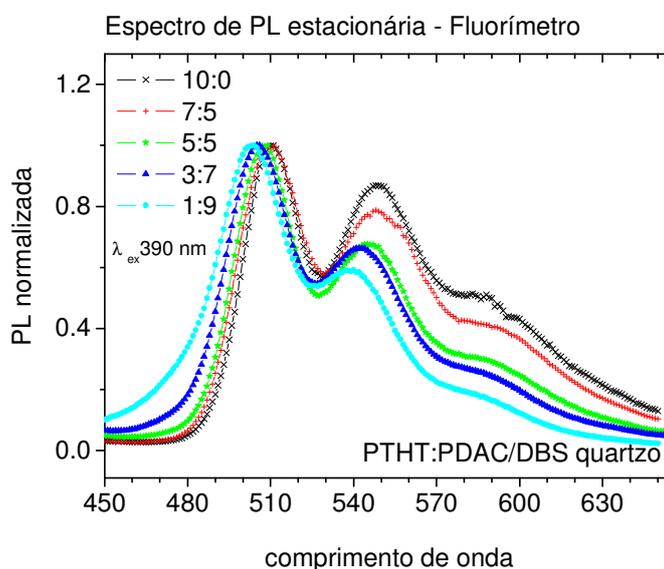


Figura 4.4 – Espectros de PL normalizados dos filmes PTHT:PDAC/PSS, $\lambda_{\text{EX}}=390\text{nm}$, em filmes com diferentes proporções PTHT:PDAC.

A Figura 4.5 mostra que ambos, intensidade da PL obtida em uma esfera integradora com excitação em 506 nm e AO, diminuem com o volume de PDAC.

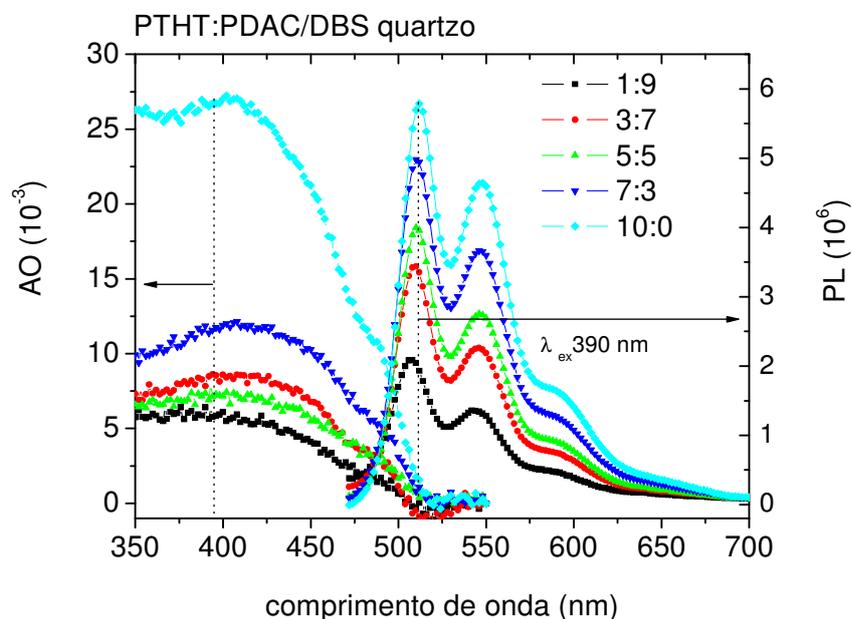


Figura 4.5 – Espectro de AO (esquerda) e espectro de PL (direita) para várias proporções PTHT:PDAC

Na Figura 4.6 (esquerda) é mostrada a eficiência de PL calculada pela razão entre a integral do espectro de PL e a AO em 390 nm. Apesar de menor intensidade de PL emitida a amostra com maior volume de PDAC (1:9), “maior diluição” dos segmentos conjugados, exibe maior eficiência. Na Figura 4.6 (direita) é mostrado em detalhes o estreitamento da banda em função da diminuição da fração de PDAC (10:0). A separação imposta pelas cadeias de PDAC limita a migração de excitação⁷⁹, pois nessa condição há menos espécies supressoras na vizinhança. Essa situação favorece a emissão dos segmentos de menores tamanhos de conjugação, que anteriormente participavam apenas do processo intermediário de transferência da energia aos segmentos de maior conjugação. Isso alarga o espectro de emissão, como observado experimentalmente na Figura 4.4.

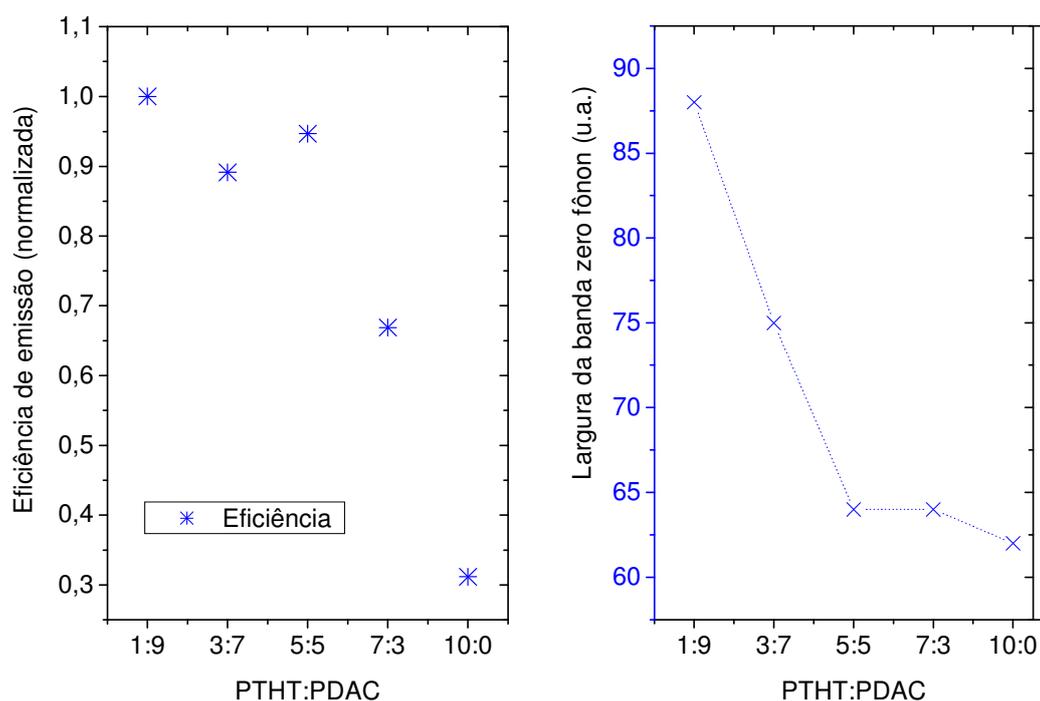


Figura 4.6 – (esquerda) eficiência de PL; (direita) largura do pico (×) em função da proporção PTHT:PDAC.

Os resultados de AO e PL estacionária reproduzem o comportamento obtido no trabalho de Francisco Maia e Francisco Guimarães nesse mesmo sistema⁸⁰. As medidas de fluorescência resolvida no tempo usando TCSPC e SC, como será mostrado a seguir, corroboram as conclusões anteriores.

4.2.2 Dinâmica de decaimento com resolução temporal.

O tempo de vida do estado excitado foi calculado a partir da curva de decaimento obtida pelas técnicas de fluorescência resolvida no tempo, usando TCSPC e SC. O decaimento da fluorescência para filmes com várias proporções de PDAC é mostrado na Figura 4.7, sendo o mesmo perfil obtido para ambas as técnicas. Os decaimentos foram ajustados pela equação com três termos exponenciais, sendo os tempos de vida e as contribuições normalizadas mostrados na Tabela 4.

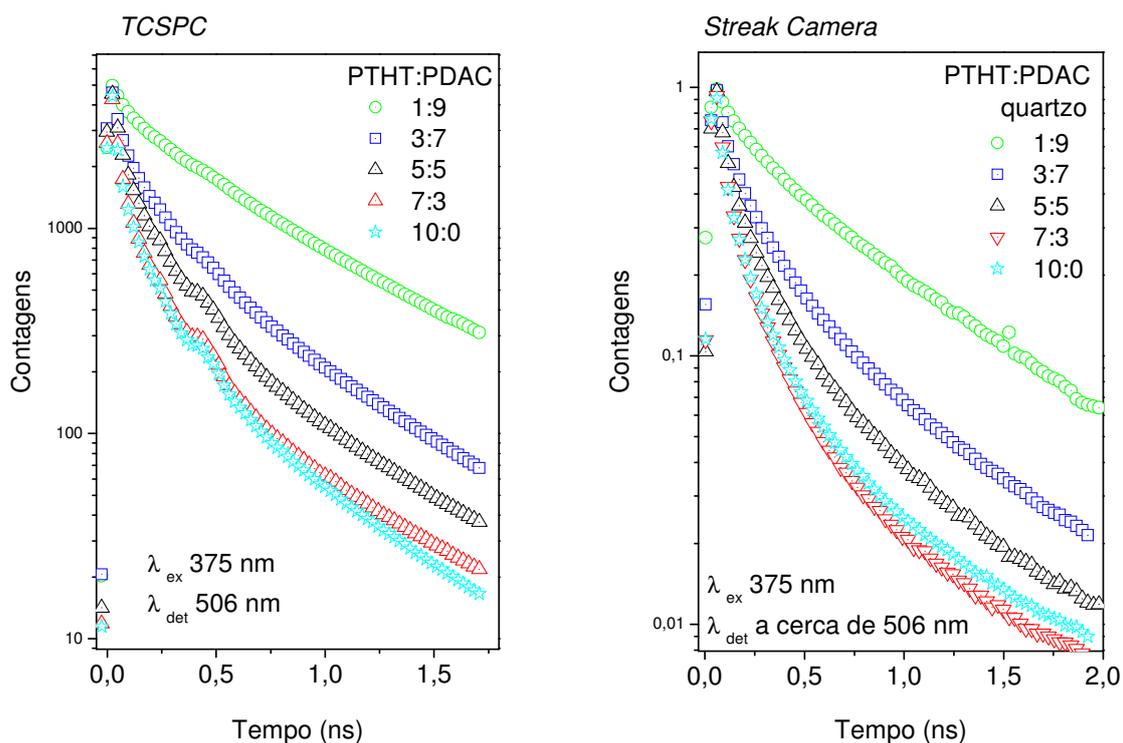


Figura 4.7 – Perfil de decaimento radiativo dos filmes contendo diferentes proporções PTHT:PDAC coletados nos arranjos (esquerda) TCSPC e (direita) SC.

Tabela 4 – Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PPV:PDAC/DBS sobre quartzo obtidos por TCSPC e Streak Camera (análise Origin).

PTHT:PDAC Quartzo TCSPC (390nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_D
1:9	0,25	59	0,49	508	0,26	717	450±34
3:7	0,52	43	0,26	214	0,22	522	193±15
5:5	0,61	39	0,25	173	0,14	500	137±11
7:3	0,76	38	0,23	262	0,01	495	94±10
10:0	0,71	28	0,22	150	0,07	470	86±7
PTHT:PDAC Quartzo (375nm) Streak Camera	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_D
1:9	0,11	48	0,35	234	0,54	898	575±18
3:7	0,39	48	0,42	218	0,19	800	257±23
5:5	0,51	47	0,39	212	0,10	832	186±26
7:3	0,58	41	0,34	165	0,08	564	123±15
10:0	0,58	37	0,35	171	0,08	709	135±11

O acréscimo de PDAC torna mais lenta a dinâmica de decaimento (i.e. tempo de vida mais longo) indicando que o isolamento das cadeias limita os mecanismos de desativação não radiativos. Há na literatura vasta investigação sobre esses mecanismos de desativação, que parece ocorrer por combinação de mecanismos inter e intra cadeia⁷⁵. Nguyen⁷⁸ observou aumento do tempo de vida com a diluição de cadeias no solvente, que foi atribuído a inibição do efeito intercadeia. No trabalho de Lemmer⁸¹, foi feita a diluição do PPV em uma blenda, resultando em tempos de vida mais longos e aumento da eficiência, além de fraca dependência com a temperatura. Nossos resultados confirmam as observações da literatura, sendo que a diluição na matriz dificulta o mecanismo de migração da excitação eletrônica devido à diminuição da concentração de espécies supressoras acessíveis e redução da mobilidade do éxciton. Conseqüentemente a desativação não radiativa é menos efetiva, com tempo de vida mais longo. Para uma taxa de desativação menos competitiva há favorecimento da desativação radiativa de segmentos com menores comprimentos de conjugação, que antes participavam do processo de migração.

A Figura 4.8 apresenta o tempo de vida representativo (τ_D) para o decaimento segundo as duas técnicas. Os tempos de vida foram obtidos a partir do ajuste de três exponenciais para ambos TCSPC e SC. Um ajuste mono exponencial em um intervalo de poucos nanossegundos indicaria um mecanismo de recombinação puro (transição do fundo da banda do estado excitado a níveis vibracionais do estado fundamental), que para polímeros da família do PPV é $\tau_0 \sim 1,2\text{ns}$ ^{77,74}. Verificamos que apenas para a curva 1:9 um ajuste mono exponencial é razoável, com tempo de vida de 575 ps indicando que esse decaimento é pouco afetado por mecanismos de desativação não radiativa, migração de energia inter ou intra cadeia. No ajuste das demais curvas, com menores quantidades de PDAC há crescente necessidade de se introduzir mais termos exponenciais, indicando presença de outros mecanismos de desativação. A barra de erros

representa a propagação das incertezas do ajuste das curvas para os parâmetros de contribuições e tempos.

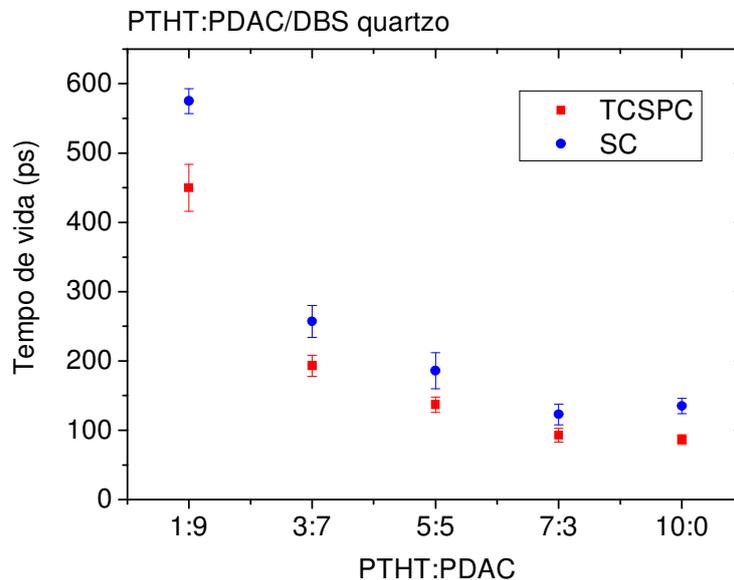


Figura 4.8 – Tempo de vida global para filmes com diferentes proporções PTHT:PDAC obtidos com TCSPC (■) e SC (●).

Conclui-se que a incorporação de PDAC aumenta o tempo de vida e torna a eficiência quântica mais alta, pois há menos canais de desativação, sendo menor a concentração de espécies supressoras vizinhas.

Dependência do tempo de vida com o comprimento de onda de detecção

A partir da imagem SC é possível determinar a dinâmica de decaimento para emissões ao longo do espectro de PL. A Figura 4.9 mostra que a dinâmica de decaimento é mais lenta (tempo de vida longo) para comprimentos de onda maiores essencialmente no filmes 10:0, pois a emissão desses segmentos envolve estágios finais do processo de migração de energia. A Tabela 5 mostra a evolução dos valores da integral sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda para filmes (PTHT:PDAC). A amostra 1:9 apresenta a menor variação da

dinâmica de decaimento em função do comprimento de onda de detecção (λ_{DET}) indicando que os segmentos emissivos dessa região espectral respondem com a mesma dinâmica do estado excitado.

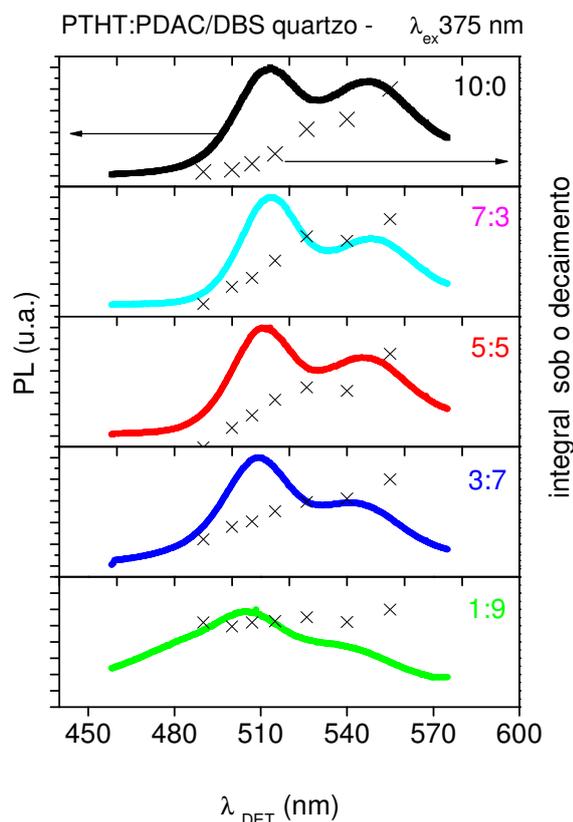


Figura 4.9 – Evolução do tempo de vida proporcional à integral sob a curva de decaimento (símbolos \times) ao longo do espectro de emissão (linha contínua) para as diferentes proporções de PTHT:PDAC.

Com o aumento de PDAC há menor dependência do tempo de vida com o comprimento de onda de detecção porque a diluição inibe a migração de energia dos segmentos curtos aos mais longos.

Tabela 5 – Valores $\sim\tau_0$ (integral sob a curva de decaimento) para diferentes comprimentos de onda nos filmes PTHT:PDAC.

$\lambda_{\text{DET}}(\text{nm})$	$\sim\tau_0(\text{PTHT:PDAC})$				
	1:9	3:7	5:5	7:3	10:0
555	549	286	211	149	161
540	528	269	190	139	146
526	536	266	192	141	141
515	529	258	185	130	129
507	527	249	176	122	124
500	520	244	169	118	121
490	527	233	158	110	120

Espectro estacionário via SC

O espectro de emissão estacionário obtido com a imagem SC concorda com o comportamento obtido usando o fluorímetro, apresentando também alargamento da banda (Figura 4.10) para filmes mais diluídos.

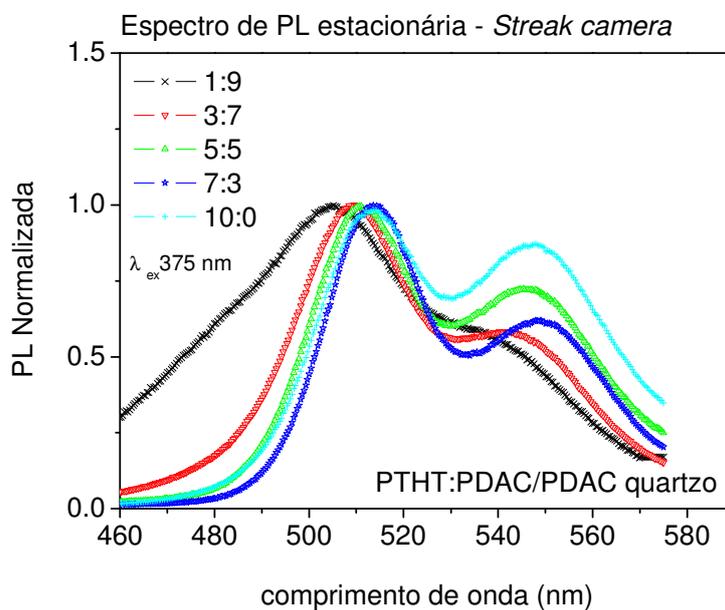


Figura 4.10 – Espectros de PL normalizados dos filmes PTHT:PDAC/DBS obtidos da Imagem SC (em detalhe o deslocamento do pico zero fônons).

Variação da temperatura

Nas amostras 10:0 e 1:9 estudou-se a fluorescência resolvida no tempo usando *streak camera* para temperaturas de 290K a 80K, determinando-se as curvas de decaimento em diferentes comprimentos de onda do espectro de emissão (Figura 4.11). Há uma tendência sistemática de diminuição do tempo de vida para menores comprimentos de onda de detecção em ambas as amostras e para qualquer temperatura. Na amostra 1:9 o tempo de vida é mais lento quando o sistema é resfriado para qualquer região do espectro de emissão. Na amostra 10:0 há um pico localizado na região de 520 - 550nm, coincidente com o pico de emissão em que o tempo de vida a baixas temperaturas é mais lento, chega ao dobro do valor a temperatura ambiente. Análogo ao observado por Ravi Kishore⁸².

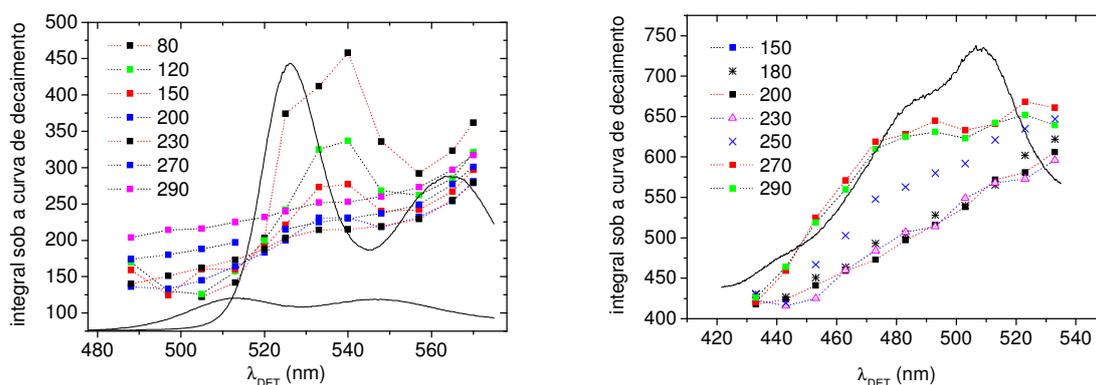


Figura 4.11 – Integral sob a curva de decaimento (\sim tempo de vida) ao longo do espectro de emissão das amostras (a) 10:0 e (b) 1:9.

Na Figura 4.12 estão apresentadas as curvas de decaimento coletadas em 533 nm, comprimento de onda comum aos ensaios de ambas as amostras. Para ambas o tempo de vida é mais lento a baixa temperatura⁷⁴, sendo mais evidente a dependência da amostra 10:0. Esse resultado chama a atenção aos cuidados experimentais, pois grande número de trabalhos quanto a dinâmica de decaimento do estado excitado não considera a dependência que os materiais podem apresentar em relação ao comprimento de onda de detecção.

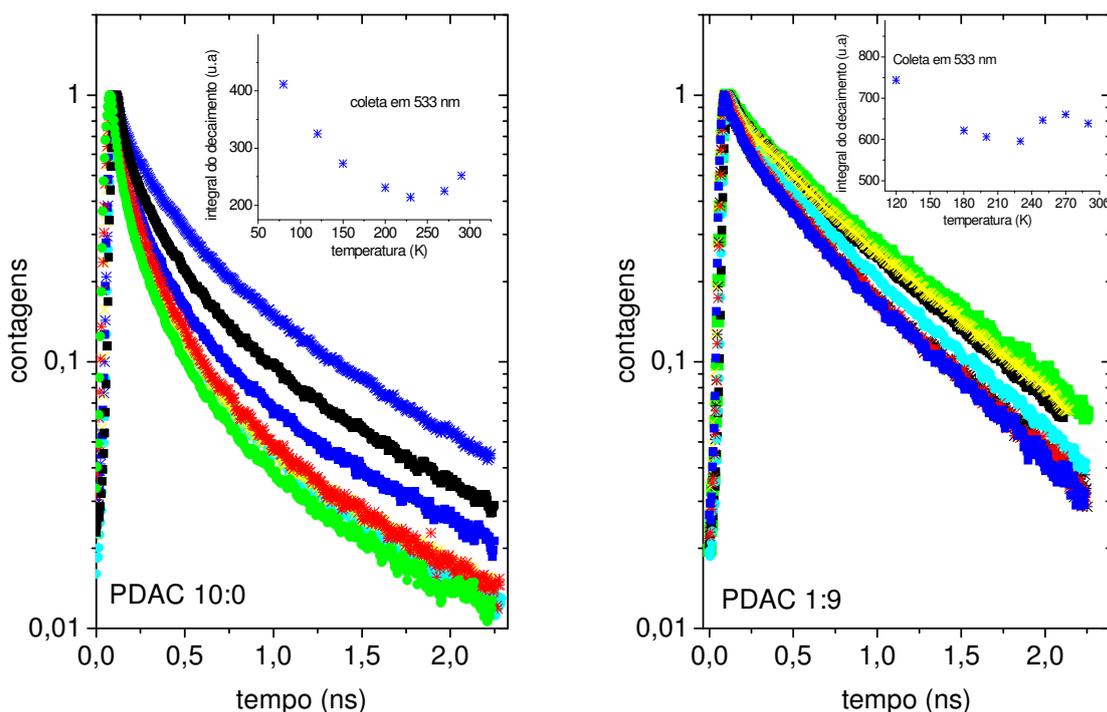


Figura 4.12 – Curvas de decaimento em função da temperatura coletadas a 533 nm nas amostras (a) 10:0 e (b) 1:9. Em detalhe a integral sob a curva.

O aquecimento aumenta a desordem conformacional do sistema dificultando a mobilidade dos éxcitons, diminui a probabilidade de a excitação atingir sítios emissivos em segmentos mais longos e favorece novos caminhos de desativação^{83,84,85}. Estão de acordo com esse argumento: i) o aumento da intensidade de emissão; ii) o deslocamento do pico para o vermelho e a melhor definição dos picos vibracionais do espectro da Figura 4.13; iii) o aumento do tempo de vida a baixas temperaturas na amostra 10:0. Na amostra 1:9, a variação da temperatura pouco afeta a forma do espectro e o tempo de vida, a diluição dos segmentos é o fator limitante do mecanismo de migração e a emissão à baixa temperatura refere-se à mesma população de segmentos emissivos à temperatura ambiente.

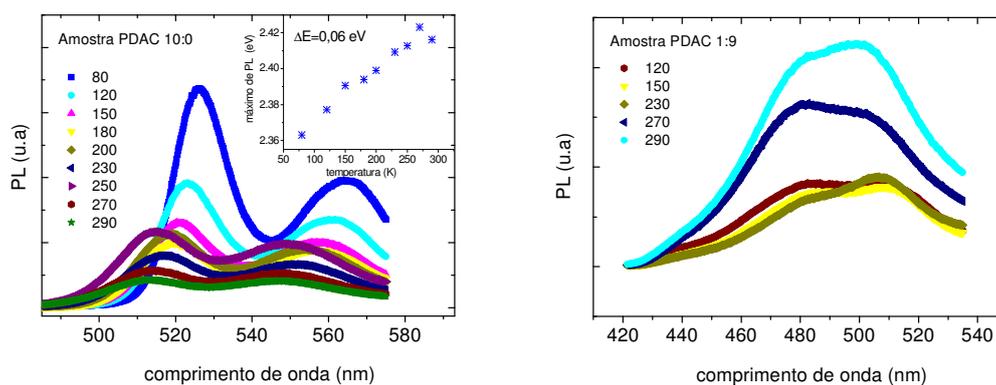


Figura 4.13 – Evolução do espectro de PL integrado no tempo (espectro estacionário SC) para diferentes temperaturas (a) em 10:0 e (b) em 1:9.

Podemos concluir que a dinâmica de desativação do estado excitado é composta por mecanismos dependentes da temperatura governados pela mobilidade dos éxcitons. Nas amostras 10:0 a forte dependência do tempo de vida com a temperatura provém da proximidade das cadeias emissivas permitindo maior mobilidade aos éxcitons. Em 1:9 a mobilidade é limitada pela separação dos segmentos emissivos reduzindo a contribuição da migração dos éxcitons e redução da dependência do tempo de vida com a temperatura.

Essa suposição poderá ser averiguada em trabalho futuro fazendo-se um estudo detalhado da emissão, absorção e dinâmica de decaimentos do estado excitado dos filmes 10:0 e 1:9 em função da temperatura.

4.3 SISTEMA PTHT/PSS – BAIXO GRAU DE CONVERSÃO

Com filmes automontados de PTHT/PSS, pretendeu-se verificar a influência do grau de conversão na dinâmica de decaimento do segmento conjugado de PPV. O filme foi convertido sob as mesmas condições de um filme PTHT/DBS, 110⁰C por 30 min. No entanto, com a ausência do sal DBS obtém-se menor grau de conversão. A Figura 4.14 mostra as curvas de AO e PL para o filme PTHT/PSS em comparação com PTHT/DBS. No PTHT/PSS a perda de resolução vibracional do espectro de PL indica um filme com distribuição ainda mais larga de tamanho de segmentos conjugados, enquanto o deslocamento do máximo de emissão para menor comprimento de ondas indica que um percentual de segmentos menores foi obtido. Esses resultados confirmam o menor grau de conversão do filme PTHT/PSS.

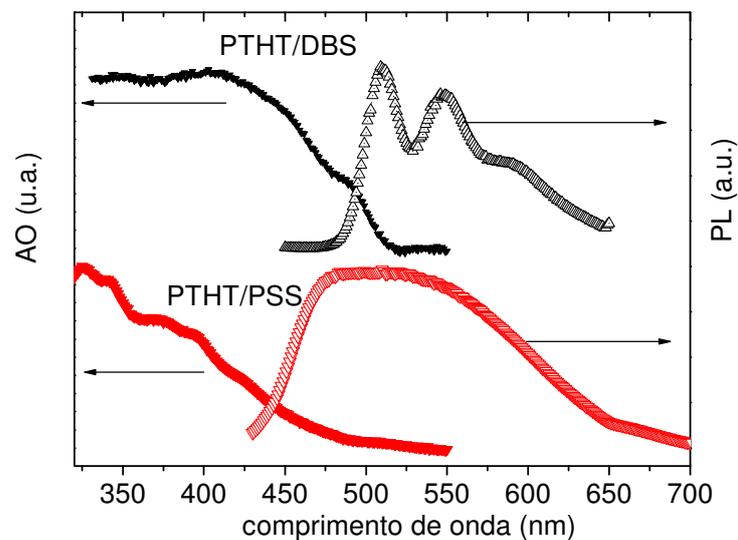


Figura 4.14 – Espectros de absorção óptica e PL para as amostras PTHT/DBS (superior) e PTHT/PSS (inferior)

A Figura 4.15 indica o filme PTHT/PSS com dinâmica de decaimento mais lenta do que para filmes com elevado grau de conversão (PTHT/DBS). Em situação de baixo grau de conversão, segmentos menores são obtidos e a população de segmentos receptores é menor

tornando a taxa de migração da excitação menos competitiva e conseqüente aumento do tempo de vida^{86,87,88}. A amostra DBS500 foi confeccionada para verificar a dependência da dinâmica quando uma pequena quantidade de DBS fosse incorporada à solução de PTHT antes do processo de adsorção PTHT+DBS/PSS e equivale a 500 μL de DBS em 5 mL de PTHT. A presença da fração de DBS resulta em sutil encurtamento da dinâmica, com tendência à dinâmica do filme com alto grau de conjugação.

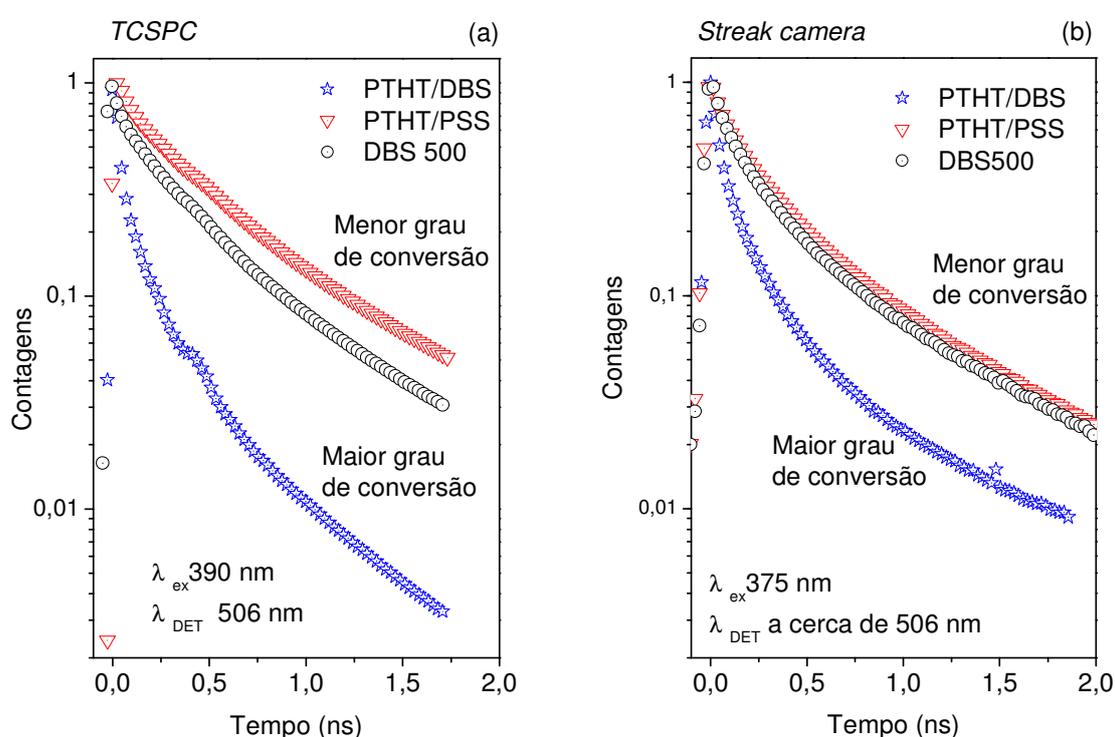


Figura 4.15 – Curva de decaimento obtida por TCSPC (a) e SC (b) comparando a dinâmica de PTHT/PSS e PTHT/DBS.

Avaliando o decaimento em função do comprimento de onda de detecção na imagem SC, observou-se que o tempo de vida diminui drasticamente para comprimentos de onda menores (Figura 4.16) nos filmes PTHT/PSS (menos conjugado). A forte dependência do tempo de vida para diferentes comprimentos de onda de emissão pode estar refletindo um processo de transferência de energia efetivo em uma larga distribuição de tamanhos para os segmentos

conjugados. Os segmentos mais curtos interagem com uma maior população de segmentos receptores de energia e, portanto, a taxa da migração competitiva reduz o tempo de vida para os menores comprimentos de onda. Para os segmentos maiores a população receptora é menos efetiva e o tempo de vida é mais longo para os comprimentos de onda maiores.

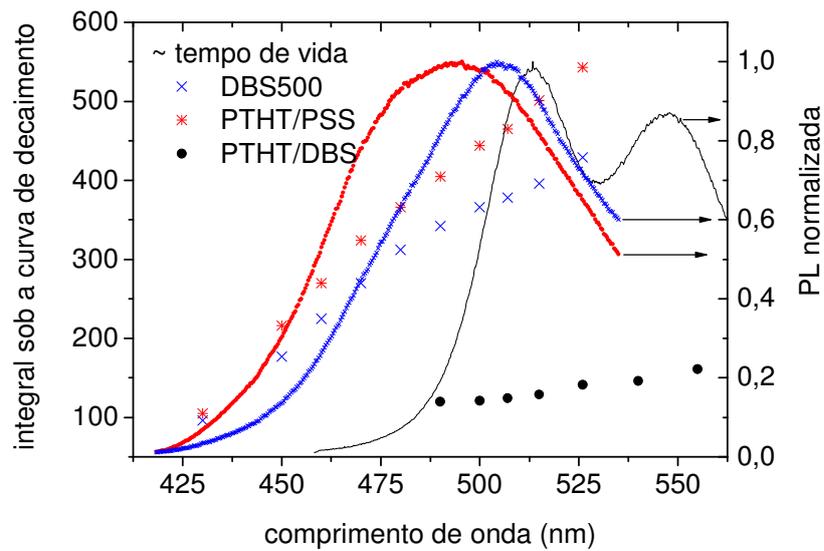


Figura 4.16 – Evolução do tempo de vida ao longo do espectro de emissão comparando PTHT/DBS, PTHT/PSS e DBS500.

CAPÍTULO 5 : FOTOFÍSICA NA PRESENÇA DE RECEPTOR

Neste capítulo são discutidas as alterações na dinâmica de decaimento provocadas pela presença da camada contendo espécie supressora. A comparação é feita com as mesmas técnicas de caracterização por absorção óptica, PL estacionária e resolvida no tempo. As séries S e T permitiram obter informações de como a dinâmica de decaimento da camada emissiva (PPV/XX) é afetada por uma camada de receptores, e da dependência em função da separação entre as camadas. As amostras da série (PTHT:PDAC/DBS) e o filme (PTHT/PSS) forneceram informações de como dinâmicas das camadas emissivas são afetadas pelo receptor.

5.1 DEPENDÊNCIA COM A DISTÂNCIA ENTRE CAMADAS.

Nas séries S e T, estruturas do tipo PPV/XX, a variação do número de camadas xx permite controlar a distância entre camada emissiva e uma única bicamada contendo receptor adsorvida sobre o filme PPV/XX/Ac. Alterações na dinâmica de decaimento foram estudadas para a série T cujo receptor foi o azocorante CR e para a série S a ftalocianina NiTsPc.

5.1.1 Absorção óptica e fluorescência estacionária

A Figura 5.1 mostra medidas de AO nos filmes da série T contendo CR, PPV/XX/CR, cuja banda de absorção, centrada em 500 nm característica desse azocorante receptor, se sobrepõe à absorção do PPV. Em detalhe é apresentado o valor de AO a 500nm dos filmes PPV/XX/CR, do qual foi subtraído o valor de AO referente ao polímero sem receptor (PPV/XX). O resultado é apresentado em função do número de bicamadas XX. Há aumento sistemático da AO de uma única camada de corante em função do número de bicamadas de espaçador, indicando que para maiores espessuras de espaçador quantidades crescentes de CR estejam sendo depositadas nessa camada única. Duas interpretações são possíveis para esse aumento. A primeira é que o acréscimo de bicamadas de PAH/PVS (espaçador) aumente o caráter iônico da

superfície e favoreça a adsorção do CR. A segunda é que a rugosidade da superfície seja aumentada com o número de bicamadas de PAH/PVS, aumentando assim a área disponível para adsorção do CR.

Com excitação a 375 nm tanto o PPV como o corante absorvem. Atenção deve ser dada à absorção em cerca de 500 nm pois durante a emissão do PPV (508 nm) ocorre também absorção do azocorante (processo de reabsorção ou transferência de energia trivial). Assim, a eficiência de transferência de energia trivial será maior em filmes com mais bicamadas de espaçador.

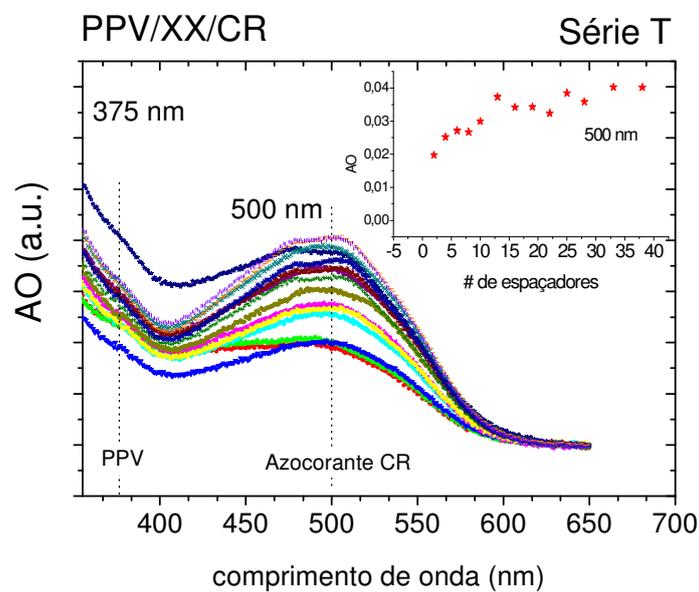


Figura 5.1 – Espectros de absorção óptica dos filmes PPV/XX/CR para variados números de bicamadas xx, na PRESENÇA de receptor. Em detalhe, valor da absorção óptica para cada filme a 500 nm.

A Figura 5.2 mostra a curva de absorção dos filmes S nos quais foi depositada a NiTsPc e o detalhe mostra como varia a AO em 615 nm. Note que a quantidade média de NiTsPc depositada é praticamente a mesma, exceto para o filme de PPV puro que permite a adsorção de quantidade maior de moléculas.

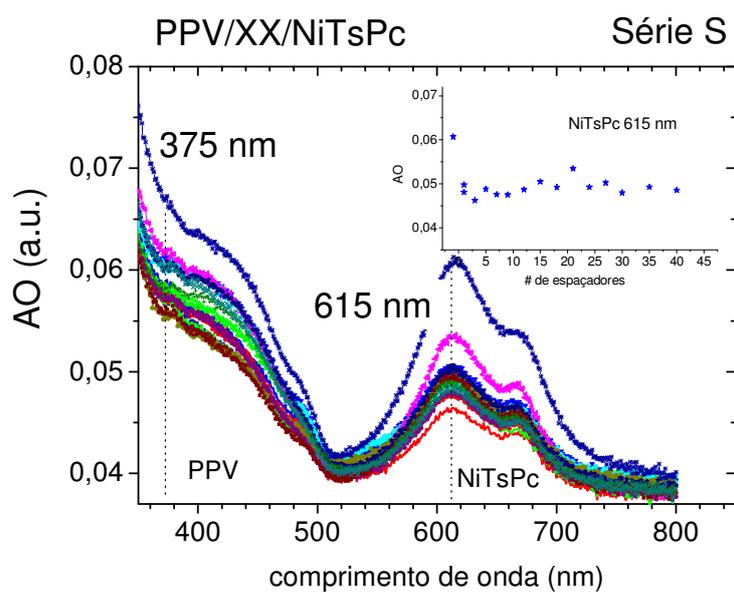


Figura 5.2 – Espectros de absorção óptica dos filmes PPV/XX/NiTsPc, variado-se xx, na PRESENÇA de receptor. Em detalhes, valor da absorção óptica para cada filme a 615 nm.

A medida da fluorescência estacionária foi realizada sob condição de vácuo com excitação em 390 nm. A Figura 5.3 mostra a supressão da PL devido à presença dos receptores (a) CR e (b) NiTsPc, em que cada curva indica a fração entre a PL dos filmes na ausência e presença de receptor. A supressão torna-se mais efetiva quando se diminui o espaçamento entre doador e receptor (diminuição de xx) para ambos os sistemas.

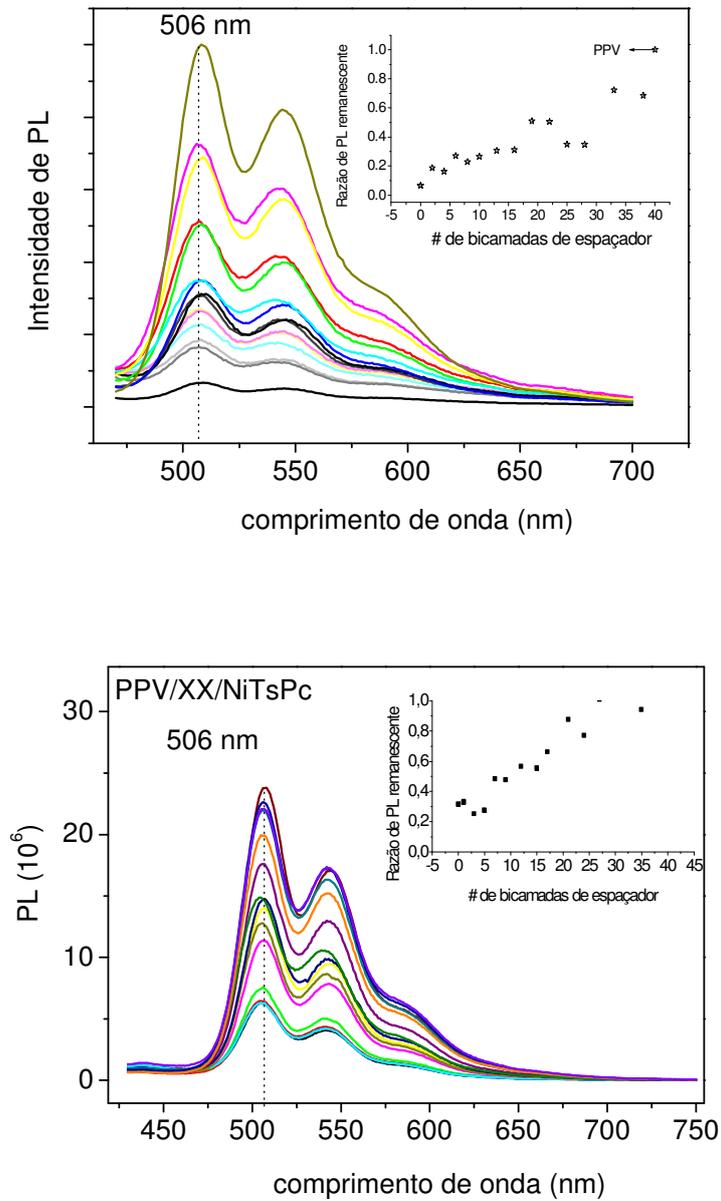


Figura 5.3 – Fluorescência estacionária dos filmes PPV/XX/Ac, na presença dos Receptores (a) CR e (b) NiTsPc. Em detalhe a PL remanescente, em função do número de bicamadas xx.

5.1.2 Dinâmica de decaimento TCSPC (placa de micro canais - MPC)

As curvas de decaimento da PL em função do tempo (irradiação em 375nm e coleta em 506 nm) com detecção no sistema TCSPC são mostradas na Figura 5.4. Os resultados indicam encurtamento do tempo de vida de decaimento na presença de ambos os receptores (CR e

NiTsPc). Além disso, o aumento em xx favorece a recuperação da dinâmica de decaimento do PPV na ausência do receptor. As curvas representam a deconvolução entre o dado experimental e o pulso da lâmpada, obtidas pelo programa Globals. No entanto, espalhamentos provenientes da geometria do sistema de aquisição permanecem significativos principalmente nos decaimentos dos filmes com reduzido número de bicamadas de espaçador. Os tempos de vida e suas respectivas contribuições (a_{iN}) nos sistemas PPV/XX/Ac (presença de receptor) estão indicados no APÊNDICE H.

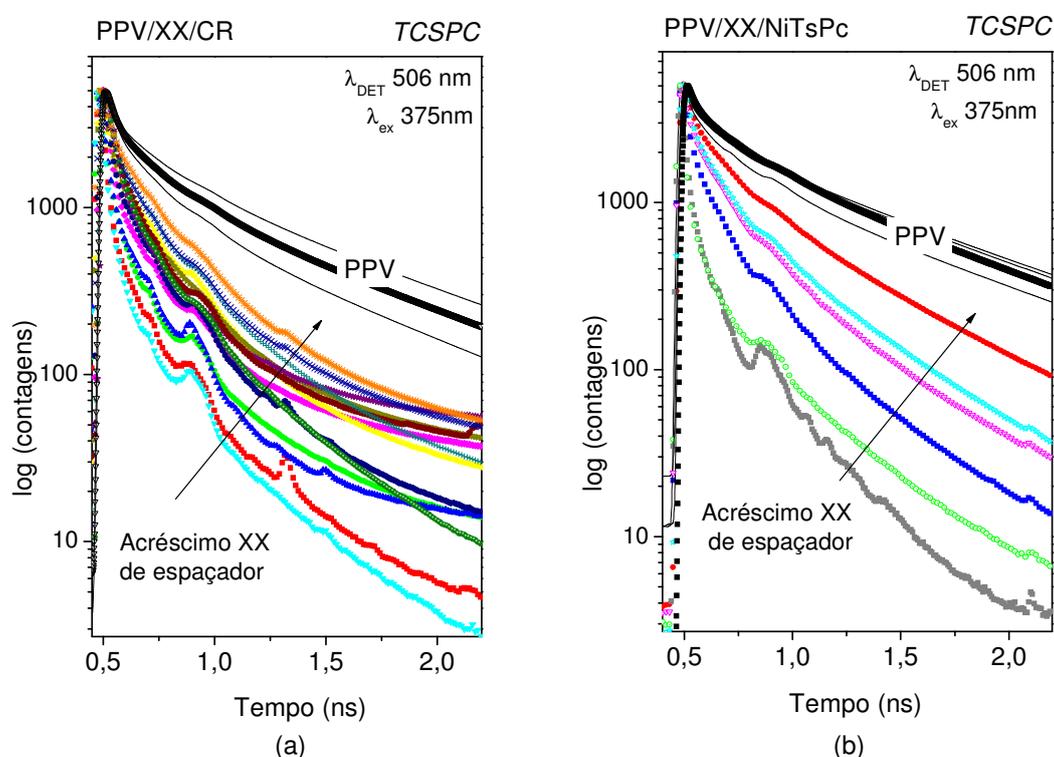


Figura 5.4 – Curvas de decaimento TCSPC das amostras PPV/XX/Ac, na presença de (a) CR e (b) NiTsPc em função do acréscimo de bicamadas de espaçador.

A Figura 5.5 compara os tempos de vida na presença e ausência do receptor. Há redução significativa do tempo de vida representativo para doador e receptor próximos, sendo que esse tempo aumenta com o número de bicamadas de espaçador.

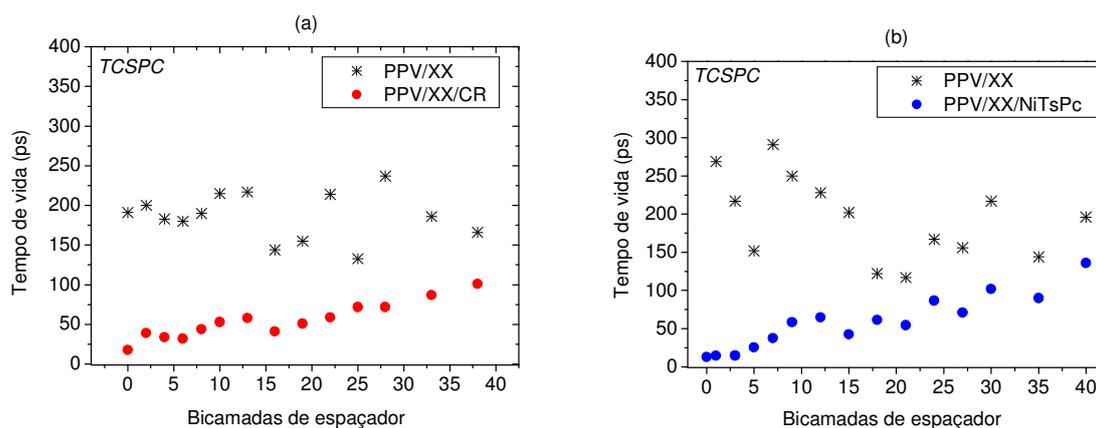


Figura 5.5 – Tempos de vida na ausência e presença de receptor para (a) CR e (b) NiTsPc.

5.1.3 Dinâmica de decaimento SPC/*Streak Camera*

A mesma análise foi reproduzida no arranjo equipado com *Streak Camera* no qual também foi observada redução do tempo de vida na presença do receptor, com o tempo aumentando com o número de bicamadas de espaçador. As curvas mostradas na Figura 5.6 foram analisadas na região de até 1ns para evitar ajuste da região de resíduos. Em detalhe é mostrado o perfil de variação do tempo de vida representativo em função do número de bicamadas. Os valores para tempos de vida e contribuições encontram-se no APÊNDICE I.

A alteração na dinâmica de decaimento é confirmação de que o processo de aniquilação da fluorescência não se deve apenas ao mecanismo trivial, mas indica a existência de transferência de energia segundo o mecanismo ressonante proposto por Förster.

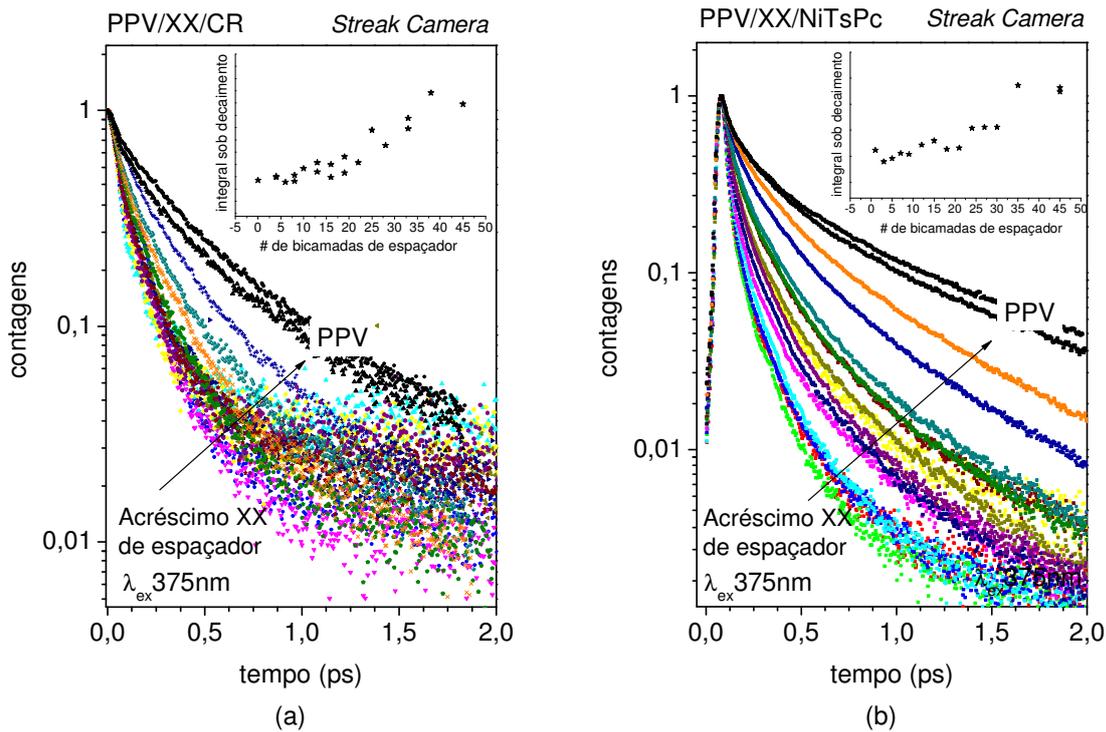


Figura 5.6 – Curvas de decaimento para as amostras de PPV/XX/Ac, na presença dos receptores (a) CR e (b) NiTsPc, segundo SC. Em detalhe a integral sob a curva de decaimento.

5.1.4 Eficiência de supressão em função da distância

A eficiência de supressão para ambos os receptores foi calculada a partir da integral sob o espectro de emissão obtida usando o fluorímetro (Figura 5.7), para o regime estacionário. O ajuste foi feito testando $n=2,3,4$ e 6 na equação teórica (19), a qual permite estimar o raio crítico de transferência de energia R_0 (Tabela 6).

O cálculo da eficiência também foi feito segundo as técnicas de fluorescência resolvida no tempo, TCSPC e SC, usando a equação (22) com os tempos de vida na ausência (τ_D) e presença de receptor (τ_{DA}) determinados experimentalmente. Duas maneiras foram propostas para esse cálculo: a primeira considerando o valor do tempo de vida na ausência (τ_D) de receptor para cada filme PPV/XX; e outra considerando um único valor médio de tempo de vida na ausência de receptor ($\bar{\tau}_D$).

A Tabela 7 mostra os valores de R_0 para o ajuste com $n=2, 3, 4$ e 6 segundo TCSPC e a Figura 5.8 apresenta o perfil de variação da eficiência em função do número de bicamadas. A eficiência calculada utilizando-se os tempos de vida obtidos pela imagem SC é mostrada na Figura 5.9 e os valores expressos na Tabela 8.

A eficiência de supressão foi calculada para diferentes comprimentos de onda da radiação emitida (usando-se a imagem SC) a partir da integral sob a curva de decaimento do emissor puro e também na presença de receptores (CR e NiTsPc). Os resultados são mostrados no APÊNDICE J, e indicaram que a supressão ocorre com a mesma eficiência para todos os comprimentos de onda de emissão.

A eficiência calculada a partir dos resultados *streak camera* foi a que apresentou os maiores erros, associados às dificuldades experimentais do procedimento de medida (posição da amostra no arranjo, baixa intensidade de luz coletada) e também à análise dos resultados pois os decaimentos apresentaram elevado ruído.

O ajuste da equação teórica de dependência da eficiência de transferência de energia com a distância entre camadas de doador e receptor indicou que o expoente $n=6$ não é apropriado para esse sistema. Esse expoente foi proposto por Förster para descrever sistemas com doadores e receptores em solução e homogeneamente distribuídos. Os expoentes $n=2$ e 3 apresentaram os melhores ajustes, e representam transferência de energia cuja interação ocorre plano-a-plano e dipolo-camada, respectivamente. Das Tabelas 6 a 8 observa-se menor erro (menor desvio padrão, χ^2) para os ajustes $n=2$ e 3 . O raio crítico médio ocorre em 30 bicamadas de espaçador para o azocorante e 27 bicamadas para ftalocianina. Espera-se maior distância de atuação de transferência para o azocorante devido à maior sobreposição entre o seu espectro de absorção e a emissão do PPV. Estimando-se que cada bicamada PAH/PVS apresente $1,3 \text{ nm}^3$, a distância crítica seria cerca de 39 nm para o CR e 35 nm para NiTsPc, i.e. três a quatro vezes maior que a distância prevista pelo modelo de Förster.

Tabela 6 - Ajuste teórico da eficiência em função da distância a partir dos resultados experimentais de fluorescência estacionária.

n	R ₀ (erro)	χ^2
PPV/XX/CR		
6	28 (11)	0,02178
4	27(7)	0,01351
3	26 (5)	0,00946
2	26 (4)	0,00684
PPV/XX/NiTsPc		
6	23 (9)	0,02278
4	22(4)	0,01247
3	21 (3)	0,00732
2	20 (2)	0,00441

Tabela 7 - Ajuste teórico da eficiência em função da distância a partir da determinação experimental dos tempos de vida - TCSPC.

n	R ₀ (erro)	χ^2
PPV/XX/CR		
6	30 (9)	0,00746
4	30 (6)	0,00401
3	30 (4)	0,00261
2	31 (4)	0,00219
PPV/XX/NiTsPc		
6	28 (9)	0,01870
4	28 (6)	0,00973
3	27 (4)	0,00529
2	28 (3)	0,00269

Tabela 8 - Ajuste teórico da eficiência em função da distância a partir da determinação experimental dos tempos de vida - SC.

n	R ₀ (erro)	χ^2
PPV/XX/CR		
6	30 (9)	0,00689
4	29 (6)	0,00370
3	29 (4)	0,00243
2	29 (3)	0,00193
PPV/XX/NiTsPc		
6	28 (7)	0,00885
4	27 (4)	0,00486
3	27 (3)	0,00346
2	27 (3)	0,00356

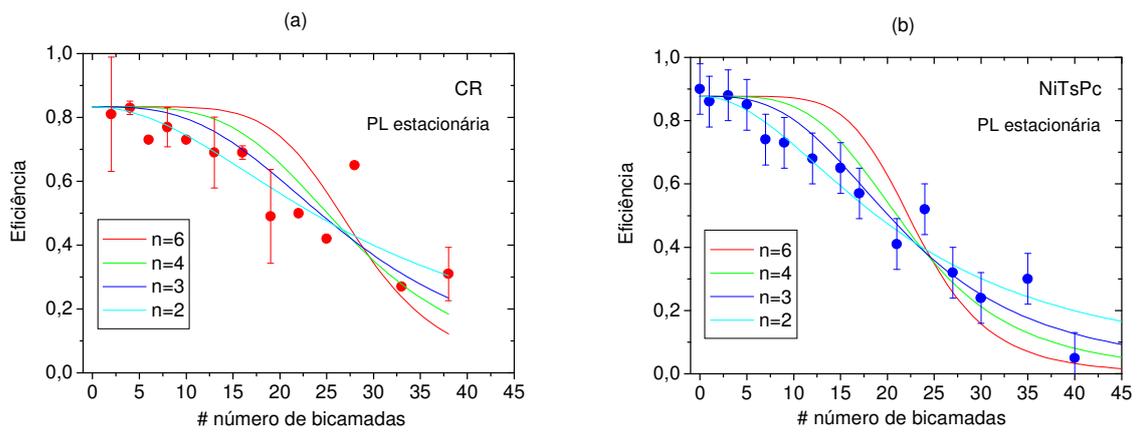


Figura 5.7 – Eficiência em regime estacionário (a) CR e (b) NiTsPc.

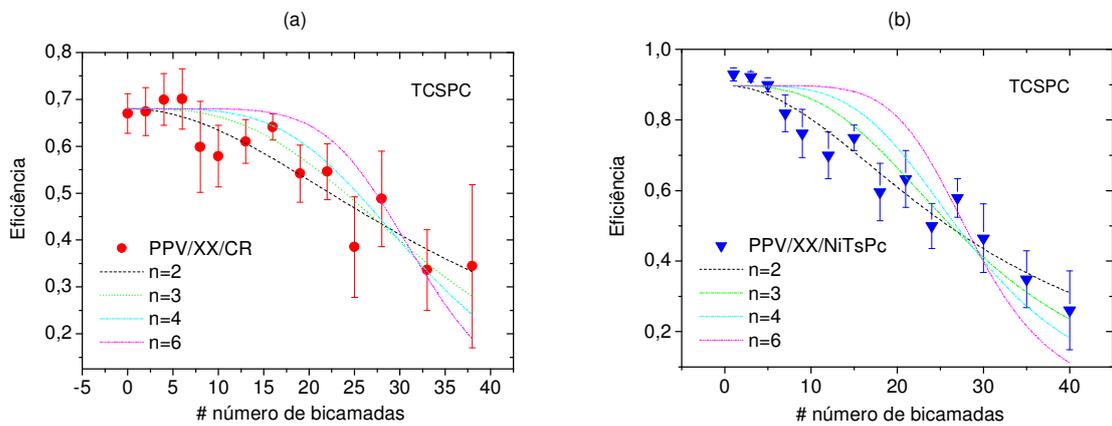


Figura 5.8 – Eficiência a partir dos tempos de vida: no Arranjo TCSPC, em (a) CR e (b) NiTsPc.

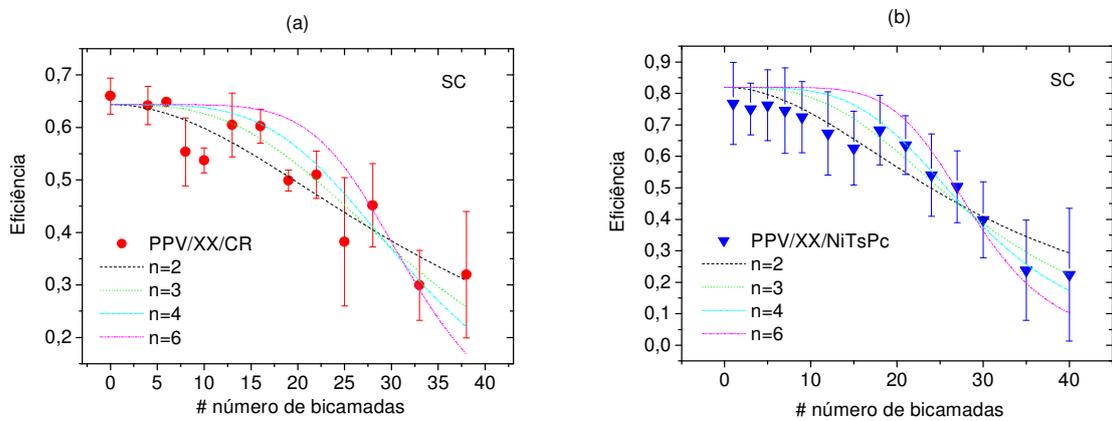


Figura 5.9 – Eficiência a partir dos tempos de vida: no Arranjo SC (a) CR e (b) NiTsPc.

Medidas de eficiência de supressão (Figura 5.10 -a) foram realizadas em dois sistemas PPV/YY/CR e PPV/YY/NiTsPc nos quais YY corresponde ao número de bicamadas de espaçador em pH=8. As curvas foram ajustadas fazendo-se $n=2$ e o raio crítico para NiTsPc foi 8 bicamadas e para CR foi 11 bicamadas. O pH básico resulta em bicamadas mais espessas, com 3,3 nm (Figura 5.10 -b) medida por perfilometria e 3,5 nm por microscopia de força atômica (APÊNDICE F). Os raios críticos nesse caso seriam 36 nm para CR e 26 nm para NiTsPc. Considerando-se que essa seja a distância efetiva de transferência de energia podemos estimar a espessura das bicamadas XX dos sistemas anteriormente estudados ($CR \frac{36 \text{ nm}}{30 \text{ bicamadas}} = 1,23 \text{ nm/bicamadas}$ e $NiTsPc \frac{26 \text{ nm}}{27 \text{ bicamadas}} = 0,96 \text{ nm/bicamadas}$) tal que a espessura por bicamada seria um valor entre 0,96-1,23nm.

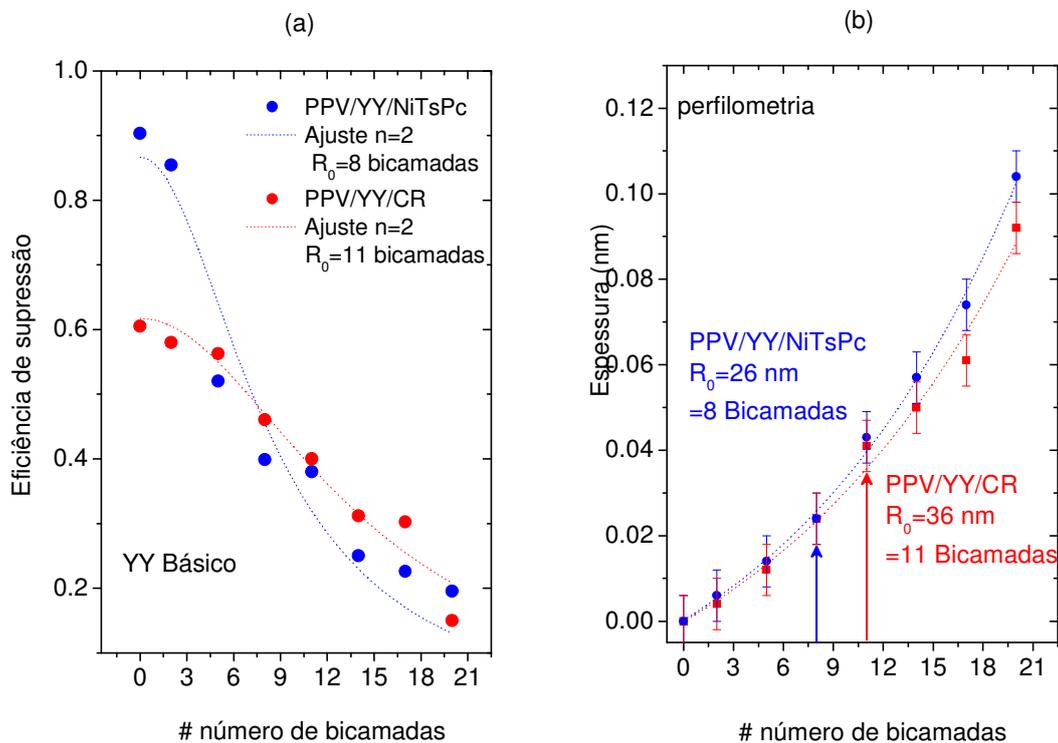


Figura 5.10 – (a) Eficiência a partir dos tempos de vida: no Arranjo SC para PPV/YY/CR e PPV/YY/NiTsPc. (b) Espessura (medida por perfilometria) em função do número de bicamadas YY em pH=8.

5.2 DEPENDÊNCIA COM A DILUIÇÃO DOS SEGMENTOS EMISSIVOS

O propósito deste estudo é verificar influências na eficiência de transferência de energia entre a camada emissiva e a receptora quando os segmentos de PPV estão dispersos em diferentes volumes de espaçador. Como visto no capítulo anterior, o sistema PTHT:PDAC/DBS com acréscimo de volume de PDAC (segmentos diluídos) apresenta tempo de vida cada vez mais longo atribuído à inibição de mecanismos de desativação da própria camada emissora. Uma monocamada de receptor (tanto CR como NiTsPc) foi depositada sobre as amostras PTHT:PDAC/DBS em substrato de vidro. Nesta seção, segue a investigação dos sistemas contendo receptor e também apresenta a eficiência de transferência calculada para esses filmes.

Fluorescência estacionária (PL) e absorção óptica (AO)

A Figura 5.11 mostra o espectro de absorção, com a banda de absorção do filme de doador convertido (PPV) e do mesmo na presença do receptor. A banda de absorção do PPV centrada em 430 nm se sobrepõe à banda de absorção do azocorante CR (500nm) na primeira série (Figura 5.11 a). A segunda série (Figura 5.11 b) apresenta uma banda de absorção distinta correspondente a NiTsPc (625 nm) não havendo sobreposição com a banda do PPV.

Na ausência de receptor há decréscimo sucessivo da intensidade de fluorescência em função do aumento de volume espaçador como observado nas amostras sobre quartzo. Na presença de receptor ocorreu supressão da PL para todos os filmes, sendo mais eficiente para as amostras com segmentos mais diluídos (1:9) como será mostrado mais adiante.

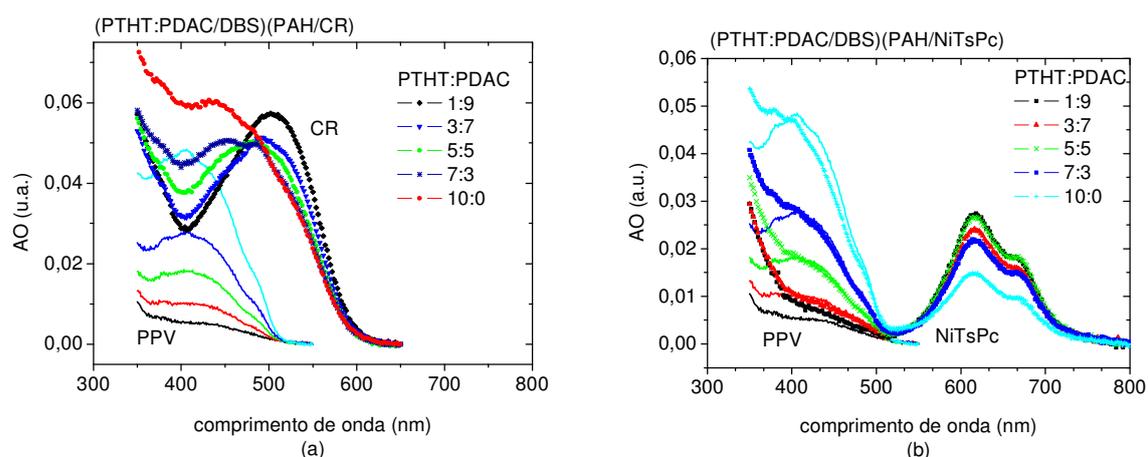


Figura 5.11 – Espectro de absorção óptica das amostras PTHT:PDAC/DBS também na presença dos receptores (a) CR e (b) NiTsPc para várias proporções PTHT:PDAC

Dinâmica de decaimento com resolução temporal.

O estudo da dinâmica de decaimento com resolução temporal foi realizado com as técnicas TCSPC e SC, sendo os resultados para TCSPC mostrados na Figura 5.12. A dinâmica de decaimento é a mesma dos resultados tratados em filmes sobre quartzo (capítulo 4). A presença dos receptores promove encurtamento da dinâmica sugerindo um novo caminho de desativação (representado pelas setas), atribuído à transferência de energia ressonante entre as camadas de doador e receptor.

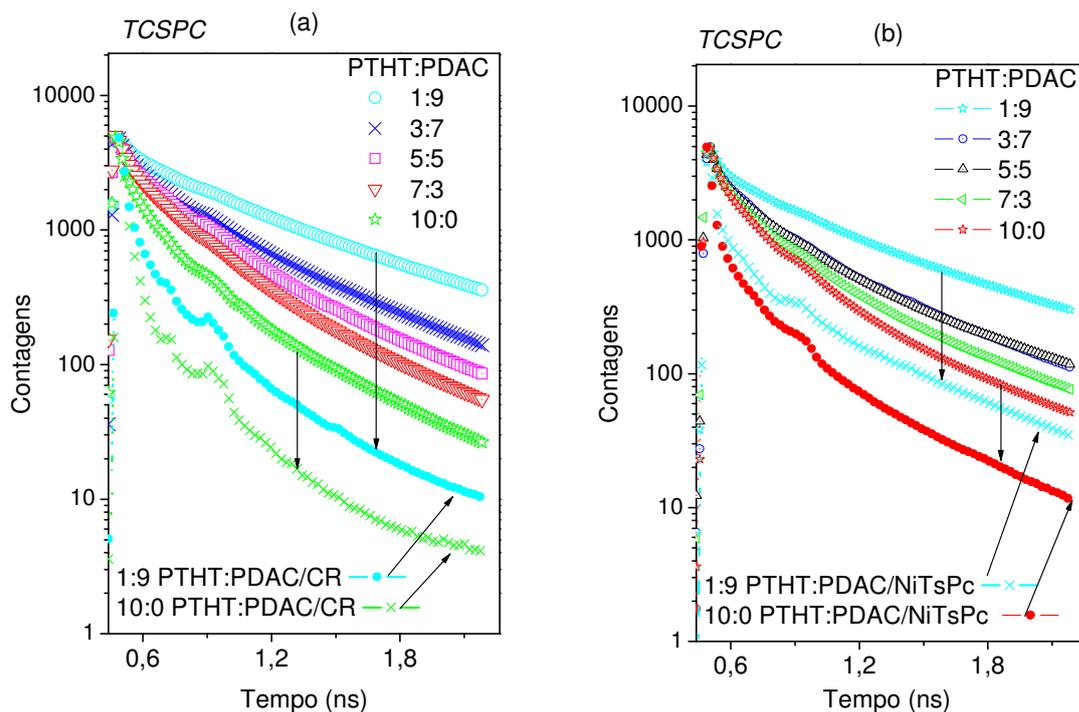


Figura 5.12 – Curvas de decaimento das séries PTHT:PDAC/DBS sobre vidro para diferentes proporções de PTHT:PDAC. As setas indicam a mudança da dinâmica de decaimento imposta pela presença de receptores (a) CR e (b) NiTsPc, nos extremos 10:0 e 1:9. Técnica TCSPC.

Os valores obtidos pelo ajuste das curvas usando três tempos de vida são mostrados no APÊNDICE K para ambos CR e NiTsPc, e os tempos de vida representativos mostrados na Figura 5.13. A camada receptora reduz os tempos de vida para todas as proporções de PTHT:PDAC. O tempo de vida representativo na ausência de receptor foi maior para a primeira (CR) do que para a segunda série (NiTsPc). Isso indica uma dispersão intrínseca das séries, apesar de serem nominalmente idênticas (confeccionadas sob as mesmas condições experimentais).

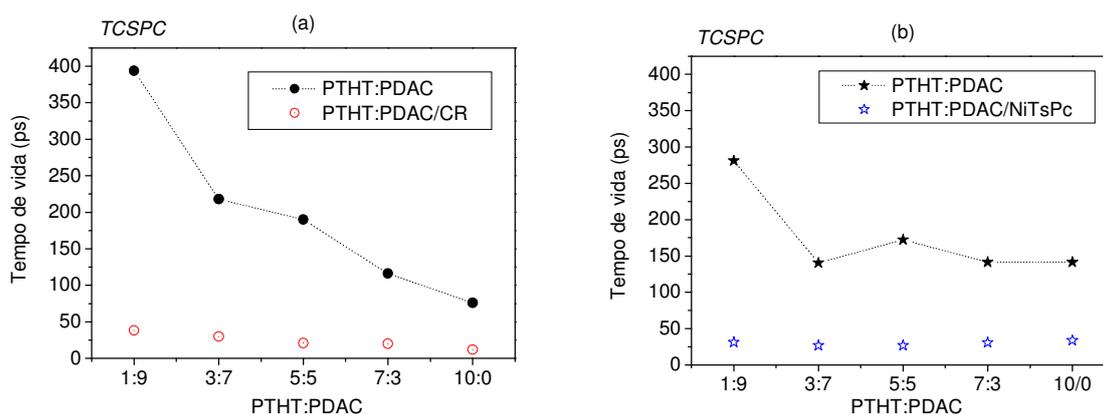


Figura 5.13 – Tempo de vida representativo obtido pelo ajuste dos decaimentos TCSPC das séries PTHT:PDAC na ausência e presença de receptores (a) CR e (b) NiTsPc.

A determinação dos tempos de vida foi também realizada a partir das imagens SC, ambos os sistemas foram excitados a 375 nm. Os tempos de vida e contribuições estão apresentados no APÊNDICE K. Assim como constatado por TCSPC, os tempos de vida das duas séries na ausência de receptor foram distintos. A presença de CR causou grande encurtamento no decaimento, tornando o sistema SC pouco apropriado para essa medida pois encontra-se no limite de resolução do sistema (IRF 15 ps).

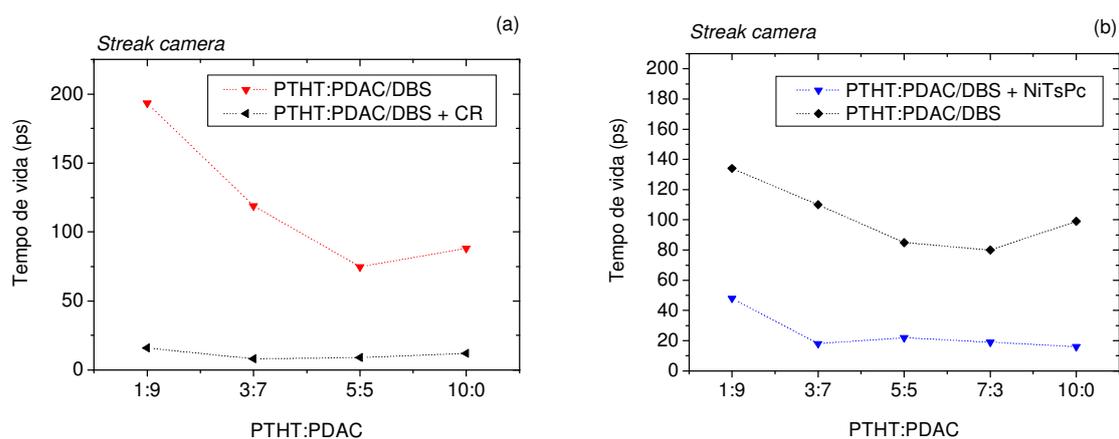


Figura 5.14 – Tempo de vida representativo obtido pelo ajuste dos decaimentos SC das séries PTHT:PDAC na ausência e presença de receptores (a) CR e (b) NiTsPc.

A Figura 5.15 mostra os valores de eficiência de supressão obtidos por TCSPC e SC comparados com os de eficiência por PL estacionária. Na série contendo CR a supressão por PL estacionária é mais efetiva, pois essa técnica computa tanto os eventos dependentes do tempo como os independentes. Dentre os últimos, destaca-se a transferência de energia trivial (reabsorção), mais importante nessa série devido à larga sobreposição espectral. Há maior supressão pela presença de CR, como esperado pois nesses filmes a sobreposição espectral entre os espectros de absorção do CR e fluorescência do PPV é maior do que para NiTsPc. Apesar das baixas intensidades e o limite de detecção temporal dos equipamentos, é possível inferir uma tendência de diminuição da eficiência de supressão com a diminuição do volume de espaçador (10:0) tanto na presença do receptor CR como do NiTsPc. Os três métodos apontam para a mesma tendência, sendo que cada um possui sua limitação na descrição do resultado.

Aliado aos resultados anteriores, isto mostra que quando os segmentos estão próximos os mecanismos de migração são favorecidos, levando a excitação rapidamente aos seus sítios terminais (seja de desativação radiativa ou não radiativa). A presença da camada de receptor introduz uma nova via de desativação (DA), que compete com os mecanismos intrínsecos à camada emissiva. Na condição de “diluição” os segmentos emissivos de PPV estão mais distantes, a difusão do éxciton fica limitada e a transferência de energia entre as camadas de doador e receptor (DA) é favorecida. Em 10:0 a difusão do éxciton é mais efetiva e a transferência de energia inter camada (DA) fica limitada pela velocidade desse processo.

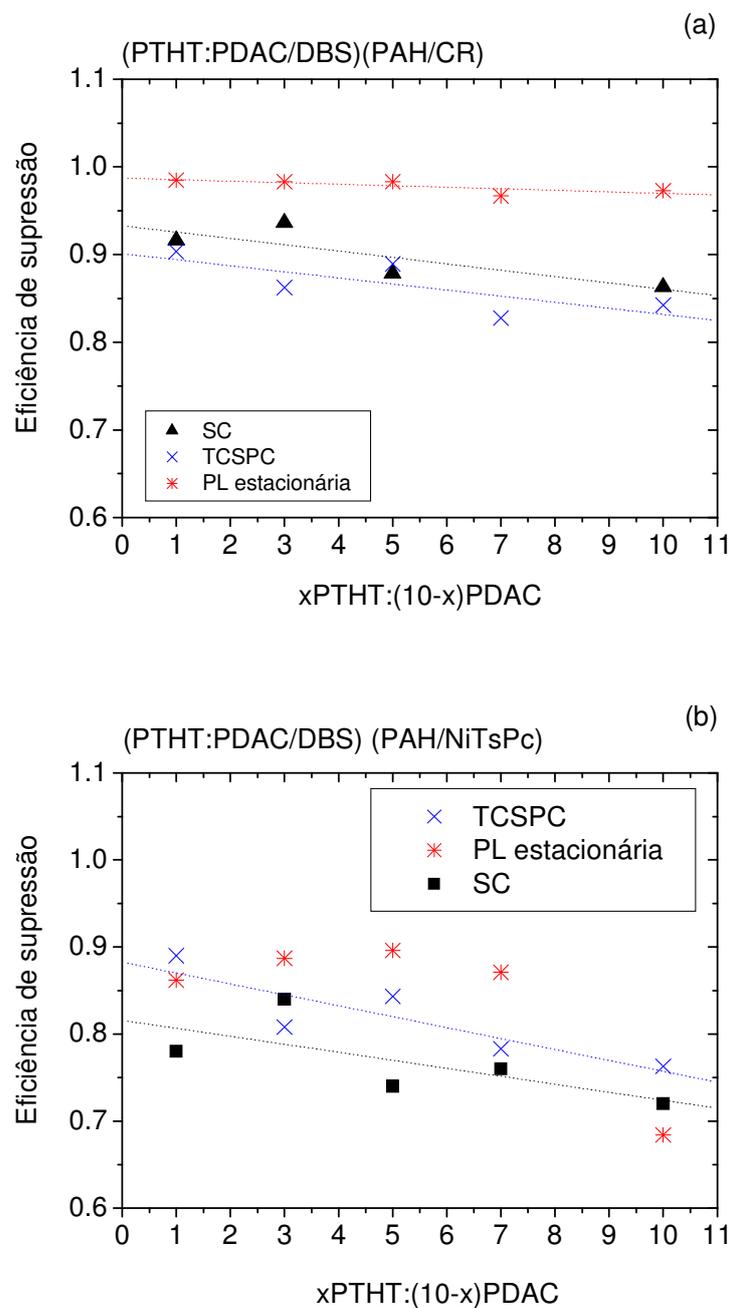


Figura 5.15 – Eficiência de transferência de energia obtida por supressão de PL estacionária e mudança nos tempos de vida (técnica TCSPC e SC) nas amostras PTHT:PDAC/DBS devido à presença dos receptores (a) CR e (b) NiTsPc para várias proporções PTHT:PDAC.

5.3 DEPENDÊNCIA COM O GRAU DE CONVERSÃO

De acordo com os resultados obtidos anteriormente o filme PTHT/PSS apresentou baixo grau de conjugação dos segmentos emissivos levando a um aumento do tempo de vida do estado excitado. Para conferir a influência do grau de conjugação da camada emissiva, depositou-se a camada de receptor sobre o filme PTHT/PSS comparando-o com um filme de mais alto grau de conversão, PTHT/DBS.

Dinâmica de decaimento no filme PTHT/PSS na presença de receptores.

A absorção óptica dos filmes PTHT/PSS, (PTHT/PSS)(PAH/CR) e (PTHT/PSS)(PAH/NiTsPc) na Figura 5.16 apresenta sutil absorção a 380nm, região na qual deveria ocorrer a absorção do PPV. A ausência dessa banda indica baixo grau de conversão do PTHT em PPV. Na presença dos receptores, aparecem as bandas características de CR em 500 nm e NiTsPc em 625nm.

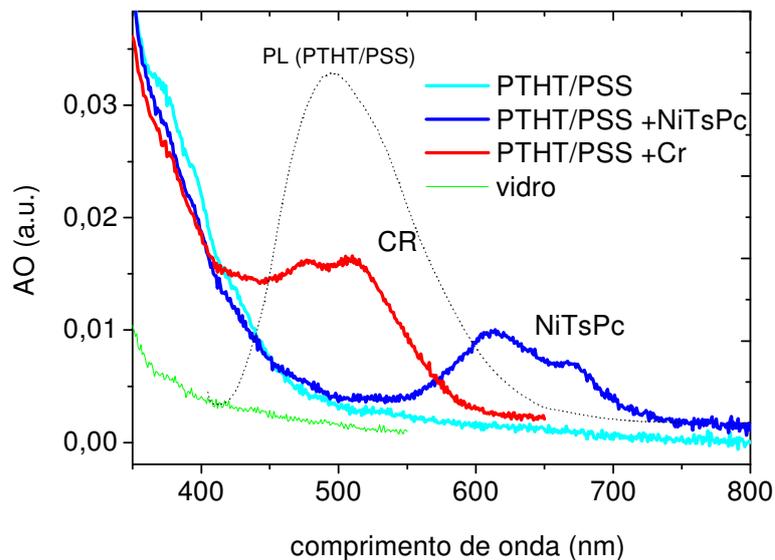


Figura 5.16 – Absorção óptica dos filmes PTHT/PSS, (PTHT/PSS)(PAH/CR) e (PTHT/PSS)(PAH/NiTsPc)

Eficiência de transferência de energia em filme PTHT/PSS na presença de receptor.

A eficiência foi calculada segundo os três procedimentos mencionados, medindo-se a supressão da PL estacionária e determinando-se a mudança dos tempos de vida com as técnicas de fluorescência resolvida no tempo (TCSPC e SC). Usando a PL estacionária, a eficiência de supressão foi de 91% para o receptor CR e 66% para a NiTsPc. A eficiência de supressão obtida dos tempos de vida com imagem SC também é maior para o CR (87%) do que para NiTsPc (67%) (Figura 5.17). E os resultados usando TCSPC foram 80% para CR e 60% para NiTsPc. A maior eficiência de supressão do azocorante CR do que a NiTsPc é originária da sua maior sobreposição espectral com a emissão do PPV. Também para o azocorante novamente observa-se maior eficiência de supressão determinada pela técnica de fluorescência estacionária, que computa processos de transferência não dependentes do tempo (transferência de energia trivial), que não ocorrem para NiTsPc.

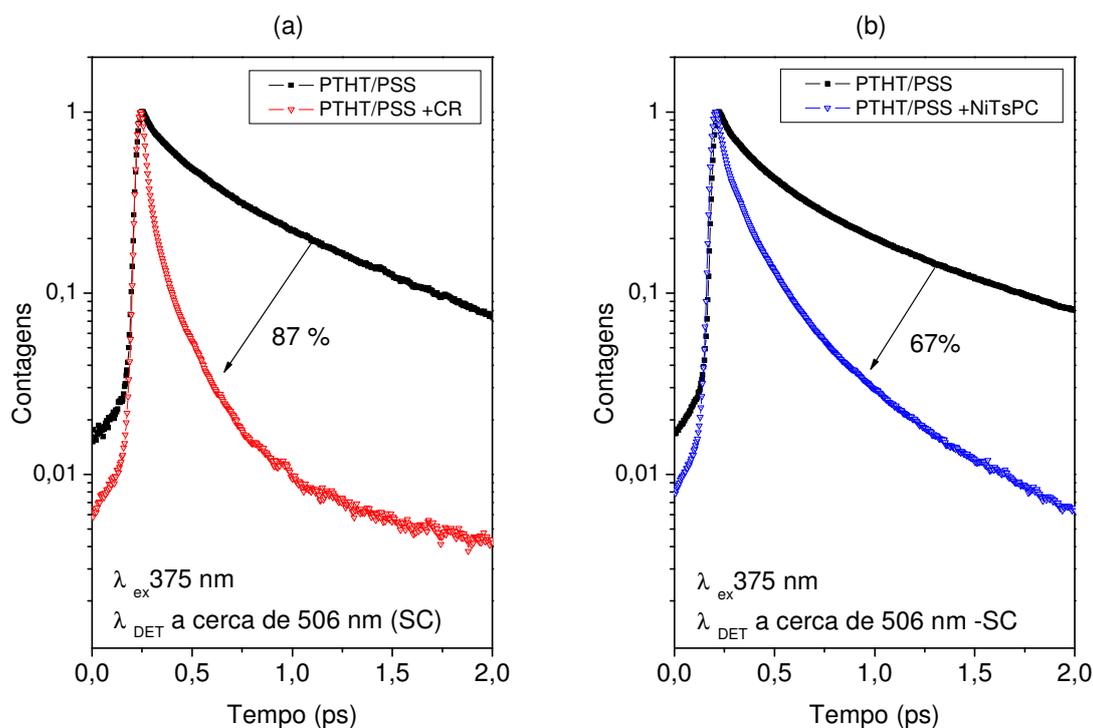


Figura 5.17 – Curvas de decaimento obtidas por SC nos filmes PTHT/PSS indicando a eficiência de supressão devido aos receptores (a) CR e (b) NiTsPc.

Comparação da eficiência de transferência para os filmes PTHT/PSS e PTHT/DBS.

A Tabela 9 compara a eficiência de supressão nos filmes com baixo grau de conjugação (PTHT/PSS) e mais alto grau de conjugação (PTHT/DBS), i.e. amostra 10:0 da série PTHT:PDAC/DBS. No caso da NiTsPc houve diminuição da eficiência de transferência de energia quando o doador é menos conjugado. Segmentos emissivos menores são obtidos, em consequência a taxa de transferência de energia à camada receptora é menor. Esse efeito é claramente observado no sistema NiTsPc.

Tabela 9 – Eficiência da transferência de energia em porcentagem, comparando doador com alta (PTHT/DBS) e baixa conjugação (PTHT/PSS), segundo as três técnicas de análise

	PTHT/DBS (alta conjugação)		PTHT/PSS (baixa conjugação)	
	CR	NiTsPc	CR	NiTsPc
TCSPC	80%	82%	80%	60%
SC	86%	72%	87%	67%
PL estacionária	84%	68%	91%	66%

A eficiência para o sistema contendo CR não é fortemente afetada pelo grau de conjugação do doador. Nesse sistema, ao mesmo tempo em que a redução do grau de conjugação aponta para menor eficiência de transferência de energia (como foi constatado no sistema contendo NiTsPc) o aumento da sobreposição do espectro de absorção do CR com a PL do doador menos conjugado (Figura 5.18) aponta para transferência mais efetiva. Não é possível separar os dois processos para uma análise mais conclusiva.

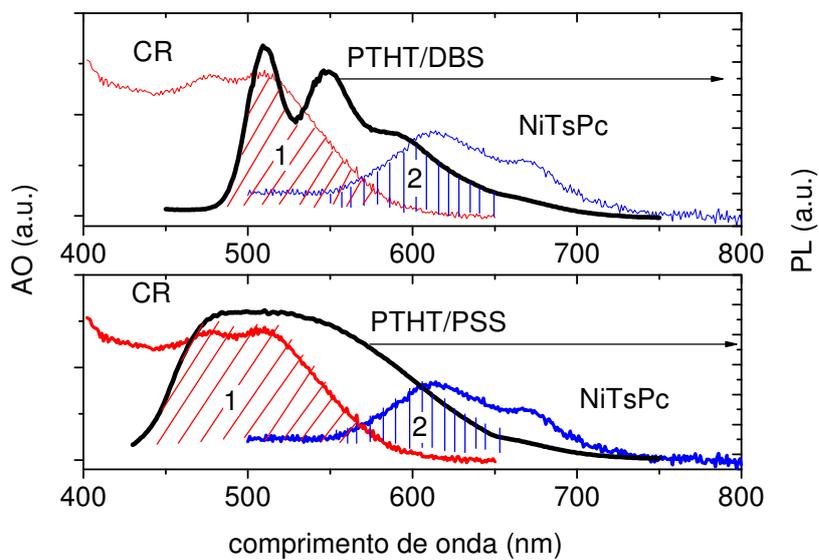


Figura 5.18 – Sobreposição entre espectro de absorção do receptor e espectro de PL do doador, CR, na região 1 e NiTsPc na região 2. Comparação quando o doador possui (a) elevado grau de conjugação (PTHT/DBS) e (b) baixo grau de conjugação (PTHT/PSS).

CAPÍTULO 6 : CONSIDERAÇÕES FINAIS

Conclusões

A técnica de automontagem mostrou-se apropriada para confecção das arquiteturas sugeridas, permitiu a obtenção de camadas emissivas com intensidade suficientemente alta, detectável nos experimentos propostos, e foi eficiente na confecção das demais camadas. Apesar da dificuldade para medir a espessura das bicamadas de espaçador com precisão, acredita-se que quantidades crescentes de material estejam sendo adsorvidas camada a camada. Tanto o azocorante CR como a ftalocianina NiTsPc atuaram como receptores de energia, para o que basta uma única camada de material receptor para ocorrer transferência de energia.

As técnicas que determinam AO e PL serviram para caracterizar os materiais e para o controle de qualidade dos filmes. A medida de PL estacionária é útil na identificação do efeito de supressão de PL embora não seja suficiente para identificar a natureza desse processo. A técnica de fluorescência resolvida no tempo permite identificar processos dependentes do tempo, com a dinâmica de decaimento sendo governada pela competição de eventos radiativos e não radiativos. Finalmente, com o artifício da arquitetura dos filmes pudemos obter maiores informações quanto ao efeito de supressão.

Com os arranjos de fluorescência resolvida no tempo, TCSPC e SC, foram obtidos tempos de vida semelhantes, consistentes com a literatura, com valores maiores para SC. Discrepâncias nos tempos de vida eram esperadas, pois o programa de análise das curvas pelas duas técnicas não é o mesmo. Em polímeros as curvas de decaimento geralmente apresentam comportamento multi exponencial, e não é fácil identificar os processos fotofísicos. Tais processos dependem da distribuição de tamanho de segmentos emissivos e dos mecanismos de migração de energia e carga que ocorrem na própria camada emissiva. A escolha do tempo de vida representativo (proporcional à integral sob a curva de decaimento) foi suficiente para

acompanhar a dependência com a distância entre camadas e entre cadeias para a transferência de energia. No entanto pode-se dizer que os tempos de vida mais curtos (dezenas de picossegundos) sejam afetados pelos processos de transferência de energia e os tempos mais longos (cerca de 500 ps) representam o tempo de vida radiativo do sistema

A decisão de se caracterizar os filmes antes e após a deposição da camada emissiva mostrou-se apropriada. Assim a eficiência de transferência de energia doador/receptor incorpora o histórico da camada emissiva. Esse procedimento foi adotado, pois os filmes de PPV obtidos sob o mesmo protocolo apresentavam pequenas flutuações nas propriedades medidas, tais como perfil de absorção óptica e de emissão de PL. Essas diferenças decorrem do grau de conversão, de efeitos de degradação impostos pelo meio e até mesmo da interação da camada emissiva com as soluções de polieletrólito. Tal como o processo de deposição da camada espaçadora que acelera a degradação dos filmes.

No estudo da *transferência de energia em função da distância entre camadas doador/receptor* a referência “filme na ausência de receptor” foram os filmes de camada emissiva com o número requerido de camadas de espaçador já depositado. Esses apresentaram tempo de vida entre 176 e 202 ps determinados utilizando TCSPC e 195-259 ps usando-se SC, característico de polímeros conjugados da família do PPV. A presença da monocamada com espécie receptora (CR ou NiTsPc) suprimiu drasticamente a intensidade de PL estacionária proveniente do PPV. A redução do tempo de vida do estado excitado indicou um caminho adicional de desativação. O processo não afetou o perfil de absorção da camada emissiva excluindo a possibilidade de transferência de carga. O aumento na distância entre as camadas de doador e receptor com o aumento de bicamadas de espaçador reduziu a eficiência de transferência, favorecendo a recuperação da dinâmica do PPV na ausência do receptor.

O fato de a eficiência de supressão depender da distância aponta para um mecanismo de transferência de energia ressonante dado pela interação dipolar entre doador e receptor. Esse efeito ocorreu para distâncias superiores ao previsto na dependência de $1/r^6$ cuja validade considera receptores igualmente distribuídos em uma esfera circundando o doador. A geometria empregada neste trabalho impõe limitação nas direções possíveis para a transferência e o raio crítico de transferência, tido como a distância na qual a transferência e a emissão são igualmente prováveis, ocorre também a distância superior. A eficiência do processo de desativação calculada pela supressão de intensidade de PL (por PL estacionária) concorda com aquela obtida por mudança do tempo de vida de decaimento do estado excitado usando técnicas resolvidas no tempo. O método aqui utilizado não permite a determinação exata de n . Pôde-se apenas verificar que as dependências mais prováveis são $1/r^2$ ou $1/r^3$ relacionadas a interações plano-a-plano ou dipolo-camada, respectivamente. Considerou-se que o plano representa um espaço bidimensional (espessura idealmente zero) e as interações ocorrem na superfície. A camada representa o espaço 3D com sobreposição de planos e a interação ocorre no volume. A precisão dos ajustes não permite apurar ainda mais essa dependência. O ajuste da curva de eficiência com $n=2$ aponta para um raio crítico de 30 bicamadas para CR (~27-39 nm) e 27 bicamadas para NiTsPc (~24-35nm). A espessura de cada bicamada de espaçador foi estimada no intervalo de 0,9-1,3 nm. Tal raio crítico é bem maior do que o previsto em solução, pois parece que a estrutura em camadas permite transferência de energia em distância maiores.

A incorporação do polieletrólito PDAC ao filme permitiu o estudo da *fotofísica de camadas emissiva com diferentes graus de diluição dos segmentos de PPV*. O aumento de volume de PDAC (diluição da cadeia) promove deslocamento da banda de emissão para o azul, o alargamento dessa e uma sutil perda de resolução vibracional. A eficiência quântica de emissão é maior para os filmes com maior volume de PDAC e o tempo de vida mais longo. É possível inferir que o aumento de PDAC limite os processos de desativação que ocorriam quando os

segmentos emissivos estavam mais próximos. Esse efeito pode ser devido tanto à limitação da transferência de energia entre os segmentos quanto à inibição da migração de éxcitons inter e intra cadeia. Nosso método não é capaz de distinguir entre as duas possibilidades. A dependência do tempo de vida com o comprimento de onda de emissão torna-se menos efetiva com a diluição, reforçando a hipótese de limitação do processo de migração. Observou-se tempo de vida mais longo em temperaturas mais baixas, a dependência com a temperatura é mais evidente na amostra não diluída (10:0 – sem PDAC), indicando que os mecanismos de desativação inibidos pela diluição são também dependentes da temperatura. Na presença de camadas receptoras a eficiência de supressão foi maior para amostras mais diluídas, pois a transferência de energia ressonante entre doador e receptor é favorecida quando os mecanismos de desativação da própria camada emissiva são limitados.

O azocorante CR apresentou maior supressão do que a ftalocianina NiTsPc, devido à maior sobreposição espectral da sua absorção com a emissão do PPV. A eficiência de supressão calculada por PL estacionária no azocorante CR é maior do que em outras técnicas por computar mecanismos de transferência de energia trivial (não dependente do tempo). Esse processo não ocorre para a NiTsPc.

Em filmes PTHT/PSS há também deslocamento para o azul, alargamento e perda de resolução vibracional do espectro de emissão muito mais efetivo do que nas amostras PTHT/DBS. O espectro de absorção também menos resolvido indicou que para esses filmes ocorreu *menor grau de conversão*, com segmentos conjugados mais curtos e distribuição de tamanhos mais larga. O tempo de vida foi mais longo pois a taxa de migração de excitação é menos competitiva devido à redução de segmentos receptores. A maior dependência com o comprimento de onda de detecção dos tempos de vida aponta para transferência da excitação na camada emissiva (diferença fundamental relativa à série com PDAC). Na presença de receptores há encurtamento da dinâmica de decaimento, mostrando que a transferência de energia

ressonante doador/receptor também ocorre. A comparação desse filme com aquele de maior conjugação (PTHT/DBS, 10:0 da série PDAC) mostra que a eficiência de transferência de energia é menor para filmes menos conjugados (com maior tempo de vida). Esse efeito é mais evidente para o receptor NiTsPc, para o qual a sobreposição espectral não depende de a camada emissiva ter maior ou menor grau de conjugação. Para o azocorante CR como receptor, não há diferença conclusiva quanto à eficiência de transferência de energia, pois aparece a influência dos tamanhos de conjugação da camada emissiva e da variação de sobreposição espectral de sua absorção com a emissão do PPV com diferentes graus de conjugação.

Contribuições e perspectivas

Este trabalho avança os estudos de mecanismos de desativação em polímeros conjugados, aproveitando o controle da arquitetura molecular no estudo dos processos. Mostra a utilidade das técnicas de fluorescência resolvida no tempo com resolução de picossegundos na investigação fotofísica de sistemas contendo polímeros conjugados e outras moléculas associadas; expõe as dificuldades de se tratar materiais em escalas moleculares; aponta para a necessidade de utilização de modelos mais adequados de transferência de energia ressonante em sistemas com geometria própria; evidencia a transferência de energia ressonante e migração de éxcitons em polímeros conjugados e a competição que a transferência de energia a uma outra espécie receptora pode impor.

Deve-se reconhecer, no entanto, que a investigação dos mecanismos de desativação em polímeros conjugados está longe de ser concluída. Principalmente porque há na literatura estudos de sistemas sob condições muito diferentes: tais como comprimentos de onda, polarização e potência da luz de excitação e de coleta; diferentes graus de conversão dos materiais emissivos também obtidos por diferentes sínteses e técnicas de obtenção dos filmes; da utilização de diferentes solventes, presença de oxigênio e outras condições do meio. A transferência de energia a outras espécies receptoras também depende da natureza dessas espécies e da geometria,

entre outros fatores. Dentre outros procedimentos sugerimos o estudo dos mecanismos de transferência ressonante entre doador e azocorante em função da orientação molecular do receptor. Os azocorantes devido a sua propriedade de fotoisomerização poderiam ser foto-orientados sobre o filme de PPV permitindo checar a dependência da transferência de energia com a orientação. O estudo da anisotropia na dinâmica de decaimento seria fundamental para esse estudo. No que tange à dependência com a distância doador/receptor, um receptor emissivo permitiria que o tempo de vida tanto do doador como do receptor fossem monitorados. Também a técnica de bombeio e prova (*PumpProbe*) seria apropriada na análise da desativação da camada emissiva juntamente com a população dos estados excitados do receptor. Um estudo detalhado dos tempos de vida e eficiência de fluorescência (espectros de emissão e absorção) na série PTHT:PDAC em função da temperatura permitiria esclarecer sobre a natureza dos mecanismos de desativação e migração de energia.

REFERÊNCIAS

- 1 KALINOWSKI, J. et al. Exciton quenching in emitter blends for organic light emitting devices probed by electric field-dependent time-resolved luminescence. *Journal of Chemical Physics*, v.128, n.12, p.124712, 2008. DOI:10.1063/1.2841458
- 2 FRIEND, R. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, London, v.397, n.14, p.121-128, 1999. doi:10.1038/16393
- 3 SCULLY, S.R. et al. Long-range resonant energy transfer for enhanced exciton harvesting for organic solar cells. *Advanced Materials*, v.19, n.19, p.2961, 2007. DOI:10.1002/adma.200700917.
- 4 LIU, Y.-X. et al. Resonance energy transfer from organic chromophores to fullerene molecules. *Journal Applied Physics*, v.99, p.093521, 2006. DOI:10.1063/1.2195890
- 5 CHEN, L. et al, Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* v.96, p.12287, 1999.
- 6 MARLETTA, A., et al. Rappid conversion of poly(p-phenylene vinylene) films at low temperature. *Advanced Material*, v. 12, p.69-74, 2000.
- 7 DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science*, v.277, n.5330, p.1232, 1997.
- 8 MOORE, J.H.; SPENCER, N.D. *Encyclopedia of chemical physics and physical chemistry*. Durham: Institute of Physics, 2001. v.1-3.
- 9 ALONSO, M.; FINN, E.J. *Fundamental university physics: quantum and statistical physics*. Londres: Addison-Wiley Pulishing Company, 1968. v.3.
- 10 SALEN L. *Molecular orbital theory of conjugated systems*. Amsterdam: W.A. Benjamin, 1966.
- 11 KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of Faraday Society*, v.9, p.14-19, 1950.
- 12 GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry: an introduction to the study of photoprocesses in macromolecules*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- 13 PHILLIPS, D. *Polymer photophysics: luminescence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers*. Cambridge: Cambridge University Press 1985.
- 14 ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. *Fundamentals of photochemistry*. New Delhi: Wiley, 1978.
- 15 HENNEBICQ, E. et al. Exciton migration in rigid-rod conjugated polymers: An improved Förster model. *Journal of the American Chemical Society*, v.127, n.13, p.4744-4762, 2005.
- 16 DEXTER, D.L. A theory of sensitized luminescence in solids. *Journal of Chemical Physics*, v.21, p.836, 1953. DOI:10.1063/1.1699044
- 17 AVERY, J. S. Resonance energy transfer and spontaneous photon emission, *Proceedings of the Physical Society*, v.88, n.559, p.1-8, 1966.

-
- 18 FÖRSTER, TH. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der Physik*, Leipzig, v.437, n.1-2, p.55-75, 1948.
 - 19 STEINBERG I. Z. Long-range nonradiative transfer of electronic excitation energy in proteins and polypeptides. *Annual Review Biochemistry*. v.40, p.83-114, 1971.
 - 20 STRYER, L., Fluorescence energy transfer: as a spectroscopic ruler, *Annual Review Biochemistry*, v.47, p.819-846, 1978.
 - 21 BACCHIOCCHI, C.; BRUNELLI, M.; ZANNONI, C. Energy transfer and orientational dynamics in isotropic and nematic phases: a computer simulation approach. *Chemical Physics Letters*, v.336, n.3-4, p.253-261, 2001. DOI:10.1016/S0009-2614(01)00134-8
 - 22 BACCHIOCCHI, C.; ZANNONI, C. Directional energy transfer in columnar liquid crystals: a computer-simulation study. *Physical Review E*, v.58, n.3, p.3237-3244, 1998.
 - 23 NGUYEN, T. et al. Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. *Science*, v.288, n.5466, p.652-656, 2000.
 - 24 ZUCOLOTTO, V. et al. Molecular-level control of the photoluminescence from PPV nanostructured films. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.15, p.7063-7066, 2005.
 - 25 FAVARIM, H.R. et al. Energy-modulated heterostructures made with conjugated polymers for directional energy transfer and carrier confinement. *Advanced Functional Materials*, v.17, n.15, p.2862-2868, 2007.
 - 26 SAINI, S; BAGCHI, H. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) in chemistry and biology: non-Förster distance dependence of the FRET rate. *Journal of Chemical Science*, v.118, n.1, p.23-35, 2006.
 - 27 BHOWMICK, S. et al. Resonance energy transfer from a fluorescent dye to a metal nanoparticle. *Journal Chemical Physics*, v.125, p.181102, 2006. DOI: 10.1063/1.2400037
 - 28 BAUMANN, J.; FAYER, M.D. Excitation in disordered two-dimensional end anisotropic three-dimensional systems: effects of spatial geometry on time-resolved observables. *The Journal of Chemical Physics*, v.85, n.1, p.4087-4107, 1986.
 - 29 BRUNNER, K. et al. Mechanistic study of excitation energy transfer in dye-doped PPV polymer. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.106, p.6834-6841, 2002.
 - 30 ALPHANDÉRY, E. et al. Highly efficient Förster resonance energy transfer between CdTe nanocrystals and Rhodamine B in mixed solid films. *Chemical Physics Letters*, v.388, p.100-104, 2004.
 - 31 KUHN, H. Classical Aspects of Energy Transfer in Molecular Systems. *The Journal of Chemical Physics*, v.53, n.1, p.101-108, 1970.
 - 32 PENNER, T. L. et al, Energy transfer between J-aggregated dye monolayers. *Thin Solid Films*, v.160, n.1-2, p.241-250, 1988. doi:10.1016/0040-6090(88)90067-3
 - 33 DEL CAÑO, T. et al. Energy transfer between Langmuir-Blodgett monolayers of Titanylphthalocyanine and Bisneopentyl(imido)perylene. *Materials Science and Engineering C*, v.22, p.161-165, 2002.

- 34 SLUCH, M.I.; VITUKHNOVSKY, A.G.; PETTY, M.C. Anomalous distance dependence of fluorescence lifetime quenched by a semiconductor. *Physics Letters A*, v.200, p.61-64, 1995.
- 35 CHANCE, R. R.; PROCK, A.; SILBEY, R. Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces. *Advance in Chemical Physics*, v.37, p.1-65, 2007. Re-edição.
- 36 YUN, C. S. et al. Nanometal surface energy transfer in optical rulers breaking the FRET barrier. *Journal of the American Chemical Society*, v.127, p.3115-3119, 2005.
- 37 JENNINGS, T. L.; SINGH, M. P.; STROUSE, G. F. Fluorescent lifetime quenching near d= 1.5 nm gold nanoparticles: probing NSET validity. *Journal of the American Chemical Society*, v.128, p.5462-5467, 2006.
- 38 PERSSON, B. N. J.; LANG, N. D. Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal. *Physical Review B*, v.26, n.10, p. 5409-5415, 1982.
- 39 KIESS, H. G. *Conjugated conducting polymer*. New York : Springer-Verlag, c1992.
- 40 WOOD, P. et al. Investigating the effect of conjugation in MEH-PPV. *Synthetic Metals*, v.119, p.571-572, n.1, 2001. doi:10.1016/S0379-6779(00)01233-9
- 41 OLIVEIRA, Jr. O. N.; RAPOSO, M.; DHANABALAN, A. Langmuir-Blodgett (LB) and Self-Assembled (SA) polymeric films. In: NALWA, H. S. (Org.). *Handbook of surfaces and interfaces of materials*. New York: Academic Press, 2001. v.4.
- 42 OLIVEIRA, Jr, O. N. et al. Layer-by-Layer polyelectrolyte films for electronic and photonic applications. In: TRIPATHY, S.K.; KUMAR, J.; NALWA, H.S. (Org.). *Handbook of Polyelectrolytes*. New York: Academic Press, 2002. v.1, p.1-37.
- 43 PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, Jr. O. N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v.24, n.2, p.228-235, 2001.
- 44 FOU, A. C. et al. Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene). *Journal of Applied Physics*, v.79, n.10, p.7501, 1996. DOI:10.1063/1.362421
- 45 FERREIRA, M.; RUBNER, M.F. Molecular-level processing of conjugated polymers: Layer-by-Layer manipulation of conjugated polyions. *Macromolecules*, v.28, n.21, p.7107-7114, 1995. DOI:10.1021/ma00125a012
- 46 SHIRSAT, M.D.; TOO, C.O.; WALLACE, G.G. Amperometric glucose biosensor on layer by layer assembled carbon nanotube and polypyrrole multilayer film. *Electroanalysis*, v.20, n.2, p.150-156, 2008.
- 47 MORAES, M.L. et al. Immobilization of uricase in layer-by-layer films used in amperometric biosensors for uric acid. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.11, n.11, p.1489-1495, 2007.
- 48 SANTOS, A.C. et al. Electroactive LbL films of metallic phthalocyanines and poly(O-methoxyaniline) for sensing. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.11, n.11, p.1505, 2007.
- 49 ARIGA, K.; LVOV, Y.; KUNITAKE, T. Assembling alternate dye-polyion molecular films by electrostatic Layer-by-Layer adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, v.119, n.9, p. 2224-2231, 1997. DOI:10.1021/ja963442c

-
- 50 LVOV, Y. et al. Molecular film assembly via layer-by-layer adsorption of oppositely charged macromolecules (linear polymer, protein and clay) and concanavalin A and glycogen. *Thin Solid Films*, v.284-285, p.797-801, 1996.
- 51 LVOV, Y. et al. Formation of ultrathin multilayer and hydrated gel from montmorillonite and linear polycations. *Langmuir*, v.12, n.12, p.3038-3044, 1996. DOI:10.1021/la951002d
- 52 LVOV, Y. et al. Alternate assembly of ordered multilayers of SiO₂ and other nanoparticles and polyions. *Langmuir*, v.13, n.23, p.6195-6203, 1997. DOI:10.1021/la970517x
- 53 PHOTONIC Materials Institute. Disponível em: < <http://www.dur.ac.uk/pmi/>>. Acesso em: fev. 2008.
- 54 RABEL, J. F. *Experimental methods in photochemistry and photophysics*. New York: John Wiley & Sons, 1982.
- 55 DEMAS, J.M. *Excited state lifetime measurements*. New York: Academic Press, 1983.
- 56 MANUAL técnico câmera rápida- C5680. Disponível em: <<http://sales.hamamatsu.com>>. Acesso em: fev. 2008.
- 57 KUBICKI, A.A. Time-resolved emission spectra of 4-dimethylamino-40-cyano-stilbene in different solvents. *Chemical Physics Letters*, v.439, p.243-246, 2007.
- 58 HILDNER R. et al. Picosecond excitation energy relaxation processes in a ladder-type p-conjugated polymer. *Chemical Physics Letters*, v.429, p.103-108, 2006.
- 59 LAKOWICZ J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3.ed. Singapore: Springer, 2006.
- 60 MARLETTA A. et al. Self-assembly of poly(p-phenylene vinylene) using long chain counter-ion: a new process for fabrication of multilayer thin film heterostructures. *Synthetic Metals*, v.121, p.1447-1448, 2001.
- 61 MARLETTA A. et al. Rapid conversion of poly(p-phenylene vinylene) films at low temperature. *Advanced Material*, v.12, n.1, p.69-74, 2000.
- 62 MARLETTA A. *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*. 2001. 221p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- 63 LVOV, Y.; DECHER, G.; MOEHWALD, H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). *Langmuir*, v.9, n.2, p.481 – 486, 1993. DOI: 10.1021/la00026a020
- 64 DÜRR H. *Photochromism: molecules and systems*. Amsterdam: Elsevier Science Pub. Co., 1990. cap.4.
- 65 ZUCOLOTTI, V. *Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes*. 2003. 112p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 66 OLIVEIRA, Jr, O. N. et al. Surface relief gratings on azobenzene-containing films . In: SEKKAT, Z; KNOLL, W. (Org.). *Photoreactive Organic Thin Films*. San Diego: Academic Press, 2002. v.14, p.429-486.

-
- 67 ZUCOLOTTO, V. et al. Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes. *Polymer*, v.44, n.20, p.6129-6133, 2003. DOI:10.1016/S0032-3861(03)00637-2
- 68 ZUCOLOTTO, V. et al. Photoinduced phenomena in layer-by-layer films of poly(allylamine hydrochloride) and Brilliant Yellow azodye. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.4, n.7, p.855-860, 2004.
- 69 KASUGA, K.; TSUTSUI, M. Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, v.32, n.1, p.67-95, 1980. doi:10.1016/S0010-8545(00)80370-7
- 70 SIQUEIRA, Jr J. R. *Filmes automontados de quitosana/metaloftalocianinas: caracterização e aplicações em sensores*. 2006. 96p. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 71 SIQUEIRA, Jr. J. R. et al. Physicochemical properties and sensing ability of metallophthalocyanines/chitosan nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.45, p.22690-22694, 2006. DOI:10.1021/jp0649089
- 72 CLARISSE, G.; RIOU, M. T. Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines. *Inorgânica Chimica Acta*, v.130, n.1, p139-144, 1987.
- 73 CORKER, G. A.; GRANT, B.; CLECAK, N. J. An explanation of the electrochromism of lutetium diphthalocyanine. *Journal of The Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, v.126, n.8, p.1339-1343, 1979. DOI:10.1149/1.2129273
- 74 WONG, K. S. et al. Correlation between conjugation length and non-radiative relaxation rate in poly(p-phenylene vinylene): a picosecond photoluminescence study. *Journal Physics C: Solid State Phys.*, v.20, p.L187-L194, 1987.
- 75 SAMUEL, I. D. W. et al. Picosecond time-resolved photoluminescence of PPV derivatives. *Synthetic Metals*, v.84, p.497-500, 1997.
- 76 GREEMHAM, N. C. et al. Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, v.241, n.1-2, p.89-96, 1995. DOI:10.1016/0009-2614(95)00584-Q
- 77 YAN, M. et al. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Physical Review Letters*, v.73, n.5, p.744-747, 1994.
- 78 NGUYEN, T-Q.; DOAN, V.; SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymer aggregates in solution: control of interchain interactions. *Journal of Chemical Physics*, v.110, n.8, p.4068-4078, 1999.
- 79 LIST, E. J. W. et al. Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers. *Chemical Physics Letters*, v.325, p.132-138, 2000.
- 80 MAIA, F.C.B. *Correlação entre polarização da luminescência e orientação molecular em polímeros conjugados*. 2006. 157p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 81 LEMMER, U. et al. Time resolved luminescence study of recombination processes in electroluminescent polymers. *Applied Physics Letters*, v.62, n.22, p.2827-2829, 1993.
- 82 RAVI KISHORE, V.V.N. et al. Time resolved photoluminescence spectra of PPV film: heterogeneity and excited state relaxation. *Chemical Physics Letters*, v.386, p.118-122, 2004.

-
- 83 SMILOWITZ, L. et al. Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylene-vinylene]: solutions, gels, films, and blends. *The Journal of Chemical Physics*, v.98, n.8, 1993.
- 84 BJORKLUND, T. G.; LIM, S-H; BARDEEN, C. J. Use of picosecond fluorescence dynamics as an indicator of exciton motion in conjugated polymers: dependence on chemical structure and temperature. *Journal Physical Chemistry B*, v.105, n.48, p.11970, 2001.
- 85 HELLER, C.M. et al. Solid-state-concentration effects on the optical absorption and emission of poly(p-phenylene vinylene)-related materials. *Physical Review. B*, v.54, n.8, p.5516-5522, 1996. DOI: 10.1103/54.5516
- 86 MEETO, W. et al. Structural and electronic properties of poly(fluorene–vinylene) copolymer and its derivatives: time-dependent density functional theory investigation. *Chemical Physics*, v.349, n.1-3, p.1-8, 2008. DOI:10.1016/2008.02.025
- 87 JANSSON, E.; JHAA, P. C.; AGRENA, H. Chain length dependence of singlet and triplet excited states of oligofluorenes: a density functional study. *Chemical Physics*, v.336, n.2-3, p.91-98, 2007. DOI:10.1016/2007.05.021
- 88 RANT, U. et al. Influence of the degree of conjugation on excited state lifetimes in phenylene-based materials. *Synthetic Metals*, v.127, n.1-3, p. 241-245, 2002.

GLOSSÁRIO

Fotofísica - é o ramo da ciência que estuda os efeitos e mecanismos de desativação de uma molécula excitada retornando ao estado fundamental com a mesma estrutura química anterior à excitação. Dentre os processos fotofísicos estão a luminescência (fluorescência e fosforescência), processo de relaxação vibracional, efeito de fotoisomerização, transferência de energia não radiativa, entre outros.

Fotoquímica abrange os processos fotofísicos bem como aqueles nos quais as transições eletrônicas produzem diferentes espécies químicas, dentre eles: dissociação de moléculas, formação de espécies radicalares, complexos de transferência de carga.

Eletroluminescência: nome dado ao processo luminescente quando o material é excitado por campo elétrico ou injeção de corrente,

Bioluminescência: corresponde ao processo luminescente produzido por um organismo vivo, como resultado de uma reação química.

Espectroscopia Óptica é o estudo da absorção e emissão de luz por átomos, moléculas e agregados.

Fotoisomerização em Azocromóforos - Azocromóforos são moléculas que possuem duas configurações espaciais de equilíbrio com energias distintas devido a sua estrutura e distribuição eletrônica. Quando luz incide sobre a molécula e o estado excitado é obtido, dois caminhos de relaxação são permitidos, levando a molécula a uma configuração espacial de mais baixa energia *trans* ou de energia mais alta *cis*. A configuração *trans* tem energia menor e a conversão *trans-cis* requer transição eletrônica promovida pela absorção de energia proveniente de um laser operando na faixa do visível. A conversão *cis-trans* também pode ser induzida opticamente, mas a própria energia térmica do sistema à temperatura ambiente é suficiente para essa conversão. Assim, um azocromóforo sujeito à excitação luminosa induz uma conversão *trans-cis* e conseqüentemente converte *cis-trans*, implicando em um ciclo *trans-cis-trans*.

Fotoalinhamento de Azocromóforos - Um azocromóforo sujeito à incidência de luz proveniente de um laser linearmente polarizado sintonizado no comprimento de onda de absorção do azo sofre subseqüentes ciclos *trans-cis-trans* até atingir uma posição na qual a orientação do momento de dipolo é perpendicular à polarização da luz incidente, condição em que a interação com a luz torna-se mínima (ou zero). Em um filme, quando toda a população atingiu essa condição, a dinâmica do sistema cessa e os cromóforos orientados são ditos fotoalinhados.

APÊNDICES

APÊNDICE A: TEMPOS DE VIDA DE PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO MOLECULAR

Tabela 10 – Tempos de vida de processos de desativação molecular. Dados extraídos do site: <http://www.chemkeys.com/artigo/11/139/> (em 26/01/2009)

Processo	Notação	Variação da multiplicidade de spins	Regra de seleção**	Escala temporal (s)
Absorção	$S_{0,v} \rightarrow S_{1,v}$	1 \rightarrow 1	permitida	10^{-15}
FL	$S_{1,v} \rightarrow S_{0,v}$	1 \rightarrow 1	permitida	10^{-9}
Ph	$T_{1,0} \rightarrow S_{0,v}$	3 \rightarrow 1	proibida	$10^{-7} - 10^{-5}$
CI	$S_{1,0} \rightarrow S_{0,v}$	1 \rightarrow 1	permitida	$10^{-12} - 10^{-7}$
CIS	$S_{1,v} \rightarrow T_{1,v}$	1 \rightarrow 3	proibida	$10^{-12} - 10^{-6}$
RV	$S_{0,v} \rightarrow S_{0,0}$	1 \rightarrow 1	permitida	10^{-14}

APÊNDICE B: DEDUÇÃO DA DEPENDÊNCIA ENTRE EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E TEMPO DE VIDA.

Seja o tempo de vida experimental do estado excitado do doador na ausência do receptor (τ_D) o inverso da taxa de decaimento do doador (κ_D), dado pelas taxas que representam os processos radiativos κ_{rad} e não radiativos κ_{nr} como segue:

$$\kappa_D = \kappa_{rad} + \kappa_{nr} = \frac{1}{\tau_D} \quad (23)$$

Quando a única variável nas condições de emissão da molécula é a presença do receptor (as taxas κ_{rad} e κ_{nr} do doador permanecem) a taxa de transferência de energia κ_{TE} apresenta um novo caminho de desativação e a taxa de decaimento do sistema doador/receptor (κ_{DA}) é:

$$\kappa_{DA} = (\kappa_{rad} + \kappa_{nr}) + \kappa_{TE} = \frac{1}{\tau_{DA}} \quad (24)$$

Assim substituímos a equação (23) em (24) para obter uma relação entre a taxa de transferência de energia e os tempos de vida medidos experimentalmente na presença e ausência do receptor.

$$\kappa_{TE} = \kappa_{DA} - \kappa_D = \frac{1}{\tau_{DA}} - \frac{1}{\tau_D} \quad (25)$$

A eficiência do mecanismo de transferência de energia depende da competição das taxas de desativação:

$$\Phi_{TE} = \frac{\kappa_{TE}}{(\kappa_{rad} + \kappa_{nr}) + \kappa_{TE}} \quad (26)$$

Substituindo (23) e (25) em (26), obtém-se a expressão para determinar a eficiência de transferência de energia em função dos tempos de vida do doador na ausência e presença do receptor:

$$\Phi_{TE} = \kappa_{TE} \tau_{DA} = \left(\frac{1}{\tau_{DA}} - \frac{1}{\tau_D} \right) \tau_{DA} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad (27)$$

APÊNDICE C: LIMPEZA E HIDROFILIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS

As lâminas de vidro utilizadas como substrato passam por um processo de limpeza, como segue:

- Lavagem com detergente comum (ou Extran)
- Imersão em acetona em ebulição, e em seguida em álcool isopropílico
- Imersão em solução de etanolamina (20% em água) a 80° C por 10-15 min
- Lavagem em água destilada
- Banho de ultra-som em água-régia diluída por 10 min
- Lavagem em água destilada
- Secagem e utilização (ou estocagem)

As lâminas são estocadas em banho de água destilada e no momento de sua utilização devem ser imersas em acetona (~5 min) em ebulição, e em seguida em álcool isopropílico (~5 min) em ebulição. O filme depositado pode ser removido usando solução sulfonítrica para que possa ser reaproveitado o substrato.

Hidrofilização do substrato: Para melhor adsorção e uniformidade da camada de PPV (PTHT/DBS) ao substrato as lâminas de vidro foram submetidas a um processo de hidrofilização em banho de ultra-som (15 min) de álcool etílico e hidróxido de sódio.

APÊNDICE D: SÍNTESE DO PTHT, PRECURSOR SOLÚVEL DO PPV

A síntese do poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno) PTHT (Figura A.1) é realizada em um balão volumétrico sob banho a 0 °C, agitação mecânica e fluxo constante de N_{2(g)}. Inicialmente 1,021 gramas do monômero p-xilileno-bis(cloreto de tetraidrotiofeno) (Aldrich) são dissolvidos em 10mL de metanol. Essa solução é mantida a 0 °C. Sob fraca agitação e fluxo de nitrogênio é adicionado um volume de 6,9 mL de solução de NaOH (0,4 mol.L⁻¹), gota a gota, com pipeta Pasteur. Mantém-se a solução sob agitação por 20 min. Usando uma pipeta graduada, adicionam-se 8,7 mL da solução de HCl (0,357 mol.L⁻¹) mantendo-se a agitação por mais 20 min. O produto da síntese é uma solução geralmente com aparência leitosa que contém, além do PTHT (polímero), monômeros, oligômeros e outros resíduos do processo. Essa solução é colocada em uma membrana de diálise (cut off 10.000-12500 com) imersa em água Milli-Q para eliminação das impurezas. O sistema deve ser protegido de radiação luminosa. A água é trocada em intervalos de 12 horas durante 6 dias. Ao fim desse processo uma solução aquosa incolor preenche a membrana e um precipitado encontra-se sedimentado no fundo da mesma. A solução, facilmente separada do precipitado, constitui o precursor PTHT solúvel em água (ou em solvente orgânico). A solução de PTHT deve ser estocada refrigerada e protegida da luz para evitar fotopolimerização do precursor.

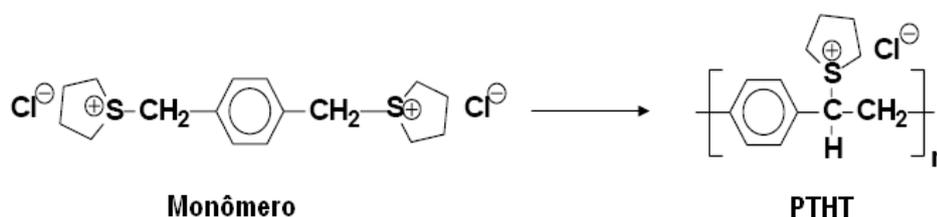


Figura A.1 - Esquema de polimerização do monômero em PTHT.

APÊNDICE E: CURVA DE CRESCIMENTO DO FILME DE PPV

Foi medido o espectro de absorção óptica de filmes de PPV de 2 a 21 bicamadas PTHT/DBS após a conversão térmica (Figura A.2). A absorção óptica cresce linearmente com o número de bicamadas indicando aumento linear da massa adsorvida.

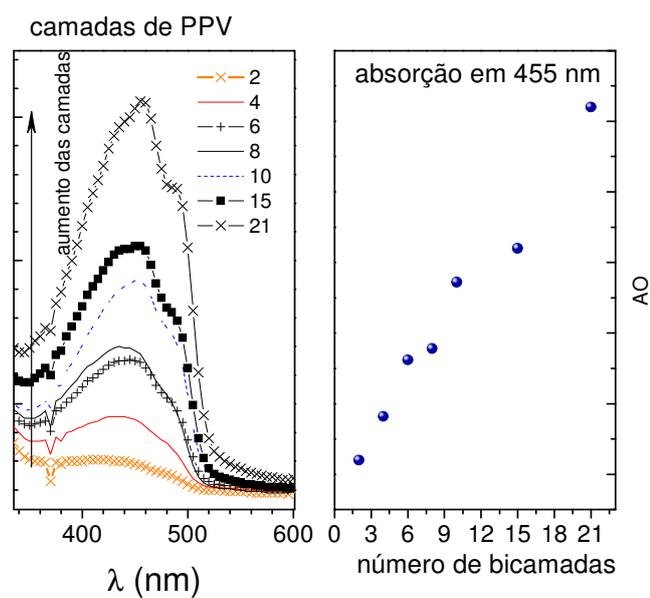


Figura A.2 – Crescimento linear do filme de PPV com o acréscimo de ciclos de PTHT/DBS adsorvido. Medidas após a conversão. À direita, monitoramento do crescimento do filme em 455 nm.

APÊNDICE F: DETERMINAÇÃO DE ESPESSURA E MASSA DAS CAMADAS.

A técnica de microscopia de força atômica AFM foi usado para determinar a espessura das bicamadas do sistema. O método consiste em riscar a superfície do filme com uma ponta de AFM robusta, em seguida é adquirida uma imagem da superfície em modo de contato intermitente para que o material não seja arrastado pela ponta. Um bloco de (PPV)₅ apresentou espessura de 3 nm indicando que cada camada de PPV convertido possui espessura menor que 1nm. A espessura dos filmes contendo azocromóforos (PAH/CR)₃ apresentou cerca 2 nm por camada. A técnica não permite a determinação exata mas uma aproximação da espessura principalmente em espessuras de poucos nanômetros.

A espessura de uma série contendo PPV₅/XX/(PAH/CR)₃ com variados números de bicamadas de espaçador (xx= 2, 6, 10, 15, 30, 60) foi medida usando AFM como mostra a Tabela 11. Os filmes foram obtidos a partir de solução básica de PAH e PVS (pH=8).

Tabela 11 - Valores de espessura e rugosidade média (na região sem picos) para filmes da série PPV₅/XX/CR₃ com variados valores de XX, obtidos por AFM.

PPV ₅ /XX/CR ₃	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
XX=2	8	3,5
XX=6	20	3
XX=15	60	8
XX=30	110	12
XX=60	200	14

A Figura A.3 (a) indica que a espessura aumenta linearmente com o número de bicamadas, tendo espessura média de 3,5 nm por bicamada. A Figura A.3 (b) indica que a rugosidade aumenta com a espessura, especialmente para filmes mais finos. Para esses, a rugosidade deve estar associada ao empacotamento das moléculas de espaçador.

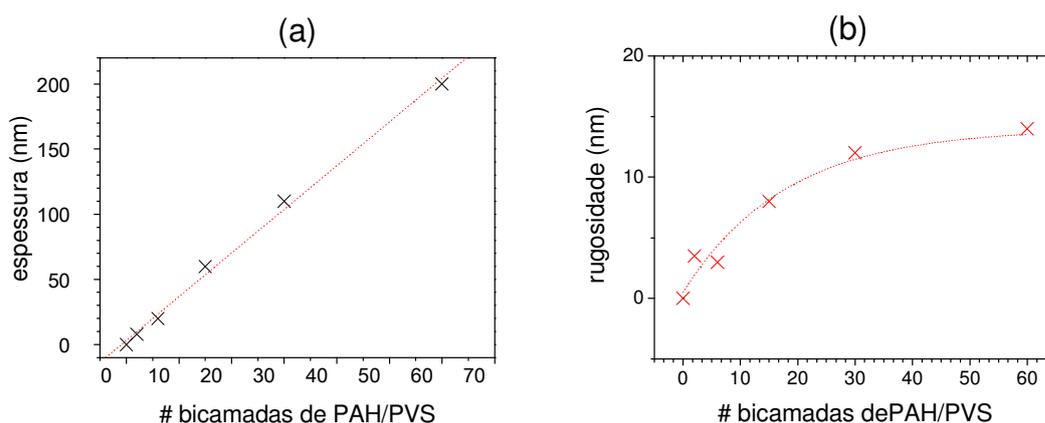


Figura A.3 – Medida de (a) espessura e (b) rugosidade para filmes contendo $(PPV)_5$ (espaçador) $_x$ (receptor) $_3$ para diferente valor de X obtidas por AFM.

Uma microbalança de quartzo (QCM200) foi utilizada para determinar a quantidade de material PAH e PVS adsorvido a cada bicamada. Um eletrodo de ouro foi hidrofiliado para a adsorção de camadas de PAH e PVS. A variação de frequência de ressonância (Δf) do cristal de quartzo devido à presença de PAH/PVS foi monitorada a cada ciclo de deposição. A partir da equação $\Delta f = -K\Delta m$ é possível calcular a variação de massa adicionada a cada bicamada, como na Figura A.4, onde K ($56,6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}\text{cm}^2$) é o fator de sensibilidade do cristal. Os resultados mostram que para poucas bicamadas a variação de massa é constante, mas acima de 25 bicamadas quantidades maiores de massa estão sendo adsorvidas. Quando comparados aos resultados obtidos por AFM podemos inferir que até cerca de 25 bicamadas a espessura cresce linearmente com a deposição de quantidades semelhantes de massa. A rugosidade aumenta em função do número de bicamadas e maior quantidade de material pode ser adsorvida, há maior superfície disponível. Assim, a espessura das camadas subsequentes seria dada pela interpenetração de camadas. Sobre esse filme $(PAH/PVS)_{40}$ foi depositada uma bicamada PAH/CR indicando 0,36 a 0,44 μg de azocorante CR (equivalente a $33\text{-}40 \times 10^{13}$ moléculas/ cm^2) e cerca de 0,075 μg de PAH.

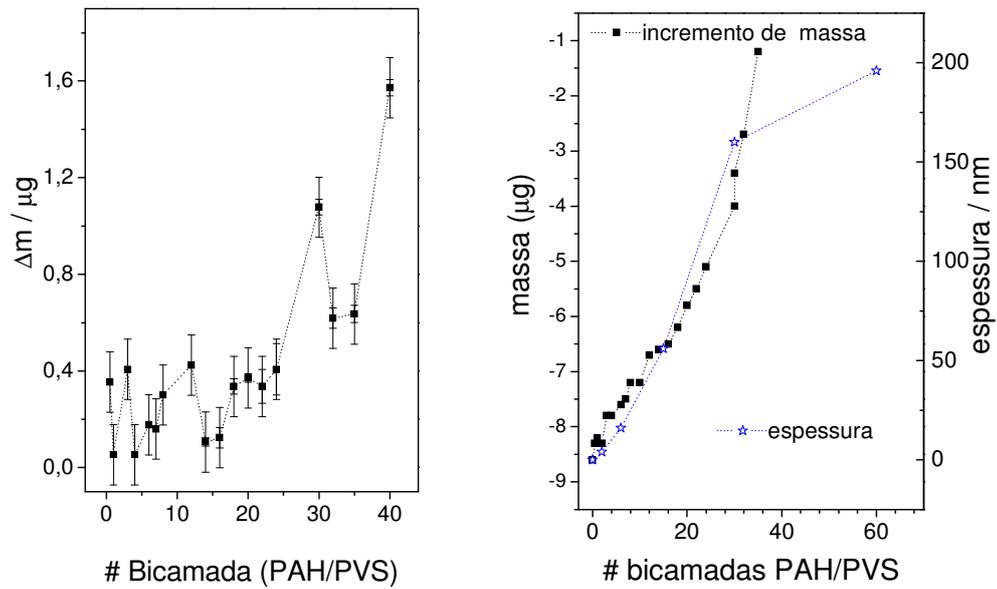


Figura A.4 – (a) Variação de massa depositada por bicamada de PAH/PVS adsorvido ao eletrodo e (b) Comparação entre espessura (AFM) e massa adsorvida (microbalança).

APÊNDICE G: INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ESPAÇADORES SOBRE A FOTOFÍSICA DA CAMADA EMISSIVA

Um estudo detalhado de AO, PL estacionária e resolvida no tempo foi realizado para todos os filmes com variação de número de bicamadas de espaçador (PPV/XX) constituintes das séries R, S, e T. O intuito foi verificar a influência das camadas de espaçador sobre os processos fotofísicos da camada emissiva.

Absorção Óptica (AO) e Fluorescência Estacionária (PL).

Os espectros de absorção de filmes na ausência do receptor PPV/XX com variadas bicamadas de espaçador são mostrados na Figura A.5; em detalhe os valores de AO a 375 nm. Tanto a diferença de forma como de intensidade da banda característica do PPV estão associadas a processos degradativos mais evidentes nas amostras da série amostra T mais antiga (PPV e espaçador depositados 3 e 2 meses respectivamente antes dos ensaios) do que nas amostras das séries R e S mais frescas (com menos de um mês de preparo). A absorbância dos filmes da série T é cerca de 5 vezes menos intensa. Também na série T a amostra contendo apenas PPV absorve cerca do dobro de luz em comparação com as amostras da mesma série contendo espaçador, indicando que a presença de espaçador favorece a degradação. Testes de absorção óptica no filme contendo apenas espaçador mostram que esse bloco não absorve na região espectral UV-Vís.

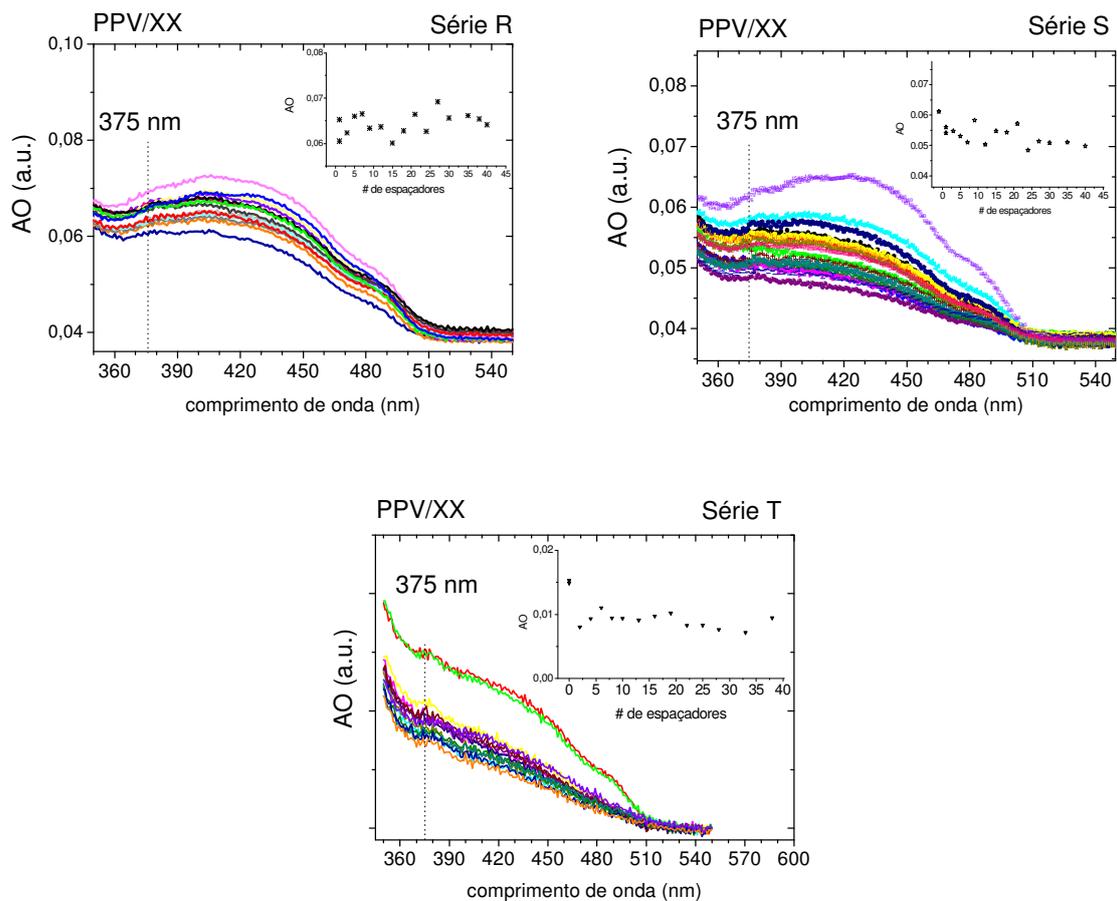


Figura A.5 – (a) Espectros de absorção óptica dos filmes PPV/XX para variados números de bicamadas xx, na AUSÊNCIA de receptor nas séries (a) R, (b) S e (c) T. Em detalhe, variação da absorção óptica AO a 375 nm.

A Figura A.6 mostra o perfil da curva de PL das séries R e S imediatamente após a deposição do espaçador. A PL diminui com o aumento de bicamadas de espaçador. A suposição é que para amostras recém depositadas (~24 horas) a água e talvez alguns íons entre cadeias atuam como supressor e espalhador da PL emitida. A Figura A.7 (a) mostra a mesma série S cuja PL foi obtida 15 dias após a deposição do espaçador mostrando que a PL da série inteira foi reduzida, mas a dependência com o espaçador tornou-se menos evidente. A Figura A.7 (b) mostra a série T cuja fabricação data de 3 meses. Nessa série a intensidade de PL é cerca de 20 vezes menor do que na série S. No entanto, a dependência com o número de bicamadas de

espaçador é pouco evidente. Nos filmes de PPV puro dessa série a intensidade é cerca de 3 vezes maior indicando que a presença do polieletrólito pode ter aumentado o grau de degradação do filme ao longo do tempo.

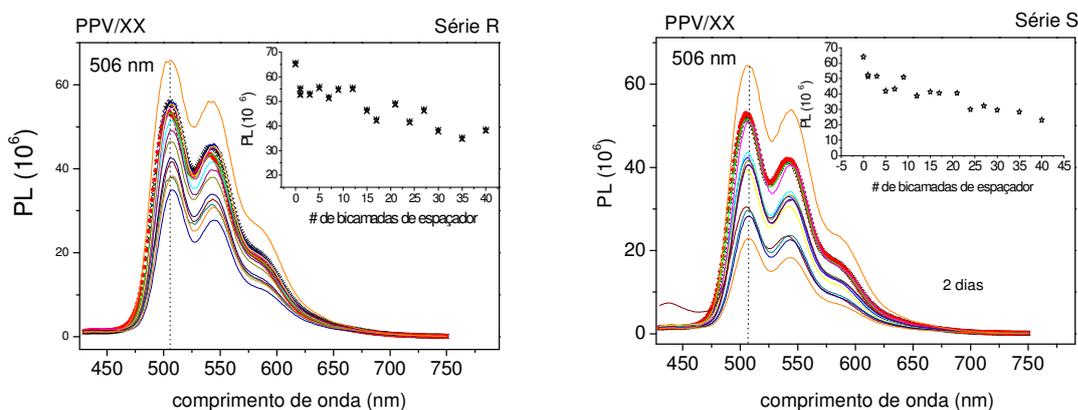


Figura A.6 – Fluorescência estacionária dos filmes PPV/XX, na ausência do receptor, das séries (a) R e (b) S, ainda frescos. Em detalhe o perfil de diminuição de PL em função do aumento do número de camadas espaçadoras.

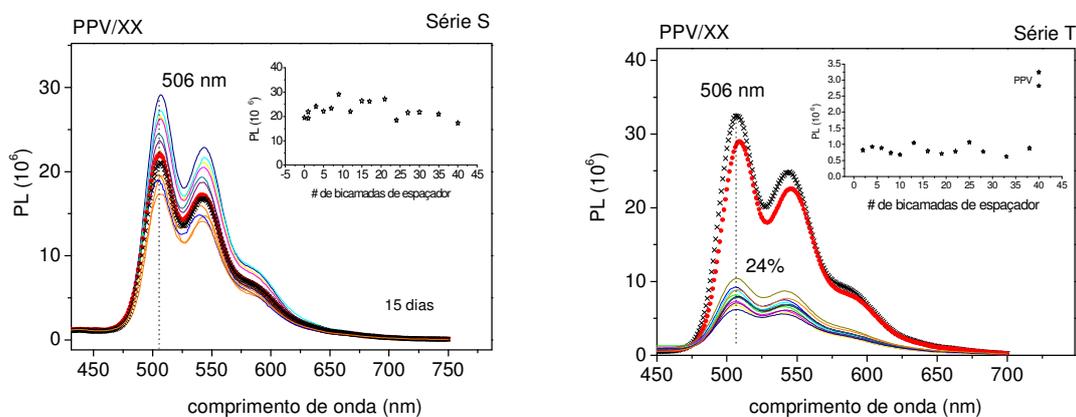


Figura A.7 – Fluorescência estacionária dos filmes PPV/XX, na ausência do receptor, (a) na série S passados 15 dias e (b) série T, 3 meses. Em detalhe o perfil constante de PL em função do número de camadas espaçadoras.

Os espaçadores causam diminuição na PL e da AO por facilitarem degradação. Após algum tempo a degradação está completa e o número de espaçadores não tem mais efeito.

Dinâmica de decaimento TCSPC (placa de micro canais)

A Figura A.8 mostra curvas de decaimento com ajuste obtido pela deconvolução pulso/decaimento com o programa Globals. Os ajustes foram realizados utilizando-se três exponenciais. Os tempos de vida e respectivas contribuições (a_{iN}) nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) em função do número de bicamadas de espaçador para cada um dos 16 filmes de cada série encontram-se no APÊNDICE H. O incremento de bicamadas de espaçador não afeta significativamente a dinâmica de decaimento, e assim foi possível obter um valor médio para os tempos e contribuições para os filmes PPV/XX. Há uma flutuação no perfil das curvas que não depende do número de bicamadas de espaçador e pode ter origem em heterogeneidades no filme: impurezas, diferença do grau de conjugação, e incorporação de defeitos provenientes da interface com o espaçador.

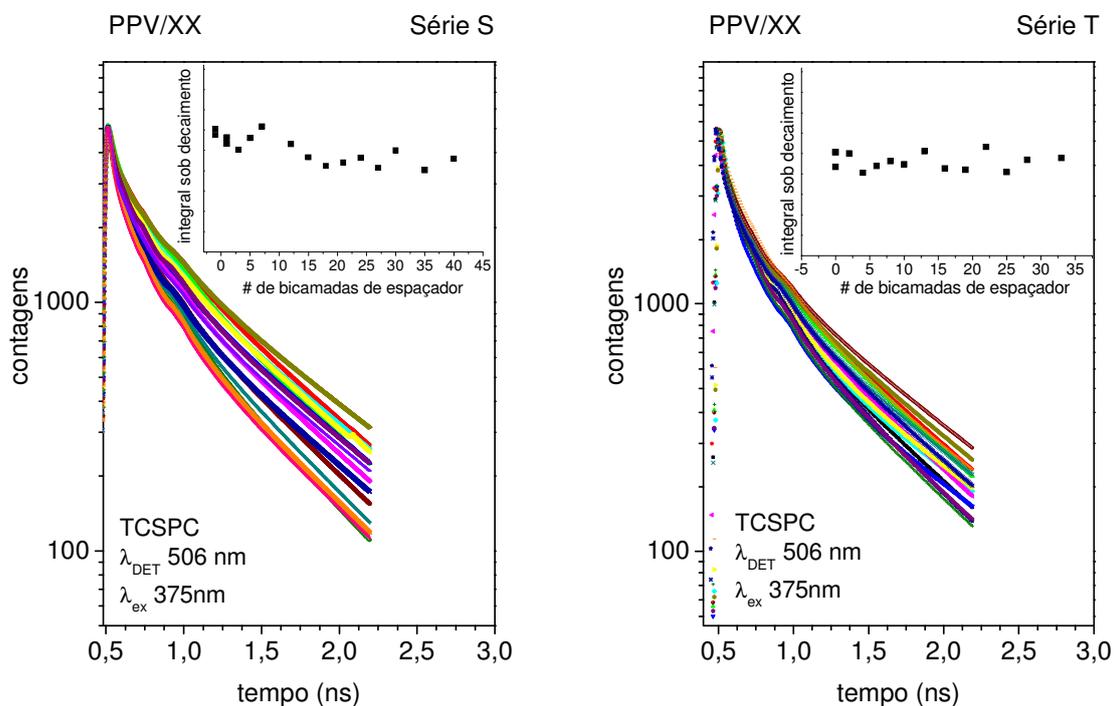


Figura A.8 – Curvas de decaimento das amostras PPV/XX nas séries S (análogo para R) e T. Em detalhe é mostrada a variação da integral sob a curva de decaimento para as diferentes amostras

A Figura A.9 representa o comportamento genérico dos tempos de vida e contribuições de PPV/XX, confirmando que o espaçador não afetou a dinâmica de decaimento do sistema nessas condições. A flutuação do tempo de vida mais longo provém do ajuste de resíduos a tempos muito longos.

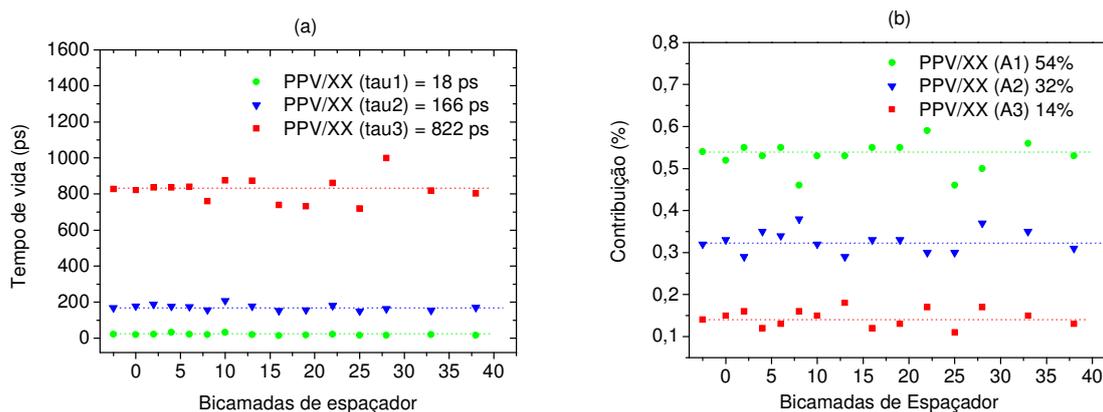


Figura A.9 – (a) Tempos de vida e (b) contribuições (A1, A2 e A3) para os sistemas PPV/XX (ausência de receptor) determinados por TCSPC.

Dinâmica de decaimento SPC/Streak Camera

A Figura A.10 compara o decaimento de filmes com diferentes números de bicamadas de espaçador para as três séries. Os decaimentos foram obtidos a partir da imagem SC em 506 nm (como descrito no capítulo de técnicas).

Os tempos de vida e as contribuições para cada um dos 16 filmes de cada série estão representados no APÊNDICE I. Os valores foram obtidos pelo ajuste de duas exponenciais usando o programa Origin. A dinâmica de decaimento foi analisada para diferentes comprimentos de onda do espectro de emissão. A Tabela 12 mostra a evolução da área sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda de detecção para filmes PPV/XX da série S. A dinâmica de decaimento é ligeiramente mais rápida para comprimentos de onda menores e não depende do número de bicamadas de espaçador sobre a camada emissiva.

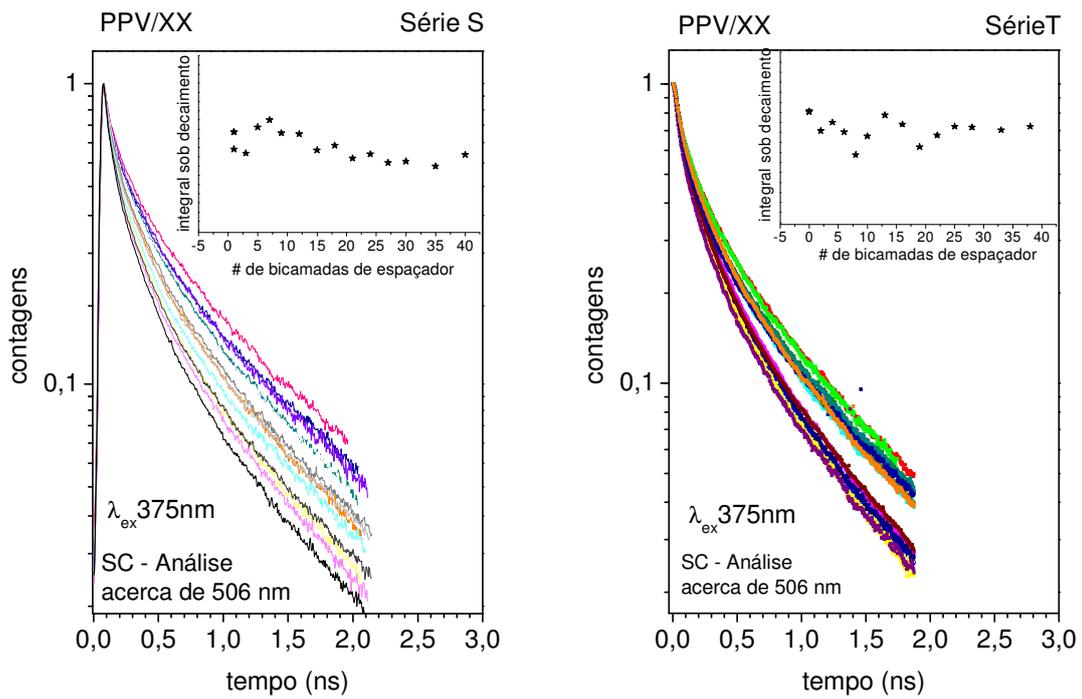


Figura A.10 – Curvas de decaimento para as amostras de PPV/XX obtidas a partir da *streak camera* nas séries S (análogo para R) e T.

Tabela 12 – Evolução da área sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda para filmes PPV/XX.

$\lambda_{\text{DET}}(\text{nm})$	Integral sob curva de decaimento PPV/XX			
	00	01	07	35
555	495	560	342	450
540	472	533	332	429
526	463	519	324	441
515	460	511	312	424
507	437	510	301	406
500	414	485	283	389
490	359	447	256	351

APÊNDICE H: TEMPO DE VIDA E CONTRIBUIÇÕES OBTIDOS POR AJUSTE NO PROGRAMA GLOBALS PARA OS DECAIMENTOS TCSPC

Tabela 13 – Tempos de vida (τ) e contribuições (a_n) obtidos por TCSPC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/CR (presença de receptor) da série T

PPV/XX Série T	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_D
0	0,52	19	0,33	179	0,15	821	191
2	0,55	21	0,29	189	0,16	837	200
4	0,53	32	0,35	177	0,12	837	183
6	0,55	21	0,34	175	0,13	841	180
8	0,46	20	0,38	157	0,16	760	190
10	0,53	32	0,32	208	0,15	875	215
13	0,53	19	0,29	178	0,18	873	217
16	0,55	14	0,33	153	0,12	739	144
19	0,55	18	0,33	157	0,13	731	155
22	0,59	21	0,30	181	0,17	860	214
25	0,46	15	0,30	150	0,11	719	133
28	0,50	15	0,37	163	0,17	999	237
33	0,56	20	0,35	154	0,15	819	186
38	0,53	15	0,31	171	0,13	802	166
MÉDIA	0,53	20	0,33	171	0,14	822	186
PPV/XX/CR Série T	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_{DA}
0	0,92	11	0,07	88	0,005	441	18
2	0,76	21	0,22	101	0,003	465	39
4	0,79	17	0,21	83	0,008	521	34
6	0,89	21	0,10	94	0,008	497	32
8	0,82	19	0,17	118	0,015	571	44
10	0,74	18	0,24	127	0,016	569	53
13	0,73	21	0,25	124	0,021	544	58
16	0,79	17	0,20	105	0,013	511	41
19	0,77	21	0,21	118	0,022	486	51
22	0,66	19	0,31	107	0,027	467	59
25	0,66	26	0,31	126	0,029	515	72
28	0,67	23	0,30	137	0,028	572	72
33	0,64	28	0,33	154	0,029	644	87
38	0,56	27	0,40	156	0,041	581	101

Tabela 14 – Tempos de vida (τ) e contribuições (a_{iN}) obtidos por TCSPC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/NiTsPc (presença de receptor) da série S

PPV/XX Série S	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_D
PPVA	0,51	13,8	0,28	190	0,21	795	227
PPVB	0,39	32,5	0,34	218	0,27	760	291
01L	0,48	20,4	0,31	177	0,21	811	233
01	0,45	25,6	0,32	191	0,23	843	269
03	0,48	21,5	0,32	175	0,20	771	217
05	0,64	7,7	0,22	152	0,15	783	152
07	0,43	19,9	0,33	201	0,24	904	291
12	0,43	17,6	0,39	170	0,18	835	228
15	0,48	23,4	0,34	167	0,19	727	202
18	0,56	15,9	0,35	162	0,09	658	122
21	0,65	9,2	0,25	150	0,11	694	117
24	0,56	15,1	0,31	159	0,14	799	167
27	0,54	18,8	0,33	157	0,13	710	156
30	0,54	18,4	0,29	176	0,17	916	217
35	0,57	18,0	0,31	157	0,12	716	144
40	0,51	22,5	0,32	172	0,17	777	196
MÉDIA	0,51	18,8	0,31	173	0,17	781	202
PPV/XX/NiTsPc Série S	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_{DA}
ppvNITSPC	0,94	6	0,05	73	0,009	397	13
01	0,94	8	0,05	70	0,009	360	14
03	0,89	7	0,10	65	0,005	366	15
05	0,91	11	0,08	125	0,007	689	25
07	0,87	18	0,12	125	0,010	689	38
09	0,81	22	0,16	149	0,028	577	58
12	0,75	18	0,21	144	0,036	565	65
15	0,80	19	0,19	118	0,009	511	42
18	0,70	22	0,29	133	0,010	738	61
21	0,71	16	0,26	114	0,028	481	55
24	0,67	22	0,29	165	0,040	605	87
27	0,66	12	0,30	133	0,043	539	71
30	0,60	20	0,33	158	0,064	580	102
35	0,60	17	0,33	129	0,071	527	90
40	0,56	17	0,32	154	0,121	632	136

Tabela 15 – Tempos de vida (τ) e contribuições (a_{iN}) obtidos por TCSPC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) da série R

PPV/XX Série R	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_D
PPVref	0,49	21,8	0,37	163	0,14	628	159
01	0,53	29,3	0,37	180	0,10	782	159
01	0,49	24,5	0,33	191	0,18	888	234
03	0,45	20,5	0,42	195	0,13	867	205
05	0,51	42,0	0,37	267	0,12	896	230
07	0,47	21,6	0,33	218	0,20	884	257
09	0,48	27,2	0,38	215	0,14	802	207
12	0,45	29,9	0,37	221	0,18	816	244
15	0,49	16,8	0,45	157	0,06	835	127
18	0,57	31,4	0,36	166	0,07	739	131
21	0,57	37,7	0,38	203	0,05	900	145
24	0,54	25,9	0,38	189	0,08	787	147
27	0,53	24,1	0,40	160	0,07	747	130
30	0,57	30,6	0,35	196	0,08	847	156
40	0,51	14,9	0,42	141	0,08	704	120
MÉDIA	0,51	26,7	0,37	190	0,11	799	176

APÊNDICE I: TEMPO DE VIDA E CONTRIBUIÇÕES OBTIDOS POR AJUSTE DO PROGRAMA ORIGIN NOS DECAIMENTOS SC.

Tabela 16 – Tempos de vida (τ) e contribuições (a_{iN}) obtidos por SC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/CR (presença de receptor) da série T

PPV/XX Série T	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	τ_D
0	0,35	66	0,65	428	301
0	0,38	73	0,62	442	303
2	0,48	86	0,52	406	254
4	0,41	80	0,59	411	275
6	0,37	64	0,63	361	251
8	0,46	61	0,54	307	194
10	0,48	78	0,52	392	241
13	0,42	78	0,58	448	293
16	0,46	94	0,54	421	270
19	0,42	55	0,58	330	214
22	0,43	71	0,57	374	243
25	0,38	57	0,62	393	265
28	0,42	64	0,58	407	263
33	0,41	63	0,59	392	256
38	0,44	74	0,56	412	265
MÉDIA	0,42	71	0,58	395	259
PPV/XX/CR Série T	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	τ_{DA}
0	0,65	43	0,35	185	93
4i	0,71	58	0,29	199	99
6	0,79	58	0,21	210	89
8	0,88	63	0,12	291	91
8i	0,70	58	0,30	209	103
10	0,81	73	0,19	300	117
13	0,74	65	0,26	238	110
13i	0,71	76	0,29	261	129
16i	0,88	73	0,12	290	99
16	0,83	82	0,17	337	125
19	0,64	60	0,36	193	108
19i	0,81	92	0,19	345	141
22	0,61	70	0,39	220	129
25	0,73	109	0,27	424	195
28	0,45	60	0,55	250	164
33	0,44	71	0,56	298	198
38	0,42	54	0,58	224	153
ppvRefB	0,31	58	0,69	334	248

Tabela 17 – Tempos de vida (τ) e contribuições (a_{iN}) obtidos por SC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) e PPV/XX/NiTsPc (presença de receptor) da série S

PPV/XX Série S	a_{1N}	τ_1 (ps)	a_{2N}	τ_2 (ps)	τ_D (ps)
1	0,38	59	0,62	432	292
01I	0,36	57	0,64	425	293
01II	0,37	52	0,63	358	246
3	0,41	60	0,59	356	235
5	0,35	66	0,65	438	306
7	0,34	64	0,66	461	325
9	0,39	65	0,61	432	290
12	0,39	62	0,61	430	287
15	0,40	59	0,60	369	243
18	0,39	59	0,61	380	256
21	0,44	58	0,56	351	221
24	0,46	64	0,54	372	232
27	0,45	55	0,55	332	209
30	0,47	59	0,53	349	213
35	0,46	55	0,54	323	199
40	0,43	59	0,57	364	231
Ppv	0,36	56	0,64	388	270
MÉDIA	0,40	59	0,60	386	256
PPV/XX/NiTsPc Série S	a_{1N}	τ_1 (ps)	a_{2N}	τ_2 (ps)	τ_{DA} (ps)
1	0,89	30	0,11	213	56
3	0,89	29	0,11	164	45
5	0,88	31	0,12	170	48
7	0,88	36	0,12	185	53
9	0,87	33	0,13	182	52
12	0,86	39	0,14	207	61
15	0,86	41	0,14	210	65
18	0,87	37	0,13	185	57
21	0,85	37	0,15	177	58
24	0,85	50	0,15	229	77
27	0,85	50	0,15	234	78
30	0,83	47	0,17	233	78
35	0,81	54	0,19	391	118
40	0,78	53	0,22	316	112
PPV	0,76	47	0,24	336	116
0Iref	0,75	51	0,25	362	127

Tabela 18 – Tempos de vida (τ) e contribuições (a_{iN}) obtidos por SC nos sistemas PPV/XX (ausência de receptor) da **série R**

PPV/XX Série R	a_{1N}	τ_1 (ps)	a_{2N}	τ_2 (ps)	τ_D (ps)
1	0,52	56	0,48	322	184
011	0,44	56	0,56	353	223
3	0,45	56	0,55	355	219
5	0,40	56	0,60	368	243
7	0,44	55	0,56	343	216
9	0,48	66	0,52	377	227
12	0,42	55	0,58	326	212
15	0,50	53	0,50	281	166
18	0,47	52	0,53	309	188
21	0,49	54	0,51	319	188
24	0,54	53	0,46	298	166
27	0,55	52	0,45	273	153
30	0,50	57	0,50	291	173
35	0,52	51	0,48	287	165
40	0,50	52	0,50	289	171
ppv	0,42	61	0,58	342	224
MÉDIA	0,48	55	0,52	321	195

APÊNDICE J: ANÁLISE DA DINÂMICA DE DECAIMENTO EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE DETECÇÃO

Tabela 19 – Evolução da área sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda para cada filme PPV/XX/CR.

λ_{DET} (nm)	Integral sob curva de decaimento PPV/XX/CR				
	XX=04	XX=08	XX=13	XX=25	XX=38
555	207	226	248	266	250
540	197	211	236	252	240
526	197	213	245	265	251
515	186	208	229	248	232
507	178	199	217	243	225
500	179	207	224	240	222
Médio 11%	14%	8%	10%	10%	11%

Tabela 20 – Evolução da área sob a curva de decaimento para diferentes comprimentos de onda para cada filme PPV/XX/NiTsPc.

λ_{DET} (nm)	Integral sob curva de decaimento PPV/XX/NiTsPC				
	XX=04	XX=08	XX=13	XX=25	XX=38
555	94	106	149	181	267
540	89	101	140	169	251
526	90	104	145	168	252
515	87	101	140	168	247
507	85	97	133	165	239
500	84	92	126	157	224
Médio 14%	11%	13%	15%	13%	16%

APÊNDICE K: PDAC NA PRESENÇA DE RECEPTORES CR E NITSPC USANDO TCSPC E SC

Tabela 21 – Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença do **corante CR** obtidos por TCSPC.

PTHT:PDAC Vidro TCSPC (390nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_D
1:9	0,31	28	0,34	251	0,35	860	394
3:7	0,38	21	0,43	184	0,19	682	218
5:5	0,55	15	0,36	166	0,09	580	121
7:3	0,56	17	0,36	168	0,08	587	116
10:0	0,66	16	0,30	134	0,05	549	76
PTHT:PDAC/CR							
PTHT:PDAC/CR Vidro TCSPC (390nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_{DA}
1:9	0,82	15,8	0,16	92	0,02	420	38
3:7	0,82	9,5	0,17	97	0,02	420	30
5:5	0,86	11,6	0,13	69	0,01	338	21
7:3	0,86	11,4	0,13	68	0,01	334	20
10:0	0,89	6,0	0,10	47	0,01	299	12

Tabela 22 – Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença da **NiTsPc** obtidos por TCSPC.

PTHT:PDAC Vidro TCSPC (375nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_D
1:9	0,48	24,9	0,29	241	0,23	865	281
3:7	0,62	23,7	0,28	169	0,10	707	132
5:5	0,53	23,8	0,35	202	0,12	744	172
7:3	0,57	27,4	0,34	187	0,09	691	142
10:0	0,33	23,7	0,64	171	0,04	662	141
PTHT:PDAC/NiTsPc							
PTHT:PDAC/NiTsPc Vidro TCSPC (375nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	a_{3N}	τ_3	τ_{DA}
1:9	0,88	7,7	0,10	104	0,02	669	31
3:7	0,94	9,4	0,04	137	0,02	733	27
5:5	0,98	10,0	0,02	63	0,00	513	27
7:3	0,91	12,3	0,08	136	0,01	633	31
10:0	0,89	14,1	0,10	129	0,01	581	34

Tabela 23 – Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença do corante CR obtidos por SC.

PTHT:PDAC Vidro SC (375nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	τ_D
1:9	0,9930	95	0,0070	614	442
3:7	0,9988	75	0,0012	443	277
5:5	0,9926	60	0,0074	338	185
10:0	0,9928	66	0,0072	380	218
PTHT:PDAC/CR Vidro SC (375nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	τ_{DA}
1:9	0,9959	27	0,0041	226	52
3:7	0,9997	20	0,0003	226	24
5:5	0,9997	24	0,0003	226	35
10:0	0,9987	26	0,0013	226	35

Tabela 24 – Tempos de vida (τ_i) e contribuições (a_{iN}) nos sistemas PTHT:PDAC/DBS sobre vidro na ausência e presença da NiTsPc obtidos por SC.

PTHT:PDAC Vidro SC (375nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	τ_D
1:9	0,48	68	0,52	473	279
3:7	0,55	61	0,45	427	224
5:5	0,55	58	0,45	367	198
7:3	0,56	60	0,44	346	186
10:0	0,56	62	0,44	391	205
PTHT:PDAC/NiTsPc Vidro SC (375nm)	a_{1N}	τ_1	a_{2N}	τ_2	τ_{DA}
1:9	1,00	27	0,05	257	41
3:7	0,99	27	0,13	239	57
5:5	0,99	30	0,20	241	79
7:3	0,99	23	0,14	225	54
10:0	0,74	26	0,26	307	98

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)