



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

THAÍS DOS SANTOS MORAES

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTUDO DA  
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTERNA DO  
TERPOLÍMERO LAPPS76**

---

Londrina  
2022

THAÍS DOS SANTOS MORAES

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTUDO DA  
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTERNA DO  
TERPOLÍMERO LAPPS76**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. José Leonil Duarte

Londrina  
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

M827c Moraes, Thaís dos Santos.  
Caracterização óptica e estudo da transferência de energia interna do terpolímero LaPPS76 / Thaís dos Santos Moraes. - Londrina, 2022.  
60 f. : il.

Orientador: José Leonil Duarte.  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.  
Inclui bibliografia.

1. Transferência de energia interna - Tese. 2. Terpolímero - Tese. 3. Tempo de decaimento de emissão - Tese. 4. Eficiência da transferência de energia - Tese. I. Duarte, José Leonil. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

THAÍS DOS SANTOS MORAES

**CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTUDO DA  
TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTERNA DO  
TERPOLÍMERO LAPPS76**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. José Leonil Duarte  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Edson Laureto  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –  
UTFPR

Londrina, 23 de fevereiro de 2022.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, pelo apoio e paciência. Aos demais familiares, que sempre me apoiaram (exceto quando votaram 17).

Ao meu irmão Lucas, nos tornamos inseparáveis nesses dois anos, venho passando minhas qualidades (e defeitos) a ele, e ele me ensinando a ser mais divertida e carinhosa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Leonil Duarte, pela oportunidade, dedicação e amizade. Pela enorme paciência durante a pandemia. Pelos conselhos e ensinamentos que me ajudaram muito em meu trabalho e minha vida.

Aos professores Thiago, Paula e Pietro, que prezaram por um ensino de qualidade mesmo em frente às loucuras do ensino remoto.

Aos colegas do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, pelo acolhimento e amizade. Especialmente ao Ricardo, ao Flavio, e ao José Henrique, por sempre me ajudarem com as medidas e as burocracias da pós.

Aos professores Edson Laureto, Marco T. da Silva e Flavio Franchello, que aceitaram participar das bancas e deram ótimas contribuições para a dissertação.

Às meninas do Projeto Katherine Johnson, pelo comprometimento, pela união, pela amizade. Infelizmente nosso projeto foi bem afetado pela pandemia, mas estivemos sempre disponíveis para apoiar umas as outras.

À Marina, ao Vitor, ao Gabriel, ao Muniz, à Bárbara, à Wanylla, à Denise e ao Lucas, que estão há muitos anos comigo, por tornarem meu isolamento menos solitário com as nossas chamadas e conversas. Por sempre acreditarem no meu potencial e encorajarem minhas decisões.

À UEL, por ser minha segunda casa, pela estrutura, por resistir apesar do descaso com a educação que enfrentamos.

Ao Laboratório de Espectroscopia Multiusuários PROPPG-UEL, especialmente à Aline e à Natalia que fizeram as medidas de absorção deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa que me permitiu realizar o mestrado, investir na minha vida pessoal e ajudar meus pais. Ao CNPq, à Fundação Araucária e ao INEO, pelo suporte financeiro e apoio técnico concedido.

Aos pesquisadores, médicos, enfermeiros e demais profissionais, que enfrentam o COVID-19 na linha de frente, amenizando a enorme tragédia que ainda está acontecendo e que participam da fabricação e aplicação das vacinas

*"Science makes people reach selflessly for truth and  
objectivity; it teaches people to accept reality, with  
wonder and admiration, not to mention the deep awe  
and joy that the natural order of things brings to the  
true scientist."*

Lise Meitner

*"They tell you while you're young  
"Girls, go out and have your fun"  
Then they hunt and slay the ones who actually do it  
Criticize the way you fly when you're soarin' through  
the sky  
Shoots you down and then they sigh, and say  
"She looks like she's been through it"*

Taylor Swift, Nothing New

MORAES, Thaís dos Santos. **Caracterização óptica e estudo da transferência de energia interna do terpolímero LaPPS76**. 2022. 60 f. Dissertação de mestrado (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

## RESUMO

Com o avanço na tecnologia de OLEDs a pesquisa em materiais orgânicos como candidatos à camada ativa desses dispositivos está em alta. Através da sintetização de novos polímeros é possível obter características que otimizam a intensidade e durabilidade dos OLEDs. Baseado nisso, nesse trabalho foi estudado o terpolímero sintético LaPPS76 (L76), cujo mero é constituído pela união de segmentos dos copolímeros fluoreno-benzotiadiazol (FB) e fluoreno-terpiridina (FT). Com o objetivo de entender a emissão e quantificar os processos de transferência de energia (TE) entre os cromóforos, foram feitas soluções do L76 diluído em tetrahidrofurano (THF) com duas concentrações relativas de cromóforos: 70% de FB e 30% de FT e o inverso (30% de FB e 70% de FT). Inicialmente, foram realizadas medidas de fotoluminescência (PL) excitando um copolímero por vez. Com excitação na região de absorção do FT foi observada a emissão do FB, o que indica TE do FT para o FB. Medidas de PLE reforçaram a hipótese de TE. Com medidas de tempo de decaimento de emissão foi possível confirmar a TE do FT para o FB e verificar que ela é interna à molécula, pois a diluição do material no solvente não promoveu variações consideráveis no tempo de vida. A eficiência da TE foi calculada com os resultados de tempo de vida e os resultados mostraram uma eficiência de 83% para o L76(30:70) e de 44% para o L76(70:30).

**Palavras-Chave:** terpolímero; transferência de energia interna; eficiência da transferência de energia; tempo de decaimento de emissão.



MORAES, Thaís dos Santos. **Optical chacterization and study of internal energy transfer in LaPPS76 terpolymer**. 2022. 60 p. Masters dissertation (Physics Major) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

## **ABSTRACT**

With the advancement of OLED technology the research in organic materials as candidates for active layers of these devices has been intense. Through the synthesis of new polymers it is possible to obtain characteristics that optimize the emission and durability of OLEDs. Based on this, the LaPPS76 (L76) synthetic terpolymer was studied in this work. In L76 the mer consists of the union of segments of the copolymers fluorene-benzothiadiazole (FB) and fluorene-terpyridine (FT). In order to study the emission and quantify the energy transfer processes (ET) between the chromophores, solutions of L76 diluted in tetrahydrofuran (THF) were prepared with two relative chromophore concentrations: 70% of FB and 30% of FT and the inverse (30% of FB and 70% of FT). Initially, photoluminescence (PL) measurements were performed by exciting one copolymer at a time. With excitation in the FT absorption region it was observed FB emission, which indicates ET from FT to FB. With emission decay time measurements it was possible to confirm ET from FT to FB and verify that it is intern to the molecule, because the dilution od the materials in the solvent did not promote considerable variations in the terpolymer life-time. The TE efficiency was calculated with lifetime results and the results showed an efficiency of 83% for L76(30:70) and 44% for L76(70:30).

**Key words:** terpolymer; internal energy transfer; energy transfer efficiency; emission decay time.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Níveis de energia do carbono: (a) carbono em seu estado natural; (b) níveis de energia do carbono com hibridização $sp^2$ . (Modificada de [13]) .....	17
<b>Figura 2</b> – Interação de orbitais (a) $\sigma$ e (b) $\pi$ . (Retirada de [13]) .....	18
<b>Figura 3</b> – Formação dos orbitais ligante e anti-ligante. (Modificada de [13]) .....	18
<b>Figura 4</b> – Estrutura química do (a) organohaletos e (b) organoborano. (c) Representação do acoplamento de Suzuki. (Retirado de [19]) .....	19
<b>Figura 5</b> – Etapas da policondensação de Suzuki. (Retirado de [19]) .....	20
<b>Figura 6</b> – Diagrama de Perrin-Jablonsky simplificado. (Modificado de [22]) .....	21
<b>Figura 7</b> – Representação de uma curva de decaimento da fluorescência usando o método pulsado. (Modificada de [24]) .....	23
<b>Figura 8</b> – Estrutura química do terpolímero LaPPS76. (Retirada de [25]) .....	28
<b>Figura 9</b> – Estrutura química dos copolímeros (a) fluoreno-benzotiadiazol (FB, FB) e (b) fluoreno-terpiridina (FT, FT). (Retirada de [25]) .....	28
<b>Figura 10</b> – Equipamento UV-VIS 2600, Shimadzu. (Retirada de [28]). .....	29
<b>Figura 11</b> – Montagem experimental das medidas de fotoluminescência [24]. .....	30
<b>Figura 12</b> – Curva de calibração do Ocean 2000+ .....	31
<b>Figura 13</b> – Diagrama do sistema óptico do equipamento <i>FluoTime</i> 200. (Retirada de [29]) .....	31
<b>Figura 14</b> – Distorção do TCSPC por empilhamento. (Modificado de [30]) .....	32
<b>Figura 15</b> – Representação de um histograma de fótons detectados. (Modificada de [20]) .....	33
<b>Figura 16</b> – Curva de decaimento (vermelho), IRF (azul) e ajuste (preto). .....	34
<b>Figura 17</b> – Janela de trabalho do FluoFit. (Retirada de [31]) .....	35
<b>Figura 18</b> – Montagem experimental para as medidas de PLE .....	35
<b>Figura 19</b> – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FT. (Retirada de [19]) .....	37
<b>Figura 20</b> – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FT com excitação em 350 nm. ....	38
<b>Figura 21</b> – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FB. (Retirada de [33]) .....	39

<b>Figura 22</b> – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FB com excitação em 450 nm. ....	39
<b>Figura 23</b> – Espectros de absorbância por comprimento de onda do (a) L76-1 e (b) L76-2.....	40
<b>Figura 24</b> – Espectros de fotoluminescência do (a) L76-1 e (b) L76-2 com excitação e 355 nm. ....	41
<b>Figura 25</b> – Espectros de fotoluminescência do (a) L76-1 e (b) L76-2 com excitação e 405 nm. ....	42
<b>Figura 26</b> – Curva de decaimento do FT em $10^{-5}$ mg/mL.....	42
<b>Figura 27</b> – Curva de decaimento do FB em $10^{-5}$ mg/mL.....	44
<b>Figura 28</b> – Curva de decaimento do L76-1 em $10^{-2}$ mg/mL.....	46
<b>Figura 29</b> – Curva de decaimento do L76-1 em $10^{-2}$ mg/mL.....	47
<b>Figura 30</b> – Curva de decaimento do L76-1 em $10^{-4}$ mg/mL.....	48
<b>Figura 31</b> – Curva de decaimento do L76-2 em $10^{-4}$ mg/mL.....	49
<b>Figura 32</b> – Curva de decaimento do L76-1 em $10^{-4}$ mg/mL.....	51
<b>Figura 33</b> – Curva de decaimento do L76-2 em $10^{-4}$ mg/mL.....	52
<b>Figura 34</b> – PLE do (a) FT e (b) L76-2 com detecções em 390 e 410 nm. ....	55
<b>Figura 35</b> – PLE do FB (preto), L76-1 (vermelho) e L76-2 (azul) com detecção em 540 nm.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Efeito da transferência de energia nas características de emissão.....	26
<b>Tabela 2</b> – Proporção nominal de cromóforos no terpolímero L76. ....	40
<b>Tabela 3</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do FT em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm.....	43
<b>Tabela 4</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do FB em solução com excitação em 440 e detecção em 540 nm.....	44
<b>Tabela 5</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm com $\tau_1$ fixo em 50 ns.....	46
<b>Tabela 6</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm com $\tau_1$ fixo em 50 ps.....	47
<b>Tabela 7</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm considerando efeitos de LE e de EC.....	49
<b>Tabela 8</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm considerando a contribuição de LE e de EC. ....	50
<b>Tabela 9</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm desconsiderando efeitos de LE e de EC.....	51
<b>Tabela 10</b> – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm sem considerar a contribuição de LE e de EC.....	52
<b>Tabela 11</b> – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão com $\tau_1$ fixo. ....	53
<b>Tabela 12</b> – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão considerando os efeitos de LE e de EC.....	54
<b>Tabela 13</b> – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão desconsiderando os efeitos de LE e de EC. ....	54

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Aceitador
ADC	Conversor analógico-digital
D	Doador
ETE	Eficiência da transferência de energia
$\phi$	Eficiência da transferência de energia
FB	Fluoreno-Benzotiadiazol
FT	Fluoreno-Terpiridina
$h$	Constante de Planck
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Mais alto Ocupado)
IRF	<i>Instrument Response Function</i> (função resposta do instrumento)
$k$	Taxa de decaimento
LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LED	<i>Light-Emmiting Diode</i> (diodo emissor de luz)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular Mais baixo Desocupado)
MHz	Mega Hertz
$\nu$	Frequência
nm	Nanometros
ns	Nanossegundos
OLED	<i>Organic Light-Emmiting Diode</i> (diodo emissor de luz orgânico)
$\pi$	Eficiência quântica da fotoluminescência
Pd	Paládio
PL	<i>Photoluminescence</i> (fotoluminescência)
PLE	<i>Photoluminescence Excitation</i> (Fotoluminescência de Excitação)
ps	Picossegundos
rpm	Rotações por minuto
$S$	Estado Singleto
$T$	Estado Tripleto
$\tau$	Tempo de decaimento de emissão
TAC	Conversor tempo-amplitude

TCSPC	<i>Time-Correlated Single-Photon Counting</i> (contagem de fóton único correlacionado no tempo)
TE	Transferência de Energia
THF	Tetrahidrofurano
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UV-VIS	Ultravioleta-visível
WOLED	<i>White OLED</i> (OLED Branco)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>17</b>
2.1	POLÍMEROS CONJUGADOS.....	17
2.1.1	Copolímeros e terpolímeros .....	18
2.1.2	Policondensação de Suzuki .....	19
2.2	INTERAÇÃO DA LUZ COM SISTEMAS ORGÂNICOS.....	20
2.2.1	Emissão e Absorção.....	20
2.2.2	Tempo de Decaimento de Emissão.....	21
2.2.3	Transferência de Energia .....	25
2.2.3.1	Eficiência da transferência de energia.....	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>28</b>
3.1	LAPPS76 .....	28
3.2	MEDIDAS DE ABSORÇÃO.....	29
3.3	MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	29
3.3.1	Calibração do <i>Ocean</i> .....	30
3.4	MEDIDAS DE TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO .....	31
3.4.1	FluoFit .....	34
3.5	MEDIDAS DE PLE.....	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>37</b>
4.1	ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA .....	37
4.1.1	LaPPS75 (FT).....	37
4.1.2	LaPPS54 (FB) .....	38
4.1.3	LaPPS76 .....	40
4.2	MEDIDAS DE TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO .....	42
4.2.1	Medidas de Tempo de Decaimento de Emissão do FT e do FB .....	42
4.2.1.1	Medidas do tempo de decaimento de emissão do FT .....	42
4.2.1.2	Medidas do tempo de decaimento de emissão do FB.....	43
4.2.2	Medidas de Tempo de Decaimento de Emissão do L76-1 e L76-2.....	45

4.2.2.1	Medidas do tempo de decaimento da emissão do L76-1 e L76-2 considerando o menor tempo das contribuições fixo em 50 ps .....	45
4.2.2.2	Medidas do tempo de decaimento da emissão do L76-1 e L76-2 considerando efeitos de Luz Espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste.....	48
4.2.2.3	Medidas do tempo de decaimento da emissão do L76-1 e L76-2 desconsiderando efeitos de Luz Espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste.....	50
4.2.3	Cálculo da Eficiência de Transferência de Energia .....	53
4.3	MEDIDAS DE PLE.....	55
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>57</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>59</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente os polímeros semicondutores já se tornaram uma alternativa aos materiais inorgânicos na indústria eletrônica e optoeletrônica. As células solares orgânicas e OLEDs (*organic* LED) comerciais alcançaram altas eficiências e durabilidade nas últimas décadas [1].

A flexibilidade e maleabilidade mecânica dos polímeros são bem exploradas em *displays*, sensores, monitores de tela plana, e até mesmo na iluminação de ambientes [2]–[6]. Além disso, o baixo custo de produção e a grande facilidade de manipulação [7], [8] de suas propriedades físicas e químicas através de pequenas alterações em sua cadeia faz com que se busque intensamente sintetizar novos polímeros.

Com técnicas de policondensação é possível criar copolímeros e terpolímeros com um sistema doador-aceitador interno que otimiza a transferência de energia nesse material, possibilitando o controle da emissão através do controle das proporções das diferentes funções orgânicas [9].

Nessa linha de raciocínio, o material estudado neste trabalho foi o terpolímero LaPPS76 (L76). Sintetizado no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da UFPR, o L76 é composto pelos copolímeros fluoreno-benzodiatiazol (FB) e fluoreno-terpiridina (FT). O benzotiadiazol é um ótimo aceitador de elétrons [10], [11], e a configuração de seus níveis de energia com os da terpiridina é adequada, portanto, existe grande possibilidade de ocorrer transferência de energia interna no L76. Neste trabalho foi caracterizado opticamente o L76 e estudado as suas propriedades fotofísicas.

Através de medidas de absorção e fotoluminescência (PL) do L76 e dos copolímeros FB e FT separados, foi possível observar a região de absorção, definir os comprimentos de onda de excitação mais eficientes e fazer uma primeira verificação do fenômeno de transferência de energia.

Medidas complementares de fotoluminescência de excitação foram feitas para obter o melhor comprimento de onda de absorção de cada polímero e o comprimento de onda que maximiza a transferência de energia do FT para o FB. Com as medidas de tempo de decaimento de emissão foi feito um trabalho bem detalhado, explorando o equipamento e o software de análise para se obter o resultado mais correto de tempo de vida para diferentes concentrações dos

polímeros. Com esses dados foi possível calcular a eficiência da transferência de energia e obter a concentração dos copolímeros que tem a melhor eficiência.

No capítulo 2 encontra-se a fundamentação teórica dos tópicos mais importantes para o entendimento desse trabalho, como: características dos polímeros conjugados, interação da luz com a matéria, tempo de decaimento do estado excitado e processos de transferência de energia.

No capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados no trabalho, suas estruturas químicas e a preparação das soluções. Também é descrita a metodologia empregada em cada experimento realizado, com informações sobre comprimentos de onda de excitação, montagem experimental e *softwares* de tratamento de dados utilizados.

No capítulo 4 encontram-se os resultados obtidos a partir dos experimentos, as análises e as discussões dos resultados obtidos.

Finalmente, no capítulo 5 estão as conclusões do trabalho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímeros são substâncias compostas de macromoléculas resultantes do processo químico de polimerização de unidades menores chamadas monômeros [12]. Essa reação acontece a partir da união aleatória dos monômeros, criando polímeros com diferentes tamanhos e massas.

Um polímero conjugado é um material caracterizado pela alternância de ligações simples e duplas entre carbonos. Na ligação ocorre a hibridização dos orbitais  $2s$  e  $2p$ . A hibridização é do tipo  $sp^2$ , resultando em 3 orbitais  $sp^2$  e um orbital  $2p_z$ , como é ilustrado na Fig. 1.

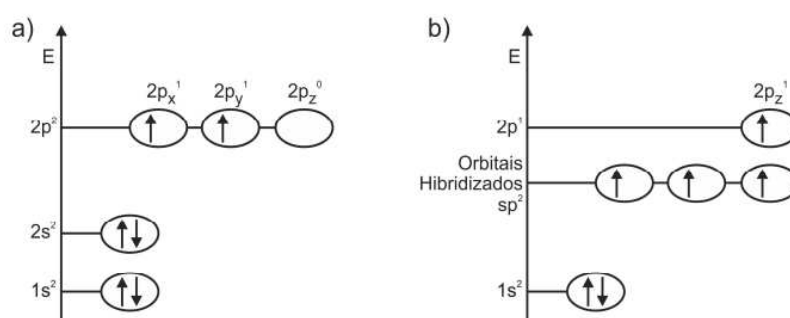


Figura 1 – Níveis de energia do carbono: (a) carbono em seu estado natural; (b) níveis de energia do carbono com hibridização  $sp^2$ . (Modificada de [13])

Os orbitais  $sp^2$  se encontram no plano  $xy$  e o orbital  $p_z$ , no eixo  $z$ . Quando os átomos de carbono formam uma molécula, há sobreposição desses orbitais; os orbitais  $sp^2$  se aproximam frontalmente, como mostrado na Fig. 2a, formando ligações  $\sigma$  e os orbitais  $2p_z$ , lateralmente, como mostrado na Fig. 2b, formando ligações  $\pi$ . Nas ligações  $\pi$  os elétrons ficam mais deslocalizados do que nas  $\sigma$  devido à menor sobreposição dos orbitais; portanto, as ligações  $\pi$  são mais fracas [14].

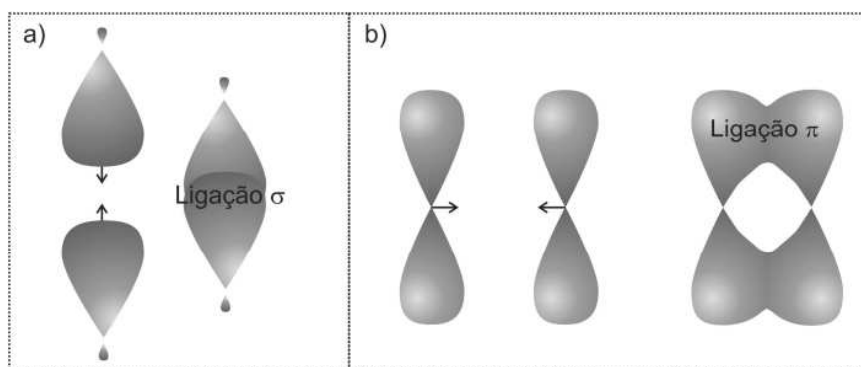


Figura 2 – Interação de orbitais (a)  $\sigma$  e (b)  $\pi$ . (Retirada de [13])

Nos polímeros conjugados, os orbitais  $2p_z$  ligados uns aos outros, formam uma estrutura de orbitais ligante e antiligante, como mostrado na Fig. 3, recebendo o nome de HOMO (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital* ou orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou orbital molecular mais baixo desocupado), respectivamente [14]. A energia de *gap* entre esses orbitais está na faixa de energia da luz visível, tornando os polímeros conjugados materiais semicondutores.

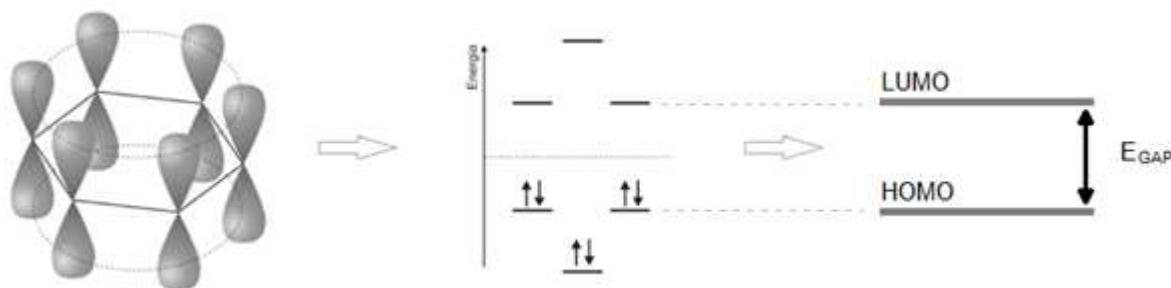


Figura 3 – Formação dos orbitais ligante e anti-ligante. (Modificada de [13])

### 2.1.1 Copolímeros e terpolímeros

Copolímeros e terpolímeros são polímeros formados pela repetição de dois e três meros, respectivamente [12]. Devido ao grande número de reagentes existentes, é possível sintetizar muitos tipos de polímeros com meros específicos através de rotas de policondensação, sendo as mais comuns as de Wittig [15], Suzuki [16], Yamamoto [17] e Stille [18]. Os polímeros desse trabalho foram sintetizados utilizando a rota de Suzuki.

### 2.1.2 Policondensação de Suzuki

Uma das reações mais utilizadas na sintetização de novos polímeros é o acoplamento cruzado de Suzuki [16], representado na Figura 4. Essa reação envolve um organohaletto (Fig. 4a) e um organoborano (Fig. 4b) ligados aos polímeros a serem acoplados. O acoplamento é feito por um catalisador de paládio e uma base (Fig. 4c) [19].

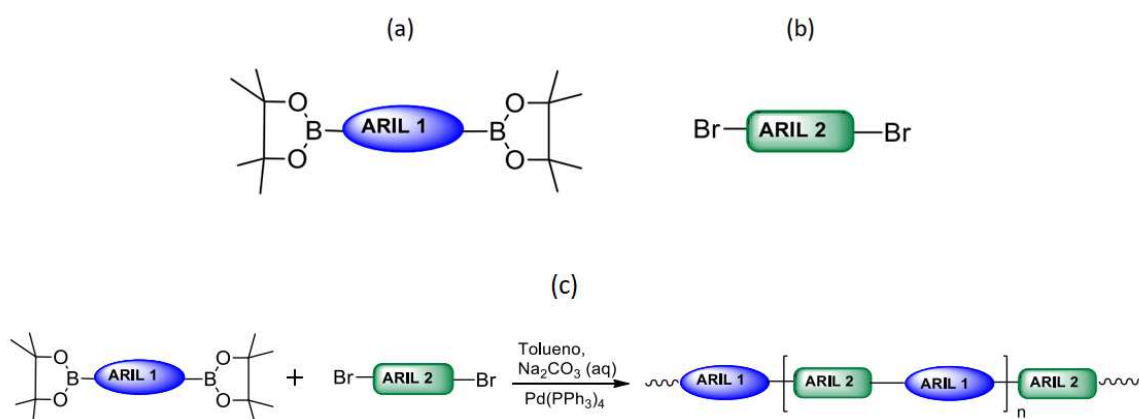


Figura 4 – Estrutura química do (a) organohaletto e (b) organoborano. (c) Representação do acoplamento de Suzuki. (Retirado de [19])

A policondensação de Suzuki acontece em três etapas, como mostrado na Fig. 5. A primeira etapa envolve a adição oxidativa do haleto de arila ao paládio (Pd), na segunda ocorre a transferência do grupo arila do organoborano para um centro metálico formando um composto intermediário arila-paládio-arila, essa etapa é chamada de transmetalção, e por último, na terceira etapa acontece eliminação redutiva do Pd para dar o produto de acoplamento e regenerar a espécie de paládio cataliticamente ativa.

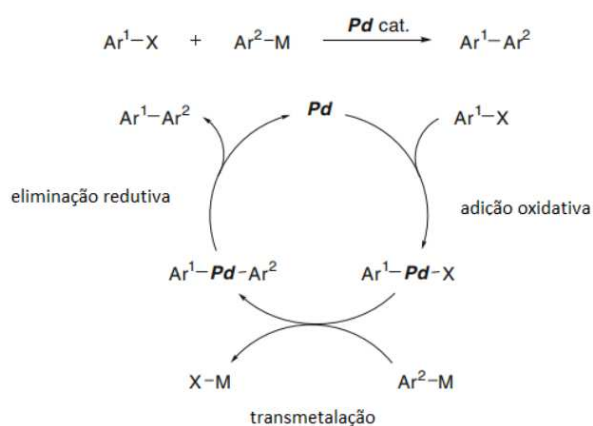


Figura 5 – Etapas da policondensação de Suzuki. (Retirado de [19])

Uma discussão mais detalhada sobre a policondensação de Suzuki pode ser encontrada na tese do Alisson de Jesus [19], que sintetizou os polímeros utilizados no trabalho.

## 2.2 INTERAÇÃO DA LUZ COM SISTEMAS ORGÂNICOS

Nessa subseção serão apresentados os processos ópticos de emissão e absorção. Também serão apresentadas as características básicas dos conceitos de tempo de decaimento de emissão e eficiência quântica da fotoluminescência, ambos necessários para a determinação da eficiência da transferência de energia [20], um dos objetivos desse trabalho.

### 2.2.1 Emissão e Absorção

Quando se incide sobre uma molécula um fóton com energia equivalente à diferença entre os níveis de energia da mesma, ocorre a absorção desse fóton, ou seja, um elétron no estado fundamental é promovido a um estado excitado. Após excitado, o elétron tende a voltar ao seu estado fundamental, e tal processo pode ocorrer de modo radiativo, onde há a emissão de um fóton (fotoluminescência), ou de modo não-radiativo, onde não há emissão de fótons (vibrações na rede, fônons) [21].

A Fig. 6 apresenta o diagrama de Perrin-Jablonsky que é comumente utilizado para ilustrar os tipos de transições eletrônicas que podem acontecer nos processos de absorção e emissão em uma molécula.

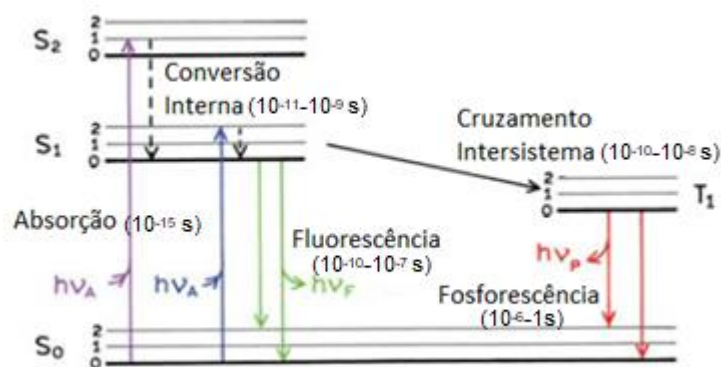


Figura 6 – Diagrama de Perrin-Jablonsky representando a absorção do  $S_0$  para o  $S_2$  (roxo), absorção do  $S_0$  para o  $S_1$  (azul), fluorescência (verde), fosforescência (vermelho), conversão interna (preto tracejado) e cruzamento intersistema (preto). (Modificado de [22])

Como é conhecido, pelo princípio de exclusão de Pauli, os elétrons no estado fundamental se encontram no estado singlete (dois *spins* antiparalelos)  $S_0$ . Através da absorção de um fóton com energia  $h\nu_A$  (Fig. 6, linhas lilás e azul), um elétron pode ser excitado para algum estado vibrônico de  $S_1$  ou  $S_2$ . O elétron excitado pode decair radiativamente de duas formas: ele vai para o estado  $S_1^0$  por conversão interna (relaxação vibracional) e volta para o estado fundamental através da emissão de um fóton com energia  $h\nu_F$  (linha verde, fluorescência), ou o elétron excitado no estado  $S_1$  inverte seu *spin* indo para um estado  $T_1$ , tripleto (*spins* paralelos), de menor energia (cruzamento intersistema) e decai emitindo um fóton com energia  $h\nu_P$  (linha vermelha, fosforescência). O cruzamento intersistema é uma transição proibida, a princípio, mas através do acoplamento spin-órbita torna-se possível [22].

### 2.2.2 Tempo de Decaimento de Emissão

Através do tempo de decaimento de fluorescência, representado como o inverso da constante de taxa de decaimento ( $k^{-1}$ ), é possível obter informações sobre reações intermoleculares, revelar detalhes sobre a natureza da

relaxação, descrever decaimentos multi-exponenciais provocados por diferentes processos de relaxação nas moléculas [23], entre outras. Devido às curtas escalas de tempo de fluorescência (entre pico e nano segundos), são necessárias uma ótica e uma eletrônica sofisticadas para os estudos de tempo de decaimento e emissão.

Para estabelecer a relação entre o tempo de decaimento e a intensidade da fluorescência, considere-se uma solução com concentração de moléculas  $[A]$ , onde um pulso de luz, no tempo  $t = 0$ , leva um certo número de moléculas ao estado excitado singleto por absorção de fótons. Essas moléculas excitadas retornam ao estado fundamental, através de processos radiativos e não radiativos. A Equação (2.1) [20] descreve a taxa de desocupação do estado excitado:

$$-\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1A^*] \quad (2.1)$$

sendo  $k_r^S$  e  $k_{nr}^S$  as taxas de decaimento dos processos radiativos e não-radiativos, respectivamente, e  $[{}^1A^*]$  é a concentração de moléculas no estado excitado singleto no tempo  $t$ . A evolução no tempo da concentração de moléculas no estado excitado é dada pela integração da Equação (2.1):

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 e^{-\frac{t}{\tau_S}} \quad (2.2)$$

onde  $[{}^1A^*]_0$  é a concentração de moléculas no estado excitado no tempo  $t = 0$  e  $\tau_S$  é o tempo de vida do estado excitado singleto, dado por:

$$\tau_S = \frac{1}{(k_r^S + k_{nr}^S)} \quad (2.3)$$

A intensidade de fluorescência  $i_F$  no tempo  $t$  após a excitação da amostra por um pulso de luz muito curto no tempo  $t = 0$  é proporcional à concentração instantânea de moléculas no estado excitado  $[{}^1A^*]$ , onde o fator de proporcionalidade é dado pela constante de taxa de decaimento dos processos radiativos ( $k_r^S$ ), como mostra a Equação (2.4) [20].



$$i_F(t) = k_r^S[{}^1A^*] = k_r^S[{}^1A^*]_0 e^{-\frac{t}{\tau_S}} \quad (2.4)$$

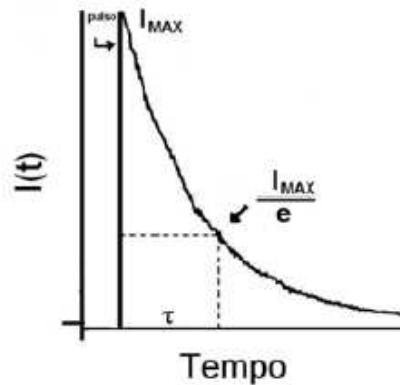
O tempo de vida da excitação do tripleto é análogo ao da Equação (2.3).

Em experimentos para medidas de tempo de decaimento de emissão através do método pulsado, o que se observa é a intensidade radiativa da fluorescência ( $I(t)$ ), representada por [20], [22]:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.5)$$

onde  $I_0$  é a intensidade radiativa em  $t = 0$  e  $\tau$  é dado pela eq. (2.3).

O tempo de vida ou tempo de decaimento de fluorescência ( $\tau$ ) é obtido pelo ajuste em decaimento exponencial de um gráfico  $I(t)$  versus  $t$ , como é mostrado na Fig. 7.



Figuras 7 – Representação de uma curva de decaimento da fluorescência usando o método pulsado.  
(Modificada de [24])

Para um decaimento de fluorescência multiexponencial, com  $n$  componentes, pode-se expressar  $I(t)$  na forma [20]:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.6)$$

sendo  $\alpha_i$  a  $i$ -ésima amplitude exponencial ou fator pré-exponencial, onde  $\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$ .

A fração em intensidade da componente  $i$ , isto é, a contribuição de cada componente no decaimento total é [20]:

$$f_i = \frac{\int_0^\infty I_i(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i} \quad (2.7)$$

com  $\sum_{i=1}^n f_i = 1$ .

Quando o tempo de decaimento de emissão é multiexponencial, pode-se calcular o tempo de decaimento médio através da Equação [20]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^\infty t I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt} = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i} = \sum_{i=1}^n f_i \tau_i \quad (2.8)$$

Nesse caso, cada tempo de decaimento é ponderado por sua respectiva fração em intensidade. Esta média é chamada de tempo de decaimento médio ponderado em intensidade.

Outra possibilidade é usar fatores pré-exponenciais como peso, de modo que [20]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i} = \sum_{i=1}^n a_i \tau_i \quad (2.9)$$

onde  $a_i$  é a  $i$ -ésima fração em amplitude. Esta média é chamada de tempo de decaimento médio ponderado em amplitude.

A representação escolhida depende do fenômeno estudado. Por exemplo, o tempo de decaimento com média nas intensidades deve ser usado para calcular uma constante colisional média, enquanto o tempo de decaimento com média nas amplitudes deve ser usado em cálculos de eficiência de transferência de energia em experimentos de transferência de energia ressonante [20].

A utilização do tempo médio ponderado em amplitude para processos de transferência de energia se deve ao fato que a intensidade integrada não é relevante nesses processos dinâmicos. O sinal medido em um certo tempo depois de uma excitação é proporcional ao número de moléculas do doador que

continuam excitadas e hábeis a transferir energia a uma molécula aceitadora, portanto, a média em amplitude deve ser utilizada [20].

Nesse trabalho foi utilizado o equipamento de fluorescência resolvida no tempo com base no método TCSPC (do inglês: *Time Correlated Single Photon Counting*, ou contagem de fóton único correlacionado no tempo), que será discutido no próximo capítulo.

### 2.2.3 Transferência de Energia

A transferência de energia é o processo foto-físico onde a energia de excitação presente em uma molécula (doadora ( $D$ )) é transferida para outra (aceitadora ( $A$ )) [13]. Quando as moléculas são quimicamente diferentes, tem-se uma heterotransferência [20]:



onde o asterisco (\*) representa a molécula excitada. Esse processo é possível quando há sobreposição entre os espectros de emissão do doador com o de absorção do aceitador.

Quando a transferência de energia ocorre entre moléculas quimicamente iguais, tem-se uma homotransferência, dada pela Equação (2.11) [20]:



Há dois tipos de transferência de energia, a radiativa e não-radiativa. Na transferência radiativa, a molécula doadora ( $D$ ) emite um fóton com energia  $\frac{hc}{\lambda}$  que é absorvido pela molécula aceitadora ( $D$  ou  $A$ ) a uma distância maior do que  $\lambda$ . Por outro lado, a transferência de energia não-radiativa ocorre sem emissão de fótons, podendo ser do tipo Dexter: de curto alcance (da ordem de  $0,1 \text{ nm}$ ), consequência da sobreposição dos orbitais intermoleculares onde ocorre o mecanismo de troca de elétrons [20]; esse tipo de transferência não é o foco desse trabalho. Outro tipo de transferência não-radiativa é tipo Förster, de longo alcance

(da ordem de 10 nm), dada pela interação coulombiana entre os dipolos e multipolos das moléculas [20].

A transferência de energia, radiativa ou não, tem diferentes efeitos nas características de emissão do doador, o que permite distingui-las através de medidas de fotoluminescência e tempo de decaimento de emissão. A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre os tipos de transferência.

Tabela 1 – Efeito da transferência de energia nas características de emissão.

Características da Emissão	T. En. Radiativa	T. En. não Radiativa
Espectro de Fluorescência (forma da linha)	Modifica na região da sobreposição	Sem mudanças
Intensidade de Fluorescência	Decréscimo na região da sobreposição	Decréscimo pelo mesmo fator (não importa o $\lambda$ )
Tempo de Decaimento (PL)	Sem mudanças (heterotransferência) Mais longo (homotransferência)	Mais curto (heterotransferência) Sem mudanças (homotransferência)

Fonte: modificada de [13].

Deve-se tomar cuidado ao utilizar a Tabela 1 para analisar macromoléculas (polímeros), se a transferência de energia for interna à molécula outras características são obtidas, como será visto neste trabalho.

#### 2.2.3.1 Eficiência da transferência de energia

Theodor Förster [20] derivou uma expressão para a constante de taxa de transferência ( $k_T^{dd}$ ) para a transferência de energia do tipo dipolo-dipolo:

$$k_T^{dd} = \frac{1}{\tau_0^D} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (2.12)$$

onde  $\tau_0^D$  é o tempo de decaimento do doador isolado,  $r$  é a distância entre o doador e o aceitador e  $R_0$  é a distância entre o doador e o aceitador quando as probabilidades de  $D^*$  decair ou transferir são iguais.  $R_0$  é conhecido como raio de Förster.

A eficiência da transferência de energia ( $\Phi$ ) é definida como [20]:

$$\Phi = \frac{k_T^{dd}}{\frac{1}{\tau_0^D} + k_T^{dd}} \quad (2.13)$$

Utilizando a Equação (2.12), obtém-se:

$$\Phi = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_0}{r}\right)^6} \quad (2.14)$$

Sendo assim, vê-se que a eficiência da transferência de energia é totalmente dependente da distância entre o doador e o aceitador.

Por outro lado, a taxa de transferência de energia  $k_T^{dd}$  é igual à diferença entre a taxa de decaimento radiativo do doador na presença do aceitador ( $k^D = 1/\tau^D$ ) e na ausência deste ( $k_0^D = 1/\tau_0^D$ ), ou seja:

$$k_T^{dd} = \frac{1}{\tau^D} - \frac{1}{\tau_0^D} \quad (2.15)$$

onde  $\tau^D$  é o tempo de decaimento do doador na presença do aceitador e  $\tau_0^D$  é o tempo de decaimento do doador isolado.

Substituindo a Equação (2.15) em (2.13) tem-se [20], [22]:

$$\Phi = 1 - \frac{\tau^D}{\tau_0^D} \quad (2.16)$$

Para obter a eficiência da transferência de energia pelo método de tempo de decaimento de emissão usa-se a Equação (2.16) para o caso de um decaimento em uma única exponencial. Quando o decaimento for multiexponencial é usado o tempo de decaimento médio ponderado em amplitude (Equação (2.9)), como foi visto na subseção anterior:

$$\Phi = 1 - \frac{\langle \tau \rangle^D}{\langle \tau \rangle_0^D} \quad (2.17)$$

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 LAPPS76

Na Fig. 8 é apresentado o terpolímero LaPPS76 (L76), ele foi sintetizado pelo LaPPS (Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa) e foi obtido por colaboração com o Dr. Denis Turchetti e a Profa. Dra. Leni Akcelrud da UFPR – Curitiba. O L76 é composto de segmentos dos copolímeros Fluoreno-Benzotiadiazol (FB) (Poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotiadiazol)]), mostrado na Fig. 9a, e Fluoreno-Terpiridina (FT) (Poli[9,9'-dihexil-2,7-fluoreno)-6,6''-(2,2':6',2''-terperidina)]), mostrado na Fig. 9b. Esses copolímeros separados também foram sintetizados pelo LaPPS e recebem o nome de LaPPS54 (L54) e LAPPS75 (L75).

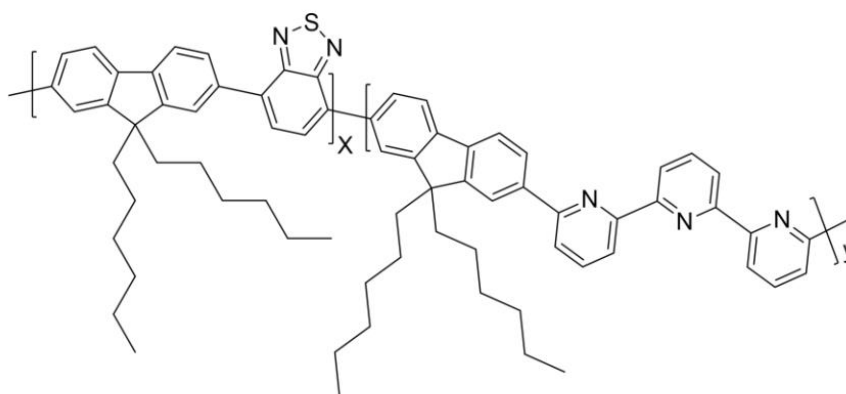


Figura 8 – Estrutura química do terpolímero LaPPS76. (Retirada de [25])

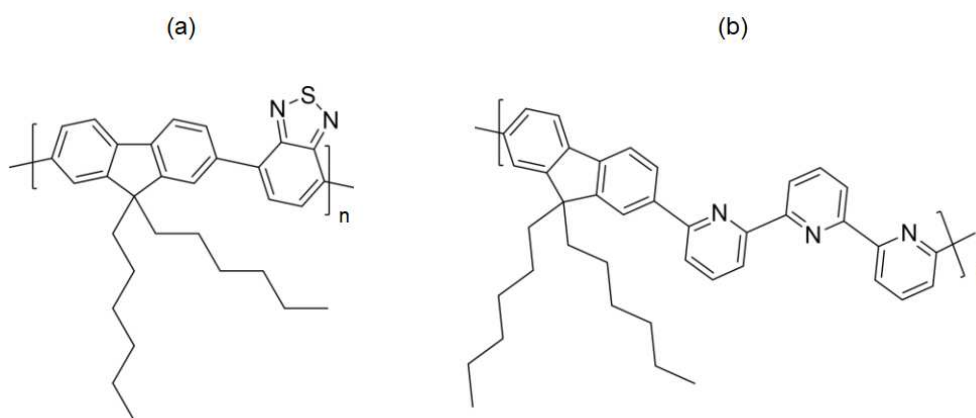


Figura 9 – Estrutura química dos copolímeros (a) fluoreno-benzotiadiazol (L54, FB) e (b) fluoreno-terpiridina (L75, FT). (Retirada de [25])

Na Fig. 8 a proporção dos cromóforos é representada pelas letras x e y, ou seja, com uma concentração relativa (y:x). Os polímeros fornecidos para o trabalho apresentam as proporções nominais (30:70) e (70:30). As amostras com essas proporções foram identificadas como L76-1 e L76-2, respectivamente.

O material foi diluído em tetrahidrofurano (THF) em diversas concentrações (de  $10^{-1}$  a  $10^{-5}$  mg/mL) para as medidas em solução em uma cubeta de vidro óptico.

### 3.2 MEDIDAS DE ABSORÇÃO

Para a realização da caracterização óptica foram utilizados, na absorção, um espectrofotômetro UV-VIS 2600, da Shimadzu, disponível no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da UEL. O equipamento realiza medidas de transmitância ( $T$ ) que é razão da intensidade de radiação que atravessa a amostra ( $I$ ) pela intensidade incidente ( $I_0$ ), para cada comprimento de onda, que é separado pelo monocromador (Fig. 10) e a absorção é dada pela seguinte equação [27]:

$$A_{bs} = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.1)$$

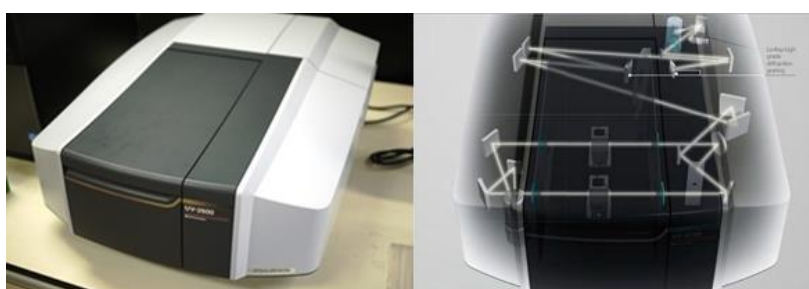


Figura 10 – Equipamento UV-VIS 2600, Shimadzu. (Retirada de [28]).

### 3.3 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Para a fotoluminescência dos polímeros FB, FT e L76, em solução e filme fino, foi utilizado um laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm da marca *LaserLine* e um LED com comprimento de onda de 355 nm. A detecção da

emissão das amostras foi feita utilizando um espectrômetro USB 2000+ da *OceanOptics*.

A Fig. 11 ilustra uma montagem simples para a medida, onde o feixe de laser passa por um filtro que diminui sua intensidade e incide na amostra ou em uma parede da cubeta de quartzo, para as medidas em solução. A emissão da amostra passa por lentes, por um filtro passa-alta e chega ao detector. O filtro passa-alta é utilizado para bloquear a luz espalhada do laser sendo que para o laser de 405 nm foi usado um filtro do tipo *edge*, com corte em 405 nm, da marca *Iridian Spectral Technologies*.

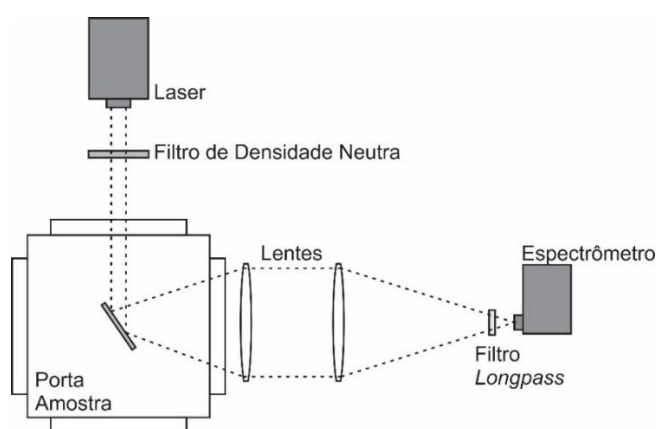


Figura 11 – Montagem experimental das medidas de fotoluminescência [24].

### 3.3.1 Calibração do *Ocean*

O espectrofotômetro *Ocean 2000+*, usado nas medidas desse trabalho, necessita de uma calibração para apresentar resultados corretos. Utilizando uma fonte de luz com uma emissão conhecida é possível criar uma curva de calibração para o detector.

Utilizando uma lâmpada de Xenônio de 300W da marca Newport foi obtido um espectro de emissão pelo detector a ser calibrado (*Ocean 2000+*). Com o espectro obtido e o espectro fornecido pela Newport a curva de calibração é feita através da divisão do espectro esperado pelo espectro obtido (Fig. 12).

Para realizar a correção basta multiplicar a curva medida pela curva de calibração. Vale apontar que para medidas entre 450 e 650 nm não há tanta variação na detecção, diferente das regiões entre 375-450 nm e 725-800 nm, onde os valores obtidos serão duplicados, ou até mesmo quadruplicados.



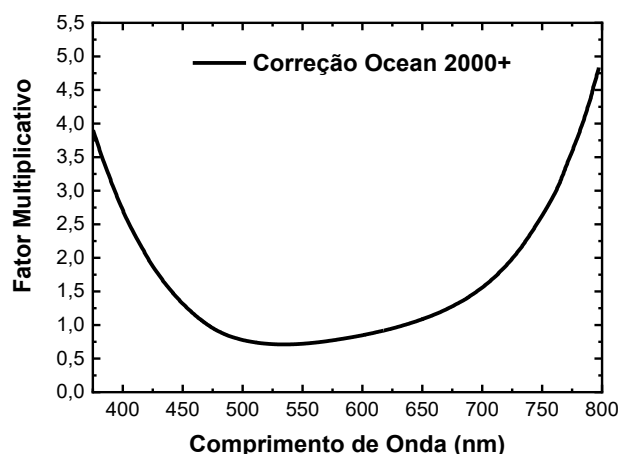


Figura 12 – Curva de calibração do Ocean 2000+.

### 3.4 MEDIDAS DE TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO

As medidas foram realizadas utilizando o equipamento *FluoTime 200* da *PicoQuant*, instalado no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuários, e cujo diagrama é mostrado na Fig. 13 abaixo.

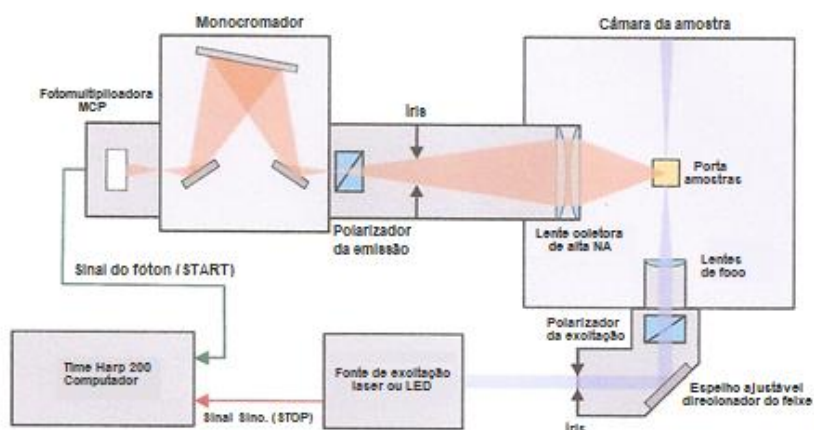


Figura 13 – Diagrama do sistema óptico do equipamento *FluoTime 200*. (Retirada de [29])

Esse sistema permite detectar a intensidade da luminescência em função do tempo, excitando a amostra com pulsos de luz de curtíssima duração. A detecção pode ser feita em qualquer faixa espectral entre 300 e 850 nm.

O princípio de funcionamento do equipamento é baseado no método “*Time-Related Single-Photon Counting*” (contagem de fóton único correlacionado no tempo) [20], que faz uso do fato de que a probabilidade de

detecção de um único fóton, no tempo  $t$  depois de um pulso de excitação, é proporcional à intensidade de fluorescência naquele tempo.

A pré-condição de probabilidade de fóton único deve ser necessariamente atendida, e isso pode ser feito atenuando a intensidade de luz que chega na amostra e, conseqüentemente, no detector, garantindo que raramente chegará mais do que um fóton por pulso de laser. Segundo Wahl [30], isso é conseguido quando a contagem de fótons no detector é menor ou igual a 5% da taxa de excitação do laser pulsado, isto é, a sua frequência. Normalmente utiliza-se algo em torno de 1%. Essa pré-condição é importante pois os detectores e os componentes eletrônicos possuem um “tempo morto” de alguns nanossegundos após a detecção de um fóton e, assim, durante esse tempo eles não conseguem detectar outro fóton. Na Fig. 14 tem-se uma representação do que acontece se a contagem de fótons é aumentada de 1 a 100% da frequência do laser. Se mais do que um fóton atinge o detector entre dois pulsos, só o primeiro é detectado e, assim, além de fótons perdidos, a medida registra mais contagens com tempo menor, o que é chamado de “empilhamento” de fótons de tempos menores e, conseqüentemente, o tempo total de decaimento medido será menor que o real.

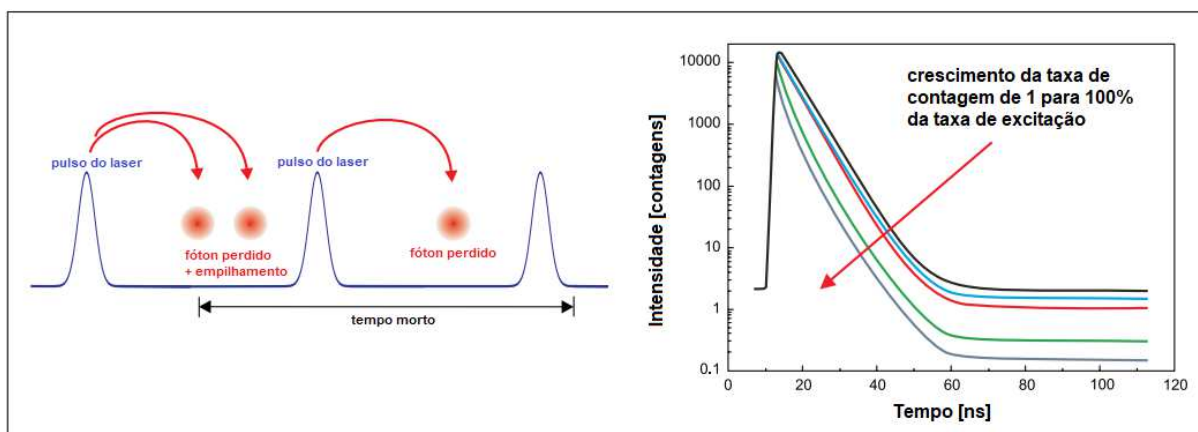


Figura 14 – Distorção do TCSPC por empilhamento. (Modificado de [30])

O pulso óptico de excitação é associado a um pulso elétrico gerado e encaminhado para a entrada *START* do conversor tempo-amplitude (TAC). A amostra é excitada pelo pulso correspondente e gera sinal de fluorescência. Quando a fotomultiplicadora detecta o fóton proveniente da fluorescência, um pulso elétrico é gerado e encaminhado para a entrada *STOP* do conversor tempo-amplitude. O conversor gera uma amplitude, ou uma diferença de potencial, associada a essa

diferença de tempo. Essa diferença de potencial é convertida para um valor digital por meio de um conversor analógico-digital (ADC). O valor digital chega ao analisador multicanal, que aumenta de um o conteúdo do canal de memória correspondente. Após um grande número de ciclos, é reconstruído um histograma de fótons detectados, como é mostrado na Fig. 15, representando a curva de decaimento de fluorescência.

O equipamento permite controlar a intensidade de luz que chegará na amostra, a frequência do laser, a contagem máxima de fótons, dentre outros fatores.

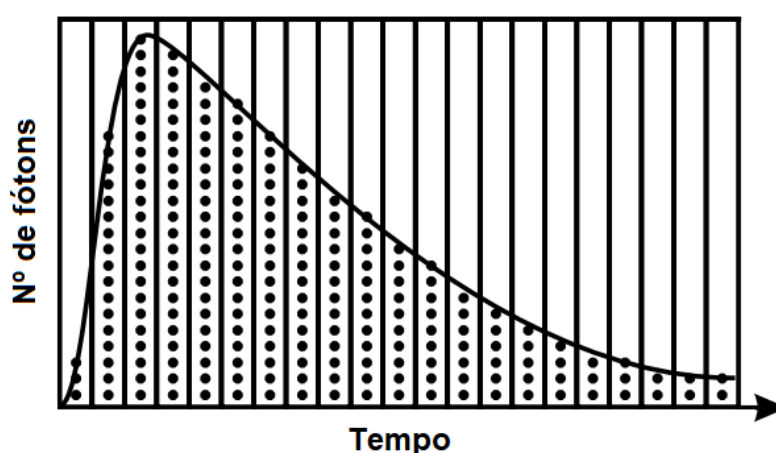


Figura 15 – Representação de um histograma de fótons detectados. (Modificada de [20])

As fontes luminosas usadas têm pulsos de emissão com diferentes intervalos de duração, levando à necessidade de uma correção no decaimento da fluorescência. Este processo é chamado reconvolução espectral, e, para fazer isso, se grava o sinal da excitação (IRF – do inglês: *Instrument Response Function*) sob as mesmas condições, substituindo a amostra por uma solução dispersante.

Na Fig. 16 é mostrada, como ilustração, uma curva de decaimento, com o respectivo ajuste e a curva de IRF.

As excitações em diferentes concentrações foram feitas por lasers pulsados com comprimento de onda de 375 e 440 nm e 10 MHz de frequência. Nas medidas com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm foi utilizado um filtro passa-alta de 405 nm. As amostras de FB, L76-1 e L76-2 foram excitadas em 375 nm com detecção em 420 nm e as amostras de FT foram excitadas em 440 nm com detecção em 550 nm.

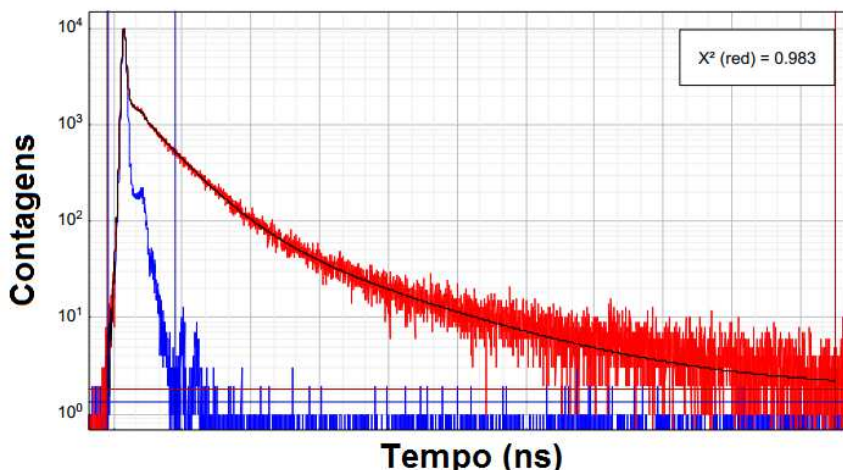


Figura 16 – Curva de decaimento (vermelho), IRF (azul) e ajuste (preto).

### 3.4.1 FluoFit

A análise dos dados é feita pelo *software* FluoFit, também da PicoQuant, que permite a realização de ajustes exponenciais, ou multiexponenciais, nas curvas de decaimento da fluorescência.

Na Fig. 17, vê-se que é possível escolher o número de exponenciais e, para cada exponencial tem-se valores  $A_i$  e  $\tau_i$  que correspondem à amplitude e ao tempo de decaimento, respectivamente. O software também desloca as curvas de decaimento e o IRF de modo a melhor se ajustarem em cada medida, e esses valores tem os nomes de  $Bckg_{Dec}$ ,  $Bckg_{IRF}$  e  $Shift_{IRF}$  [31].

Nos ajustes é possível checar as caixas para incluir a correção para luz espalhada (LE) e para excitação cíclica (EC) (Fig. 17). Quando inclusas, o programa entende que esses efeitos ocorreram durante a medida experimental. Para a luz espalhada é atribuída uma amplitude  $A_{Scat}$  adicionada a curva do ajuste, a qual tem um valor múltiplo do IRF normalizado, e que se ajusta a pequenos tempos de decaimentos (da ordem do IRF) que podem ser resultantes de luz espalhada. Para a excitação cíclica é atribuído um valor chamado  $Period_{Rep}$  que tem o significado físico do período de tempo entre pulsos consecutivos de excitação [31].

Após realizar o ajuste, pode-se observar se o  $X^2$  ficou próximo de 1 e se a curva do ajuste está coerente com o decaimento. Esses são fatores importantes para um bom ajuste.

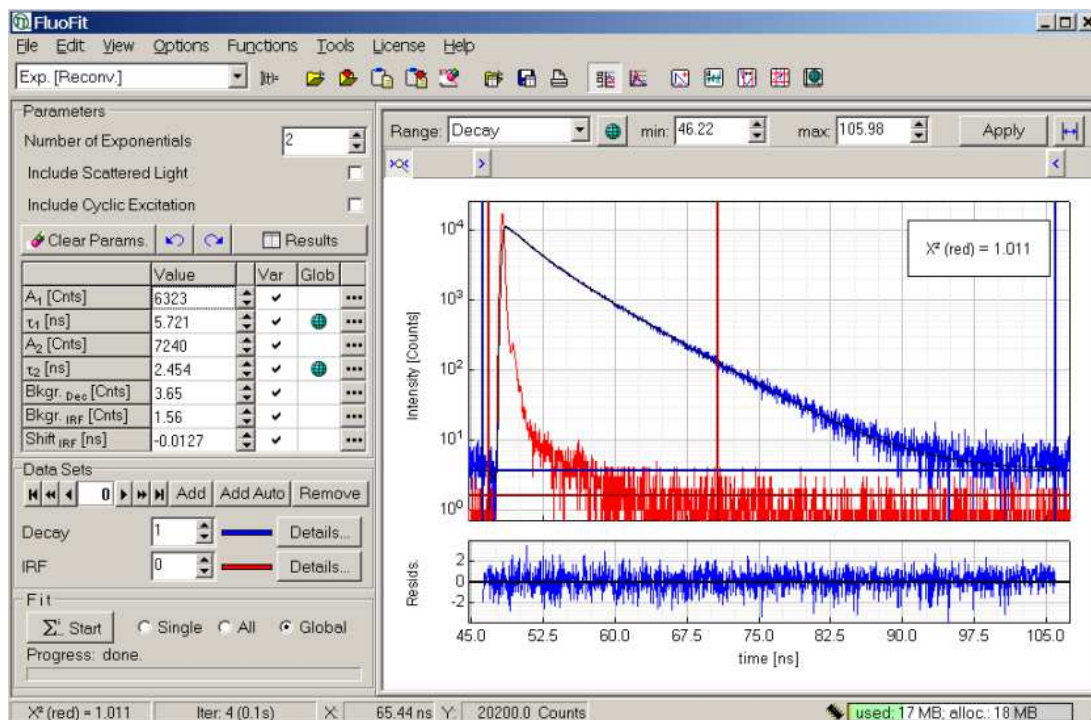


Figura 17 – Janela de trabalho do FluoFit. (Retirada de [31])

### 3.5 MEDIDAS DE PLE

Na PLE (do inglês *Photoluminescence Excitation*, Fotoluminescência de Excitação) o comprimento de onda da fonte de excitação é variado e a emissão é detectada por um espectrofotômetro em um dado comprimento de onda fixo. Com essa técnica experimental pode-se analisar a resposta da luminescência do material de acordo com o comprimento de onda de excitação utilizado. Assim, é possível saber para qual energia de excitação a amostra emite com maior intensidade.

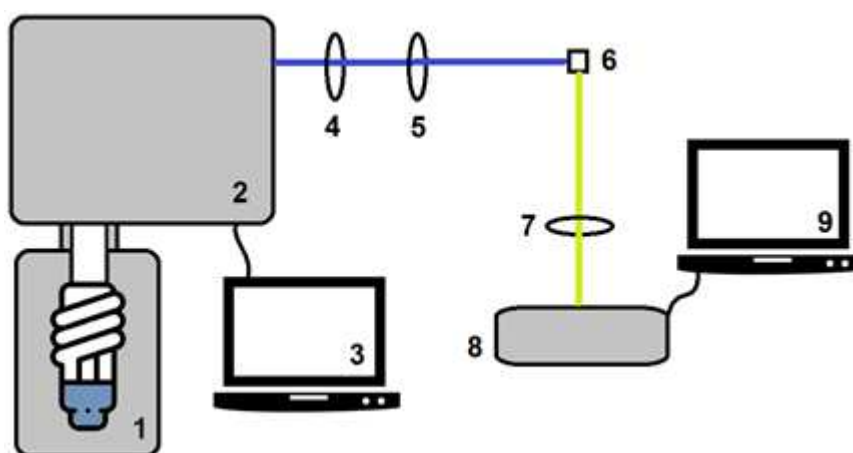


Figura 18 – Montagem experimental para as medidas de PLE.

A Figura 18 mostra a montagem experimental para as medidas de PLE. A excitação da amostra é feita através de uma lâmpada de Xenônio da marca Newport, com potência de 300 W (1). A emissão da lâmpada é focalizada em um monocromador da Cornerstone modelo 74125 (2), o qual é responsável pela seleção do comprimento de onda de excitação. O monocromador possui em seu interior três grades de difração, as quais cobrem a faixa de 300 a 1800 nm. O comprimento de onda de excitação é selecionado a partir de um programa computacional feito em um *software* de automação (3).

Após passar pelo monocromador, a excitação percorre um caminho óptico passando por lentes de quartzo com focos de 13,5 cm (4) e 5,5 cm (5) e chega na amostra (6). A emissão da amostra passa por uma lente de quartzo com foco de 4,5 cm (7) e é focalizada no espectrofotômetro Ocean 2000+ (8). Os dados de comprimento de onda por intensidade são coletados através do *software* SpectraSuite em um computador (9).

Para analisar as medidas de PLE é necessário fazer um tratamento de dados, pois é preciso selecionar um comprimento de detecção. Sendo assim, através dos *softwares* Origin e Excel, são selecionados os valores de comprimento de onda de detecção e a intensidade de emissão correspondente para cada medida de PLE.

Devido à baixa intensidade da lâmpada, todas as medidas foram realizadas em soluções com a concentração de 0,1 mg/mL, nesta concentração foi possível obter uma boa emissão dos materiais.

Na PLE, os comprimentos de onda de detecção correspondem aos picos de emissão dos materiais, portanto, para o FT são os comprimentos de onda de 390 e 410 nm, para o FB e o L76-1 o comprimento de 550 nm e para o L76-2 os comprimentos de 390, 410 e 550 nm.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA

Para o estudo de transferência de energia no L76 é preciso conhecer os espectros de absorção e fluorescência dos co-polímeros separadamente. Esses materiais já foram estudados por Alisson de Jesus [19] e por Sandra Cassemiro [33] na UFPR.

#### 4.1.1 LaPPS75 (FT)

Na Fig. 19a observa-se que a absorção do FT está entre 310 e 380 nm, com um pico em 350 nm. Sua emissão em solução diluída tem picos em 370 e 390 nm, como é mostrado na Fig. 19b.

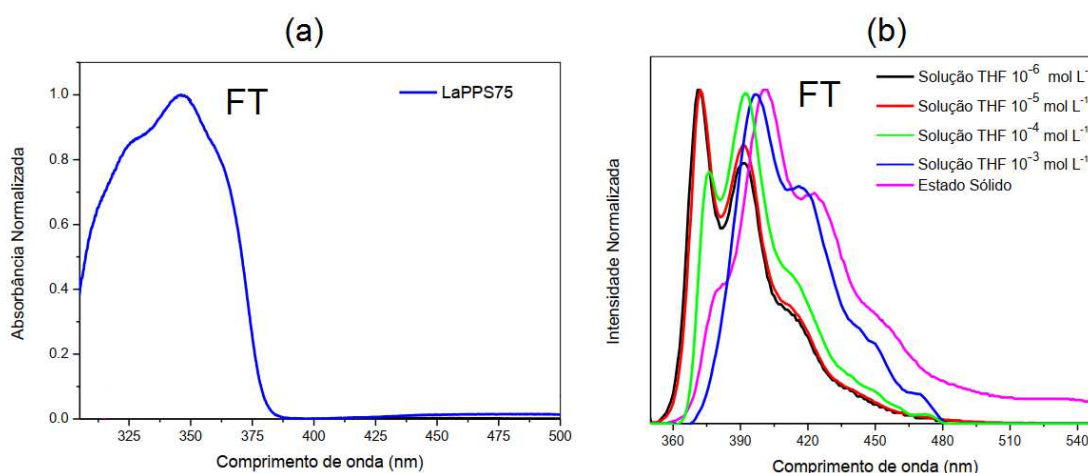


Figura 19 – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FT. (Retirada de [19])

Nota-se que parte da emissão do FT está sobreposta à região de absorção, o que pode implicar no fenômeno de reabsorção em solução pouco diluída.

Medidas de absorção e fotoluminescência do FT em solução também foram feitas na UEL, após o polímero ser adquirido. As medidas de fluorescência foram feitas com a lâmpada de xenônio como fonte de excitação, devido a sua fraca intensidade, a concentração escolhida para as soluções foi de 0,1



mg/L pois nesta concentração obteve-se uma boa luminescência. A Fig. 20 mostra os espectros para a comparação.

Na Fig. 20a é possível ver que o espectro de absorção condiz com o mostrado na Fig. 19a. No espectrômetro utilizado, só se pode usar os dados a partir de aproximadamente 340 nm, mas foi suficiente para ver que 350 nm é um bom comprimento de onda para a excitação, pois o FT absorve bem em toda essa região.

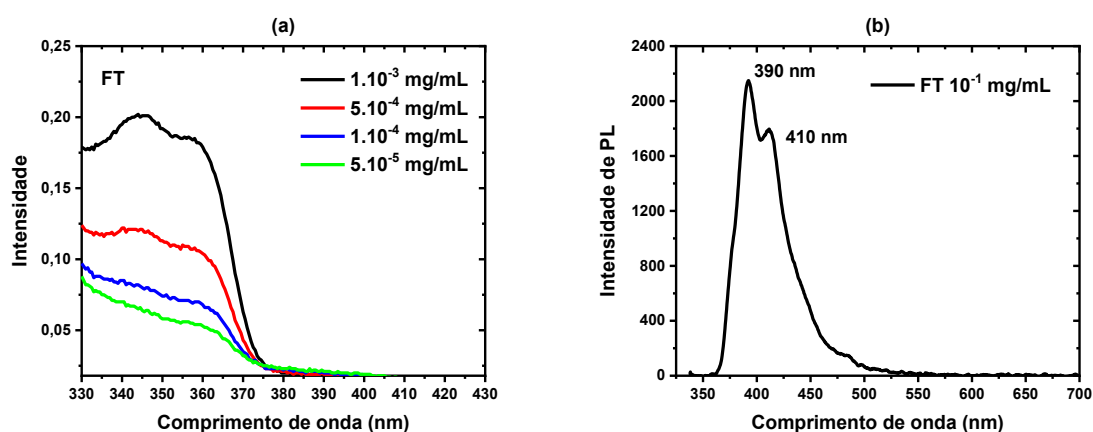


Figura 20 – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FT com excitação em 350 nm.

A Fig. 20b mostra o espectro de fotoluminescência do FT a uma concentração de  $10^{-1}$  mg/mL com excitação em 350 nm. É possível ver que ele se assemelha à medida com concentração de  $10^{-3}$  mol/L da Fig. 19b.

Foi importante refazer estas medidas com FT, pois como ele é um material sintetizado, pode haver pequenas variações para diferentes sínteses. Portanto, sua caracterização óptica ajudará nas próximas análises.

#### 4.1.2 LaPPS54 (FB)

Na Fig. 21a vê-se que o FB possui duas bandas de absorção com máximos em 325 e 450 nm. Sua emissão em solução diluída está entre 480 e 640 nm, com pico em 540 nm, como mostrado na Fig. 21b. Cassemiro explica o pico em 635 nm para o filme com excitação em 320 nm da seguinte maneira:

O monômero 2,1,3-benzotiadiazol atua como uma poderosa armadilha de éxciton, unidade fortemente aceptora, permitindo de forma eficiente a



transferência do éxciton do segmento fluoreno a unidade benzotiadiazol do copolímero [33].

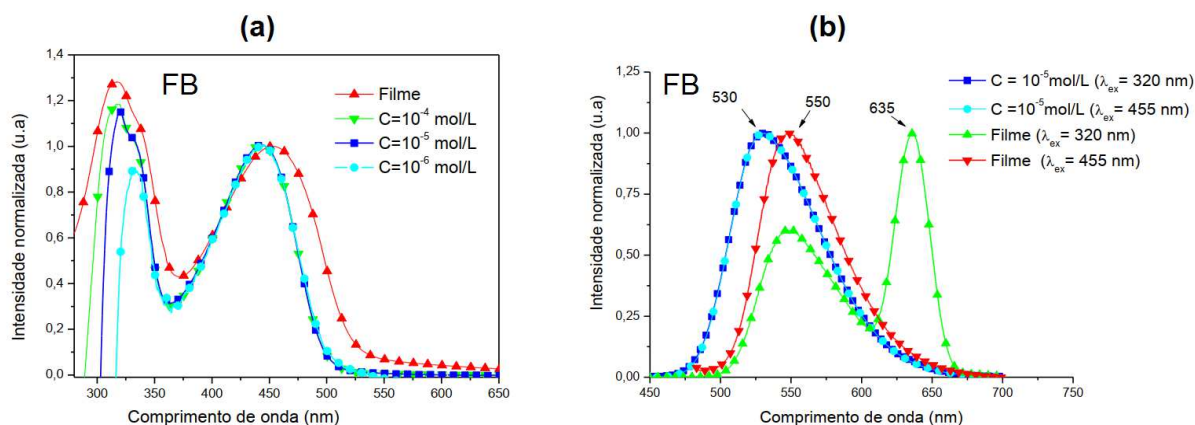


Figura 21 – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FB. (Retirada de [33])

Assim como na seção anterior, as medidas de absorção e fotoluminescência do FB em solução foram refeitas na UEL.

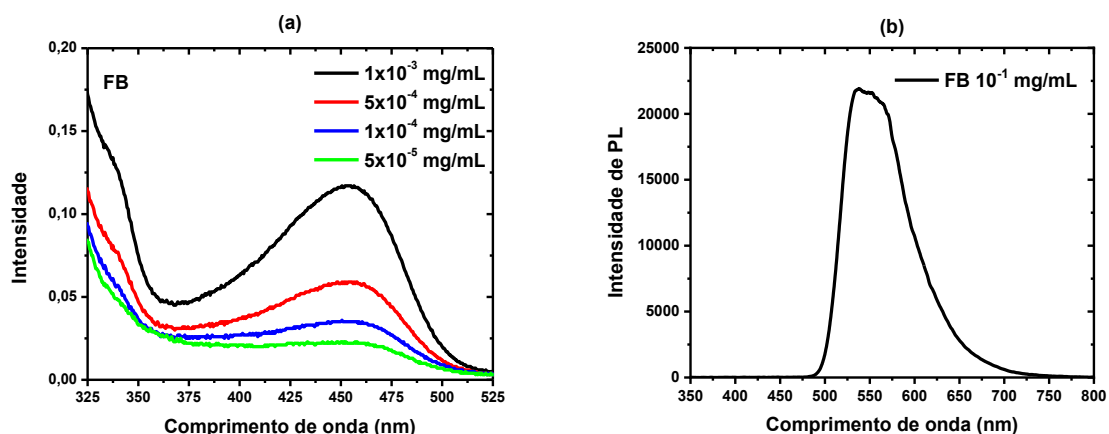


Figura 22 – Espectros de (a) absorção e (b) fotoluminescência do FB com excitação em 450 nm.

Na Fig. 22a vê-se que não foi possível tirar informações sobre o pico em 325 nm devido à interferência na medida para comprimentos de onda menores que 340 nm. Entretanto, o pico em 450 nm pode ser comparado ao da Fig. 21a, e este foi o comprimento de onda escolhido para obter o espectro de fotoluminescência, como é mostrado na Fig. 22b. Manteve-se a concentração de 0,1 mg/mL devido a excitação com a lâmpada.

### 4.1.3 LaPPS76

Para facilitar a análise dos espectros, a Tabela 2 relembra as proporções de FB e FT nos polímeros L76-1 e L76-2.

Tabela 2 – Proporção nominal de cromóforos no terpolímero L76.

L76	FT (L75)	FB(L54)
1	30%	70%
2	70%	30%

A partir dos espectros da Fig. 23 é possível observar a diferença entre a absorção do L76-1 e do L76-2. O L76-1 (Fig. 23a) possui 70% de FB, responsável pela absorção entre 400 e 500 nm (Fig. 21a), e por isso há uma absorção maior nessa região quando comparado ao L76-2. Na região entre 300 e 375 nm tem-se a sobreposição das absorções do FT e do FB, o que resulta em uma absorbância maior comparada à banda menos energética.

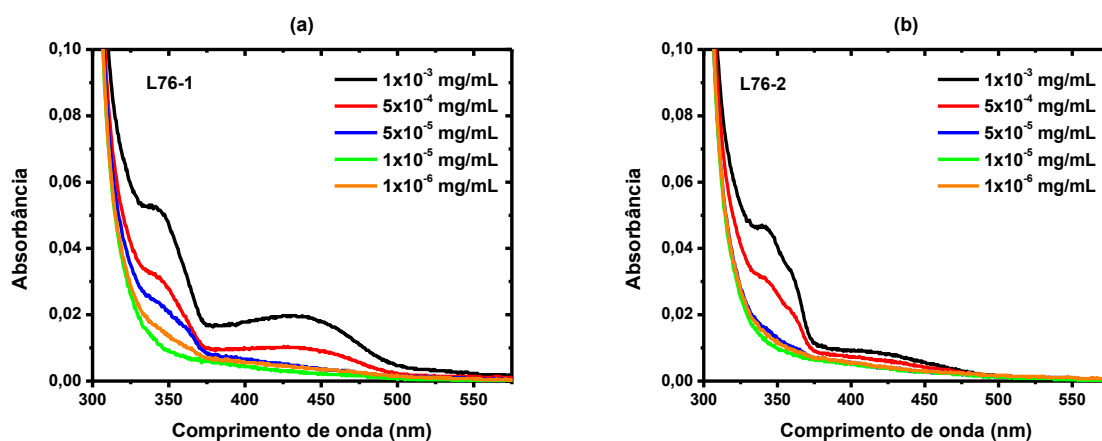


Figura 23 – Espectros de absorbância por comprimento de onda do (a) L76-1 e (b) L76-2.

Na Fig. 24a observa-se que as amostras de L76-1, que têm 30% de FT e 70% de FB, quando excitadas na região de absorção do FT (355 nm) emitem praticamente só na região de emissão do FB. Isso mostra que há transferência de energia do FT para o FB pois, se não houvesse essa transferência, a banda de emissão na região do FT deveria ser maior do que a do FB, uma vez que é ele que está sendo excitado.

Na Fig. 24b vê-se a emissão do L76-2 com excitação em 355 nm, região de absorção do FT. Como a amostra L76-2 é constituída por 70% de FT e 30% de FB e a excitação está sendo feita através do FT, a predominância da emissão pelo FB só pode ser explicada através da transferência de energia interna do FT para o FB. No entanto, nessa amostra vê-se que também há emissão através do FT. Essa emissão deve estar associada à saturação da emissão do FB, que está em menor quantidade.

Na região próxima ao comprimento de onda de 355 nm na Fig. 24b, foi detectada a emissão do LED, mas a partir de 360 até 450 nm tem-se a emissão do FT, portando, a interferência do LED não invalida a análise acima.

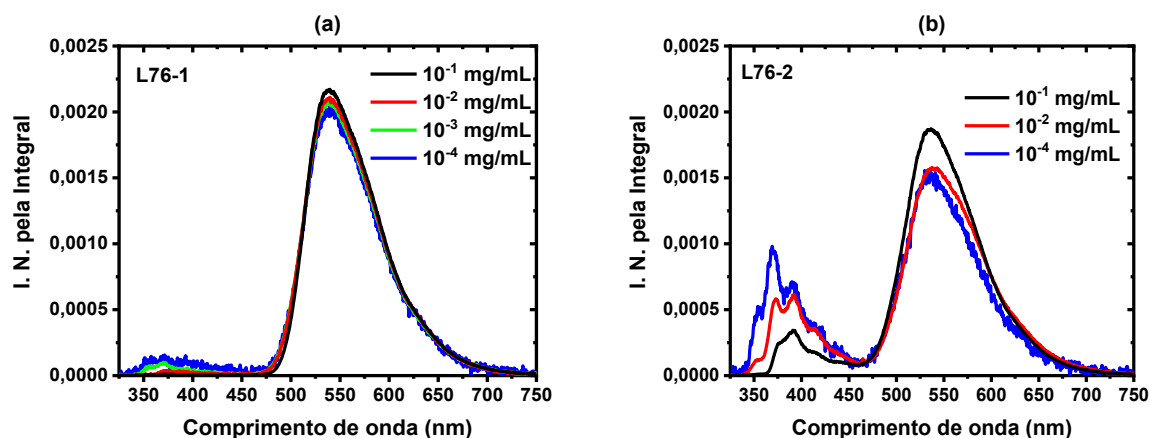


Figura 24 – Espectros de fotoluminescência do (a) L76-1 e (b) L76-2 com excitação em 355 nm.

Para a excitação em 405 nm (região de absorção do FB) a análise que se pode fazer é da emissão do FB em comparação com o pico do laser. Na Fig. 25a a emissão do L76-1 é maior que a do laser pois essa é a amostra que possui 70% FB em sua composição. Já na Fig. 25b, a emissão do L76-2 é menor que a do laser, pois há apenas 30% de FB para absorver a excitação em 405 nm, como foi visto nos espectros de absorbância na Fig. 22.

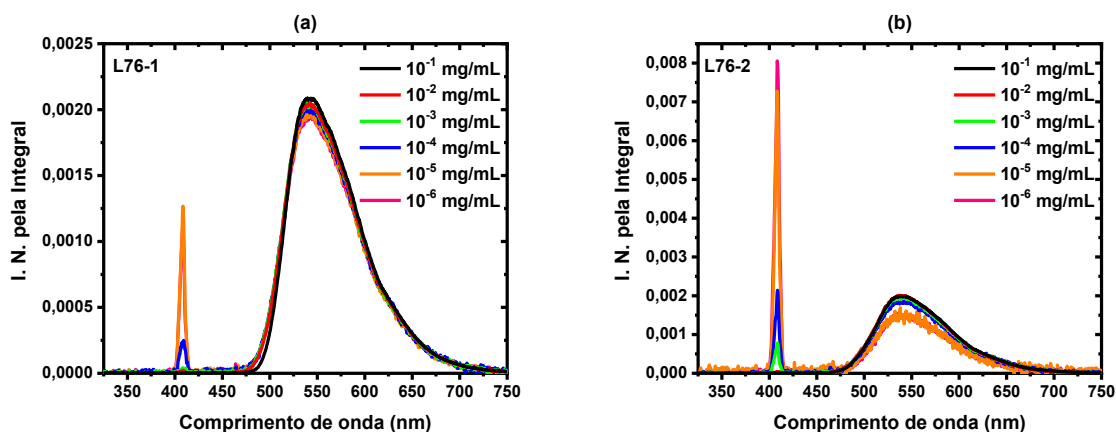


Figura 25 – Espectros de fotoluminescência do (a) L76-1 e (b) L76-2 com excitação e 405 nm.

## 4.2 MEDIDAS DE TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO

### 4.2.1 Medidas de Tempo de Decaimento de Emissão do FT e do FB

#### 4.2.1.1 Medidas do tempo de decaimento de emissão do FT

Na subseção anterior foi visto que os picos de emissão do FT são em 370 e 390 nm; porém, as medidas de tempo de vida foram feitas em 420 nm, onde ainda há emissão do FT nm, pois está mais longe do comprimento de onda do laser e, assim, diminui a influência da luz espalhada dele.

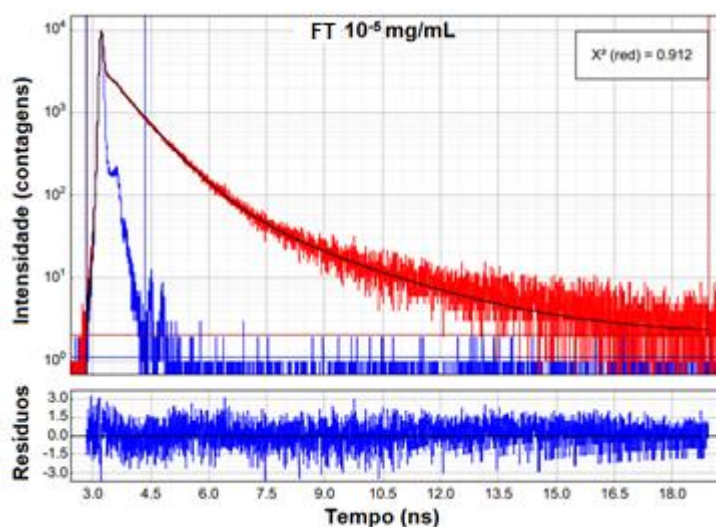


Figura 26 – Curva de decaimento do FT em  $10^{-5}$  mg/mL.

Na Fig. 26 é possível observar na curva de decaimento que o FT com a concentração de  $10^{-5}$  mg/mL possui 2 tempos de vida, um mais curto, associado a um decaimento que vai até 3,7 ns na janela temporal, e um mais longo em que a exponencial de decaimento vai até 18 ns. Vê-se que o ajuste ficou bom, os resíduos tiveram um comportamento linear e o  $X^2$  ficou próximo de 1.

A Tabela 3 mostra os resultados do tempo de decaimento para o FT em solução para as diferentes concentrações utilizadas.

Tabela 3 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do FT em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_{\tau}(\pm \text{ ns})$	Contribuição (%)	$\sigma (\pm \%)$	$\tau$ médio (ns) Intensidade	$\tau$ médio (ns) Amplitude
<b>1,00E-03</b>	0,748	0,003	100,0	0,1	0,748	0,748
<b>1,00E-05</b>	0,747	0,008	84,5	0,1	1,011	0,838
	2,446	0,069	15,5	0,1		
<b>1,00E-06</b>	0,773	0,013	77,0	0,1	1,198	0,923
	2,622	0,080	23,0	0,1		

#### 4.2.1.2 Medidas do tempo de decaimento de emissão do FB.

Para as medidas de tempo de decaimento da fluorescência do FB a excitação foi feita com um laser em 440 nm, cujo comprimento de onda está bem próximo do máximo de absorção desse material e a detecção foi feita em 540 nm, que é comprimento de onda do máximo de emissão.

O FB com a concentração de  $10^{-5}$  mg/mL possui 1 único decaimento, como é possível observar na Fig. 27. O IRF não se encaixou tão bem quanto o da Fig. 26, mas os resíduos continuaram baixos. O  $X^2$  está dentro do desvio aceitável ( $\pm 0,2$ ), portanto, é considerado um bom ajuste.

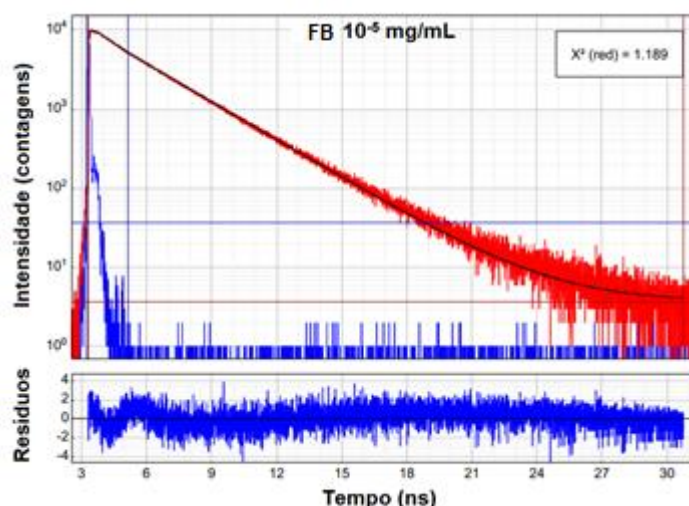


Figura 27 – Curva de decaimento do FB em  $10^{-5}$  mg/mL.

Na Tabela 4 são mostrados os resultados das medidas de tempo de decaimento para a emissão do FB em solução com excitação em 440 e detecção em 540 nm, para as diferentes concentrações utilizadas.

Tabela 4 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do FB em solução com excitação em 440 e detecção em 540 nm.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_{\tau}(\pm \text{ ns})$	Contribuição (%)	$\sigma (\pm \%)$	$\tau$ médio (ns) Intensidade	$\tau$ médio (ns) Amplitude
<b>1,00E-03</b>	2,608	0,013	100,0	0,1	2,608	2,608
<b>1,00E-05</b>	2,719	0,011	100,0	0,1	2,719	2,719
<b>1,00E-06</b>	1,933	0,026	49,6	0,1	2,890	2,577
	3,831	0,035	50,4	0,1		

Comparando os tempos médios em intensidade dos co-polímeros, vê-se que, em média, o tempo de vida do FB é 2,5 vezes maior do que o do FT. Isso também colabora na saturação da emissão do FB, o que provoca a emissão pelo FT na amostra L76-2 (conforme observado na Fig. 11b).

Também é possível observar que, conforme a solução fica mais diluída, o tempo aumenta para os dois materiais. Isso é devido à separação das cadeias dos copolímeros pelo solvente, que impede a transferência de energia entre cadeias de diferentes tamanhos na solução.

#### 4.2.2 Medidas de Tempo de Decaimento de Emissão do L76-1 e L76-2

As medidas do tempo de decaimento nessas amostras foram feitas excitando em 375 nm e detectando em 420 nm (região de emissão do doador, FT).

Como foi visto, no programa *Fluofit*, fornecido pela *PicoQuant*, tem-se várias possibilidades de se fazer o ajuste da curva de decaimento, utilizando diversos recursos disponibilizados. Fez-se os ajustes considerando 3 situações diferentes: a) o menor tempo do ajuste foi mantido fixo em 50 ps (limite estimado de resolução do sistema, para o laser utilizado); b) considerando a contribuição da luz espalhada (LE) e da excitação cíclica (EC) e c) desconsiderando a LE e a EC.

##### 4.2.2.1 Medidas do tempo de decaimento da emissão do L76-1 e L76-2 considerando o menor tempo das contribuições fixo em 50 ps

O ajuste com o tempo fixo de 50 ps foi feito para analisar como se dá a contribuição de amplitude para o tempo relacionado à transferência de energia. A resolução do equipamento depende de alguns fatores como a largura temporal do laser, a radiação de fundo e a conversão do sinal luminoso para eletrônico [30]. Como nos ajustes iniciais aparecia um tempo muito pequeno com uma amplitude grande e que variava muito de uma medida para outra, esse tempo foi considerado como sendo fixo e igual à resolução temporal estimada do equipamento.

A Fig. 28 mostra o decaimento e ajuste para uma medida de tempo de vida do L76-1 na concentração de  $10^{-2}$  mg/mL. É possível observar que o ajuste ficou bom, com  $X^2$  próximo de 1, e um bom ajuste com o IRF, como é visto nos resíduos. Na Tabela 5 apresentam-se os resultados do ajuste do L76-1 para as demais concentrações com o tempo  $\tau_1$  fixo em 50 ps.

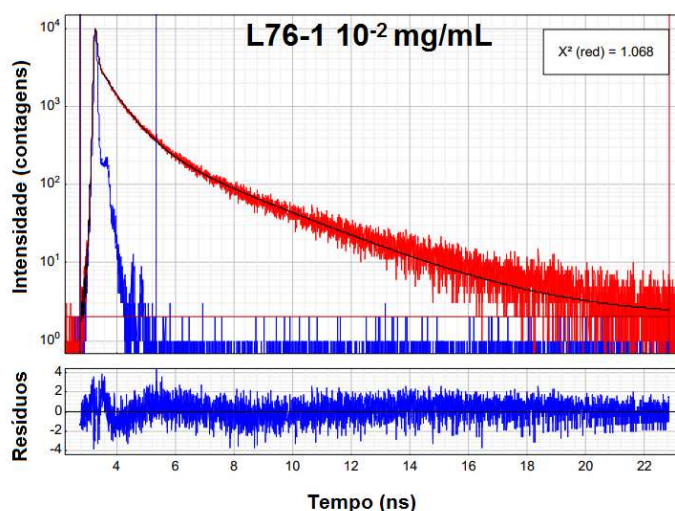


Figura 28 – Curva de decaimento do L76-1 em  $10^{-2}$  mg/mL.

Tabela 5 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm com  $\tau_1$  fixo em 50 ns.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_\tau$ ( $\pm$ ns)	Contribuição em intensidade (%)	Contribuição em amplitude (%)	$\tau$ médio (ns) (Média em Intensidade)	$\tau$ médio (ns) (Média em Amplitude)
<b>1,00E-02</b>	0,050	-	11,8	71,8	1,334	0,303
	0,669	0,012	54,1	24,6		
	2,840	0,049	34,1	3,6		
<b>1,00E-03</b>	0,050	-	13,4	72,6	1,008	0,271
	0,709	0,008	66,2	25,3		
	2,606	0,050	20,4	2,1		
<b>1,00E-04</b>	0,050	-	16,2	76,5	0,955	0,236
	0,715	0,009	66,6	22,0		
	2,737	0,069	17,2	1,5		

A Fig. 29 mostra o decaimento e o ajuste de uma medida de tempo de decaimento do L76-2 na concentração de  $10^{-2}$  mg/mL. Nela é possível observar o decaimento mais lento nos primeiros nanossegundos, diferente da Fig. 28, onde o L76-1 tem uma componente que cai rapidamente até 4 ns. Além disso, vê-se que o ajuste foi bom, com o  $X^2$  próximo de um e resíduos baixos e uniformes.



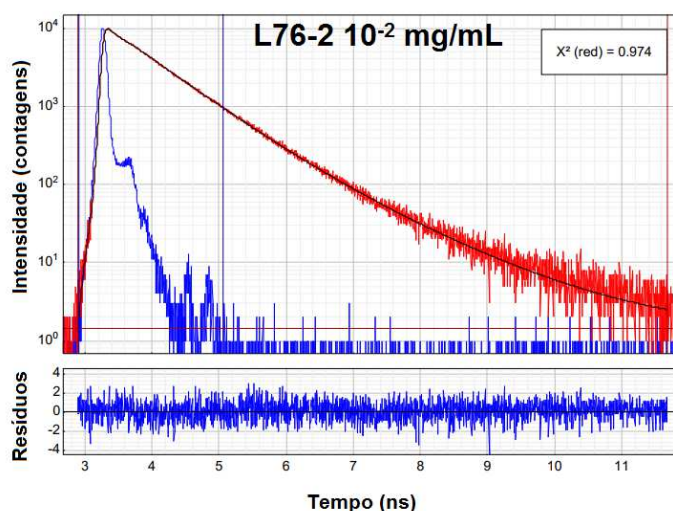


Figura 29 – Curva de decaimento do L76-1 em  $10^{-2}$  mg/mL.

A Tabela 6 apresenta os demais resultados de tempo de vida para o L76-2 com o tempo  $\tau_1$  fixo em 50 ps.

Tabela 6 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm com  $\tau_1$  fixo em 50 ps.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_\tau$ ( $\pm$ ns)	Contribuição em intensidade (%)	Contribuição em amplitude (%)	$\tau$ médio (ns) (Média em Intensidade)	$\tau$ médio (ns) (Média em Amplitude)
<b>1,00E-02</b>	0,050	-	3,2	31,6	0,718	0,495
	0,646	0,003	80,4	61,6		
	1,200	0,016	16,4	6,8		
<b>1,00E-03</b>	0,050	-	3,2	31,5	0,733	0,493
	0,636	0,004	81,0	62,8		
	1,369	0,021	15,8	5,7		
<b>1,00E-04</b>	0,050	-	3,8	36,5	0,802	0,475
	0,636	0,005	78,3	58,5		
	1,692	0,026	17,9	5,0		

Observando as Tabelas 5 e 6 vê-se que a contribuição em amplitude para o  $\tau_1$  ficou em torno de 70% para o L76-1 e 30% para o L76-2. Uma grande amplitude para um tempo pequeno fará com que o tempo médio ponderado em amplitude seja menor (Eq. 2.9), o que é possível ser observado nas tabelas: o tempo médio para o L76-1 é menor do que o do L76-2, e isso mostra que o L76-1 transfere mais energia do que o L76-2.

Esses resultados concordam com a análise das medidas de fotoluminescência, pois na Fig. 11 foi possível observar que há uma maior TE no L76-1 devido à grande quantidade do aceitador (FB) que ele possui, quando comparado ao L76-2.

#### 4.2.2.2 Medidas do tempo de decaimento da emissão do L76-1 e L76-2 considerando efeitos de Luz Espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste

Como foi visto na subseção 3.4.1, o *software FluoFit* possui a opção de considerar efeitos de luz espalhada e de excitação cíclica no ajuste. No decorrer do trabalho percebeu-se que, para comparar os ajustes, esse parâmetro deve ser fixo, pois eles variam consideravelmente os parâmetros  $A_i$  e  $\tau_i$ .

A Fig. 30 mostra o decaimento e ajuste do L76-1 com a concentração de  $10^{-4}$  mg/mL. É possível observar que o ajuste ficou bom, o  $X^2$  está próximo de 1 e os resíduos ficaram com uma baixa amplitude, incluindo a região do IRF.

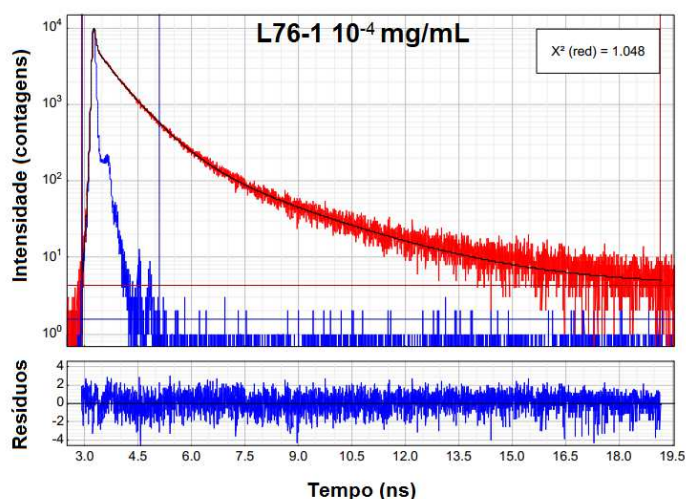


Figura 30 – Curva de decaimento do L76-1 em  $10^{-4}$  mg/mL.

A Tabela 7 apresenta os resultados de tempo de vida para o L76-1 para as demais concentrações, considerando efeitos de luz espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste.

Tabela 7 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm considerando efeitos de LE e de EC.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_\tau$ ( $\pm$ ns)	Contribuição em intensidade (%)	Contribuição em amplitude (%)	$\tau$ médio (ns) (Média em Intensidade)	$\tau$ médio (ns) (Média em Amplitude)
<b>1,00E-02</b>	0,085	0,005	13,4	64,4	1,345	0,407
	0,711	0,012	54,4	31,2		
	2,942	0,051	32,2	4,4		
<b>1,00E-03</b>	0,095	0,009	6,8	39,5	1,084	0,557
	0,709	0,007	70,8	55,6		
	2,568	0,045	22,4	4,9		
<b>1,00E-04</b>	0,130	0,014	7,1	33,6	1,052	0,614
	0,725	0,008	72,7	61,5		
	2,556	0,051	20,2	4,9		

Na Fig. 31 pode-se observar a curva de decaimento e o ajuste para uma medida de tempo de decaimento do L76-2 em uma concentração de  $10^{-4}$  mg/mL. Vê-se que, assim como nas curvas anteriores mostradas, o ajuste ficou bom, com o  $X^2$  próximo de 1 e os resíduos baixos e uniformes.

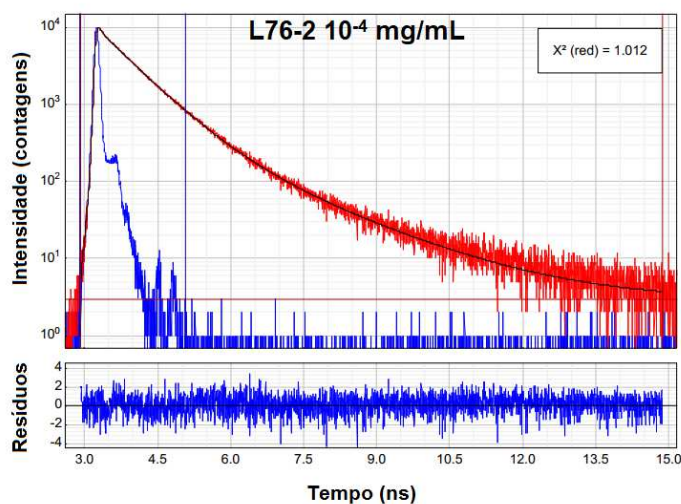


Figura 31 – Curva de decaimento do L76-2 em  $10^{-4}$  mg/mL.

A Tabela 8 apresenta os resultados de tempo de vida para o L76-2 para as demais concentrações considerando os efeitos de luz espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste.

Tabela 8 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm considerando a contribuição de LE e de EC.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_\tau$ ( $\pm$ ns)	Contribuição em intensidade (%)	Contribuição em amplitude (%)	$\tau$ médio (ns) (Média em Intensidade)	$\tau$ médio (ns) (Média em Amplitude)
<b>1,00E-02</b>	0,480	0,007	33,6	46,8	0,736	0,670
	0,823	0,005	64,8	52,8		
	2,56	0,18	1,6	0,4		
<b>1,00E-03</b>	0,483	0,008	34,7	48,8	0,766	0,680
	0,842	0,006	62,5	50,4		
	2,57	0,12	2,8	0,8		
<b>1,00E-04</b>	0,126	0,012	5,4	24,8	0,767	0,582
	0,654	0,004	78,3	69,6		
	1,703	0,253	16,3	5,6		

Comparando a Tabela 7 com a 8 vê-se que os valores do tempo médio de amplitude para o L76-1 e L76-2 ficaram próximos, impossibilitando a análise de transferência de energia que foi feita para os resultados de tempo fixo.

#### 4.2.2.3 Medidas do tempo de decaimento da emissão do L76-1 e L76-2 desconsiderando efeitos de Luz Espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste

As Figs. 32 e 33 mostram as mesmas medidas das Figs. 30 e 31, mas estes ajustes não consideram que efeitos de LE e EC ocorreram durante o experimento. Na Fig. 32 vê-se que o ajuste continuou bom, não mudou muito o  $X^2$ , mas os resultados de  $A_i$  e  $\tau_i$  tiveram uma variação considerável, principalmente nos valores de amplitude, como é possível observar na Tabela 9.

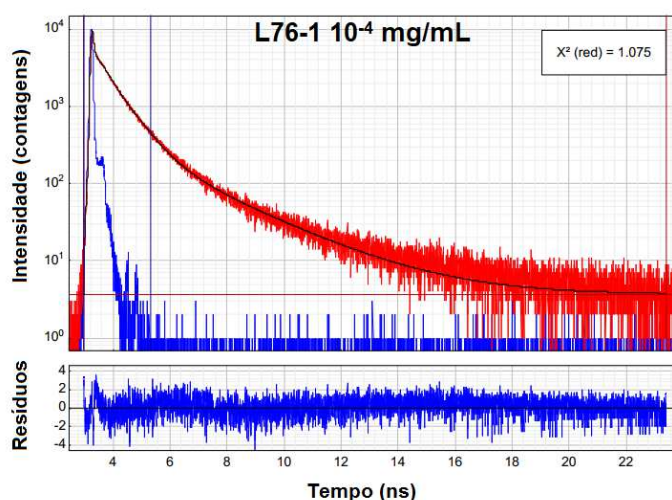


Figura 32 – Curva de decaimento do L76-1 em  $10^{-4}$  mg/mL.

A Tabela 9 apresenta os resultados de tempo de vida para o L76-1 nas demais concentrações, desconsiderando os efeitos de luz espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste.

Tabela 9 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm desconsiderando efeitos de LE e de EC.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_{\tau}$ ( $\pm$ ns)	Contribuição em intensidade (%)	Contribuição em amplitude (%)	$\tau$ médio (ns) (Média em Intensidade)	$\tau$ médio (ns) (Média em Amplitude)
<b>1,00E-02</b>	0,038	0,001	24,6	88,5	1,107	0,138
	0,633	0,011	46,1	10,0		
	2,749	0,046	29,3	1,5		
<b>1,00E-03</b>	0,033	0,001	13,1	78,9	0,971	0,198
	0,663	0,007	64,7	19,3		
	2,423	0,041	22,2	1,8		
<b>1,00E-04</b>	0,024	0,001	16,1	86,1	0,894	0,128
	0,640	0,008	64,6	12,9		
	2,472	0,050	19,3	1,0		

As mudanças no ajuste da Fig. 33 (L76-2) foram as mesmas do ajuste da Fig. 32 (L76-1). Na Tabela 10 são apresentados os resultados de tempo de vida para o L76-2 desconsiderando os efeitos de luz espalhada (LE) e de excitação cíclica (EC) no ajuste.

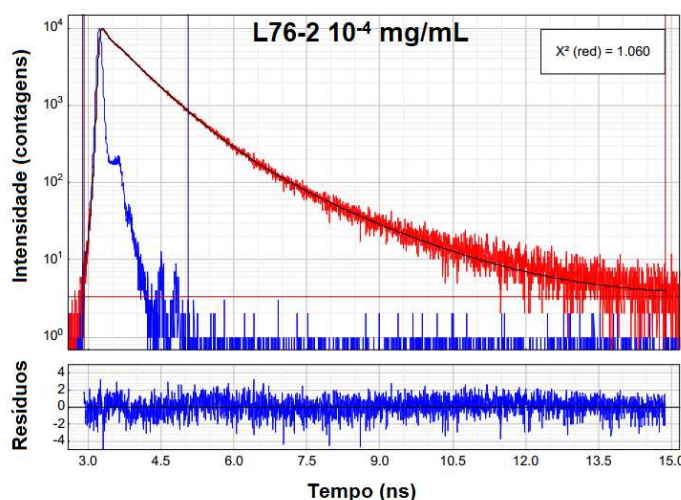


Figura 33 – Curva de decaimento do L76-2 em  $10^{-4}$  mg/mL.

Tabela 10 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 e detecção em 420 nm sem considerar a contribuição de LE e de EC.

Concentração (mg/mL)	$\tau$ (ns)	$\sigma_{\tau}$ ( $\pm$ ns)	Contribuição em intensidade (%)	Contribuição em amplitude (%)	$\tau$ médio (ns) (Média em Intensidade)	$\tau$ médio (ns) (Média em Amplitude)
<b>1,00E-02</b>	0,067	0,008	2,6	21,8	0,719	0,559
	0,626	0,003	74,1	66,3		
	1,089	0,012	23,2	11,9		
<b>1,00E-03</b>	0,073	0,009	3,4	25,5	0,742	0,547
	0,659	0,004	84,5	70,1		
	1,511	0,029	12,1	4,4		
<b>1,00E-04</b>	0,060	0,004	5,7	41,4	0,773	0,441
	0,623	0,004	75,2	53,3		
	1,578	0,021	19,1	5,3		

Para as Tabelas 9 e 10, obteve-se uma média de 150 ps para o tempo médio de amplitude do L76-1 e uma média de 520 ps para o L76-2. Assim como os resultados das Tabelas 5 e 6, os valores de tempo médio não variaram muito com a concentração e foram distintos para o L76-1 e L76-2, sendo o primeiro o menor.

Os fenômenos de LE e EC geralmente acontecem em soluções mais concentradas e em filme fino [20], o que não é o caso das soluções medidas nesse trabalho. Portanto, além dos resultados melhores, o ajuste que não inclui esses efeitos é o que reflete as condições do experimento.

Também foi observado que para o terpolímero a diluição não influencia muito no tempo médio, o que pode ser explicado pelo fato da transferência de energia ser interna à molécula. No caso do FT e do FB vê-se que quanto mais diluída a solução, maior é o tempo de vida, devido à separação das moléculas. Já no L76, a TE acontece numa mesma molécula entre o cromóforos de FT e FB. Portanto, mesmo que haja TE entre as moléculas, a transferência de energia interna é a que tem uma contribuição predominante.

#### 4.2.3. Cálculo da Eficiência de Transferência de Energia

Como foi visto na sessão 2, para o cálculo da eficiência de transferência de energia (ETE) por tempo de vida precisa-se do tempo de decaimento do doador isolado  $\langle \tau \rangle_0^D$  (o uso do tempo médio deve-se aos ajustes multiexponenciais) e do tempo de decaimento do doador na presença do aceitador  $\langle \tau \rangle^D$ . Como o doador no L76 é o FT, para  $\langle \tau \rangle_0^D$  será usado o tempo de vida do FT na concentração mais diluída ( $10^{-6}$  mg/mL), portanto  $\langle \tau \rangle_0^D = 0,923 \text{ ns}$ , como pode ser encontrado na Tabela 3. Para  $\langle \tau \rangle^D$  serão utilizados os tempos médios de amplitude das Tabelas de 5 a 10.

As Tabelas de 11 a 13 apresentam o cálculo de ETE utilizando os dados das Tabelas 2 e de 4 a 9 e a Eq. 2.17.

Tabela 11 – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão com  $\tau_1$  fixo.

Concentração (mg/mL)	L76-1	L76-2
<b>1,00E-02</b>	67,1%	46,3%
<b>1,00E-03</b>	70,7%	46,6%
<b>1,00E-04</b>	74,4%	48,5%
<b>Média</b>	71%	47%

Tabela 12 – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão considerando os efeitos de LE e de EC.

Concentração (mg/mL)	L76-1	L76-2
1,00E-02	55,9%	27,4%
1,00E-03	39,7%	26,3%
1,00E-04	33,5%	36,9%
<b>Média</b>	43%	30%

Tabela 13 – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão desconsiderando os efeitos de LE e de EC.

Concentração (mg/mL)	L76-1	L76-2
1,00E-02	85,1%	39,4%
1,00E-03	78,6%	40,7%
1,00E-04	86,1%	52,2%
<b>Média</b>	83%	44%

Como foi visto, não há uma variação muito grande no tempo de vida com a concentração da solução, apesar de no cálculo da ETE essa diferença ficar mais acentuada. Foi feita uma média para fazer uma análise mais generalizada. Na Tabela 13 vê-se que a ETE média para o L76-1 foi 83% e para o L76-2 foi de 44%. Na Fig. 11 foi visto que mesmo excitando na região de absorção de FT a emissão do FB é dominante. A eficiência alta para o L76-1 está de acordo com a PL, pois a emissão observada na Fig. 11a para o FT é mais de 5 vezes menor quando comparada a emissão do FB. Assim como a de 43% para o L76-2 condiz com a PL da Fig. 11b.

O benzotiadiazol presente no FB é um ótimo aceitador de elétrons [10], [11]. Para o L76-1, que possui 70% de FB, a maior parte da excitação do FT



será transferida para o aceitador. Já no L76-2 com 30% FB, não há tantos estados disponíveis para TE e, além disso, o tempo de decaimento do FB (aceitador) é 2,5 vezes maior do que o do FT (doador), o que satura a emissão do aceitador e diminui a ETE.

#### 4.3 MEDIDAS DE PLE

A Fig. 34 mostra os espectros de PLE do FT e do L76-2 nos comprimentos onda de detecção de 390 e 410 nm. É possível observar que as medidas estão coerentes com os espectros de absorção vistos (Figs. 15a e 19b). Na região entre 350 e 370 nm o FT tem uma grande absorção, mas esta cai rapidamente e o material para de absorver em 380 nm, como é observado na PLE.

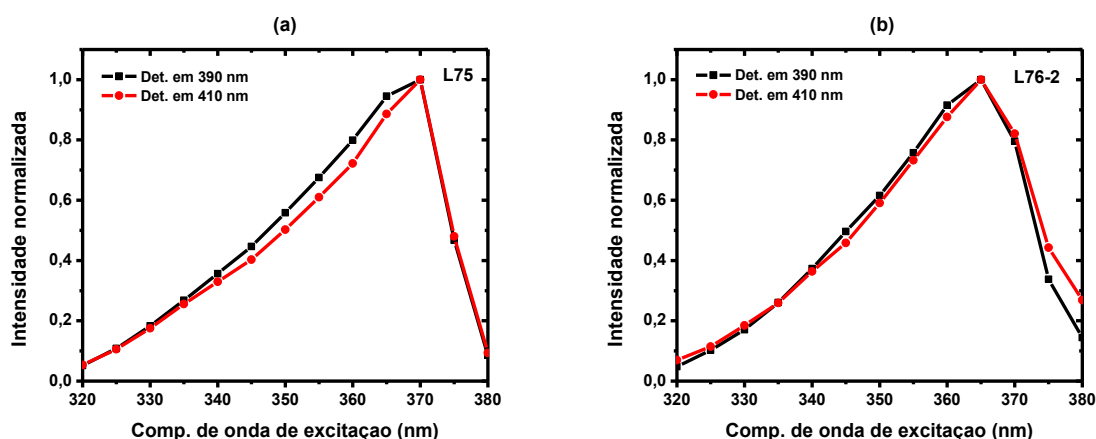


Figura 34 – PLE do (a) FT e (b) L76-2 com detecções em 390 e 410 nm.

Não foi possível medir a PLE do L76-1 com detecção em 390 e 410 nm pois, devido à transferência de energia, apenas o FB emitiu.

A Fig. 35 mostra a PLE com detecção em 540 nm, pico de emissão do FB. Vê-se que, mesmo com duas bandas de absorção (Fig. 21a), o FB responde melhor à excitação na banda menos energética (entre 375 e 500 nm).

Nos terpolímeros, é possível observar uma absorção maior do que no FB para os comprimentos de onda menores. Os picos de PLE em 370 nm correspondem à absorção do FT. Como há transferência de energia do FT para o FB, através da PLE pode-se observar a absorção do doador quando a detecção é feita na região de emissão do aceitador (detecção em 540 nm). Para o L76-2

(70:30), vê-se que a absorção do FT é ainda maior, pois ele possui uma maior quantidade de doador.

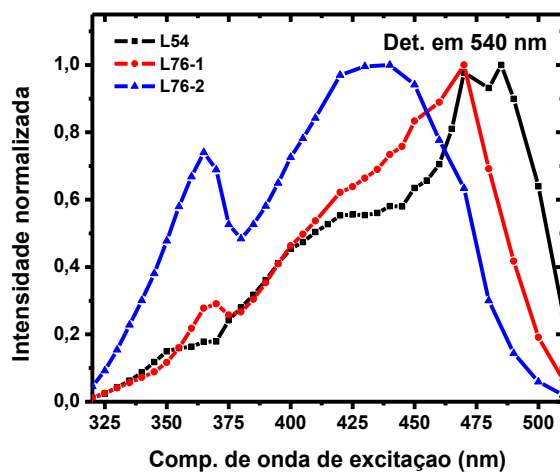


Figura 35 – PLE do FB (preto), L76-1 (vermelho) e L76-2 (azul) com detecção em 540 nm.

## 5 CONCLUSÕES

Através das técnicas de absorção, fotoluminescência, tempo de decaimento de emissão e PLE, foi possível fazer uma caracterização óptica pormenorizada do L76 e entender seu processo de transferência de energia.

Foram obtidos espectros de absorção do L76-1 e L76-2 em concentrações diferentes que permitiram definir os melhores comprimentos de onda para excitar o polímero.

A caracterização óptica do FT e FB separados, serviu de complemento para o estudo do L76, tendo sido observado que os espectros de absorção e emissão do terpolímero são uma composição dos espectros do FT e do FB, não havendo formação de alguma banda diferenciada.

As medidas de PL do L76 indicaram a existência de transferência de energia interna da Fluoreno-Terpiridina (FT), L75, para o Fluoreno-Benzotiadiazol (FB), L54. Obteve-se os espectros de emissão para diferentes concentrações dos terpolímeros e foi observado que, para o L76-2, há saturação da TE.

As medidas de PLE também complementaram o estudo, sendo que os resultados mostraram os melhores comprimentos de excitação para cada material. E, mais importante, foi visto no L76 que, com detecção em 540 nm (região de emissão do FB), a excitação em 370 nm (região de absorção do FT) produz uma grande emissão, o que confirma a existência de transferência de energia entre os materiais.

As medidas dos tempos de decaimento dos polímeros FT e FB isolados, em soluções diluídas (onde se dificulta a transferência de energia entre diferentes moléculas) foram obtidas e forneceram os seguintes resultados médios:  $(1,20 \pm 0,08)$  ns para o FT e  $(2,89 \pm 0,04)$  ns para o FB, onde a média foi tomada em intensidade.

Por fim, com as medidas de tempo de decaimento de emissão das amostras de L76 foi possível refinar as informações sobre a TE. O estudo detalhado e a realização de vários testes com o programa de ajuste *Fluofit* ajudaram a entender quais eram os melhores parâmetros para a análise dos dados, o que permitiu obter os resultados mais coerentes com o experimento realizado.

Foi reforçada a conclusão de que a TE é interna à molécula, pois a diluição da solução não interfere significativamente do tempo de vida do L76.

Também foi observado que o fato do tempo de vida do FB ser 2,5 vezes maior do que o tempo de vida do FT contribui para a saturação da emissão do FB no L76-2, que possui menos FB.

Com os resultados de tempo de vida do doador (FT) obtidos nas diferentes amostras e concentrações, foi possível calcular a eficiência da transferência de energia. Obteve-se uma ETE de 83% para o L76-1 e de 44% para o L76-2, resultados esses que estão coerentes com os espectros de PL dos materiais.

Em termos de aplicação em OLED, este estudo mostrou que o L76-1 possui uma forte emissão na região em torno de 540 nm devido à transferência de energia do FT para o FB, além da emissão direta pelo FB, o que torna promissora sua aplicação em um LED verde, com ampla faixa de energia de excitação. O L76-2 emite no azul e no verde. Havendo um controle na saturação da emissão do FB (emissão verde), e uma associação com outro polímero que emita no vermelho, obtém-se uma blenda com emissão RGB com possível aplicação em LEDs de emissão branca.

## REFERÊNCIAS

- [1] Y. Yan *et al.*, “Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 5, no. 5. pp. 1–8, 2020.
- [2] D. Das, P. Gopikrishna, A. Singh, A. Dey, and P. K. Iyer, “Efficient blue and white polymer light emitting diodes based on a well charge balanced, core modified polyfluorene derivative,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 10, pp. 7389–7394, 2016, doi: 10.1039/c6cp00113k.
- [3] B. Gautier, X. Wu, F. Altal, S. Chen, and J. Gao, “Reverse bias activation of salt-doped polymer light-emitting devices,” *Organic Electronics*, vol. 28, pp. 47–52, 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2015.10.005.
- [4] Y. Wang *et al.*, “Alkylthio substituted thiophene modified benzodithiophene-based highly efficient photovoltaic small molecules,” *Organic Electronics*, vol. 28, pp. 263–268, 2016, doi: 10.1016/j.orgel.2015.10.006.
- [5] J. Yu, X. Yu, L. Zhang, and H. Zeng, “Poly(3-hexylthiophene)/polystyrene (P3HT/PS) blends based organic field-effect transistor ammonia gas sensor,” *Sensors & Actuators: B. Chemical*, vol. 173, pp. 133–138, 2012.
- [6] T. Mayr *et al.*, “Opto-chemical sensors based on integrated ring-shaped organic photodiodes: progress and applications,” *Organic Semiconductors in Sensors and Bioelectronics V*, vol. 8479, p. 84790H, 2012, doi: 10.1117/12.932285.
- [7] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, “Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes,” *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 3, pp. 326–340, 2011, doi: 10.1021/cm101937p.
- [8] D. Kasama, R. Takata, H. Kajii, J. Inoue, K. Yoshino, and Y. Ohmori, “Improved light emission utilizing polyfluorene derivatives by thermal printing and solution process,” *Organic Light Emitting Materials and Devices XIII*, vol. 7415, p. 74151N, 2009, doi: 10.1117/12.825759.
- [9] N. P. S. Chauhan, P. Kataria, J. Chaudhary, and S. C. Ameta, “Synthesis, characterization, and thermal studies of terpolymers derived from vanillin, furfural, and halo-substituted acetophenones,” *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 61, no. 1, pp. 57–71, 2012, doi: 10.1080/00914037.2011.584228.
- [10] E. C. G. Campos *et al.*, “Viscosity-induced dual-emission of europium ions containing metallopolymer,” *Synthetic Metals*, vol. 273. 2021. doi: 10.1016/j.synthmet.2020.116686.
- [11] X. Yin *et al.*, “Recent Advances in Thermally Activated Delayed Fluorescent Polymer—Molecular Designing Strategies,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, no. August, pp. 1–23, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00725.
- [12] A. Jenkins, P. Kratochvil, R. Stepto, and U. Suter, “International , Union of Pure Glossary of Basic Terms in Polymer,” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 68, no. 12, pp. 2287–2311, 1996.
- [13] F. Franchello, “Estudo Das Propriedades Ópticas E Dos Processos Fotofísicos Em Blendas Poliméricas De Pfo-Dmp : P3Ht De Pfo-Dmp : P3Ht,” 2014.
- [14] I. F. L. Dias and M. A. T. da Silva, *Polímeros Semicondutores*, 1st ed. Livraria da Física, 2012.
- [15] R. N. McDonald and T. W. Campbell, “The Wittig Reaction as a Polymerization Method,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 3, pp. 4669–4671, 1960.

- [16] N. Miyaoura, K. Yamada, and A. Suzuki, "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl halides," *Tetrahedron Letters*, vol. 20, no. 36, pp. 3437–3440, 1979, [Online]. Available: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040403901954292>
- [17] T. Yamamoto, Y. Hayashi, and A. Yamamoto, "A Novel Type of Polycondensation Utilizing Transition Metal-Catalyzed C–C Coupling. I. Preparation of Thermostable Polyphenylene Type Polymers," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 51, no. 7, pp. 2091–2097, 1978. doi: 10.1246/bcsj.51.2091.
- [18] J. K. STILLE, *Polycondensation Synthesis of High Temperature Macromolecules*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 1973. doi: 10.1016/b978-0-408-70516-5.50022-2.
- [19] A. de J. Santana, "POLÍMEROS CONJUGADOS COMPLEXADOS COM ÍONS LANTANÍDEOS : SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E MAGNÉTICAS," Universidade Federal do Paraná, 2019.
- [20] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. WILEY-VCH, 2002.
- [21] W. Renzi, "Confecção De Diodos Orgânicos Emissores De Luz (Oleds) E Estudo De Suas Propriedades Ópticas E Eletrônicas," 2015.
- [22] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed. Springer, 2006.
- [23] M. E. Lippitsch and S. Draxler, "Luminescence decay-time-based optical sensors: principles and problems," *Sensors and Actuators: B. Chemical*, vol. 11, no. 1–3, pp. 97–101, 1993, doi: 10.1016/0925-4005(93)85243-4.
- [24] N. J. A. Cordeiro, "Confecção de dispositivos híbridos emissores de luz com camada ativa de pontos quânticos," Universidade Estadual de Londrina, 2017.
- [25] "LaPPS - Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa," 2003. <https://lappsufpr.wixsite.com/polymers/blank-cihc> (accessed Mar. 05, 2021).
- [26] "Datei:Spincoating.svg," 2015. <https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Spincoating.svg> (accessed Sep. 10, 2021).
- [27] I. Union, O. F. Pure, and A. Chemistry, "Glossary of Terms Used in Photochemistry," *Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC*, vol. 25, no. 1, pp. 2223–2286, 2014, doi: 10.1515/ci.2003.25.1.16c.
- [28] L. C. Wouk, "Controle Da Transferência De Energia Em Polímeros Conjugados Para Obtenção De Emissão Branca," 2014.
- [29] PicoQuant, "FluoTime 200 User's Manual," 2014.
- [30] M. Wahl, "Time-Correlated Single Photon Counting," 2014. [https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote\\_tcspc.pdf](https://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote_tcspc.pdf)
- [31] PicoQuant, "FluoFit User's Manual and Technical Data," 2014.
- [32] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, "An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency," *Advanced Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 230–232, Mar. 1997, doi: 10.1002/adma.19970090308.
- [33] S. de M. Cassemiro, "Síntese , caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos," Universidade Federal do Paraná, 2013.