UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**ESTUDO DOS PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM
HETEROESTRUTURAS ORGÂNICAS QUE UTILIZAM
CHAVEAMENTO DE LUZ POR FOTOALINHAMENTO
MOLECULAR**

HIGOR ROGÉRIO FAVARIM

**Dissertação apresentada ao Instituto
de Física de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para a
obtenção do Título de Mestre em
Ciências: Física Básica.**

ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO E. G. GUIMARÃES

SÃO CARLOS

2006

Favarim, Higor Rogerio

**ESTUDOS DOS PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM
HETEROESTRUTURAS ORGÂNICAS QUE UTILIZAM
CHAVEAMENTO DE LUZ POR FOTOALINHAMENTO
MOLECULAR / Higor Rogério Favarim – São Carlos. 2006.**

**Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos,
2006.**

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

1. Transferência de energia, 2. PPV, 3. Azocorantes

1. Título

DEDICATÓRIA

A Deus por sempre guiar os meus caminhos;
Aos meus pais João Carlos e Enessis, e a
minha irmã Karen

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus, por chegar até aqui, e por poder continuar.

À Fapesp pelo apoio financeiro indispensável em todo o projeto de mestrado.

Ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (Chico) pela orientação, amizade, confiança e discussões sempre tentando de sua forma me guiar neste trabalho de mestrado, meu agradecimento.

Ao professor Osvaldo Novais de Oliveira Jr. (Chu) pelas discussões, esclarecimentos e questões pertinentes.

Aos funcionários do IFSC pela agilidade e amizade, em especial ao Ademir, Bertho, Carlão, Débora Balogh, Haroldo, Isabel, Níbio, Rosangela, Cris e Wladerez.

Aos amigos Francisco (Shikão), Waldir e Bruno pela amizade e a convivência. A todos os outros amigos como Alexandre, Angelo, Bruno, Célio, Clarissa, Daniel, Danilo, Daniela, David, Dirceu, Edivaldo, Fábio, Felipe, Guilherme, Heurison, João, Juliana, Junior, Kelly, Lucas, Luciano, Marli, Maurício, Marcão, Max, Raquel, Silmar, Thiago, Toni, Valtencir (Xuxa), Vanessa, Vicente, Vitor.

Aos meus pais que sempre me incentivaram a estudar e nunca mediram esforços para fazê-lo. E a minha irmã Karen pelo amor que têm por mim.

Àqueles que não mencionei aqui e que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho meu sincero agradecimento e pedido de desculpas.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO 1	1
1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	7
2 FOTOFÍSICA DOS POLÍMEROS CONJUGADOS	7
2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS	8
2.1.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA	10
2.2 PROCESSOS RADIATIVOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS.....	17
2.2.1 ESTRUTURA VIBRACIONAL.....	17
2.3 PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS.....	20
2.3.1 DINÂMICA DO ESTADO EXCITADO: PROCESSOS INTRAMOLECULARES DE RELAXAÇÃO DE ENERGIA	21
2.3.2 DINÂMICA DO ESTADO EXCITADO ELETRÔNICO: PROCESSOS INTERMOLECULARES DE RELAXAÇÃO DE ENERGIA	23
2.4 FOTOISOMERIZAÇÃO: MOLÉCULAS AZOROMÁTICAS.....	36
CAPÍTULO 3	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS	41
3.2 SÍNTESE DO PTHT	42
3.3 TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS.....	44
3.4 FILMES AUTOMONTADOS.....	46
3.5 CONVERSÃO TÉRMICA DOS FILMES DE PTHT/DBS.....	49
3.6 ESTRUTURA DOS SISTEMAS ESTUDADOS	52
3.6.1 RESSONÂNCIA DOS ESTADOS DO BY	52
3.6.2 ESTRUTURAS COM GRADIENTE ENERGÉTICO.....	55
3.7 INSTRUMENTAÇÃO.....	57
3.7.1 MEDIDAS DE EMISSÃO INDEPENDENTE DO TEMPO	57
3.7.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-vis.....	59
3.7.3 EXCITAÇÃO SELETIVA DA LUMINESCÊNCIA (PLE)	62
3.7.4 BIRREFRINGÊNCIA.....	64
CAPÍTULO 4.....	66
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS	67

4.1.1	FILMES DE PTHT/DBS	67
4.1.2	FILME ESPAÇADOR – PDAC/PSS	69
4.1.3	FILMES DE AZOCORANTES	70
4.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS DO SISTEMA PPV/BY	74
4.2.1	SINTONIA ENTRE ESTADOS DO PPV E BY PELA PROTONAÇÃO 74	
4.2.2	SINTONIA ENTRE ESTADOS DO PPV E BY POR IRRADIAÇÃO LUMINOSA.....	76
4.2.3	CONTROLE “EXSITO” DA PROTONAÇÃO DO BY	77
4.3	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA PARA HETEROESTRUTURAS EM MULTICAMADAS	80
4.3.1	CONTROLE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE VARIAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA ESPAÇADORA	82
4.3.2	CONTROLE da FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE A PROTONAÇÃO “EXSITO” DO BY	89
4.3.3	CONTROLE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE A SELETIVIDADE DA BANDA POR ILUMINAÇÃO.....	91
4.3.4	CONTROLE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE O FOTOALINHAMENTOS DO MOMENTO DE DIPOLO DO BY.....	92
4.4	ESTRUTURAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA COM MODULAÇÃO ENERGÉTICA.....	98
4.4.1	PPV COM DIFERENTES TAMANHOS DE CONJUGAÇÃO	99
4.4.2	ESTRUTURAS COM MODULAÇÃO ENERGÉTICA.....	106
4.4.3	ESTRUTURAS DE TRANSFERÊNCIA COM MODULAÇÃO ENERGÉTICA EM FORMA DE POÇOS MÚLTIPLOS E DE ESCADA.....	108
4.4.4	MEDIDAS A BAIXAS TEMPERATURAS	112
	CAPÍTULO 5	116
5	CONCLUSÃO	116
	CAPÍTULO 6.....	121
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
	CAPÍTULO 7	125
7	PUBLICAÇÕES	125
7.1	CONGRESSOS E SIMPÓSIOS	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Orbitais σ localizados e (b) Orbitais π não localizados de uma molécula conjugada ^[11]	9
Figura 2 – (a) Configuração do <i>Trans</i> poliacetileno. (b) Estrutura da banda π , conferindo o caráter semicondutor ao polímero ^[14]	11
Figura 3 – Estrutura de bandas para os estados eletrônicos do PPV ^[18, 20]	12
Figura 4 – Variação do “ <i>gap</i> ” de energia e o quadrado do momento de dipolo com a variação do comprimento efetivo de conjugação ^[21]	14
Figura 5 – Representação da quebra de conjugação em um co-polímero a parti de defeitos estruturais e de ligações <i>cis</i> na região dos segmentos conjugados ^[24]	15
Figura 6 - Distribuição de segmentos conjugados $D[n]$ em função do grau de conjugação n ^[24]	17
Figura 7 – Esquema energético do acoplamento elétron-fônon. Aos estados eletrônicos <i>a</i> (HOMO) e <i>b</i> (LUMO) são somados a energia potencial vibracional sendo representados nas coordenadas normais de vibração da macromolécula.....	18
Figura 8 – Espectros típicos de absorção (esquerda) e emissão (direita) para um filme de PPV automontado sobre vidro medidos a temperatura de 30 K.	19
Figura 9 – Diagrama de Jablonski ^[2] ilustrando possíveis processos de recombinação intramolecular após excitação. ABS – absorção, RV – relaxação vibracional, CI – conversão interna, F – fluorescência, FOS – fosforescência, CIS – cruzamento intersistema, S_0 – estado singleto fundamental, S_1 e T_1 – primeiros estados de singleto e tripleto excitados. As setas onduladas são os processos que envolvem a geração de fônons ou multifônons enquanto que as setas lineares envolvem fótons.	23
Figura 10 – Esquema da cinética da migração de energia (difusão espectral) entre os segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica de PPV ^[16]	26
Figura 11 – Ilustração da separação e, orientação, dos momentos de dipolo entre o doador e o aceitador, durante a TEE.....	27
Figura 12 – Diagrama dos níveis de energia de um par, doador-aceitador, para um processo de TEE ressonante.....	29
Figura 13 – Eficiência da emissão, 1-E em função da distância entre doador e aceitador R.	32
Figura 14 – Natureza multipolar da fosforescência de um corante <i>S</i> em função da distância <i>d</i> entre o doador e a camada aceitadora ^[29]	34
Figura 15 – Representação esquemática da transferência de energia de excitação em geometrias restritas ^[30]	35
Figura 16 – Isomerização do azobenzeno. A forma <i>cis</i> é também denominada forma <i>Z</i> , sendo a forma <i>trans</i> chamada de forma <i>E</i>	36
Figura 17 – Mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno ^[33]	38

Figura 18 – Estrutura química do (a) poli(p-fenileno vinileno) PPV e (b) p-xilideno(cloreto de tetrahidrotiofeno) PTHT.	42
Figura 19 – Ilustração da adsorção de uma fina camada de polieletrólito durante o processo de automontagem.	47
Figura 20 – Ilustração do método de automontagem para obtenção de uma bicamada.	49
Figura 21 – (A) Rota convencional de síntese do PPV via polieletrólito sulfônico PTHT. (B) Rota alternativa de síntese do copolímero (PPV + PTHT) via incorporação do contraíon DBS.	51
Figura 22 – Esquema de uma heteroestrutura formada pelo substrato, bicamadas de PPV, espaçador e bicamadas do azocromóforo BY	52
Figura 23 – Estrutura química dos polieletrólitos PDAC e PSS, utilizados na formação da camada espaçadora.	53
Figura 24 – Estrutura química do PDAC e BY, responsáveis pela formação da camada aceitadora de energia.	54
Figura 25 – Modelos das estruturas para os testes preliminares contendo diferentes incorporações de DBS (15 μ L e 450 μ L) em 4 mL de PTHT. Na estrutura (A) os processos de absorção e fluorescência estão representados pelas setas azul e vermelha respectivamente.	55
Figura 26 – Diagrama esquemático do arranjo experimental para medida do espectro de luminescência (Sistema A) e excitação seletiva (Sistema B) pela técnica de detecção pelo “Lock-in”.	58
Figura 27 – Sistema óptico do espectrofotômetro Hitachi U-2001 para as medidas de absorbância.	60
Figura 28 – Arranjo experimental para as medidas de foto-orientação do azocromóforo BY e dos processos de transferência de energia para moléculas orientadas de BY.	64
Figura 29 – Espectro de absorção em função do número de bicamadas (1-20) de PTHT/DBS antes da conversão térmica. No detalhe, o gráfico da intensidade da absorbância em 200 nm em função do número de bicamadas	68
Figura 30 – Espectro de absorção e emissão para um filme de 5 bicamadas de PTHT/DBS após processo de conversão a 110 °C por 30 minutos em vácuo de estufa.	69
Figura 31 – Espectro de absorbância para o filme espaçador (PDAC/PSS) em função do número de bicamadas. No detalhe o gráfico da intensidade da absorbância em 225 nm em função do número de bicamadas	70
Figura 32 – Espectro de absorção de duas soluções de Brilliant Yellow em pH=4 e pH=10.	71
Figura 33 – Espectro de absorção para dois filmes de BY em pH=10 variando o polycation usado no processo de fabricação.	72
Figura 34 – Espectro de absorção em função do número de bicamadas (1-10) de PDAC/BY em pH=4. No detalhe o gráfico da intensidade da absorbância em 410 nm em função do número de bicamadas.	73
Figura 35 – Espectro de absorção em função do número de bicamadas (1-12) de PDAC/BY em pH=10. No detalhe o gráfico da intensidade da absorbância em 510 nm em função do número de bicamadas.	74

Figura 36 – Comparação de espectros de absorbância e luminescência do PPV com absorbâncias de filmes do azocromóforo BY ajustados para pH iguais a 4 e 10.....	75
Figura 37 – Dependência dos estados conjugados do BY com o tempo de irradiação em luz visível. As linhas contínuas foram obtidas por meio de análise de forma de linha espectral.	77
Figura 38 – Dependência da absorbância de um filme de BY preparado em pH=4 com o tempo de imersão em água com pH=10 (os pontos são espectros experimentais e as curvas contínuas foram obtidas por análise de forma de linha).	78
Figura 39 – Variação da área das gaussianas obtidas no ajuste da forma de linha dos espectros da Figura 38 representadas pelas Bandas 1 e 2.	79
Figura 40 – Espectro e emissão de 5 bicamadas de PPV em função do números de bicamadas espaçadoras em heteroestruturas contendo uma bicamada de BY preparada a) em pH=4 e b) em pH=10. A área hachurada indica a sobreposição espectral entre a emissão do PPV e a absorção para os filmes de BY em pH=4 e 10.	83
Figura 41 – Intensidade integrada da luminescência mostrada na Figura 40 em função do número de bicamadas espaçadoras para os casos da camada de BY preparada em pH=4 e em pH=10. A intensidade da luminescência foi normalizada com a intensidade da amostra de PPV tomada como referência.	84
Figura 42 – Esquema energético para a representação da TEE durante a difusão espectral em heteroestruturas de multicamadas.	87
Figura 43 – Espectro de excitação seletiva (PLE) para diversas heteroestruturas em função do número de bicamadas espaçadoras para uma bicamada de BY preparada em a) pH=4 e b) pH=10. O espectro de absorbância da camada emissora de referência é mostrado para efeito de comparação.	88
Figura 44 – a) Espectro de emissão para a heteroestrutura com 18 bicamadas de espaçador e BY preparado em pH=4 em função do tempo de imersão em solução aquosa com pH=10. b) O mesmo para a heteroestrutura com 24 bicamadas de espaçador e BY preparado em pH=10 em função do tempo de imersão em solução aquosa com pH=4.....	90
Figura 45 – Intensidade da luminescência do PPV em função do tempo de irradiação com o laser de excitação de 442 nm. Neste experimento o PPV foi excitado através do substrato de vidro e usando luz circularmente polarizada para eliminar os efeitos absorção e reorientação do BY.	92
Figura 46 – Variação da intensidade do laser de leitura frente a variação da birrefringência para dois filmes de BY preparados em pH=4 e pH=10.....	93
Figura 47 – Representação esquemática da medida luminescência integrada com a variação na orientação do momento de dipolo do aceitador.	95
Figura 48 – Variação da luminescência integrada de filme contendo somente 5 bicamadas de PPV (sem a camada de BY) em função da variação angular do analisador.	96
Figura 49 – Variação da luminescência com a mudança orientacional do momento de dipolo do azocromóforo BY.	97

Figura 50 – Exemplos de estruturas com gradiente energético ao longo da direção de deposição.....	99
Figura 51 – Cinética de crescimento para diversos filmes variando o volume de DBS incorporado à solução de PTHH.....	101
Figura 52 – (a) Logaritmo da absorvância de filmes de PPV de 10 bicamadas (bulk) na região da banda conjugada para diferentes volumes de DBS na solução do polímero precursor, PTHH. (b) Luminescência normalizada destes mesmos filmes para excitação no ultravioleta em 325 nm.	102
Figura 53 – Espectro de excitação (a) e de emissão excitado em 430 nm (b) a 300 K de diversos filmes de PPV variando o volume de DBS incorporado.	104
Figura 54 – Razão da luminescência integrada pelo valor da absorvância em 430 nm para as amostras da Figura 53b.	105
Figura 55 - (a) Comparação entre espectros de absorção de uma estrutura de degrau contendo 8 bicamadas com $V_{DBS}=15\text{ }\mu\text{L}$ e 5 bicamadas com $V_{DBS}=450\text{ }\mu\text{L}$ com os mesmos filmes preparados em separado, porém 10 bicamadas. (b) Luminescência normalizada para estes mesmos filmes para excitação no ultravioleta em 325 nm.	107
Figura 56 – Estruturas com modulação energética em forma (a) de poço e (b) de escada a partir do controle do tamanho de conjugação no PPV ao longo da direção de deposição.....	109
Figura 57 – Espectros de (a) excitação seletiva (PLE) e (b) emissão normalizados para as amostras em forma de escada, poços múltiplos, também para filmes de PPV de 10 bicamadas contendo 15 e 450 μL de DBS incorporados.	110
Figura 58 – Espectro de emissão para as amostras em forma de poços múltiplos, escada e filmes de 10 bicamadas de PPV contendo 15 μL , 450 μL de DBS, bem como para a diferença entre a emissão da estrutura de poços e a emissão da amostra de PPV contendo 15 μL de DBS a temperatura de 5K.	112
Figura 59 – Gráfico da fotoluminescência integrada frente à variação da temperatura (4-250 K).	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais utilizados na confecção dos filmes poliméricos.....	41
Tabela 2 – Componentes químicos utilizados na síntese do PTHT.	43
Tabela 3 – Componentes químicos e proporções das soluções usadas para limpeza dos substratos.....	44
Tabela 4 – Tempos de imersão dos substratos para o filme de PDAC/BY nos pHs 4 e 10.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS	Absorbância
BY	Brilliant Yellow
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento intersistema
DBS	Dodecilbenzeno sulfonado (<i>'Dodecylbenzenesulfonic Acid, sodium salt'</i>)
F	Fluorescência
FOS	Fosforescência
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado (<i>'High Occupied Molecular Orbital'</i>)
K_{DA}	Taxa de transferência média
LbL	Camada por camada (<i>'Layer by Layer'</i>)
LUMO	Orbital molecular mais baixo ocupado (<i>'Low Unoccupied Molecular Orbital'</i>)
Milli-Q	Água ultrapura
n	Comprimento ou tamanho do segmento conjugado
OLED	Diodo orgânico emissor de luz (<i>'Organic Light-Emitting Diodes'</i>)
PL	Fotoluminescência (<i>'Photoluminescence'</i>)
PLE	Excitação seletiva da luminescência
PPV	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
PTHT	Poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)
R_0	Raio de förster
RV	Relaxação vibracional
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Primeiro estado singleto excitado
T_1	Primeiro estado tripleto
TEE	Transferência de energia eletrônica
TFM	Tubofotomultiplicador
UV-Vis	Ultravioleta – visível

RESUMO

O presente trabalho tem o objetivo de estudar os processos fotofísicos em filmes automontados de poli(*p*-fenileno vinileno), ou PPV, sintetizados e processados no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (GPBG) do IFSC, através dos processos de transferência de energia para o azocromóforo BY ou dentro da própria cadeia do PPV, através de um gradiente energético. O trabalho está focado no entendimento dos canais de relaxação energéticos, durante a difusão espectral, onde atuam o decaimento, radiativo e não radiativo.

Pelo uso de uma engenharia molecular específica, propiciada pelo método de automontagem, heteroestruturas foram fabricadas para o estudo da transferência de energia (TEE) para azocromóforos, separados por uma camada separadora inerte. A novidade está no fato de podermos selecionar os estados do BY através da mudança do pH da solução, durante o processo de fabricação dos filmes. Com este sistema foi possível comprovar que os estados intermediários, durante a difusão espectral, desempenham um importante papel para a TEE, podendo transferir a excitação molecular para camadas adjacentes em heteroestruturas orgânicas.

Este resultado, juntamente com a nova metodologia adotada para a conversão do PTHT em PPV, a adoção do íon de cadeia longa dodecilbenzenosulfônico (DBS), foi suficiente para desenvolvermos novas estruturas de TEE, possibilitando a modulação energética dos estados HOMO e LUMO dos polímeros conjugados. Este resultado comprova a TEE nos estágios iniciais da difusão espectral concomitantemente direcionar a excitação energética para regiões específicas das heteroestruturas, implicando em uma nova metodologia para o aumento da eficiência em dispositivos orgânicos luminescentes.

ABSTRACT

The subject of this work is the study of the photophysics process in poly (*p*-phenylene vinylene) self-assembled films (PPV), with were synthesized and processed at the Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (GPBG) of the IFSC, by the energy transfer process (TEE) for, the azochromophore Brilliant Yellow (BY) or inside the PPV polymeric chain by an energetic gradient. We are interesting in the energetic relaxation pathway meaning, during the spectral diffusion, were the decay acts, radioactive and non-radioactive.

By using a specific molecular engineering, propitiated by the self-assembly method, heterostructures were done to study the energy transfer (TEE) to azochromophores, separated by an inert spacer. The novelty is on the ability of sort the BY states by changes on the pH solution, during the film fabrication process. With such system, we could prove that intermediary states, during spectral diffusion, played an important role for the TEE, and should been transfer to adjacent blocks.

This result, with the new methodology adopted for the PTHH to PPV conversion, a long chain ion dodecylbenzenesulfonate (DBS), was enough to develop new structures for the TEE, build by a HOMO and LUMO energetic gradient states in conjugated polymers. These results verify the TEE in the initiate states of the spectral diffusion concomitance with the TEE for a specific film's region, implicating in a new methodology for an efficiency increase in organic luminescent devices.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

No início dos anos 70 uma nova classe de materiais, denominados semicondutores orgânicos emissores de luz, foi descoberta por Shirakawa em suas pesquisas com o poliacetileno^[1]. A novidade é interessante do ponto de vista tecnológico, pois estes novos materiais apresentam as características dos semicondutores orgânicos e podem ser concebidos em escalas nanoscópicas, a baixos custos, apresentam-se bastante versáteis quanto à forma a serem concebidos ainda podem ser modificados, quimicamente, sem grandes dificuldades. Esses novos materiais abriram um novo horizonte para as pesquisas, em Física Básica, e também para o desenvolvimento de novos materiais como os dispositivos eletrônicos.

Uma das características destes polímeros é a facilidade com que os portadores de carga migram de um sítio para outro, transferindo a energia da excitação e induzindo processos radiativos como a luminescência. A possibilidade de transporte é proporcionada pela existência de bandas de energia, originadas a partir da superposição de orbitais π , não localizados, de carbonos com hibridização sp^2 , dentro dos polímeros conjugados com caráter semicondutor.

Dentre as várias questões que ainda estão por serem respondidas podemos citar a interação da cadeia com o comportamento da mobilidade de cargas e das características (natureza, processos de formação, etc) de recombinação dos éxcitons^[2], polarons. Uma das maiores polêmicas atualmente, por exemplo, está centrada no papel da interação elétron-buraco e na natureza das excitações ópticas oriundas dessas interações em

semicondutores orgânicos^[3-6]. Uma dessas interações resulta na formação de éxcitons. No que diz respeito à sua natureza intrínseca, diferentes abordagens são propostas em termos de estados π , não localizados na cadeia (éxcitons de Wannier, com energia de ligação da ordem ou menores que 0,1 eV) ou através de estados moleculares localizados (éxcitons de Frankel, possuindo energias de ligação da ordem ou maiores que 0,8 eV).

Outro ponto ainda de grande efervescência, que tem movido grandes esforços em pesquisa básica e tecnológica, são os dispositivos orgânicos emissores de luz ou *OLEDs* (“*organic light-emitting diodes*”). Este novo ramo de pesquisa tem mostrado que os filmes poliméricos ultrafinos podem representar uma alternativa viável para aplicações em sistemas ópticos e eletrônicos.

O maior desafio, atualmente, consiste em melhorar o desempenho e o tempo de vida útil destes dispositivos. Diversas mudanças estruturais foram utilizadas a fim de otimizar o processo de recombinação nestes dispositivos, como a utilização de sistemas de multicamadas^[7], a inserção de camadas espaçadoras entre o ânodo e material eletroluminescente^[7], mudança na função trabalho dos materiais envolvidos^[8] na interface metal/orgânica, entre outros.

Dentro do dispositivo, os portadores movem-se sobre a ação de um campo elétrico e encontram-se, preferencialmente, na camada emissiva, formando um estado ligado, éxciton ou polarons. No processo de migração, estes éxcitons são, eventualmente, “abatidos” dentro do seu tempo de vida típico, por processos não radiativos, ou então desativados por processos radiativos, como a luminescência.

Elétrons, em materiais orgânicos, apresentam uma mobilidade maior do que buracos, logo o transporte eletrônico, em dispositivos, favorece a recombinação do par elétron-buraco nas proximidades da interface injetora de buracos (ânodo/material orgânico). Sendo que a região da interface propicia processos de transferência de energia entre a molécula excitada e plásmons superficiais no metal, a eficiência do dispositivo é, significativamente, reduzida^[9]. Portanto, uma solução é a adoção de uma camada separadora, entre o ânodo e o material luminescente, que possua a característica de alta mobilidade de buracos, propiciando a recombinação longe da interface e melhorando a eficiência^[7] dos dispositivos.

Além disso, são muitos os processos intermediários de relaxação energética que ocorrem entre a excitação/injeção de portadores de carga (em femtosegundo) e a etapa final que envolve recombinação radiativa destes portadores (~nanosegundo) com a emissão de um fóton e que ainda não foram suficientemente investigados. A eficiência de emissão dos dispositivos optoeletrônicos está, intimamente, relacionada com o controle destes processos intermediários.

Deste modo, o entendimento da natureza das excitações moleculares e dos processos de relaxação energética de portadores de carga em semicondutores orgânicos é essencial para a aplicação dessa classe de materiais no futuro. Ainda não é possível entender as complexidades de cada interação e os processos inter- ou intramoleculares que operam em arranjos supramoleculares, em estruturas de multicamadas e em moléculas

estruturalmente complexas. Por exemplo, existe atualmente um grande esforço para entender e controlar processos intermediários em semicondutores orgânicos relacionados com a dinâmica de relaxação energética na matriz sólida (transferência de energia e/ou difusão de carga inter- ou intramolecular durante a difusão espectral, intermitência, luminescência, etc) e, conseqüentemente, aumentar a eficiência dos processos radiativos nestes materiais.

Assim, em busca de algumas destas respostas, este trabalho vem demonstrar que é possível estudar a transferência de energia em estados intermediários, logo após o processo de excitação, possibilitando o transporte, mesmo com uma pequena superposição espectral entre a emissão do doador e a banda de absorção do aceitador. Este resultado foi obtido através da variação espectral da banda de absorção do aceitador (BY) pela mudança do pH da solução durante o processo de fabricação dos filmes.

Diante deste resultado, foi possível comprovar que, durante o processo da difusão espectral, ocorreu a transferência de energia para o aceitador, separado por uma camada espaçadora inerte, complementando a teoria de Förster que prediz uma transferência majoritária somente quando existe uma grande superposição espectral entre o doador e o aceitador.

Assim, dentro do contexto dos processos de transferência de energia, o entendimento da natureza das excitações e da melhoria na eficiência de dispositivos orgânicos, este trabalho é de fundamental importância, uma vez que é demonstrada a possibilidade de transporte para uma região específica do

filme polimérico. A partir desta nova metodologia é possível fazer com que o éxciton oriundo da recombinação elétron-buraco, próxima à interface, seja redirecionado, sem a aplicação de campos elétricos, através de um gradiente energético para uma região com menor incidência de defeitos.

A partir deste resultado e fazendo uso da versatilidade da técnica de automontagem, foi possível a confecção de estruturas em multicamadas moduladas a partir de um gradiente energético natural do filme de PPV. Este resultado é muito importante, pois abre uma nova metodologia para o transporte em filmes finos, uma vez que se torna possível o direcionamento da excitação para regiões específicas do filme polimérico.

Nesta dissertação, os assuntos estão dispostos da seguinte forma: No **CAPÍTULO 2**, apresentamos uma breve introdução aos polímeros conjugados e descrevemos os processos ópticos nele oriundos. Destacam-se: as características dos filmes de PPV utilizado neste trabalho, o processo de transferência de energia em arranjos monomoleculares, uma sucinta consideração sobre moléculas de BY e o processo de fotoisomerização. Os materiais utilizados e os procedimentos experimentais adotados neste trabalho são apresentados no **CAPÍTULO 3**. Destacam-se: o método de preparação das amostras, a parte instrumental e a rota de conversão, não convencional, para o PPV. Os resultados e as discussões são apresentados no **CAPÍTULO 4**. O **CAPÍTULO 5** apresenta as conclusões desta dissertação e as perspectivas para trabalhos futuros. As referências bibliográficas são mostradas no **CAPÍTULO 6**.

CAPÍTULO 2

2 FOTOFÍSICA DOS POLÍMEROS CONJUGADOS

2.1

POLÍMEROS CONJUGADOS

Denominam-se polímeros as longas moléculas que são formadas por estruturas menores e idênticas, os monômeros, seguindo um padrão regular, unidos por ligações químicas através do processo químico de polimerização. A palavra polímero tem origem grega, da junção do prefixo “polys” (muitos) com a palavra “mero” (parte), que significa a junção de muitas partes.

O processo de polimerização consiste em um conjunto de reações químicas intermoleculares, segundo o qual, as moléculas do monômero se unem umas as outras, por ligações covalentes, para a formação do polímero. No processo de polimerização, o crescimento do polímero se dá de forma aleatória, resultando em uma mistura de macromoléculas com diferentes massas moleculares, que podem ser representadas por uma função de distribuição em torno de uma massa molecular média.

Um conjunto de macromoléculas de especial interesse, à Física, são os compostos orgânicos conjugados, pois eles apresentam propriedades elétricas e ópticas diferenciadas. Estes polímeros, caracterizam-se pelo fato de apresentarem uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia principal, que podem ser descritas em termos das ligações σ formados pela superposição dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ no plano da molécula e por ligações π que resultam da superposição dos orbitais atômicos p_z , perpendiculares ao plano da molécula^[10, 11].

A Figura 1 ilustra a estrutura eletrônica do hidrocarboneto butadieno (C_4H_6) que corresponde a um sistema- π conjugado. É possível ver que, as ligações σ (a) unem os átomos de C e os átomos de H através da

combinação linear dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$, que correspondem às ligações hibridizadas sp^2 . Para as ligações π (b), verifica-se que é formada por uma superposição lateral dos orbitais atômicos $2p_z$, perpendicular ao plano da molécula.

Figura 1 – (a) Orbitais σ localizados e (b) Orbitais π não localizados de uma molécula conjugada^[11].

As ligações σ são localizadas entre os dois núcleos adjacentes de carbono e são as responsáveis pela rigidez das ligações covalentes. As ligações π , no entanto, formam uma nuvem eletrônica que se espalha por toda a molécula devido à fraca ligação entre os elétrons π , o que favorece o movimento dos mesmos ao longo do segmento conjugado da molécula ao invés de serem localizados em uma ligação específica. Assim para polímeros conjugados essa delocalização possibilita mobilidade de cargas^[12]

acarretando em um formalismo de teoria de bandas aplicada a uma cadeia unidimensional periódica e finita.

2.1.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA

A descrição da estrutura eletrônica para os polímeros conjugados data de várias décadas, e teve maior elucidação após o surgimento da explicação dada por Peierls^[13] na década de 1950. Para o *poliacetileno* $(CH)_x$, Figura 2a, que é o polímero conjugado linear mais simples, verifica-se que cada grupo CH contribui com um elétron π resultando em uma banda de valência ou banda π de menor energia semi-preenchida, conferindo um caráter metálico ao material. Esta configuração com espaços iguais entre os grupos (CH) é instável, causando a dimerização, conjugação, como mostrado por Peierls. Assim a dimerização no $(CH)_x$ provoca uma quebra de simetria e faz abrir uma região de energia proibida, “*gap*”, da ordem de 1,4 eV^[14] conferindo ao polímero conjugado um caráter semicondutor.

Na Figura 2b observa-se o gap, aberto no nível de Fermi, relacionado com a distorção Peierls para polímeros conjugados. Nestes sistemas, constituídos de muitos corpos, fazendo uso de aproximações e métodos abinitio, como Hartree-Fock, é possível a obtenção de uma hamiltoniana que descreve o sistema polimérico^[14].

Figura 2 – (a) Configuração do *Trans* poliacetileno. (b) Estrutura da banda π , conferindo o caráter semicondutor ao polímero^[14].

Os níveis de energia para uma cadeia finita com segmento conjugado são calculados, através da mecânica quântica elementar, usando um modelo simplificado, unidimensional de partícula em uma caixa^[15-17]. No caso de segmento conjugado finito (oligômeros, por exemplo) devem-se considerar orbitais moleculares. Este modelo corresponde à superposição dos orbitais p_z ao longo da cadeia conjugada e a energia de excitação para um segmento conjugado com N átomos é obtida pelo determinante secular de Hückel. É importante salientar que uma estrutura de bandas é definida para um sistema com tamanho de conjugação elevado ($n \rightarrow \infty$).

A estrutura eletrônica do PPV calculada a partir da referência^[18, 19], pode ser vista na Figura 3, onde temos os estados não localizados (D) e os estados localizados (L). A estrutura é composta de 8 ramos, sendo 4 deles relacionados à banda de valência, os ramos L , D_1 , D_2 , D_3 , e relacionados à banda de condução, os ramos L^* , D_1^* , D_2^* , D_3^* . Os estados L e L^* tem origem nos estados localizados do anel benzeno e apresenta uma amplitude nula, já todos os outros estados, D e D^* , tem uma expressiva dispersão.

Figura 3 – Estrutura de bandas para os estados eletrônicos do PPV^[18, 20].

A partir do modelo de estrutura de bandas, pode-se definir um estado ocupado de mais alta energia da banda de valência denominado – HOMO – (“highest occupied molecular orbital”). De modo semelhante pode-se definir um estado de mais baixa energia não ocupado da banda de condução – LUMO – (“lowest unoccupied molecular orbital”). A separação entre os

estados HOMO-LUMO define uma região de energia proibida denominada de lacuna ou “*gap*” de energia, E_g , da ordem de 1 a 5 eV, dependendo do polímero conjugado.

O “*gap*” de energia é um parâmetro importante no que diz respeito às propriedades ópticas dos semicondutores orgânicos. A extensão da não localização eletrônica nos orbitais π determina a separação entre as bandas HOMO-LUMO. Portanto um parâmetro associado indiretamente ao grau de delocalização é o grau ou comprimento de conjugação médio n , pois se observa um aumento da energia do “*gap*” com o decréscimo do grau de conjugação^[15]. Este fenômeno é relacionado ao aumento do confinamento eletrônico devido aos elétrons π , assim pode-se obter um deslocamento espectral do azul até o vermelho com a mudança do grau de conjugação. Em um polímero conjugado real, o grau de conjugação n pode ser alterado através de modificações na cadeia, como a adição de grupos laterais ou impurezas, ou pela desordem estrutural que impõe quebras de conjugação através de torções ou dobras à cadeia polimérica.

Devido à desordem molecular, a cadeia polimérica do PPV se compõe de segmentos com diferentes graus de conjugação n ^[21]. A Figura 4 mostra o quanto os estados eletrônicos π - π^* são afetados pelo confinamento quântico (elétron em uma caixa, por exemplo), que torna evidente a grande variação de E_g para valores de n pequenos ($n < 10$ ^[22]), ou seja, para segmentos conjugados pequenos. A Figura 4 também mostra o quadrado do momento de dipolo, μ^2 , induzido durante uma transição óptica entre os estados HOMO-LUMO, em função de n . Este parâmetro está associado com a probabilidade para que esta transição óptica ocorra.

Figura 4 – Variação do “gap” de energia e o quadrado do momento de dipolo com a variação do comprimento efetivo de conjugação^[21]

Deste modo, o processo de excitação óptica ocorre com a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução, vencendo o “gap” de energia entre os estados HOMO-LUMO, e gerando um centro carregado positivamente, chamado buraco, na banda de valência. Ambos, elétron e buraco podem se mover livremente e formar um estado ligado, dando origem aos estados excitônicos. Portanto, a desativação deste estado pode resultar na emissão de um fóton. A eficiência do processo radiativo final dependerá dos processos fotofísicos intermediários nestas moléculas.

Um modelo, simples, adotado neste trabalho considera o polímero como sendo uma cadeia polimérica conjugada, composta por segmentos conjugados, separados por segmentos não conjugados ou defeitos ao longo de sua cadeia principal. A Figura 5 ilustra o modelo para a distribuição efetiva do grau de conjugação para o PPV, assim, temos uma distribuição de segmentos conjugados ao longo da cadeia polimérica com graus efetivos de

conjugação entre 10 e 17 unidades monoméricas^[23]. A quebra de conjugação é devida aos defeitos estruturais incorporados durante o processamento do PPV, como as torções angulares da

Figura 5 – Representação da quebra de conjugação em um co-polímero a parti de defeitos estruturais e de ligações *cis* na região dos segmentos conjugados^[24].

cadeia principal, a mudança das ligações duplas de *trans* para *cis*-PPV^[16]. Uma consequência direta é a variação do grau de conjugação na cadeia e, conseqüentemente, a localização do elétron π em pequenas extensões da cadeia resultando em drásticas variações energéticas^[15].

A quebra de conjugação na cadeia polimérica, devido às torções abruptas, acarreta na descorrelação entre os elétrons π vizinhos, impossibilitando o tunelamento quântico e limitando o tamanho médio de conjugação. Outro ponto importante é que quanto maior o polímero, maior são as possíveis conformações que ele pode assumir proporcionando torções ou dobras na cadeia, ou seja, um polímero com N ligações duplas

tem $N-1$ ligações simples e, portanto terá 2^{N-1} possíveis conformações a partir de torções das ligações simples. Desse modo quando temos uma cadeia pequena, o número de conformações será pequeno, tal que o tamanho de conjugação efetivo será aproximadamente igual ao tamanho da cadeia^[25], reforçando a maior presença de pequenos segmentos nos polímeros conjugados.

O resultado final é um sistema quase unidimensional com uma modulação da energia de “gap” ao longo da cadeia polimérica principal. Diferença energética suficiente para confinar os portadores de carga em uma região espacial finita e “similar” a poços quânticos unidimensionais. Nessas condições, as funções de ondas de elétrons π^* e buracos π devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico, o que faz com que os mesmos assumam estados discretos de energia dependentes das dimensões $L=na$ do segmento conjugado, onde a é o tamanho da unidade monomérica.

Assim, o modelo físico, considerado neste trabalho, está baseado na presença destes estados eletrônicos não localizados, distribuídos, em algumas unidades repetitivas aleatórias, descritas por meio de uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados presentes na matriz sólida polimérica. A forma da distribuição $D[n]$ de segmentos conjugados ao longo das cadeias poliméricas é importante para o cálculo dos espectros de absorção e PL. A distribuição empírica que melhor se ajusta aos dados experimentais é uma distribuição Gaussiana de largura Δn centrada em um tamanho médio de conjugação^[24], n_c (Figura 6).

Figura 6 - Distribuição de segmentos conjugados $D[n]$ em função do grau de conjugação n ^[24].

2.2 PROCESSOS RADIATIVOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

2.2.1 ESTRUTURA VIBRACIONAL

Em macromoléculas, como os polímeros conjugados, existe um forte acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais resultante do movimento dos núcleos ao longo da cadeia. Um resultado direto deste acoplamento é a multiplicidade de sub-níveis vibracionais para cada estado eletrônico de uma molécula. Assim, o acoplamento elétron-fônon deve ser incluído para estruturas energéticas poliméricas.

A grande dificuldade na solução deste problema é o fato do hamiltoniano de interação elétron-rede conter tanto as coordenadas eletrônicas $\mathbf{r}$ quanto as coordenadas do núcleo $\mathbf{R}$, acoplando o movimento eletrônico com as vibrações moleculares. Este problema foi considerado inicialmente por Born e Oppenheimer, em 1927, quando estudavam o acoplamento do movimento dos elétrons com o movimento dos núcleos. A aproximação de Born e Oppenheimer desacopla os estados eletrônicos dos

estados vibracionais a partir da observação de que o movimento eletrônico é mais rápido que o movimento nuclear^[26]. A aproximação adotada para moléculas diatônicas também pode ser generalizada para polímeros conjugados, uma vez que o movimento eletrônico é da ordem de 10^{-15} segundos e o dos núcleos de 10^{-12} segundos.

O forte acoplamento entre os níveis eletrônicos e vibracionais exige que as transições ópticas passem a ser entre o estado vibracional excitado de mais baixa energia e os estados vibracionais desocupados do estado fundamental, como pode ser visto na Figura 7. Este processo pode ser explicado pelo fato de parte da energia eletrônica poder ser transferida para modos vibracionais durante a emissão, devido a mudança conformacional da molécula, ao passar do estado excitado para o estado fundamental.

Figura 7 – Esquema energético do acoplamento elétron-fônon. Aos estados eletrônicos a (HOMO) e b (LUMO) são somados a energia potencial vibracional sendo representados nas coordenadas normais de vibração da macromolécula.

O espectro de emissão é, portanto formado por uma progressão vibracional com estruturas posicionadas em $E_0 - m\hbar\nu$ ($m=0,1,2,\dots$), onde E_0 é a energia de transição puramente eletrônica ($m=0$) ou linha de zero-fônon. As estruturas subseqüentes são réplicas da linha de zero-fônon ($m\geq 1$) com a intensidade relativa variando dependendo do valor do acoplamento elétron-fônon.

A Figura 7 ilustra o diagrama dos níveis de energia para uma macromolécula incluindo os modos vibracionais. Considerando-se os estados a e b representados em coordenadas normais de configuração (q),

Figura 8 – Espectros típicos de absorção (esquerda) e emissão (direita) para um filme de PPV automontado sobre vidro medidos a temperatura de 30 K.

assim como os potenciais e as energias dos modos vibracionais relacionado ao estado a : $0,1,\dots$ e o estado excitado b : $0,1,\dots$ em geral deslocados devido

a diferenças conformacionais assumida pela macromolécula nestes estados. Este deslocamento define o acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais durante as transições ópticas, que pode ser caracterizado pelo fator Huang-Rhys S .

A Figura 8 mostra os espectros de absorção e emissão para um filme de PPV medido a temperatura de 30 K. A forma de linha da absorção do PPV se mostra pouco resolvida devido a uma distribuição bastante larga dos segmentos conjugados e do forte acoplamento elétron-fônon. Contudo o espectro de emissão é mais bem resolvido devido à seletividade energética promovida pela difusão espectral. Este espectro de emissão apresenta uma transição de zero-fônon em 527 nm e outros picos relativos às transições de 1, 2 e 3 fônons respectivamente, variando a sua intensidade de acordo com a probabilidade de ocorrência.

2.3 PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

O estado eletrônico da molécula após absorção de um fóton é dito energeticamente excitado. Este estado excitado e de não-equilíbrio com a sua vizinhança tem um tempo de vida muito curto e vários processos, radiativos e não radiativos, competitivos entre si, são responsáveis pela relaxação deste estado. São os processos fotofísicos que conduzem o sistema de um estado inicial para um outro estado final mantendo a identidade do sistema.

Denominamos processos fotofísicos a todos os processos envolvidos na relaxação energética de um estado molecular excitado através da

absorção de um fóton. Um dos processos fotofísicos mais estudados atualmente são os processos de transferência de energia em polímeros conjugados, que tem origem a partir da absorção de luz pela molécula, resultando na promoção de um elétron de um orbital molecular de mais baixa energia π , para um orbital de mais alta energia π^* . Neste processo preserva-se a paridade do spin e o estado excitado resultante é um estado singleto de mesma paridade do anterior. Estados de tripleto também podem ser acessados conservando a multiplicidade. O elétron excitado deixa uma vacância ou buraco, um centro carregado positivamente, na banda de valência. Ambos elétron e buraco podem se mover livremente ou mesmo de um modo que exista uma interação do tipo Coulomb entre eles.

A energia excedente, das moléculas excitadas, pode ser dissipada através de canais de relaxação *intramoleculares* e ou *intermoleculares*. Estes processos são responsáveis pela desativação da molécula do estado excitado para o estado fundamental e, podem ser radiativos e não-radiativos. Os possíveis canais de relaxação energética serão considerados a seguir.

2.3.1 DINÂMICA DO ESTADO EXCITADO: PROCESSOS

INTRAMOLECULARES DE RELAXAÇÃO DE ENERGIA

O termo *transferência intramolecular* quer dizer “transferência dentro de mesma cadeia polimérica”, ou seja, o processo de relaxação espectral se dá na mesma cadeia polimérica em que foi excitado. A transição eletrônica entre os estados HOMO e LUMO resultam na excitação de um elétron para o estado excitado S_n a partir do estado fundamental S_0 , pela absorção de um

fóton. Diversos processos de curta duração (0.1 ps) não radiativos atuam na relaxação dos portadores para estados de singletos e tripletos de mais baixa energia através da relaxação vibracional dos portadores.

O processo denominado conversão interna (C/I), proporciona o relaxamento dos portadores para o estado singlete através da ativação de fônons, produzindo um estado de mais baixa energia, porém com mesma multiplicidade. Outro processo, o cruzamento intersistema (C/S), faz com que ocorra a relaxação de um estado singlete para um estado de tripleto excitado com diferente multiplicidade, T_n , de mais baixa energia que o estado de singlete S_1 , satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli^[2].

Na Figura 9, o processo radiativo da luminescência se dá a partir do estado excitado e, é denominado fluorescência (F), estes processos possuem tempo de vida típicos da ordem de 1 ns para polímeros. Os processos não radiativos estão representados por setas onduladas e correspondem aos canais de relaxação vibracional bastante rápidos (RV) com tempos de relaxação da ordem de 10^{-11} s e competem eficientemente com os processos radiativos, limitando os processos luminescentes.

A relaxação para estados de tripleto limita a relaxação luminescente em 25%, pois 75% dos portados são relaxados via estados de tripletos^[27]. A relaxação para o estado fundamental S_0 acontece após um longo tempo de vida (da ordem de 1 ms a alguns minutos^[2]) através da fosforescência (FOS), que tem baixa eficiência e, por processos não radiativos mediados por fônons.

Figura 9 – Diagrama de Jablonski^[2] ilustrando possíveis processos de recombinação intramolecular após excitação. ABS – absorção , RV – relaxação vibracional, CI – conversão interna, F – fluorescência , FOS – fosforescência, CIS – cruzamento intersistema, S_0 – estado singlete fundamental, S_1 e T_1 – primeiros estados de singlete e tripleto excitados. As setas onduladas são os processos que envolvem a geração de fônons ou multifônons enquanto que as setas lineares envolvem fótons.

2.3.2 DINÂMICA DO ESTADO EXCITADO ELETRÔNICO: PROCESSOS INTERMOLECULARES DE RELAXAÇÃO DE ENERGIA

Assumimos até o momento que os processos fotofísicos acontecem em uma molécula isolada. Esta é uma visão pouco realista para sistemas poliméricos onde interações intermoleculares geradas pelo estado excitado são bastantes freqüentes. Nestes casos, podem acontecer processos intermoleculares não radiativos que competem eficientemente com processos intramoleculares radiativos ou não.

A migração ou transferência de energia (TEE), tal como definida por Förster^[1], é um processo particularmente importante e característico das interações intermoleculares. A migração de energia é definida como a doação da energia de uma molécula (segmento conjugado denominado aqui de cromóforo) doadora excitada para outra molécula aceitadora no estado fundamental. Este processo ocorre via interações eletromagnéticas e ocorre em tempos extremamente curtos, da ordem ou menor que picosegundos^[2], de um sítio doador “D” para um outro sítio aceitador “A”, sem a emissão de fótons, i. e., não radiativamente.

O processo da TEE corresponde a uma transferência de longo alcance da excitação eletrônica, (5-10 nm)^[2], e ocorre quando a separação da entre o doador *D* e o aceitador *A*, r_{DA} , é várias vezes maior que o raio de van der Waals. Para esta distância somente as forças Coulombianas são importantes. Assim uma expansão do termo Coulombiano, $1/r$, no Hamiltoniano pode ser escrito^[2]:

$$H = e^2 / r^3 + e^2 / r^4 + e^2 / r^5 \quad (1)$$

O primeiro termo na equação (1) descreve as interações do tipo dipolo-dipolo, o segundo termo às interações de quadrupolo e assim por diante. Para transições permitidas, as interações de dipolo-dipolo dominam expressão.

Após múltiplas transferências, estes processos intermoleculares de migração de energia podem ser responsáveis por grande parte das perdas não-radiativas, já que a excitação energética durante o processo migratório intra- e intercadeias pode ser suprimidas por centros supressores de

luminescência. Assim, processos iniciais e finais mais gerais envolvendo TEE podem ser representados pelas equações:

onde D representa uma molécula doadora, A representa uma molécula aceitadora, Q representa uma armadilha e $*$ denota a excitação eletrônica. Estas equações assumem que após algum tempo inicial a excitação eletrônica está associada a “ D ” e uma opção para esta molécula excitada é transferir sua energia para um outro grupo “ A ”, ou para uma outra molécula do mesmo grupo “ D ”. Esta segunda espécie pode então transferir sucessivamente sua energia para outra espécie do grupo até encontrar uma molécula aceitadora, conforme ilustra a Figura 10.

Figura 10 – Esquema da cinética da migração de energia (difusão espectral) entre os segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica de PPV^[16]

Este processo de TEE tem sido comparado ao efeito antena^[2], cuja descrição mediante interações do tipo dipolo-dipolo entre os estados ressonantes é comumente conhecido como transferência Förster de energia. Esta teoria desenvolvida por Förster em 1948, descrita por uma relação expressa em função de parâmetros experimentalmente observáveis, de modo que sua taxa de transferência média pode ser descrita como:

$$k_{DA}(t) = a \frac{Q_0}{n^4 \tau} \left\langle \frac{\kappa^2(\hat{r}_{DA}, \vec{\mu}_D, \vec{\mu}_A)}{r_{DA}^6} \right\rangle_t \int_0^\infty \frac{f(\hat{\nu}) \varepsilon(\hat{\nu}) d\hat{\nu}}{\hat{\nu}^4} \quad (7)$$

onde a é uma constante numérica, τ e Q_0 são respectivamente o tempo de vida e a eficiência quântica do doador na ausência de TEE, n é o índice de refração e r_{DA} é a separação entre as duas moléculas. O termo envolvendo a integral é denominado de integral de superposição e corresponde à superposição entre $f(\hat{\nu})$, a intensidade da fluorescência do doador, e $\varepsilon(\hat{\nu})$, o coeficiente de absorção do aceitador no intervalo de comprimentos de onda entre $\hat{\nu}$ e $\hat{\nu} + d\hat{\nu}$, assumindo a normalização

$\int_0^\infty f(\hat{v})d\hat{v} = 1$. O fator orientacional definido em função dos momentos de

dipolo é dado por:

$$\kappa(\hat{r}_{DA}, \vec{\mu}_D, \vec{\mu}_A) = \vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A - 3(\vec{\mu}_D \cdot \hat{r}_{DA})(\vec{\mu}_A \cdot \hat{r}_{DA}) \quad (8)$$

que é função dos momentos de transição μ_D, μ_A e expressa a dependência da taxa de transferência de energia com a orientação relativa entre os momentos de dipolo do doador e do aceitador separados por uma distância r_{DA} , como pode ser observado na ilustração da Figura 11.

Figura 11 – Ilustração da separação e, orientação, dos momentos de dipolo entre o doador e o aceitador, durante a TEE

Para este modelo, a taxa de transferência de energia k_T possui uma forte dependência com a distância r_{DA} . Assim, para uma distribuição molecular isotrópica, a taxa de transferência k_T é avaliada tomado-se a media sobre todas as direções é dada por:

$$k_T = \frac{1}{\tau} \frac{R_0^6}{r_{DA}^6} \quad (9)$$

O raio de Förster R_0 representa uma distância crítica onde a transferência e o decaimento radiativo são igualmente prováveis. Ao se considerar a média sobre uma distribuição aleatória de segmentos conjugados, o fator orientacional κ^2 tem o valor de 2/3, de modo que R_0^6 tem a seguinte forma:

$$R_0^6 = a \frac{2Q_0}{3n^4} \int_0^\infty \frac{f(\bar{\nu})\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu} \quad (10)$$

Nota-se que a distância entre a molécula doadora e a aceitadora não deve ser muito maior que o raio de Förster para que ocorra a TEE. A orientação relativa dos momentos de dipolo também não podem anular o fator orientacional e o tempo de vida do doador não pode ser muito longo, pois de acordo com equação (9), quanto maior o tempo de vida, menor a taxa de transferência K_T .

Conforme as equações (7) e (10), o requerimento da superposição entre os estados emissivos do doador e os estados eletrônicos do aceitador é muito importante. No entanto, em certos casos, cromóforos com pequena superposição espectral podem apresentar uma condição de ressonância suficiente para a transferência de energia, desde que, o rendimento quântico da fluorescência do doador seja grande a fim de competir com outros processos durante a relaxação do estado excitado^[2].

A Figura 12 ilustra um diagrama simplificado de níveis de energia de um par doador-aceitador considerando a transferência de energia ressonante. No caso considerado, as taxas de depopulação do estado excitado (representam a frequência média com os quais os processos

ocorrem) envolvidas são: k_{Df} e k_{Di} para os decaimentos radiativos e não-radiativos internos no doador excitado sem a transferência de energia; k_T para a transferência; e k_{Af} e k_{Ai} para o decaimento radiativo e não radiativo no aceitador.

Sem considerar a transferência de energia, fótons incidentes excitam o doador do seu estado fundamental singlete S_0 para um estado vibracional também singlete S_1 , S_2 ou de maior energia (a figura mostra apenas a excitação do estado S_1). O excesso de energia vibracional é perdida através de relaxação interna rápida em um tempo entre a excitação e picosegundos, fazendo com que a molécula decaia para o nível vibracional mais baixo do estado eletrônico S_1 .

Figura 12 – Diagrama dos níveis de energia de um par , doador-aceitador, para um processo de TEE ressonante.

A molécula retorna então para um dos estados vibracionais de S_0 após um tempo típico de poucos picosegundos através da emissão de

luminescência. No entanto, um canal não-radiativo paralelo (conversão interna) pode também ocorrer em uma taxa k_{Di} . Estes processos podem ser representados por um esquema cinético dado por:

onde $h\nu$ representa a energia do fóton incidente e $h\nu_f$ a energia do fóton da luminescência. Na realidade, k_{Di} representa a soma de todas as taxas dos decaimentos não-radiativos, não incluindo os processos de transferência de energia. Neste caso, a eficiência quântica do doador Q é a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos e pode ser escrita em termos das taxas de cada processo por:

$$Q_D = \frac{k_{Df}}{k_{Df} + k_{Di}} \quad (12)$$

O tempo de vida τ_D do estado excitado é o tempo médio do estado excitado antes de retornar ao estado fundamental é dado por

$$\tau_D = \frac{1}{k_{Df} + k_{Di}} \quad (13)$$

enquanto que o tempo de vida natural do estado emissivo do doador sem considerar outros processos é $\tau_{DF} = 1/k_{Df}$.

Considerando agora a presença de uma molécula aceitadora em ressonância com a molécula doadora, a taxa de transferência de energia entre o doador e o aceitador é definida como k_T . A fração de portadores de carga absorvidos pela molécula doadora e que são transferidos não

radiativamente para o aceitador é chamada de eficiência de transferência, E , é definida por:

$$E = \frac{k_T}{k_T + k_{Df} + k_{Di}} \quad (14)$$

Este parâmetro pode ser medido através da eficiência quântica da luminescência na presença (Q_{DA}) e na ausência (Q_D) do aceitador através da relação:

$$E = 1 - \frac{Q_{DA}}{Q_D} \quad (15)$$

onde, $Q_{DA} = \frac{k_{Df}}{k_T + k_{Df} + k_{Di}} = \frac{\tau}{\tau_{Df}}$ e Q_D dado pela equação (12) acima.

Para um sistema molecular com posicionamento e orientação isotrópicos, a taxa de transferência de energia k_T é dada pela equação (9) para um par doador-aceitador separados por uma distância R_{DA} um do outro e vale:

$$k_T = (k_{Df} + k_{Di}) \left(\frac{R_o}{R_{DA}} \right)^6 = \frac{1}{\tau_{Df}} \left(\frac{R_o}{R_{DA}} \right)^6 \quad (16)$$

onde $\tau_D = 1/(k_D + k_{Di})$ é o tempo de vida do doador no estado excitado na ausência do aceitador. Utilizando o valor de k_T acima, a eficiência da transferência pode ser escrita em termos de R_o e R_{DA} através da relação:

$$E = \frac{R_o^6}{R_o^6 + R_{DA}^6} \quad (17)$$

De acordo com a equação (15), a supressão da luminescência devido à transferência de energia ($1-E=Q_{DA}/Q_D$) vale:

$$1-E = \frac{R_{DA}^6}{R_o^6 + R_{DA}^6} \quad (18)$$

A Figura 13 ilustra a dependência da eficiência da emissão em função da distância entre doador e aceitador. O modelo de Förster utilizado acima é bastante simplificado tendo em vista a grande variedade de mecanismos através dos quais uma molécula excitada, vista como um dipolo oscilante, pode ser influenciada pela proximidade de um metal. No entanto, ele pode ser um indicativo de que processos não radiativos de transferência de energia de uma molécula excitada para estados de plásmons no metal podem estar contribuindo para a forte supressão da luminescência próxima de filmes metálicos, como observado por Borges^[8].

Figura 13 – Eficiência da emissão, $1-E$ em função da distância entre doador e aceitador R .

Para distâncias menores que o raio de Förster R_o , a molécula excitada perde energia para o metal produzindo uma forte redução da

emissão. Este processo não radiativo concorrente é muito eficiente e pode ser explicado pela diminuição do tempo de vida da molécula excitada de várias ordens de magnitude. Para distâncias maiores que R_0 , a luminescência alcança os valores de intensidade igual a do mesmo sistema molecular sem o aceitador.

É importante salientar que, para a TEE, o raio de ação r_{DA} é dependente do tipo da transição permitida, ou seja, se é uma transição de dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupólo elétrico^[28]. A TEE e a luminescência são processos competitivos, assim o tempo de vida do estado excitado é reduzido pelo aumento na taxa de transferência, como pode ser visto pela equação (9) e ilustrado no gráfico da Figura 14, que mostra a dependência da eficiência da luminescência (Q_{DA}/Q_D) para diferentes transições em função da variação da distância de separação entre as moléculas doadoras e aceitadoras. A área achurada mostrada nesta figura ilustra a influência das diferentes orientações relativas do par D-A para cada tipo de transição. Os pontos experimentais mostrados na figura indicam a predominância das transições de dipolo sobre as outros tipos envolvendo dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Mesmo assim, o resultado mostra que a orientação relativa entre os dipolos impõe uma incerteza na determinação do raio de ação R_0 .

Figura 14 – Natureza multipolar da fosforescência de um corante *S* em função da distância *d* entre o doador e a camada aceitadora ^[29].

Além disso, o arranjo molecular em camadas altera os processos e a interação dipolo-dipolo, dependendo da interação destes dipolos sobre as camadas^[28]. A Figura 15, ilustra, de forma esquemática o processo de transferência de energia para sistemas com moléculas aceitadoras, uniforme e randomicamente distribuídas, em 2 e 3 dimensões. Em que o decaimento do estado excitado para estados de menor energia é, fortemente, dependente da densidade do corante na superfície do filme ou da separação entre o doador e o aceitador. A habilidade de se preparar filmes finos orgânicos em monocamadas e a possibilidade de empilhá-las de modo a formar multicamadas com distintos materiais em forma de blocos proporcionou o aparecimento de propriedades distintas daquelas de volume, acarretando em novas interpretações para os processos fotofísicos, como a transferência de energia eletrônica (TEE) e a sua dinâmica de desativação.

Figura 15 – Representação esquemática da transferência de energia de excitação em geometrias restritas^[30].

A presença de centros supressores de energia altera o tempo de vida do estado excitado, no sentido que a energia excitada pode ser canalizada para estes centros, antes que aconteça a recombinação radiativa, ou o transporte para a camada aceitadora. Assim, o transporte de energia para a camada aceitadora compete com processos dissipativos, altamente eficientes, e por sua vez, podendo monitorar a TEE através da queda na luminescência ou na emissão em uma outra faixa de comprimento de onda^[29].

Existe também a migração da energia por “*hopping*”, que consiste no tunelamento entre sítios, e neste caso faz-se necessário a superposição das funções de onda dos estados final e inicial e a ressonância dos estados energéticos dos mesmos.

2.4 FOTOISOMERIZAÇÃO: MOLÉCULAS AZOROMÁTICAS

As moléculas azoaromáticas possuem duas conformações moleculares com energias distintas, a saber, as formas *cis* e *trans*, que podem ser induzidas por luz em um fenômeno conhecido como fotoisomerização^[31]. A forma *cis* é termodinamicamente menos estável, em geral, devido à repulsão eletrostática entre os orbitais dos anéis aromáticos e outros radicais como pode ser visto na Figura 16. Da mesma forma o momento de dipolo induzido da forma *cis* é menor.

A diferença de energia entre as formas *cis* e *trans* para as moléculas de azobenzeno é de aproximadamente 0,5 eV^[32], onde o decaimento *cis*→*trans* pode ocorrer por absorção de luz, agitação térmica ou por tunelamento.

Figura 16 – Isomerização do azobenzeno. A forma *cis* é também denominada forma Z, sendo a forma *trans* chamada de forma E.

Estas moléculas são caracterizadas por uma banda $n-\pi^*$ na região do visível, oriunda da transição localizada no grupo azo ($N=N$) e uma outra, de mais alta energia, correspondente a banda $\pi-\pi^*$ na região do ultravioleta.

A absorção de um fóton excita a molécula, modificando a ligação tipo π entre os átomos de nitrogênio para π^* , o que possibilita a rotação dos grupos benzênicos em torno do eixo $-N=N-$. Deste modo, a partir do estado excitado, há uma probabilidade de transição para outro isômero.

Dois mecanismos foram propostos para os processos de fotoisomerização: i) mecanismo de rotação da ligação $N=N$ e ii) mecanismo de inversão. No mecanismo de rotação a absorção de um fóton excita a molécula, modificando a ligação tipo π entre os átomos de nitrogênio para π^* e também excitando os estados vibracionais fornecendo mais um grau de liberdade para a molécula, o que possibilita a rotação dos anéis aromáticos em torno do eixo da ligação entre os nitrogênios^[33]. O mecanismo de inversão ocorre a partir da transição $n \rightarrow \pi^*$. Neste mecanismo, a transição de um elétron n para o antiligante π^* gera uma re-hibridização do orbital sp , proporcionando a isomerização. A Figura 17 mostra de forma esquemática, os dois mecanismos de isomerização para os azobenzenos.

Os processos $trans \rightarrow cis \rightarrow trans$ dão origem ao fenômeno da birrefringência fotoinduzida, que corresponde a uma diferença no índice de refração na direção dos eixos ópticos produzida pelo alinhamento do eixo principal do cromóforo em relação à direção ao campo elétrico da luz de excitação.

Figura 17 – Mecanismos de rotação e inversão da molécula de azobenzeno^[33].

Com a incidência de luz laser, linearmente polarizada, em um comprimento de onda na região de absorção do azocromóforo, o eixo principal dos isômeros podem assumir uma orientação fora do campo elétrico da luz, tal que a probabilidade de re-excitação fique menor. Após inúmeros processos de excitação e desexcitação, as direções dos momentos de dipolo dos cromóforos encontram-se distribuídas em torno de uma distribuição estatística de cromóforos, com orientação, preferencial, do eixo principal ao longo da direção perpendicular ao eixo de polarização do laser. Com isso, o índice de refração diminui na direção paralela à polarização do laser. A birrefringência aumenta continuamente após os vários ciclos da fotoisomerização até atingir um valor de saturação.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descreveremos o procedimento para síntese dos materiais poliméricos e preparação de filmes finos em multicamadas e as técnicas experimentais utilizadas para estudo das suas propriedades ópticas.

Apesar do desenvolvimento dos métodos de síntese nos últimos anos, muitas das propriedades dos filmes orgânicos ainda dependem das técnicas e materiais empregados na sua preparação. Deste modo, domínio das técnicas de preparação de filmes poliméricos é de fundamental importância quando se quer obter materiais e resultados reprodutivos e de alta qualidade. Neste trabalho, filmes à base de PPV e de azocromóforos foram sintetizados e processados no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (GPBG) do IFSC.

3.1

MATERIAIS UTILIZADOS

A Tabela 1 mostra os componentes químicos utilizados para a confecção dos filmes no estudo da transferência de energia, bem como suas propriedades, funções, massa molar e concentrações.

Tabela 1 – Materiais utilizados na confecção dos filmes poliméricos.

Símbolo	Propriedade Função	Nome por extenso Origem	Massa Molar (g/mol)	Concentração
<i>PTHT</i>	<i>Precursor do PPV</i>	<i>Poli-xilideno (cloreto de tetrahidrotiofeno)/ *</i>	-	<i>0,5 mg/mL</i>
<i>DBS</i>	<i>Contração e polieletrólito negativo</i>	<i>Dodecilbenzeno sulfonado/ Aldrich</i>	<i>348,48</i>	<i>10⁻² M</i>
<i>PPV</i>	<i>Polímero emissor de luz</i>	<i>Poli(p-fenileno vinileno)/ -</i>	-	-
<i>BY</i>	<i>azocromóforo polieletrólito</i>	<i>Brilliant Yellow/ / Aldrich</i>	<i>624,56</i>	<i>0,5 mg/mL</i>
<i>PAH</i>	<i>positivo, espaçador polieletrólito</i>	<i>Poli(alilamina hidroclorada)/ Aldrich</i>	<i>70.000</i>	<i>0,5 mg/mL</i>
<i>PDAC</i>	<i>positivo, espaçador polieletrólito</i>	<i>Poli(cloreto de dodecildimetilamônio)/ Aldrich</i>	<i>400.000 – 500.000</i>	<i>0,5 mg/mL</i>
<i>PSS</i>	<i>negativo, espaçador</i>	<i>Poli(4- estireno sulfonado de sódio)/ Aldrich</i>	-	<i>0,5 mg/mL</i>

* Sintetizado na seção 3.2

3.2 SÍNTESE DO PTHT

O PPV é um polímero conjugado insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. A insolubilidades do PPV, com estrutura química mostrada na Figura 18a, traz dificuldades no seu manuseio e tratamento, tornando-o intratável do ponto de vista técnico. Esta dificuldade é contornada a partir da obtenção do polieletrólito precursor do PPV, o *p-xilideno (cloreto de tetrahidrotiofeno)* ou PTHT, conforme Figura 18b. Além disso, o uso do PTHT abriu novas possibilidades para confecção de filmes automontados ultrafinos de PPV, bem como para a modificação química do PTHT, permitindo a variação do tamanho de conjugação médio do PPV, o que foi de grande importância para o desenvolvimento do presente trabalho (ver seção 3.5)

Figura 18 – Estrutura química do (a) poli(p-fenileno vinileno) PPV e (b) p-xilideno(cloreto de tetrahidrotiofeno) PTHT.

A Tabela 2 mostra os materiais utilizados para a síntese do precursor do PPV, o PTHT.

Tabela 2 – Componentes químicos utilizados na síntese do PTHT.

Produto/ Origem	Quantidade
<i>p-xilideno(cloreto de tetrahidrotiofeno / Aldrich</i>	1,0210 g
<i>Metanol / Aldrich</i>	30 mL
<i>HCl (0,4 M) / Aldrich</i>	8,7 mL
<i>NaOH (0,4 M) / Aldrich</i>	6,9 mL

A rota de síntese química do polímero precursor, denominado PTHT, é bem conhecida na literatura^[34, 35]. O PTHT é obtido em solução aquosa a partir da reação de polimerização do monômero *p-xilideno (cloreto de tetrahidrotiofeno)*, comercializado e caracterizado pela empresa Aldrich.

Inicialmente foi dissolvido 1,0210 g do monômero *p-xilideno (cloreto de tetrahidrotiofeno)*, em 10 mL de metanol, resfriado a 0 °C, em um balão desoxigenado, por um fluxo constante de N₂. Em seguida 6,9 mL de solução de NaOH foi adicionada, gota a gota, com uma pipeta Pasteur, à solução com o monômero sob fraca e constante agitação. Após esta etapa é verificada a formação de um gel. Para evitar este processo adiciona-se mais 10 mL de metanol ao gel. Aguarda-se 20 minutos, em seguida, adiciona-se 8,7 mL de uma solução de HCl, da mesma maneira que a solução de NaOH, a fim de interromper o processo de polimerização, então se adiciona o restante do metanol.

A solução é transferida para uma membrana de diálise (*cut-off* 10000 – 12500) para purificação, por 7 dias, com troca da água duas vezes ao dia. Após

o processo de purificação é obtido uma solução aquosa de PTHT, livre de monômeros, cloreto de sódio, tetrahidrotiofeno ou oligômeros residuais.

A solução de PTHT pode ser mantida em ambiente resfriado ao abrigo da luz por um período de 2 a 3 meses sem apresentar degradação visível.

3.3 TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados substratos de vidro (BK7) da “Optical Glass” e de quartzo da “Heraeus Quarzglas” para a deposição dos filmes automontados. Para tal aplicação, faz-se necessário uma limpeza especial nos substratos por dois motivos:

- Garantir aos substratos ausência de impurezas.
- Conferir aos substratos um caráter hidrofílico.

A mostra Tabela 3 os materiais utilizados, bem como as proporções utilizadas para o processo de limpeza dos substratos.

Tabela 3 – Componentes químicos e proporções das soluções usadas para limpeza dos substratos.

Solução	Componentes			Proporção
	I	II	III	
<i>Sulfonítrica</i>	H_2SO_4	HNO_3	-	2:3
<i>Básica</i>	H_2O (ultrapura)	NH_4OH (30%)	H_2O_2 (30%)	5:1:1
<i>Ácida</i>	H_2O (ultrapura)	HCl (37%)	H_2O_2 (30%)	6:1:1

Primeiramente os substratos são imersos em solução sulfonítrica por 24 horas, a fim de que impurezas resistentes ao tratamento RCA^[36] sejam eliminadas. Após esta pré-lavagem os substratos são aquecidos (70 – 80 °C) em acetona P.A. durante 10 a 15 minutos.

Na primeira etapa do processo de limpeza RCA os substratos são imersos na solução básica, ainda fria, e aquecidos a 80 °C, sem, no entanto exceder a temperatura de 85 °C. Após 10 minutos na solução a 80 °C os substratos são exaustivamente lavados com água ultrapura e deixados, em descanso, em água, por mais 5 minutos. Após etapa os substratos estão livres de gordura e metais alcalinos do tipo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd).

Na segunda e última etapa, os substratos são imersos em solução ácida já aquecida (75 – 80 °C). Após o período de 15 minutos, as lâminas, novamente, são lavadas em água ultrapura, e deixadas, em descanso por mais 20 minutos em água. Ao final dessa etapa dissolvem-se os íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{3+} , Al^{3+} e Mg^{3+} da superfície dos substratos. Os substratos devem ser mantidos em água Mili-Q por no máximo 24 horas. Após este período, todo o processo de limpeza RCA deve ser refeito.

Com este processo, os substratos estão limpos e hidrofílicos, ou seja, ocorre uma redução da tensão superficial da água sobre sua superfície do substrato, portanto, uma vez que usamos soluções aquosas, é possível a obtenção de filmes automontados.

3.4 FILMES AUTOMONTADOS

Existem diversos métodos para a obtenção de filmes finos, como por exemplo, Langmuir-Blodgett (LB), “Casting”, “Spin Coating” (SC) e Automontagem (“Layer-by-Layer” (LbL)). Neste trabalho optou-se pela técnica de automontagem, que tem como principal vantagem a simplicidade dos aparatos experimentais utilizados na fabricação dos filmes. Esta técnica proposta por Decher e colaboradores^[37] possibilita a obtenção de filmes com um alto grau de organização e um controle na deposição no nível molecular, bem como grande homogeneidade sobre grandes superfícies.

O método de adsorção do filme é conseguido através de interações eletrostáticas, entre as cadeias moleculares contendo grupos iônicos distintos, o que permite um controle da espessura dos filmes, possibilitando a confecção de filmes ultrafinos com espessuras nanométricas. As etapas de deposição das camadas podem ser vistas na ilustração da Figura 19. Em linhas gerais, é possível dizer que os filmes são muito estáveis mesmo sobre temperaturas elevadas^[38] apesar de serem formados através de interações eletrostáticas de baixa energia, proporcional a kT , onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Um ponto interessante nesse método é a supercompensação de cargas^[39], pois quando o substrato é imerso, em uma solução de polieletrólito ocorre a adsorção do polímero de carga oposta. Como consequência as cargas

superficiais da camada inferior são neutralizadas, o que cessaria a adsorção de mais material na superfície do filme. No entanto, o que ocorre é uma inversão da polaridade da carga inicial do substrato, possibilitando a formação de novas camadas. A partir disso, o processo de automontagem pode ser dito como auto-regulado^[39], pois assim que uma camada é adsorvida, esta mesma limita a adsorção de mais material, principalmente pela repulsão eletrostática entre as cadeias adsorvidas e as cadeias poliméricas ainda em solução.

Figura 19 – Ilustração da adsorção de uma fina camada de polieletrólito durante o processo de automontagem.

Outro fator importante é a ocorrência de interpenetrações, entre as cadeias poliméricas nos filmes automontados^[40], ou seja, a camada inicial sempre é hidratada pelas camadas posteriormente adsorvidas indicando uma suposta *porosidade* no filme formado. Faremos uso deste fato para o controle dos estados da molécula BY na protonação “*exsito*” na seção 4.3.2.

Temos na Figura 20 uma ilustração da técnica, que consiste na imersão de um substrato, vidro ou quartzo, previamente tratados, em uma solução aquosa, contendo um polieletrólito de carga oposta ao do substrato, ocorrendo assim a adsorção de uma fina camada de polímero. Posteriormente o substrato é seco por um fluxo de N_2 e então imerso em uma solução de polaridade oposta à do polieletrólito, inicialmente depositado. Após a secagem obtemos uma bicamada. A repetição desse processo permite a fabricação de filmes com quantas bicamadas forem desejadas e, ao contrário dos processos de quimissorção, nenhuma ligação primária do tipo covalente precisa ser formada.

Além da vantagem da utilização da água como solvente, os trabalhos de Decher constataram um aumento linear da absorbância do filme formado, à medida que as camadas eram adsorvidas. Assim o método permite o controle da espessura do filme, já que a absorbância é diretamente proporcional à quantidade de material adsorvido.

Apesar do método descrito acima, alteramos as etapas de secagem da técnica de automontagem. Ao invés do fluxo de N_2 , os substratos foram montados em um rotor contendo um pequeno motor DC e girados a uma frequência constante (~ 40 Hz), implicando uma força centrífuga ao excesso de solução presente na superfície do substrato que é, rapidamente expelido pela borda do mesmo. Com essa modificação, pudemos observar uma diminuição no tempo de secagem dos substratos e uma melhora na homogeneidade dos filmes.

Figura 20 – Ilustração do método de automontagem para obtenção de uma bicamada.

3.5 CONVERSÃO TÉRMICA DOS FILMES DE PTHT/DBS

Filmes de PPV são obtidos a partir do tratamento térmico dos filmes de PTHT. Este processo de conversão térmica do PTHT em PPV é usualmente realizado a temperaturas bastante elevadas (~ 230 a 300 °C) durante longos períodos de tempo (~ 3 horas), em vácuo de estufa ($\sim 10^{-6}$ torr)^[41]. Durante este tratamento térmico há a liberação do grupo sulfônico tiofeno de saída (termólise) favorecendo a formação do grupo vinila ($-\text{CH}=\text{CH}-$) do PPV.

Apesar de ser realizado sob vácuo, este procedimento traz alguns inconvenientes, por exemplo, a incorporação de defeitos, como grupos carbonila ($C=O$), que representam um eficiente canal de relaxação não radiativo, de acordo com *Rothberg*^[42]. As reações de foto e termo-oxidação são responsáveis pela incorporação do radical carbonila ($C=O$) no grupo vinila, o que resulta na quebra da ligação correspondente. É proposto também que a forte afinidade eletrônica desta espécie aprisiona excitações eletrônicas, como éxcitons, a conseqüente dissociação das mesmas, levando a supressão do processo luminescente.

Contudo, uma rota de conversão alternativa desenvolvida recentemente por *Marletta e co-autores*^[43], no Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos (USP), foi adotada com o intuito de diminuir os defeitos provocados pelo método de conversão tradicional (**Rota A da Figura 21**), já que a conversão acontece em temperaturas, relativamente, baixas (~ 110 °C), para curtos períodos de tempo (~ 30 minutos) (**Rota B da Figura 21**), resultando em um polímero conjugado com rendimento quântico superior àqueles obtidos convencionalmente.

Este procedimento alternativo de conversão envolve a substituição parcial, em solução, do contra-íon cloro (Cl^-), complexado com o grupo sulfônico (tiofeno), da molécula de PTHT, pelo contra-íon de cadeia longa dodecilbenzeno sulfônico (DBS). O resultado é um copolímero formado por segmentos de PTHT contendo o contra-íon DBS e por PTHT contendo o contra-

íon Cl^- . Com a substituição do Cl^- pelo DBS, foi possível promover a eliminação térmica do grupo de saída tetrahidrotiofeno, que é bastante estável, em temperaturas inferiores às conseguidas pela saída do mesmo, quando complexado com o Cl^- .

Figura 21 – (A) Rota convencional de síntese do PPV via polieletrólito sulfônico PTHT. (B) Rota alternativa de síntese do copolímero (PPV + PTHT) via incorporação do contraíon DBS.

A grande vantagem deste procedimento é que ele permite um controle do tamanho dos segmentos conjugados com grau de conjugação médio n , pois através da eliminação do grupo de saída sulfônico, agora complexado com o DBS, o resultado é um copolímero com segmentos em blocos de PPV,

alternado por segmentos de polímero não conjugados de PTHT, e mais a liberação do tetrahidrotiofeno e do ácido clorídrico.

3.6 ESTRUTURA DOS SISTEMAS ESTUDADOS

3.6.1 RESSONÂNCIA DOS ESTADOS DO BY

O modelo das heteroestruturas, para estudar os processos de transferência de energia, é mostrado, esquematicamente, na Figura 22. Ela é composta de 5 bicamadas de PTHT/DBS, material precursor do PPV, a fim de criar uma camada ativa emissora doadora.

Figura 22 – Esquema de uma heteroestrutura formada pelo substrato, bicamadas de PPV, espaçador e bicamadas do azocromóforo BY

Após o processo de conversão do PTHT em PPV a 110 °C por 30 minutos em vácuo de estufa, foi crescido o filme espaçador de PDAC/PSS com espessura variando de 0 a 30 bicamadas (~3 nm por bicamada). Os

polieletrólitos PDAC e PSS, com estruturas mostradas na Figura 23, foram usados neste trabalho como camadas espaçadoras com a função de separar a camada doadora (PPV) da camada aceitadora de energia contendo BY. Medidas ópticas de espectroscopia de absorção UV-Vis demonstram que a camada espaçadora elaborada a partir destes materiais é opticamente inerte (sem estados energéticos) na região de absorção e emissão do PPV e de absorção do BY. Isto possibilita a separação dos filmes ativos sem, no entanto alterar os processos de transferência de energia entre eles e as características de emissão dos filmes de PPV, como será mostrado na seção 4.1.2.

Figura 23 – Estrutura química dos polieletrólitos PDAC e PSS, utilizados na formação da camada espaçadora.

A última camada superficial aceitadora é formada pelo polycation PDAC e pelo azocromóforo BY, que tem polaridade negativa. A Figura 24 mostra a fórmula estrutural dos compostos utilizados. Nesta camada, foi controlado o nível de protonação do BY através da variação do pH de ambas soluções contendo o poliânion e o BY. Foi também utilizado o procedimento de imergir a estrutura

em água contendo pH regulado em 4 ou 10 para modificar a protonação do BY. A espessura da camada aceitadora variou de 1 a 3 bicamadas de PDAC/BY.

A formação da camada aceitadora de energia é de fundamental importância para o estudo dos processos de transferência de energia. Neste sentido, o PDAC de alto peso molecular foi escolhido dentre os vários polieletrólitos testados como será visto na seção 4.1.3.

Figura 24 – Estrutura química do PDAC e BY, responsáveis pela formação da camada aceitadora de energia.

Foi utilizado esta ordem para as camadas, como mostrado na Figura 22, a fim de não isomerizar, termicamente, o azocromóforo durante o processo de conversão da díade PTHT/DBS em PPV. Assim, primeiramente é efetuado o processo de conversão para obtenção do PPV e, só então, crescidas as bicamadas do espaçador e do azocromóforo, proporcionando também um controle das características dos filmes de PPV através da espectroscopia UV-Vis.

3.6.2 ESTRUTURAS COM GRADIENTE ENERGÉTICO

A possibilidade de conceber filmes finos com diferentes graus de conjugação, aliado a existência de um processo muito eficiente antes da recombinação radiativa, a difusão espectral, possibilitou direcionar o fluxo de energia dentro do filme para um possível aumento da eficiência nos filmes de PPV.

A modulação energética mais simples tem a forma de degrau e é mostrada na Figura 25. A estrutura surgiu pela necessidade de entendimento da resposta da absorbância, excitação e luminescência frente aos filmes com

Figura 25 – Modelos das estruturas para os testes preliminares contendo diferentes incorporações de DBS (15 µL e 450 µL) em 4 mL de PTH. Na estrutura (A) os processos de absorção e fluorescência estão representados pelas setas azul e vermelha respectivamente.

diferentes graus de conjugação. Dois tamanhos de conjugação básicos foram contemplados, um com baixa conjugação, pela incorporação de 15 μL de DBS à solução de PTHT, e outro com segmentos altamente conjugados obtidos através da incorporação de 450 μL de DBS na solução de PTHT. Os formatos, concentrações e espessuras que melhores responderam ao propósito buscado estão representados na Figura 25.

A estrutura (a) na Figura 25 é composta de um degrau contendo 8 bicamadas de PTHT:DBS/PSS, que corresponde a uma incorporação de 15 μL na solução de 4 mL de PTHT, tendo o PSS como o outro polieletrólito durante o processo de automontagem, e um poço de 5 bicamadas de PTHT:DBS/PSS com uma incorporação de 450 μL de DBS na solução de PTHT. A camada com menor conjugação é concebida maior a fim de proporcionar uma menor influencia do filme altamente conjugado e conseqüentemente avaliar o processo de transferência de energia.

A estrutura (b) na Figura 25 é composta também das mesmas quantidades de bicamadas na estrutura (a), porém o modelo da estrutura (b) está invertida de modo a avaliar a influência da excitação do PPV com alta conjugação antes do PPV menos conjugado.

3.7 INSTRUMENTAÇÃO

3.7.1 MEDIDAS DE EMISSÃO INDEPENDENTE DO TEMPO

A absorção de fótons com energia maior que o “*gap*”, produz portadores extras de carga - elétrons e buracos. A recombinação destes portadores pode gerar o fenômeno de fotoluminescência. Muito embora, os canais de recombinação não radiativa, como por exemplo, impurezas e processos de relaxação por multifônons, venham a diminuir o rendimento quântico prejudicando a observação da luminescência em muitos materiais, a medida a baixa temperatura é um recurso utilizado para minimizar estes efeitos degenerativos.

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros de fotoluminescência é mostrado na Figura 26. A medida de fotoluminescência independente do tempo é possível quando uma fonte de luz contínua (CW) é utilizada para a fotoexcitação do material. A excitação é feita, preferencialmente, na banda de absorção mais intensa do material. Para excitar o PPV, utilizamos a luz de um laser de HeCd em 442 nm (KIMMON – Mod IK 5652 R -G). A intensidade do laser foi ajustada para a potência em torno de 1 mW.

Figura 26 – Diagrama esquemático do arranjo experimental para medida do espectro de luminescência (Sistema A) e excitação seletiva (Sistema B) pela técnica de detecção pelo “Lock-in”.

A luz emitida pela amostra é direcionada por meio de um sistema de lentes ($L4$ e $L5$) para a abertura do espectrômetro de meio metro (SPEX 0,5M) com um filtro ($F2$) de luz (Oriel CG 470) para cortar luz espalhada da excitação. No espectrômetro a luz é resolvida em suas componentes por meio de uma grade de difração e, na saída, detectada usando uma fotomultiplicadora Hamamatsu (TFM) de elétron apropriada e alimentada por uma fonte de tensão

em 1000 V. Na região do visível, a faixa de comprimento de onda de detecção da fotomultiplicadora de Arseneto de Gálio, é particularmente útil. Ela opera com uma boa eficiência quântica na faixa de 280-900 nm e apresenta uma perda de corrente no escuro, suficientemente, baixa. A intensidade da luminescência é detectada como uma fotocorrente que é amplificada por um “lock-in” (EG&G Princeton Applied Research – Mod 5209) e convertida para um sinal de voltagem. A maioria dos autores cita a emissão em ‘unidade arbitrária’, isto é devido à dificuldade de calibrar o sistema de detecção de modo apurado.

Nas medidas de luminescência a intensidade da excitação foi modulada por um “chopper” (Stanford Research Systems, inc – Mod SR 540) em uma frequência de 80 Hz. O sistema de detecção “lock-in” é fixado para registrar somente o sinal na frequência de referência. Isto elimina, eficientemente, todos os ‘ruídos’ exceto o sinal de luminescência, aproximadamente, centrados na frequência de modulação. A magnitude e a fase do sinal luminescente que chega ao “lock-in” são então comparadas com o sinal de referência. A variação da temperatura da amostra é feita em um criostato (CRYO Industries – Mod 152-533-DCW) na região de 4 a 300 K.

3.7.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Para medidas de espectroscopia de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi U-2001, aonde uma fonte de radiação, com larga banda de emissão na faixa que vai do ultravioleta próximo, ao infravermelho

próximo (190 a 1100 nm), é usado para excitar as transições entre os estados eletrônicos. As medidas experimentais são apresentadas como um gráfico da absorbância versus comprimento de onda. A Figura 27 ilustra o diagrama dos elementos básicos de que consistem o sistema de medidas de absorbância.

Figura 27 – Sistema óptico do espectrofotômetro Hitachi U-2001 para as medidas de absorbância.

A luz emitida pelas lâmpadas é direcionada para o monocromador (grade toroidal) onde é difratada dispersando-se em componentes espectrais. Cada componente é direcionada para um espelho semitransparente que divide o feixe em dois, um feixe de referência, outro para amostra. A seguir são direcionados para as correspondentes cubetas (porta-amostras) e depois focalizadas, sobre os detectores (fotodiodos de silício) 1 e 2, pelas lentes 1 e 2, respectivamente, onde são convertidos em sinais elétricos.

A luz ao passar através da amostra sofre uma redução na sua intensidade. Esta redução, dI , é proporcional à intensidade incidente I e à espessura dx do material.

$$dI = -\alpha \cdot I dx \quad (19)$$

onde α é o coeficiente de proporcionalidade. Para obter a intensidade que emerge da amostra de espessura x , somamos sobre todas as intensidades do lado esquerdo da equação e sobre toda a espessura do lado direito da equação. Integrando a eq. (19), vemos que a intensidade decai exponencialmente com a espessura:

$$I_f = I_i e^{-\alpha x} \quad (20)$$

A equação acima é a lei fundamental (Lei de Lambert-Beer) que governa a absorção da luz por uma amostra, freqüentemente, expressa como

$$I_f = I_i 10e^{-\beta l} \text{ ou então } \log(I_f / I_i) = -\beta \cdot l \quad (21)$$

onde β é chamado coeficiente de absorção molar que depende da molécula e da freqüência da luz, a constante $T = I_f / I_i$ é chamada de transmitância e $A = \beta l$ a absorbância da amostra, mas em geral escrita como

$$A = \log(1/T) \quad (22)$$

sendo que sua unidade é dada em $1/(\text{concentração} \times \text{comprimento})$, e temos a dependência de β com a freqüência ν de radiação^[44]. Assim podemos fazer $A=A(\lambda)$.

3.7.3 EXCITAÇÃO SELETIVA DA LUMINESCÊNCIA (PLE)

As medidas de excitação seletiva da luminescência consistem na detecção da variação da intensidade de emissão em um comprimento de onda de análise fixo, variando-se o comprimento de onda de excitação em toda a faixa do espectro de absorção da espécie.

Variar o comprimento de onda de excitação implica em excitar a espécie em comprimentos de onda em que sua absorbância tenha valores diferentes. É importante ressaltar que a molécula somente irá emitir, se puder absorver a radiação incidente, o que permitirá que a mesma seja excitada a algum de seus estados eletrônicos excitados. Além disto, irá emitir sinais mais intensos se o comprimento de onda de excitação corresponder a uma transição com alta probabilidade de ocorrência.

Sendo assim, um espectro de excitação deve ser muito similar a um espectro de absorção, isto é, um espectro em que a intensidade de emissão seja proporcional à intensidade de absorção, atingindo o valor zero quando o comprimento de onda de excitação corresponder à absorbância zero e um valor máximo correspondente ao comprimento de onda de absorbância máxima. Como estamos medindo luminescência em um comprimento de onda menor que a absorção, a medida de PLE poderá dar informação espectral de outros processos que ocorrem durante a relaxação energética dos portadores de carga.

Para o nosso caso foi usado um espectrofluorímetro modelo RF5301 PC da Shimadzu, que garante a população do estado excitado através de uma lâmpada de Xenônio. As medidas foram realizadas sendo observado o pico de primeiro fônon do PPV (550 nm) para as nossas amostras.

3.7.4 BIRREFRINGÊNCIA

O processo de birrefringência fotoinduzida foi obtido com base no aparato experimental esquematizado na Figura 28. A medida consiste na anulação do laser de leitura através do uso de 2 polarizadores cruzados (90° um em relação ao outro) e estes a 45° do laser de escrita. Com a incidência do laser de escrita (azul, He-Cd) de polarização linear, as moléculas do azocromóforo BY serão orientadas de modo a se alinharem preferencialmente

Figura 28 – Arranjo experimental para as medidas de foto-orientação do azocromóforo BY e dos processos de transferência de energia para moléculas orientadas de BY.

na direção perpendicular à sua polarização. Devido à birrefringência, a polarização do laser de escrita é girada em relação aos polarizadores cruzados, o que permite sua detecção pelo foto-detector.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES AUTOMONTADOS

4.1.1 FILMES DE PTHT/DBS

A necessidade de obtenção de filmes finos de PPV de alta qualidade torna-se primordial quando necessitamos de uma camada emissora com as mesmas propriedades para cada amostra, a fim de manter as mesmas características para todos os filmes estudados.

Neste sentido, a adoção do contra-íon DBS por *Marletta*^[24] possibilita a confecção dos filmes pelo método de automontagem, que se trata de uma metodologia simples, de baixos custos e que garante um bom controle das características do filme fabricado, uma vez que podemos ter um controle da quantidade de material adsorvido por bicamada e, conseqüentemente da espessura do filme. Outro ponto a favor da utilização do contra-íon DBS é a possibilidade de obtenção de filmes finos de PPV mesmo a baixas temperaturas (~110 °C) reduzindo consideravelmente a quantidade de defeitos, carbonila, introduzidos pelo calor como foi observado por *Marletta*^[24] e *Rothberg*^[42].

A Figura 29 mostra o espectro de absorção para um filme de PTHT/DBS, com 30 segundos de imersão para ambos os polieletrólitos durante o processo de automontagem, em função do número de bicamadas, depositado em substrato de quartzo antes do processo de conversão. Obtemos um filme incolor com picos de absorção em 200 e 230 nm, que são atribuídos às transições entre estados localizados de alta energia, envolvendo os anéis benzeno, no PTHT, e o radical tiofeno do grupo de

saída. Podemos verificar, no gráfico anexo a dependência linear da absorção do filme, em 200 nm, indicando que uma mesma quantidade de material está sendo adsorvida a cada imersão nos polieletrólitos^[37].

Figura 29 – Espectro de absorção em função do número de bicamadas (1-20) de PTHT/DBS antes da conversão térmica. No detalhe, o gráfico da intensidade da absorbância em 200 nm em função do número de bicamadas

Após o processo de conversão do filme de PTHT/DBS obtemos um filme de coloração amarelada com pico de absorção em torno de 450 nm, devido a transições ópticas entre estados π - π^* do PPV conjugado, como pode ser verificado na Figura 30 para um filme originado de 5 bicamadas de PTHT/DBS.

Figura 30 – Espectro de absorção e emissão para um filme de 5 bicamadas de PTHT/DBS após processo de conversão a 110 °C por 30 minutos em vácuo de estufa.

A Figura 30 mostra o espectro de absorção e emissão característicos para o filme de PPV após tratamento térmico. Pode-se verificar a presença de estruturas vibracionais bem resolvidas para a PL, em amostras medidas a temperatura ambiente, de acordo com o método adotado na seção 3.7.1.

4.1.2 FILME ESPAÇADOR – PDAC/PSS

Os filmes tidos como espaçadores, formados pelo par PDAC/PSS, já apresentados na seção 3.6, neste trabalho, têm a função de proporcionar o controle do posicionamento das bicamadas aceitadoras, em relação às bicamadas doadoras de PPV, como será visto na seção 4.3.1.

O crescimento dos filmes foi monitorado por absorção UV-Vis, apresentando um crescimento linear, em função do número de bicamadas adsorvidas, como pode ser verificado na Figura 31, para um tempo de imersão de 30 segundos em cada polieletrólito. Também se pode notar a

inatividade óptica da camada espaçadora para a faixa de 300 a 700 nm, que corresponde às absorções do PPV e do BY, bem como da emissão do PPV.

Figura 31 – Espectro de absorbância para o filme espaçador (PDAC/PSS) em função do número de bicamadas. No detalhe o gráfico da intensidade da absorbância em 225 nm em função do número de bicamadas

4.1.3 FILMES DE AZOCORANTES

O azocorante utilizado, neste trabalho, Brilliant Yellow (BY), tem a finalidade de atuar como um supressor da energia fotoexcitada do PPV, a fim de sondar o processo de transferência de energia de um emissor para um aceitador (seção 4.3) e controlar processos radiativos através do fotoalinhamento molecular (seção 4.3.4). Outro motivo para justificar o uso do BY é o fato de ser um indicador de pH, portanto, é possível mudar sua posição espectral pela simples mudança do pH da solução (seção 4.3.1).

Neste trabalho, será utilizado os valores de 4 e 10 para o pH da solução como pode ser visto na Figura 32. Observa-se um deslocamento da banda de absorção correspondente a transições $\pi-\pi^*$ do BY^[45]. O deslocamento espectral com o pH se deve aos diferentes graus de protonação da molécula de BY em solução. Veremos abaixo que essa protonação se preserva nos filmes automontados.

Figura 32 – Espectro de absorção de duas soluções de Brilliant Yellow em pH=4 e pH=10.

Diversos policátions Poly(allylamine hydrochloride) (PAH), Poly(ethylenimine) (PEI) foram usados com o intuito de verificar qual teria a melhor deposição de cada bicamada por automontagem e as melhores propriedades ópticas dos filmes de policátion/BY. A Figura 33 mostra a diferença proporcionada por um filme confeccionado com os policátions PAH e PDAC, para BY ajustado em pH=10. Pode-se verificar neste gráfico que o filme com o PDAC apresenta-se mais deslocado para o vermelho e uma banda espectral mais estreita com relação ao filme contendo PAH.

Estes resultados são importantes, pois o modelo da heteroestrutura proposto necessita de um bom deslocamento espectral entre os filme de pH=4 e pH=10, e quanto mais deslocado para o vermelho, melhor espera-se que sejam os resultados com o processo de transferência de energia.

Figura 33 – Espectro de absorção para dois filmes de BY em pH=10 variando o polícatión usado no processo de fabricação.

O crescimento dos filmes depositados em pH=4 e pH=10 sobre substrato de quartzo foram monitorados por espectroscopia UV-Vis. O tempo de imersão dos substratos, nas soluções de polieletrólitos, que garantiram melhores resultados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 – Tempos de imersão dos substratos para o filme de PDAC/BY nos pHs 4 e 10.

Tempo de imersão	pH=4	pH=10
PDAC	1'	1'
BY	4'	4'

A Figura 34 mostra o espectro de absorção de um filme com 10 bicamadas de PDAC/BY em pH=4 sendo monitorado a cada 2 bicamadas. Observa-se que os filmes com esse grau de protonação possuem seu pico de absorção correspondente à transição π - π^* em torno de 410 nm e seu pico de absorção correspondente à transição n - π^* em torno de 200 nm. No detalhe pode-se verificar o crescimento linear da absorbância indicando que uma mesma quantidade de material está sendo adsorvido por bicamada. Este fato caracteriza o controle do crescimento ao nível de bicamada proporcionado pelo método de automontagem.

Figura 34 – Espectro de absorção em função do número de bicamadas (1-10) de PDAC/BY em pH=4. No detalhe o gráfico da intensidade da absorbância em 410 nm em função do número de bicamadas.

Resultado análogo foi observado para o filme com 12 bicamadas de PDAC/BY em pH=10, como pode ser comprovado na Figura 35. Neste caso, o pico correspondente à transição π - π^* está posicionado em torno de 510

nm. Porém, a transição $n-\pi^*$ continua em torno de 200 nm. No detalhe verifica-se, novamente, o crescimento linear da absorbância em função do número de bicamadas da díade PDAC/BY. Destes resultados, pode-se verificar que o estado de protonação é transferido para os filmes no processo de automontagem.

Figura 35 – Espectro de absorção em função do número de bicamadas (1-12) de PDAC/BY em pH=10. No detalhe o gráfico da intensidade da absorbância em 510 nm em função do número de bicamadas.

4.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS DO SISTEMA PPV/BY

4.2.1 SINTONIA ENTRE ESTADOS DO PPV E BY PELA PROTONAÇÃO

Diferentes estados de protonação do azocorante Brilliant Yellow (BY) podem ser obtidos a partir de mudanças do pH da solução antes do processo de fabricação dos filmes, como pode ser visto na seção 4.1.3. Esta protonação causa o deslocamento dos estados conjugados do BY em

relação aos estados relacionados com a absorção e emissão do PPV. Assim, é possível sintonizar os estados do aceitador (BY) para ficar ressonante com a emissão (pH=10) ou sintonizá-lo com a absorção (pH=4), como pode se visto na Figura 36. Esta diferente superposição de estados pode alterar as taxas de transferência de energia entre o PPV e o BY. Segundo a teoria de Förster^[1], esta transferência é efetiva quando a superposição entre os estados emissivos do PPV (entre 500 e 700 nm) e os estados de absorção do BY é máxima. Este é o caso do posicionamento da banda 2 em relação à emissão do PPV. Já para a banda 1, sua superposição com a emissão do PPV é mínima. Espera-se, portanto, uma pequena taxa de transferência entre o PPV e o BY. Assim, o BY com

Figura 36 – Comparação de espectros de absorbância e luminescência do PPV com absorbâncias de filmes do azocromóforo BY ajustados para pH iguais a 4 e 10.

deferentes graus de protonação pode ser utilizado para controlar a emissão do PPV devido a sua baixa eficiência de luminescência.

No entanto outros métodos podem ser empregados para a variação do estado de protonação do azocromóforo como pode ser visto nos tópicos seguintes.

4.2.2 SINTONIA ENTRE ESTADOS DO PPV E BY POR IRRADIAÇÃO LUMINOSA

Por se tratar de azocromóforo, o Brilliant Yellow (BY) pode ter sua banda sintonizada por luz. Essa sintonia pode ser verificada na Figura 37, onde um filme com 5 bicamadas de PDAC/BY, inicialmente preparado com pH=10, sofre uma alteração em sua banda espectral após ser irradiado, com luz visível. Verifica-se que o BY passa a assumir as características de um filme confeccionado em pH=4 após a irradiação por 74 minutos. Pode-se notar pela análise de linha espectral que a banda de absorção, quando preparado em pH=10, é composta pela contribuição das bandas características de um filme fabricado em pH=10 (Banda 2) e de uma outra (Banda 1) está presente em um filme confeccionado em pH=10.

Figura 37 – Dependência dos estados conjugados do BY com o tempo de irradiação em luz visível. As linhas contínuas foram obtidas por meio de análise de forma de linha espectral.

Pode-se notar a partir de uma análise da forma de linha da absorção com duas gaussianas, um decréscimo da Banda 2 e um leve aumento da Banda 1. Esta análise também mostra que a preparação em pH=10 não é suficiente para caracterizar um único estado de protonação da molécula de BY. Além disso, podemos modificar a superposição entre os estados do BY em relação aos estados do PPV e alterar, conseqüentemente, os processos de transferência de energia nestes materiais.

4.2.3 CONTROLE "EXSITO" DA PROTONAÇÃO DO BY

O azocromóforo BY é de uma versatilidade surpreendente diante da variação de sua banda espectral. Além da variação proporcionada pelo

ajuste do pH da solução antes da fabricação dos filmes e pela irradiação luminosa, pode-se proporcionar a mudança no estado de carga do azocromóforo pela imersão do filme, já pronto, em uma solução aquosa com pH ajustado referente à posição espectral que se deseja.

A Figura 38 ilustra a variação do espectro de absorbância de um filme 10 bicamadas de PDAC/BY, previamente preparado em pH=4, ao ser imerso em uma solução aquosa com pH ajustado para 10. É possível notar que, após cada imersão, tem-se uma forte variação espectral da absorção do filme com o tempo de imersão. A partir de um ajuste com duas gaussianas

Figura 38 – Dependência da absorbância de um filme de BY preparado em pH=4 com o tempo de imersão em água com pH=10 (os pontos são espectros experimentais e as curvas contínuas foram obtidas por análise de forma de linha).

infe-re-se uma queda na intensidade da Banda 1 e um aumento, seguido de um deslocamento espectral da Banda 2. Essa variação deve-se à mudança

do estado de carga do BY, mesmo após a fabricação do filme, e é importante para promover a sintonia espectral entre os estados eletrônicos do aceitador (BY) e do doador (PPV).

A Figura 39 mostra um gráfico das áreas das gaussianas (Bandas 1 e 2) utilizadas no ajuste de forma de linha dos espectros de absorbância ilustrados na Figura 38, para diferentes tempos de imersão em solução aquosa de pH=10.

Figura 39 – Variação da área das gaussianas obtidas no ajuste da forma de linha dos espectros da Figura 38 representadas pelas Bandas 1 e 2.

Observa-se, a partir da Figura 39, que a inversão das áreas indica uma mudança no estado de carga do BY e uma conseqüente alteração em sua estrutura energética. Conclui-se que, com o procedimento utilizado, não é possível obter um estado final contendo somente de estados associados à Banda 2. Isto pode ser uma conseqüência da instabilidade do estado de

carga molecular que produz a Banda 2 observada neste trabalho. É importante salientar que as Bandas 1 e 2 estão relacionadas a duas populações moleculares distintas, associados a dois estados de carga também distintos.

Resultado análogo foi obtido para os filmes fabricados em pH=10 imersos em solução aquosa de pH=4, porém a variação das bandas dá-se de modo contrário, ou seja, a Banda 1 cresce, enquanto a Banda 2 reduz seu peso espectral durante o processo de imersão.

Diante da possibilidade de mudança, nos estados do BY, após a confecção do filme através da imersão em solução aquosa de diferente pH, é interessante verificar qual a influência dessa variação espectral, nas heteroestruturas propostas, para o estudo de transferência de energia, como será visto na seção 4.3.2.

4.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA PARA HETEROESTRUTURAS EM MULTICAMADAS

Existem vários arranjos poliméricos sendo empregados no estudo da transferência de energia, dentre eles podemos destacar estruturas de multicamadas^[46-48], em que se têm camadas doadoras e aceitadoras separadas por uma camada espaçadora. Pode-se fazer uso de blends^[49], em que moléculas doadoras e aceitadoras são misturadas em uma mesma camada. Outro método também eficiente consiste em incorporar cadeias supressoras de energia na própria cadeia do polímero emissor^[50], ou então, no caso do PPV, estudar tais processos através da quebra de conjugação de

suas cadeias pelo processo de fotodegradação^[51], já que o PPV, preferencialmente, decai radiativamente em cadeias com alto grau de conjugação.

Neste trabalho, optou-se pela estrutura em multicamadas, pois isso facilitaria a separação controlada entre a camada supressora de energia (azocorante BY) e a camada do polímero emissor de luz (PPV). O modelo da heteroestrutura está esquematizado na seção 3.6 e é propício para sondar o processo de transferência de energia dos estados excitados do PPV para o azocromóforo BY pela variação de 3 parâmetros:

1. A distância entre as camadas doadoras/aceitadoras através do número de bicamadas da camada espaçadora.
2. A superposição espectral entre as bandas de emissão do doador (PPV) e de absorção do aceitador (BY) pela variação do pH da solução do azocorante durante a fabricação do filme, ou pela imersão do filme já pronto na solução com o pH desejado.
3. A orientação do azocromóforo utilizando-se o fotoalinhamento do BY.

O processo de TEE (ver seção 2.3.), entre moléculas que pertencem a camadas distintas, em uma heteroestrutura orgânica, depende de uma variedade de interações de origem eletromagnética. Em se tratando de distâncias muito pequenas (da ordem das distâncias atômicas), para que ocorra a TEE, uma completa descrição através da mecânica quântica se faz necessária. No entanto, o tratamento clássico (modelo de dipolo) pode descrever quantitativo, porém, aproximadamente, o fenômeno em uma

ampla faixa de distâncias entre as moléculas interagentes. A simplicidade do modelo clássico e as diferentes abordagens físicas que ele fornece, no mecanismo da transferência de energia, o tornam atrativo no uso em uma vasta classe de problemas.

Existe um número considerável de mecanismos através dos quais uma molécula excitada, vista como um dipolo oscilante, pode ser influenciada pela proximidade de uma outra molécula aceitadora. Em um dos mecanismos mais freqüentes, a molécula excitada (doadora) transfere energia através do campo próximo local do seu dipolo para estados energéticos de outra molécula aceitadora nas suas imediações, desde que as condições de ressonância entre estados energéticos, distância e orientação entre seus momentos dipolo sejam favoráveis. Este mecanismo é muito eficiente e pode diminuir o tempo de vida de uma molécula excitada em várias ordens de magnitude.

4.3.1 CONTROLE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE VARIAÇÃO DA ESPESSURA DA CAMADA ESPAÇADORA

O controle da luminescência de uma camada doadora de PPV pela transferência de energia (TEE) da excitação eletrônica para uma camada aceitadora extremamente fina de PDAC/*Brilliant Yellow* (ou BY, aceitador) se mostrou bastante eficiente neste trabalho. Nesta seção, as taxas de transição por TEE foram alteradas através da variação da espessura de uma camada espaçadora de PDAC/PSS entre as camadas doadoras e aceitadoras, conforme a heteroestrutura esquematizada na seção 3.6

A Figura 40 mostra a variação da luminescência da camada de PPV (5 bicamadas do precursor PTHT/DBS) em função do número de bicamadas do material espaçador, em heteroestruturas contendo uma única bicamada de BY depositado em pH=4 e pH=10. A figura também mostra o espectro da mesma camada de PPV (sem a camada de BY) para efeito de comparação. Destes resultados pode-se verificar uma forte supressão da luminescência com o decréscimo da espessura da camada espaçadora para os dois casos considerados. A intensidade da luminescência se aproxima da emissão da amostra de referência (somente PPV) quando são atingidas 30 bicamadas do material espaçador.

Figura 40 – Espectro e emissão de 5 bicamadas de PPV em função do número de bicamadas espaçadoras em heteroestruturas contendo uma bicamada de BY preparada a) em pH=4 e b) em pH=10. A área hachurada indica a sobreposição espectral entre a emissão do PPV e a absorção para os filmes de BY em pH=4 e 10.

A intensidade integrada dos espectros de luminescência mostrados na Figura 40 é mostrada na Figura 41, em função da espessura da camada espaçadora, para os dois casos de uma camada de BY preparadas em

pH=4 e pH=10. Neste gráfico, o valor da intensidade integrada foi normalizado com a intensidade da amostra de PPV tomada como referência. Observa-se deste resultado um maior efeito da transferência de energia para as amostras contendo BY preparado em pH=10 do que aquelas preparadas em pH=4. A intensidade cai 10 vezes (5 vezes) para pH=10 (pH=4) quando não existe espaçador entre o PPV e o BY. É interessante notar que somente uma camada de BY (espessura de alguns nanômetros) é suficiente para suprimir a luminescência de modo eficiente. O aumento da luminescência observado na Figura 41 está longe daquele previsto pela teoria de Förster para o caso da transferência de energia em sistemas moleculares

Figura 41 – Intensidade integrada da luminescência mostrada na Figura 40 em função do número de bicamadas espaçadoras para os casos da camada de BY preparada em pH=4 e em pH=10. A intensidade da luminescência foi normalizada com a intensidade da amostra de PPV tomada como referência.

isotrópicos em três dimensões (Figura 13). Isto sugere que este modelo precisa ser modificado para o caso das estruturas planares estudadas neste trabalho. Além disso, outros efeitos, como a interpenetração das moléculas de BY ao longo da camada espaçadora, podem estar influenciando o processo de transferência de energia nessas estruturas. Porém, evidências de interpenetração das camadas não puderam ser comprovadas durante o andamento dos experimentos.

Como pôde ser observado na Figura 36, existe uma grande superposição entre os estados energéticos do filme de BY, em pH=10, com espectro de emissão do PPV, possibilitando uma alta taxa de transferência de energia de acordo com a teoria de Förster quando o azocromóforo está próximo ao PPV. No entanto, para um filme de BY confeccionado em pH=4 observamos uma pequena superposição entre seu espectro de absorção e o espectro de emissão do PPV, o que resultaria em uma baixa taxa de transferência de energia entre os estados finais de emissão e os estados do BY. Contudo é possível notar na Figura 40b e no gráfico da Figura 41, que ainda existe uma forte supressão na luminescência devido aos processos de transferência de energia para o BY preparado em pH=4.

Estes resultados demonstram que a condição de ressonância, prevista por Förster, entre o estado final de emissão do doador e os estados da molécula aceitadora não é suficiente para explicar os processos de transferência de energia. Isto sugere que processos de transferência entre o PPV e o BY concorrem de forma eficiente com os processos de transferência entre segmentos conjugados de PPV que levam a relaxação energética durante a difusão espectral.

A Figura 42 ilustra bem estes processos fotofísicos concorrentes. Portadores de carga são gerados pela fotoexcitação do PPV. Este estado excitado (aqui denominado de excitação) tem um tempo de vida muito curto (da ordem de picosegundos) e vários processos radiativos e não radiativos, competitivos entre si, são responsáveis pela sua relaxação energética. O principal processo é denominado de difusão espectral. Este processo envolve a migração da excitação entre as cadeias ou ao longo das cadeias do PPV através de sucessivas transferências de energia. Após cada transferência, ocorre a relaxação energética interna dentro de cada segmento através de processos multifônons. Como resultado, a excitação é transferida dos segmentos conjugados fotoexcitados pequenos (de alta energia) para os segmentos longos (de baixa energia), onde ocorre o decaimento radiativo. Estes processos de relaxação energética ocorrem entre a excitação de portadores de carga (em femtosegundo) e a etapa final que envolve recombinação radiativa destes portadores (~nanosegundo) com a emissão de um fóton. Durante este tempo, a excitação pode ser suprimida por outros processos não radiativos. Estes canais concorrentes podem envolver os estados do BY através da Banda 1 de alta energia e a Banda 2 de mais baixa energia (ver esquema). Dependendo da interação entre os estados do PPV e as bandas 1 e 2 do BY, as taxas de transferências K_1 e K_2 podem ser da mesma ordem de magnitude daquelas envolvidas na difusão espectral. Assim, é possível que a excitação seja transferida para o BY durante a difusão espectral através dos estados da Banda 1, característica de amostras preparadas em pH=4. Isto explicaria a variação da luminescência nessas amostras.

Figura 42 – Esquema energético para a representação da TEE durante a difusão espectral em heteroestruturas de multicamadas.

Medidas de excitação seletiva da luminescência (PLE) podem dar indícios dos estados energéticos que estão suprimindo a luminescência em altas energias. A Figura 43 mostra os espectros de PLE das mesmas amostras cuja luminescência é apresentada na Figura 40, para as heteroestruturas de transferência contendo uma camada de BY depositado em pH=4 e pH=10. Os espectros de PLE foram normalizados no ponto de maior intensidade, para uma melhor visualização das mudanças na forma de linha.

Pode-se observar, na Figura 43 que os espectros de PLE são, nitidamente, diferentes dos espectros de absorção do PPV. Os espectros de PLE são mais intensos na região de menor densidade de estados, na região de grandes comprimentos de onda de excitação. Para comprimentos de onda menores, a densidade de estados do PPV aumenta enquanto que a intensidade da PLE cai monôtonicamente. Este decaimento depende da

Figura 43 – Espectro de excitação seletiva (PLE) para diversas heteroestruturas em função do número de bicamadas espaçadoras para uma bicamada de BY preparada em a) pH=4 e b) pH=10. O espectro de absorvância da camada emissora de referência é mostrado para efeito de comparação.

espessura do espaçador e é mais acentuado quando a camada de BY está próxima da camada emissora de PPV e para a amostra preparada em pH=10.

Este resultado vem reforçar a hipótese de que os processos não radiativos estão atuando de modo eficiente na desativação da excitação do PPV para as bandas 1 e 2 durante o processo de relaxação energética. É interessante notar que estes processos ocorrem mesmo na região de altas energias, que corresponde à condição de ressonância da Banda 1. Estas medidas indicam também que, além da desativação através do BY, outros processos não radiativos, muito eficientes, estão atuando de modo a alterar, profundamente, o espectro de excitação da amostra de PPV de referência, em relação à densidade de estados medida no seu espectro de absorvância.

Como estes filmes são muito finos (5 bicamadas) e são tratados em ambiente e atmosfera não controlados, pode-se inferir que centros desativadores da luminescência, tais como a carbonila^[51], podem ser responsáveis por outros canais não radiativos nestas amostras.

O resultado acima nos levou ao estudo de estruturas de transferência de energia com gradiente energético que será apresentado na seção 4.4

4.3.2 CONTROLE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE A PROTONAÇÃO “EXSITO” DO BY

A habilidade de moldar e controlar polímeros semicondutores com propriedades moleculares exclusivas tem produzido uma grande variedade de aplicações que não encontram similares em outros materiais. A possibilidade de mudança no estado energético do BY é de grande valia, pois se pode controlar no nível molecular os processos de luminescentes do PPV. Nesta seção, será apresentado o efeito da protonação do BY após a confecção dos filmes. Deste modo, diversas heteroestruturas de transferência (ver seção 3.6.1) foram confeccionadas em BY em pH=10 e imersas em uma solução aquosa com pH ajustado para 4. O mesmo foi realizado para heteroestruturas preparadas em pH=4 e imersas em solução aquosa com pH=10.

A Figura 44a (b) mostra os espectros de luminescência de estruturas de transferência de energia, contendo uma bicamada de BY preparada em pH=4 e (pH=10) medidos, após diferentes tempos de imersão, em solução aquosa contendo pH=10 (pH=4). A espessura da camada espaçadora foi de

18 (24) bicamadas de PDAC/PSS. A intensidade da luminescência apresenta variações semelhantes, porém inversas, com o tempo de imersão. É possível observar na Figura 44a, uma queda da luminescência de aproximadamente 60 % que pode ser explicada por um aumento da taxa de TEE da excitação do PPV para estados ressonantes de baixa energia associados à Banda 2 durante a imersão. O inverso ocorre (Figura 44b) quando os estados associados à Banda 2 são suprimidos em detrimento da formação da Banda 1.

Figura 44 – a) Espectro de emissão para a heteroestrutura com 18 bicamadas de espaçador e BY preparado em pH=4 em função do tempo de imersão em solução aquosa com pH=10. b) O mesmo para a heteroestrutura com 24 bicamadas de espaçador e BY preparado em pH=10 em função do tempo de imersão em solução aquosa com pH=4.

Um ponto interessante a se ressaltar é que dependendo do meio utilizado como solução imersão, as mudanças na luminescência e na

absorção podem ocorrer instantaneamente, sugerindo que estas estruturas podem ser utilizadas como sensores ópticos reversíveis.

4.3.3 CONTROLE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE A SELETIVIDADE DA BANDA POR ILUMINAÇÃO

Na seção 4.2.2 foi demonstrado que é possível selecionar os estados do BY através da iluminação, possibilitando uma outra forma de controle dos processos de transferência de energia em estruturas de multicamadas.

Como vimos, filmes de BY em pH=10 apresentam contribuição espectral das Bandas 1 e 2. Quando irradiado, verifica-se a queda da Banda 2 e um sutil aumento da Banda 1, tornando-se possível controlar a luminescência em uma estrutura de transferência em função do tempo de irradiação.

A Figura 45 mostra a dependência da intensidade da luminescência do PPV, em função do tempo de radiação com laser de excitação em 442 nm, para uma amostra em multicamadas, contendo 8 bicamadas espaçadoras, entre o PPV e o azocromóforo BY. Neste experimento, o PPV foi excitado através do substrato de vidro usando uma luz circularmente polarizada, a fim de eliminar efeitos de absorção e de reorientação do BY. Pode-se notar que a intensidade da amostra em pH=10 aumenta em torno de 50 % quando o tempo de irradiação variou de 0 a 300 segundos. Este resultado indica que os estados da Banda 2 do BY, ressonantes com os estados emissivos finais do PPV, estão suprimindo parcialmente a luminescência do PPV. Este efeito ocorre com menor intensidade (~10 % de

aumento) para a amostra preparada em pH=4. Neste caso, o pequeno aumento observado se deve à variação residual da Banda 2.

Figura 45 – Intensidade da luminescência do PPV em função do tempo de irradiação com o laser de excitação de 442 nm. Neste experimento o PPV foi excitado através do substrato de vidro e usando luz circularmente polarizada para eliminar os efeitos absorção e reorientação do BY.

4.3.4 CONTROLE DA FOTOLUMINESCÊNCIA PERANTE O FOTOALINHAMENTOS DO MOMENTO DE DIPOLO DO BY

As mudanças dos processos fotofísicos do polímero luminescente se pode fazer pelo controle orientacional dos momentos de dipolos envolvidos entre camadas doadoras compostas por moléculas do polímero emissor e camadas receptoras à base de azocorante (receptor). Nesta seção, isto será feito através da foto-orientação das moléculas de azocorante em relação ao

polímero doador. Diante disso, a transferência de energia do PPV, mediante a variação orientacional do momento de dipolo do BY, também auxiliará no entendimento de tais processos e no controle da luminescência do PPV.

Primeiramente, foi necessário verificar a variação orientacional dos momentos de dipolo do azocromóforo BY, através do aparato experimental para medida de birrefringência descrito na seção 3.7.4.

A Figura 46 mostra o gráfico da intensidade do laser de leitura não ressonante (He-Ne em 632 nm) frente a variação da orientação para dois filmes extremamente finos (10 bicamadas) de PDAC/BY preparados em pH=4 e pH=10. Pode-se notar que, quando ligado o laser de escrita, é

Figura 46 – Variação da intensidade do laser de leitura frente a variação da birrefringência para dois filmes de BY preparados em pH=4 e pH=10.

verificado um aumento da intensidade do laser de leitura, que antes era praticamente nula, indicando a reorientação das moléculas no filme de BY, que assumem uma configuração orientacional que é predominantemente perpendicular à polarização do laser de escrita. A queda na intensidade do laser de leitura ocorre ao se desligar o laser de escrita. Isto mostra que a anisotropia gerada pelo fotoalinhamento pode ser parcialmente extinta pelo desligamento do laser. Este efeito é característico para cada material e está associado ao rearranjo molecular induzido pela temperatura^[52].

Diante da possibilidade de reorientação das moléculas do azocromóforo, o controle do processo de transferência de energia em função da mudança do momento de dipolo do BY torna-se viável. A Figura 47 mostra, de forma esquemática, a configuração de camadas da amostra utilizada no experimento, bem como o aparato experimental utilizado para a medida de polarização da luminescência, frente à variação da orientação do momento de dipolo do azocromóforo BY. A amostra foi excitada com o laser de He-Cd (442 nm) através da camada superior de BY e, a polarização da luminescência foi analisada por um polarizador linear (analisador) rotativo, antes de ser detectada por um fotodiodo de grande área. A amostra consiste de um substrato de vidro no qual foram depositadas a) 5 bicamadas de PTHT/DBS, material precursor do PPV emissor de luz, convertido a 110 °C por 30 min, b) 12 bicamadas espaçadoras inertes de PDAC/PSS e c) 1 bicamada de PDAC/BY.

Figura 47 – Representação esquemática da medida luminescência integrada com a variação na orientação do momento de dipolo do aceitador.

Em uma medida preliminar, verificou-se o comportamento da luminescência de filme de PPV sem a camada de BY através da variação do ângulo do analisador. Tal medida está representada na Figura 48. Observa-se uma variação de cerca de 4 vezes entre a intensidade máxima (orientação paralela do polarizador em relação ao vetor campo elétrico da luz do laser de excitação) e a intensidade mínima (orientação perpendicular ao vetor campo elétrico o laser).

Desta medida verifica-se, uma forte polarização do filme que é típica dos filmes de PPV preparados pela técnica de automontagem^[53]. A menos de uma pequena variação, devido ao ajuste, na óptica de detecção, as intensidades máximas e mínimas não variam com o tempo, correspondendo à variação angular do analisador.

Figura 48 – Variação da luminescência integrada de filme contendo somente 5 bicamadas de PPV (sem a camada de BY) em função da variação angular do analisador.

Quando uma única bicamada de PDAC/BY é colocada sobre o espaçador após a conversão do PPV, verifica-se um aumento da intensidade da luminescência e de sua polarização durante o tempo da medida. Este resultado pode ser visto na Figura 49. O aumento da intensidade da luminescência se deve a reorientação dos momentos de dipolo na direção perpendicular à polarização do laser, o que diminui a TEE do PPV para o BY na direção do vetor campo elétrico do laser de excitação. Este efeito também aumenta a polarização da luz emitida através da camada de BY. Quando a reorientação do BY é máxima, a TEE passa ser preferencialmente na direção perpendicular à orientação do laser. Assim a intensidade e polarização da luminescência, observadas na direção paralela à excitação, aumentam com o tempo.

Figura 49 – Variação da luminescência com a mudança orientacional do momento de dipolo do azocromóforo BY.

Como o BY apresenta uma isotropia na orientação dos momentos de dipolo, qualquer componente oriunda do PPV, pode, através TEE, ser abatida pelo BY. Contudo, quando temos uma direção preferencial para os momentos de dipolo, somente as componentes paralelas a este podem ser transferidas para o BY, limitando o processo de transferência e, aumentando a taxa da recombinação radiativa, conseqüentemente, aumentando a luminescência do PPV.

Além disso, a variação da luminescência integrada não é maior devido à pequena espessura da camada de BY no filme, pois as medidas estão sendo feitas com um filme contendo somente 1 bicamada de PDAC/BY.

4.4 ESTRUTURAS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA COM MODULAÇÃO ENERGÉTICA

Polímeros orgânicos emissores de luz apresentam propriedades físicas bastante singulares. Dentre elas, pode-se destacar a facilidade de migração da excitação de um sítio específico para outro, induzindo o transporte de portadores de carga para segmentos conjugados longos (menor energia) que pode culminar, em processos radiativos finais, como a luminescência. Dentro deste contexto, filmes nanoscópicos ultrafinos, com estrutura em multicamadas, que utilizem os processos de TEE, têm despertado a atenção de muitos pesquisadores pela ampla perspectiva em aplicações tecnológicas.

O fenômeno da migração de energia tem sido comparado ao efeito antena^[2]. Este mecanismo de transferência ressonante Förster se origina da interação dipolo-dipolo (raio de interação < 10 nm) entre doador e aceitador, exigindo a superposição energética entre os estados inicial e final. Em materiais poliméricos esta superposição é favorecida pela larga distribuição energética de estados e pelo forte acoplamento elétron-fônon, privilegiando a transferência da excitação para as moléculas com comprimento de conjugação maiores (menor energia).

Diante desse estudo, pode-se concluir que, eficientes processos de migração da excitação ocorrem, por grandes distâncias (~ 10 nm), entre segmentos conjugados antes da supressão desta excitação por processos radiativos e ou não radiativos.

Este resultado é suficiente para garantir que os processos TEE promovam o transporte de portadores de carga fotoexcitados, para regiões da amostra onde a probabilidade de emissão é maior. Sendo assim, o uso de uma engenharia molecular específica para produzir estruturas de transferência de energia contendo gradiente energético, ao longo de uma ou mais direções, pode induzir a migração de portadores para um pequeno volume do material ou para moléculas específicas, de modo a alterar a probabilidade de recombinação radiativa. Usaremos uma abordagem inédita desenvolvida neste trabalho. Serão produzidas camadas de PPV com diferentes tamanhos de conjugação de modo a produzir uma modulação energética ao longo da direção de deposição das camadas, como mostrado no esquema da Figura 50.

Figura 50 – Exemplos de estruturas com gradiente energético ao longo da direção de deposição.

4.4.1 PPV COM DIFERENTES TAMANHOS DE CONJUGAÇÃO

Para a produção de estruturas de transferência de energia com gradiente energético é necessário um material com lacunas de energia ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) diferentes. Diante do interesse de produzir estruturas com

um único material, a variação da lacuna de energia tem de ser feita, através da variação do tamanho dos segmentos conjugados^[15]. Para isso faz-se necessário o uso da metodologia descrita na seção 4.1.1, pois possibilita a produção de filmes, com alta estabilidade e diferentes distribuições de tamanhos de segmentos conjugados. A variação da concentração de DBS na solução precursora permite controlar, de forma seletiva, a distribuição de segmentos conjugados ao longo do copolímero $(PPV)_n(PTHT)_m$ ^[24]. Além disso, vamos associar esta nova metodologia de incorporação seletiva do DBS na cadeia polimérica do PTHT (material precursor do PPV) com a conversão rápida do PPV para fazer o controle da distribuição de segmentos (ver seção 3.5).

Neste sentido, o contraíon DBS foi incorporado diretamente na solução de PTHT e fez-se uso do PSS, como polieletrólito negativo, para completar o processo de automontagem da bicamada. A incorporação aleatória de determinada concentração de DBS, em solução de PTHT, privilegia um comprimento de conjugação médio, específico para os segmentos conjugados de PPV. O limite deste procedimento está na solubilidade máxima do sistema PTHT:DBS^[8, 24]. O fato do PSS não promover a conversão do PTHT:DBS em PPV possibilitou a confecção de filmes automontados de PPV com graus de conjugação médios variados^[8].

A Figura 51 mostra a absorbância medida em 200 nm, em função do número de bicamadas de PHTH:DBS/PSS, para vários volumes de DBS (10^{-2} M) adicionados à solução precursora de 4 ml de PTHT (0,5 g/L). Verifica-se que a deposição dos filmes de PHTH:DBS/PSS cresce

Figura 51 – Cinética de crescimento para diversos filmes variando o volume de DBS incorporado à solução de PTHT.

linearmente, com o número bicamadas, para todos os volumes de DBS incorporados ao PTHT. Este resultado é importante para a confecção das estruturas de multicamadas. No entanto, a taxa de deposição de cada bicamada aumenta com o aumento do volume de DBS incorporado.

A Figura 52a apresenta os espectros de absorção de filmes de PPV, com 10 bicamadas (bulk), na região da banda conjugada para diferentes volumes de DBS (10^{-2} M) incorporados ao PTHT. A escala logarítmica foi utilizada para colocar em evidência as pequenas intensidades de absorção. Diferentemente do procedimento descrito na seção 3.5, os filmes foram convertidos a 110°C por apenas 15 minutos, a fim de salientar a variação do tamanho de conjugação.

Observa-se que o máximo da banda de absorção, relacionado com os estados conjugados do PPV, se desloca de 0.5 eV para altas energias com a diminuição do volume de DBS. Isto indica uma redução do tamanho efetivo de conjugação n dos segmentos de PPV^[54]. Além disso, a intensidade da absorbância cai na região de estados não localizados do PPV. Esta queda pronunciada na intensidade se deve a dois fatores: à diminuição no momento de dipolo induzido com a redução do tamanho de conjugação dos segmentos de PPV (Figura 4) e, provavelmente, à redução da densidade de segmentos conjugados de PPV no copolímero $(PPV)_n(PTHT)_m$.

Figura 52 – (a) Logaritmo da absorbância de filmes de PPV de 10 bicamadas (bulk) na região da banda conjugada para diferentes volumes de DBS na solução do polímero precursor, PTHT. (b) Luminescência normalizada destes mesmos filmes para excitação no ultravioleta em 325 nm.

O deslocamento espectral para o vermelho, com o aumento da concentração de DBS, demonstra a possibilidade de produzir filmes de PPV

com diferentes graus de conjugação. Esta é a condição necessária para formar estruturas com modulação energética.

A Figura 52b mostra os espectros de luminescência normalizados destes filmes para excitação no ultravioleta em 325 nm. Diferente da absorção, os espectros de luminescência pouco se deslocam, o que demonstra a existência de um eficiente processo de transferência de energia para segmentos conjugados longos do PPV que emitem na região de 510 nm (baixa energia.), mesmo que estes segmentos possuam concentrações extremamente baixas. No entanto, a forma de linha se alarga e o espectro se desloca de 12 meV para o azul com o decréscimo do volume de DBS, ou seja, com a diminuição do tamanho de conjugação.

As amostras contendo maior volume de DBS incorporado (mais conjugadas) apresentam espectros com estruturas vibracionais resolvidas e, por sua vez, pouco resolvidas para as amostras com menor volume de DBS incorporado (menor tamanho de conjugação). Esta mudança acentuada da forma de linha será usada para demonstrar a ocorrência de processos de transferência de energia em estruturas com modulação energética.

Medidas de excitação seletiva da luminescência (PLE) também evidenciam as mudanças provocadas pela incorporação do contraíon DBS na cadeia do PTHT e, conseqüentemente, na cadeia do PPV após o processo de conversão. A Figura 53a e b mostram espectros de PLE e luminescência de outra seqüência de amostras contendo diferentes volumes de DBS incorporados ao PTHT. Na medida de PLE, o comprimentos de onda de excitação foi variado de 350 a 535 nm, enquanto que o

comprimento de onda de detecção foi fixado em 550 nm sobre a primeira réplica de fônon.

Analizando, cuidadosamente, a Figura 52a e a Figura 53a, pode-se notar uma sutil diferença entre os espectros de absorção e PLE. A PLE apresenta estruturas espectrais mais definidas que a absorção. Por outro lado, a excitação mostra que, apesar do grande deslocamento espectral da absorção devido à mudança do tamanho de conjugação, os portadores de carga fotoexcitados são eficientemente transferidos para segmentos conjugados longos que emitem na região entre 500 e 700 nm.

Figura 53 – Espectro de excitação (a) e de emissão excitado em 430 nm (b) a 300 K de diversos filmes de PPV variando o volume de DBS incorporado.

A Figura 53b mostra os espectros de emissão, excitados em $\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm, dos filmes de PPV frente a variação do volume de DBS incorporado à solução de PTHt. Este resultado mostra que a intensidade da luminescência

excitada em 430 nm pouco variou em vista da expressiva variação da absorbância neste comprimento de onda. Sendo assim, é importante comparar a eficiência de emissão, medida pela razão entre a intensidade integrada da luminescência e o valor da intensidade da absorção em 430 nm, em função do volume de DBS. A Figura 54 mostra a eficiência da emissão para as amostras da Figura 53b. Verifica-se que esta eficiência, assim definida, aumenta aproximadamente 2 vezes com a diminuição do volume de DBS.

Figura 54 – Razão da luminescência integrada pelo valor da absorbância em 430 nm para as amostras da Figura 53b.

Os estudos preliminares realizados acima introduzem pela primeira vez a possibilidade de fabricação de estruturas com modulação energética na forma de escada ao longo da direção de deposição de filmes orgânicos utilizando a técnica de automontagem.

4.4.2 ESTRUTURAS COM MODULAÇÃO ENERGÉTICA

Nesta seção serão estudadas heteroestruturas com modulação energética produzidas a partir do polímero conjugado poli(p- fenileno vinileno), ou PPV, pela técnica de filmes automontados. Usaremos uma abordagem inédita desenvolvida em nosso Instituto. Serão produzidas camadas de PPV com diferentes tamanhos de conjugação de modo a produzir uma modulação energética ao longo da direção de deposição das camadas, como mostrado no esquema da Figura 50.

A capacidade de preparar estruturas com modulação energética em multicamadas pode ser vista através das medidas de absorção na Figura 55a. Esta figura compara espectros normalizados de absorção de um filme contendo uma barreira com 8 bicamadas de PTHT/PSS contendo 15 μL de DBS incorporado e um poço de 5 bicamadas contendo 450 μL de DBS, com os espectros de uma única camada, dos mesmos materiais, da barreira e do poço com espessuras de 10 bicamadas.

Verifica-se que a estrutura em degrau possui os estados energéticos encontrados em cada camada, em separado. Além disso, a integridade da estrutura é preservada, na preparação da estrutura de multicamadas, e com o tratamento térmico de conversão.

Figura 55 - (a) Comparação entre espectros de absorção de uma estrutura de degrau contendo 8 bicamadas com $V_{DBS}=15 \mu L$ e 5 bicamadas com $V_{DBS}=450 \mu L$ com os mesmos filmes preparados em separado, porém 10 bicamadas. (b) Luminescência normalizada para estes mesmos filmes para excitação no ultravioleta em 325 nm.

A Figura 55b compara os espectros de luminescência das mesmas estruturas Figura 55a, quando excitadas em 325 nm. Os espectros foram normalizados para se compara a forma de linha. As mesmas características de alargamento e deslocamento observadas para cada camada em separado foram verificadas, conforme foi explicado na seção anterior. Estes aspectos serão usados para comprovar a transferência de energia entre as camadas. Para as estruturas mistas em forma de degraus, observa-se que a forma de linha predominante nessas amostras corresponde àquela emitida na camada “poço” (mais conjugada). Isto demonstra que as dimensões e diferenças de energia utilizadas são suficientes para promover a TEE de modo eficiente, pelo processo Förster, através da barreira (camada de maior energia) para o poço (camada de menor energia). É interessante salientar

que a eficiente emissão oriunda do material da barreira – contendo estruturas de luminescência não resolvidas e deslocadas para o azul – não foi detectada. Além disso, as duas estruturas da Figura 25 tem praticamente a mesma intensidade espectral para os dois degraus onde a ordem das camadas foi invertida.

Destes resultados conclui-se que, mesmo usando um pequeno comprimento de onda neste experimento (325 nm), os portadores praticamente são transferidos para a camada de maior comprimento de conjugação (menor energia). Além disso, a pequena diferença de energia entre a barreira e o poço (0,5 eV) é suficiente para promover a migração dos portadores de carga nessas estruturas. Esta conclusão é reforçada pelo fato das barreiras utilizadas serem mais espessas que os poços.

4.4.3 ESTRUTURAS DE TRANSFERÊNCIA COM MODULAÇÃO

ENERGÉTICA EM FORMA DE POÇOS MÚLTIPLOS E DE ESCADA

Os resultados obtidos com as estruturas na forma de degrau apresentados na Figura 55 foram surpreendentes no sentido da possibilidade de sua confecção e pela metodologia utilizada, que permite distinguir a camada onde os portadores de carga, em não equilíbrio, irão decair radiativamente. Isto possibilitou a confecção e teste de estruturas mais complexas contendo poços múltiplos e na forma de escadas.

Na Figura 56 pode-se ver o modelo das estruturas com modulação energética na forma de (a) poços múltiplos e (b) de escadas. Os poços múltiplos são compostos por 5 repetições de 2 blocos distintos, constituídos

de 3 bicamadas, formados por barreira contendo 15 μL de DBS, e por poços contendo 450 μL de DBS. Já a escada é formada por camadas contendo quantidades diferentes de DBS adicionadas a 4 mL da solução de PTHT. Assim a primeira camada depositada é formada por 3 bicamadas de PTHT:DBS/PSS contendo 15 μL de DBS, seguido por camadas de mesma espessura, porém com incorporações de 150, 300 e 450 μL de DBS. Todos os filmes são crescidos em apenas um lado do substrato e todos foram excitados pelo lado de trás, ou seja, o lado sem filme.

Figura 56 – Estruturas com modulação energética em forma (a) de poço e (b) de escada a partir do controle do tamanho de conjugação no PPV ao longo da direção de deposição.

Existem vários métodos para se introduzir os processos de transferência de energia. Neste trabalho está se fazendo uso do fato do PPV emitir, preferencialmente, em segmentos conjugados longos e também usufruindo o processo de difusão espectral antes da recombinação radiativa. Outros trabalhos também mostram o processo difusão espectral dentro do PPV de forma análoga. *Anni et al*^[51] usam um feixe de laser como fator de

redução da conjugação, pois o laser fotodegrada a cadeia de PPV quebrando-a em um aldeído, portanto o éxciton gerado, através de transferências inter- ou intra-cadeias, decairá no PPV com maior comprimento de conjugação disponível.

Na Figura 57a observam-se os espectros de excitação seletiva da luminescência (PLE), normalizados, para as estruturas em formas de poços múltiplos e escada. Como forma de comparação, também estão dispostos os espectros de PLE de dois filmes com 10 bicamadas de PPV, contendo: i) 15 μL de DBS e ii) 450 μL de DBS, incorporados na solução de 4 mL de PTHT.

Figura 57 – Espectros de (a) excitação seletiva (PLE) e (b) emissão normalizados para as amostras em forma de escada, poços múltiplos, também para filmes de PPV de 10 bicamadas contendo 15 e 450 μL de DBS incorporados.

Pode-se observar que os espectros de PLE das estruturas de poços múltiplos e de escada são praticamente idênticos ao espectro da amostra contendo apenas um filme de alta conjugação (450 μL de DBS). Já o

espectro de excitação, para o filme contendo 15 μL de DBS, apresenta uma forma de linha típica de um filme de PPV contendo pequenos tamanhos de conjugação com estruturas espectrais dominantes, na região do ultravioleta. A partir da análise da forma de linha da PLE pode-se inferir que está ocorrendo a TEE para a camada de menor lacuna de energia (maior conjugação), durante o processo de difusão espectral.

Como o filme está sendo excitado pelo lado do substrato, ou seja, primeiro as camadas com maior lacuna de energia, seria de se esperar uma contribuição dos estados de menor conjugação devido a maior absorção ao longo da estrutura. No entanto, é observado um processo, altamente eficiente, para as camadas com menor lacuna de energia, partindo do fato que só se observa a forma de linha de um filme com alto grau de conjugação.

Outro ponto de referência, para os processos de transferência de energia, está associado às medidas de fotoluminescência. Assim, pode ser visto na Figura 57b um nítido deslocamento para o azul do espectro de luminescência do filme menos conjugado em relação ao filme com alto grau de conjugação. É interessante notar que, novamente, os espectros de luminescência normalizados, para as estruturas em forma de escadas e poços múltiplos, são praticamente idênticos à amostra com incorporação de 450 μL de DBS na solução de PTHT, confirmando a TEE.

4.4.4 MEDIDAS A BAIXAS TEMPERATURAS

A técnica de medidas a baixas temperaturas (5 Kelvin) é muito útil no caso de polímeros conjugados, pois ela pode auxiliar no entendimento dos processos de transferência de energia, uma vez que funciona como um filtro para processos não radiativos. Além disso, a largura de linha espectral é reduzida, substancialmente a baixas temperaturas, o que permite uma maior resolução das estruturas espectrais.

Figura 58 – Espectro de emissão para as amostras em forma de poços múltiplos, escada e filmes de 10 bicamadas de PPV contendo 15 μL , 450 μL de DBS, bem como para a diferença entre a emissão da estrutura de poços e a emissão da amostra de PPV contendo 15 μL de DBS a temperatura de 5K.

A Figura 58 compara os espectros de fotoluminescência medidos a 5 K, para as amostras em forma de escada, de poços e camadas únicas de PPV contendo 15 μL e 450 μL de DBS. Observa-se que a forma de linha da estrutura de poços múltiplos possui um pouco da componente do filme de

PPV contendo 15 μL de DBS. Nesse sentido é possível calcular qual percentagem da luminescência que está sendo emitida pela barreira, na estrutura de poços múltiplos, pela **diferença** entre a forma de linha da estrutura de poços e da amostra de 15 μL de DBS.

A forma de linha resultante é idêntica a do filme com 450 μL de DBS. Pela luminescência integrada dos filmes em forma de poços múltiplos e da amostra de PPV com 15 μL de DBS, é possível estimar uma contribuição da ordem de 20 % da barreira na luminescência da estrutura em forma de poços. Este resultado é surpreendente, pois, como foi determinado na Figura 54, as camadas da barreira possuem eficiência de emissão duas vezes maiores que aquelas que formam os poços. Já o espectro de luminescência da estrutura em forma de escada apresenta-se idêntico a aquele do filme altamente conjugado, o que confirma a alta taxa de transferência para as camadas de menor energia nessas amostras.

É interessante ressaltar que as amostras medidas, à temperatura ambiente, não possuem nenhum tipo de contribuição da barreira, indicando que de alguma forma as temperaturas criogênicas estão influenciando o processo de TEE, dificultando a migração da excitação dentro do PPV e possibilitando o aparecimento da pequena contribuição da barreira próxima a 480 nm.

Outra medida de fundamental importância para o entendimento dos processos de TEE, para as amostras com diferentes quantidades de DBS incorporado, é a dependência da luminescência com a temperatura.

O gráfico da Figura 59 mostra a luminescência integrada e normalizada de dois filmes com 10 bicamadas de PPV, com diferentes

quantidades de DBS incorporadas, perante a variação na temperatura. É possível verificar que, o filme com baixa incorporação de DBS, isto é, segmentos curtos, apresentam pouca mudança frente à variação da temperatura. Esse resultado pode ser explicado pelo fato do filme apresentar na sua maioria segmentos curtos, e, portanto, não haver uma grande procura por segmentos longos. Nesse sentido, a excitação acaba por decair na própria cadeia em que foi originado ou então em algum segmento um pouco maior próximo à cadeia em que foi originado, diminuindo assim a incidência de queda na luminescência por um centro supressor de energia.

Figura 59 – Gráfico da fotoluminescência integrada frente à variação da temperatura (4-250 K).

O que favorece este fenômeno é o fato da distribuição gaussiana de segmentos conjugados^[8, 24, 55] estar centrada em segmentos com tamanhos médios de conjugação. Portanto, existe a probabilidade da excitação criada em um segmento curto, de alta energia, migrar para segmentos longos de

baixa energia. Durante este processo de transferências múltiplas e sucessivas, os portadores de carga podem ser abatidos por centros supressores não radiativos. Como a redução da temperatura interrompe a maioria dos processos não radiativos, verificamos um significativo aumento na luminescência ao se esfriar a amostra.

Em outras palavras, é possível dizer que o efeito da redução da ação dos centros supressores de energia pela queda na temperatura não afeta muito o filme com segmentos de cadeia curta, já que eles pouco transferem energia de um sítio para outro. Pelo gráfico da Figura 59 verifica-se apenas uma queda na luminescência de 26 % com o aumento da temperatura de 4K a 250 K. O mesmo não pode ser dito para um filme com grande incorporação de DBS, pois uma queda em torno de 58 %, na luminescência, é notada quando aquecido de 4 a 250 K.

É interessante mostrar que, mesmo com a baixa taxa de transferência entre segmentos conjugados nos filmes de baixo tamanho de conjugação, os experimentos acima demonstram que a transferência é eficiente para os poços de menor energia.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO

Este trabalho teve o objetivo de estudar os processos de transferência de energia entre filmes nanoestruturados de poli(p-fenileno vinileno) (PPV), a fim de: i) avaliar o comportamento da emissão de filmes luminescentes frente à variação espectral (“*overlap*”) do aceitador, o azocromóforo BY, ii) buscar uma possível amenização para o problema da supressão da luminescência para os centros não radiativos de energia, e iii) proporcionar um possível direcionamento de cargas durante a difusão espectral possibilitando uma possível melhora na eficiência em dispositivos eletroluminescentes de PPV.

Uma etapa deste trabalho esteve voltada à otimização do processo de fabricação dos filmes, neste sentido a técnica de automontagem foi de vital importância, pois possibilitou um controle dos processos de deposição ao nível de monocamada durante a confecção dos filmes. Aliado ao fato de ser uma técnica de simples execução e com baixos custos envolvidos, os arranjos estruturais empregados neste trabalho puderam ser obtidos com boa qualidade e no modelo desejado para nosso estudo.

Foram empregadas três técnicas espectroscópicas para a caracterização dos filmes automontados: i) Absorbância, ii) Luminescência ou fotoluminescência (PL) e iii) Excitação seletiva da luminescência (PLE). Estas técnicas espectroscópicas se mostraram bastante eficientes para a caracterização dos filmes e também na sondagem dos processos fotofísicos nas estruturas estudadas. Temperaturas criogênicas, aliada ao poder das técnicas espectroscópicas, foram vitais para o entendimento dos canais de relaxação radiativos e não radiativos em sistemas conjugados.

A novidade deste trabalho está na possibilidade da variação espectral da banda de absorção do azocromóforo BY, frente ao espectro de emissão do PPV, o que nos garante um controle sobre os processos de transferência de energia para as estruturas propostas. Neste trabalho, o BY mostrou grande versatilidade, pois os processos fotofísicos em heteroestruturas orgânicas foram controlados através da modificação das propriedades do cromóforo no nível molecular. Utilizamos esta nova abordagem para acompanhar o processo de relaxação das excitações eletrônicas durante a difusão espectral ou na etapa final de emissão. Para isso, foi feito o controle seletivo da superposição dos estados do azocromóforo com estados do PPV através da mudança do estado de protonação deste cromóforo com a variação do pH em solução.

A versatilidade do BY nos proporcionou diversos tipos de experimentos, com os quais pudemos inferir sobre os canais de relaxação no PPV. Fazendo uso de uma seqüência de heteroestruturas em multicamadas confeccionadas com BY em pH=4 e através de uma análise dos espectros de PL e PLE, verificamos que estava ocorrendo uma supressão na luminescência durante a difusão espectral. Comprovamos que os estados intermediários da relaxação energética desempenham um papel fundamental durante a recombinação radiativa.

Outra questão muito interessante relacionada ao azocromóforo BY é a possibilidade para a confecção de sensores de luminosidade ou então de sensores relacionados com a mudança do pH, uma vez que é possível alterar a

luminescência de uma camada emissora em estruturas de transferência de energia variando-se o pH em solução.

O procedimento adotado para o processo de conversão do PPV mostrou-se muito útil, pois possibilitou a conversão das amostras no copolímero PTHT-PPV em temperaturas inferiores às usuais (300 °C), além de permitir um controle do grau de conjugação nos filmes. Este processo, desenvolvido no Instituto de Física de São Carlos, abre uma nova frente para a produção de filmes finos, pois garante filmes com altos graus de conjugação.

Esta nova metodologia nos proporcionou a construção das estruturas em forma de “escadas” e “poços”. A partir das medidas espectroscópicas relacionadas no **Capítulo 3** foi possível demonstrar o direcionamento da excitação dentro de filmes finos de PPV, da região menos conjugada com maior energia para a região mais conjugada de menor energia entre os estados HOMO e LUMO.

Este resultado é muito interessante do ponto de vista da eficiência dos filmes com polímeros conjugados. É sabido que o movimento dos elétrons se dá mais rápido que os buracos, assim a recombinação radiativa ocorre próximo à interface ânodo/material orgânico. Diversos trabalhos relatam que essa interface é cheia de defeitos que podem provocar uma supressão de energia e uma conseqüente queda na eficiência^[7]. Algumas alternativas, como a inserção de uma camada separadora próxima ao catodo, ajudam a minimizar este fenômeno, porém o direcionamento da excitação vem de encontro à este propósito, pois, ao invés de aumentar o tamanho do dispositivo seria necessário

somente direcionar a excitação para a região mais ao centro do material orgânico luminescente, que apresenta menor quantidade de defeitos.

Portanto este trabalho vem a complementar o processo de transferência de energia descrito por Förster, no sentido que agora não podemos ignorar os estágios intermediários durante o processo de difusão espectral, pois é durante esse estágio que ocorrem os fenômenos da supressão por centros não radiativos, como os defeitos. Neste sentido temos que fazer uma análise mais cuidadosa dos resultados, uma vez que o rápido movimento da excitação é capaz de promover a transferência mesmo no estágio inicial da difusão espectral durante recombinação radiativa.

CAPÍTULO 6

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FÖRSTER, T.H., Discussion of the Faraday Society. 27: p. 7-17, 1959
2. GUILLET, J., Polymer photophysics and photochemistry: An introduction to the study of photoprocesses in macromolecules.: Cambridge University Press, 1985
3. FRANKEVICH, E.L., *et al.*, Polaron-Pair Generation in Poly(Phenylene Vinylenes). Physical Review B. 46(15): p. 9320-9324, 1992
4. PAKBAZ, K., *et al.*, Nature of the Primary Photoexcitations in Poly(Arylene-Vinylenes). Synthetic Metals. 64(2-3): p. 295-306, 1994
5. RAUSCHER, U., *et al.*, Exciton Versus Band Description of the Absorption and Luminescence Spectra in Poly(Para-Phenylenevinylene). Physical Review B. 42(16): p. 9830-9836, 1990
6. SWANSON, L.S., *et al.*, Polarons and Triplet Polaronic Excitons in Poly(Paraphenylenevinylene) (Ppv) and Substituted Ppv - an Optically Detected Magnetic-Resonance Study. Physical Review B. 44(19): p. 10617-10621, 1991
7. SERVICE, R.F., Organic light emitters gain longevity. Science. 273(5277): p. 878-880, 1996
8. BORGES, C.A.M., *Propriedades ópticas de polímeros conjugados: O efeito das interfaces*, São Carlos, 2005, 166p, Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP
9. BORGES, C.A.M., *et al.*, Strong luminescence intensity modulation near a metal-organic interface. Synthetic Metals. 154(1-3): p. 133-136, 2005
10. LU, Y., Solitons & Polarons in Conducting Polymers. 3 ed, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1987
11. ALONSO, M. and E. FINN, Quantum and Statistical Physics. Fundamental University Physics. Vol. 3: Addison-Weley Pulishing Company, 1968
12. RAKOVIC, D., *et al.*, Theoretical-Study of the Vibrational-Spectra in Poly(Rho-Phenylene Vinylene). Physical Review B. 41(15): p. 10744-10746, 1990
13. PEIERLS, R.E., Quantum Theory of Solids: Oxford University Press, 1955
14. SU, W.P., J.R. SCHRIEFFER, and A.J. HEEGER, Solitons in Polyacetylene. Physical Review Letters. 42(25): p. 1698-1701, 1979
15. WANG, W.Z., A. SAXENA, and A.R. BISHOP, Systematic Study of the Vibrational Properties of Poly(Phenylene Vinylene) and Related Oligomers. Physical Review B. 50(9): p. 6068-6076, 1994
16. SON, S., *et al.*, Luminescence Enhancement by the Introduction of Disorder into Poly(P-Phenylene Vinylene). Science. 269(5222): p. 376-378, 1995
17. ROSSI, G., R.R. CHANCE, and R. SILBEY, Conformational Disorder in Conjugated Polymers. Journal of Chemical Physics. 90(12): p. 7594-7601, 1989
18. BRAZOVSKII, S., N. KIROVA, and A.R. BISHOP, Theory of electronic states and excitations in PPV. Optical Materials. 9(1-4): p. 465-471, 1998
19. CHANDROSS, M., F. GUO, and S. MAZUMDAR, Excitons and Biexcitons in Poly(Para-Phenylenevinylene). Synthetic Metals. 69(1-3): p. 625-628, 1995

20. CHANDROSS, M., *et al.*, Excitons in Poly(Para-Phenylenevinylene). *Physical Review B*. 50(19): p. 14702-14705, 1994
21. CHANG, R., *et al.*, Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. *Chemical Physics Letters*. 317(1-2): p. 142-152, 2000
22. WONG, K.S., *et al.*, Correlation between Conjugation Length and Nonradiative Relaxation Rate in Poly(Para-Phenylene Vinylene) - a Picosecond Photoluminescence Study. *Journal of Physics C-Solid State Physics*. 20(11): p. L187-L194, 1987
23. WOO, H.S., *et al.*, Optical-Spectra and Excitations in Phenylene Vinylene Oligomers. *Synthetic Metals*. 59(1): p. 13-28, 1993
24. MARLETTA, A., *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz.*, São Carlos, 2001, 221, Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos,, Universidade de São Paulo - USP
25. KOHLER, B.E. and J.C. WOEHLE, A Simple-Model for Conjugation Lengths in Long Polyene Chains. *Journal of Chemical Physics*. 103(14): p. 6253-6256, 1995
26. LIN, S.H., Rate of Interconversion of Electronic and Vibrational Energy. *Journal of Chemical Physics*. 44(10): p. 3759-&, 1966
27. FRIEND, R.H., *et al.*, Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. *Solid State Communications*. 102(2-3): p. 249-258, 1997
28. BAUMANN, J. and M.D. FAYER, Excitation transfer in disordered two-dimensional and anisotropic three-dimensional systems: Effects of spatial geometry on time-resolved observable. *Journal of Chemical Physics*. 85: p. 4087-4107, 1986
29. KUHN, H., Interaction of Chromophores in Monolayer Assemblies. *Pure and Applied Chem*. Vol. 27. 421, 1971
30. YAMAZAKI, I., N. TAMAI, and T. YAMAZAKI, Electronic Excitation Transfer in Organized Molecular Assemblies. *Journal of Physical Chemistry*. 94(2): p. 516-525, 1990
31. ZUCOLOTTI, V., *et al.*, Mechanisms of surface-relief gratings formation in layer-by-layer films from azodyes. *Polymer*. 44(20): p. 6129-6133, 2003
32. RAU, H., *Photochemistry and Photophysics*. Vol. 2: CRC Press:Boca Raton, 1990
33. SEKKAT, Z. and W. KNOLL, *Photoreactive Organic Thin Films*: Academic Press, 2002
34. COLANERI, N.F., *et al.*, Photoexcited States in Poly(Para-Phenylene Vinylene) - Comparison with Trans,Trans-Distyrylbenzene, a Model Oligomer. *Physical Review B*. 42(18): p. 11670-11681, 1990
35. HALLIDAY, D.A., *et al.*, Determination of the Average Molecular-Weight of Poly(P-Phenylenevinylene). *Synthetic Metals*. 55(2-3): p. 902-907, 1993
36. KERN, W., Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide, in *Semiconductor International*. 1985
37. DECHER, G. and J.D. HONG, Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process .2. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces. *Chemistry Chemical Physics*. 95(11): p. 1430-1434, 1991
38. LVOV, Y., G. DECHER, and H. MOHWALD, Assembly, Structural Characterization, and Thermal-Behavior of Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Films of Poly(Vinyl Sulfate) and Poly(Allylamine). *Langmuir*. 9(2): p. 481-486, 1993

39. DECHER, G., Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*. 277(5330): p. 1232-1237, 1997
40. SCHMITT, J., *et al.*, Internal Structure of Layer-by-Layer Adsorbed Polyelectrolyte Films - a Neutron and X-Ray Reflectivity Study. *Macromolecules*. 26(25): p. 7058-7063, 1993
41. HALLIDAY, D.A., *et al.*, Extended π -Conjugation in Poly(P-Phenylenevinylene) from a Chemically-Modified Precursor Polymer. *Synthetic Metals*. 55(2-3): p. 954-959, 1993
42. ROTHBERG, L.J., *et al.*, Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Physical Review Letters*. 73: p. 744-747, 1994
43. MARLETTA, A., *et al.*, Rapid conversion of poly(p-phenylenevinylene) films at low temperatures. *Advanced Materials*. 12(1): p. 69-+, 2000
44. HENDERSON, B. and G.F. IMBUSCH, *Optical Spectroscopy Of Organic Solids*: Oxford Science Publication, 1989
45. ZUCOLOTTI, V., *et al.*, Photoinduced phenomena in layer-by-layer films of poly(allylamine hydrochloride) and Brilliant Yellow azodye. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 4(7): p. 855-860, 2004
46. ZUCOLOTTI, V., *et al.*, Molecular-level control of the photoluminescence from PPV nanostructured films. *Journal of Physical Chemistry B*. 109(15): p. 7063-7066, 2005
47. RICHTER, B. and S. KIRSTEIN, Excitation energy transfer between molecular thin layers of poly(phenylene vinylene) and dye labeled poly(allylamine) in layer-by-layer self-assembled films. *Journal of Chemical Physics*. 111(11): p. 5191-5200, 1999
48. BAUR, J.W., *et al.*, Forster energy transfer studies of polyelectrolyte heterostructures containing conjugated polymers: A means to estimate layer interpenetration. *Langmuir*. 15(19): p. 6460-6469, 1999
49. LEMMER, U., *et al.*, Energy transfer in molecularly doped conjugated polymers. *Synthetic Metals*. 78(3): p. 289-293, 1996
50. HARBRON, E.J., D.A. VICENTE, and M.T. HOYT, Fluorescence modulation via isomer-dependent energy transfer in an azobenzene-functionalized poly(phenylenevinylene) derivative. *Journal of Physical Chemistry B*. 108(49): p. 18789-18792, 2004
51. ANNI, M., *et al.*, Photophysics of poly(p-phenylene vinylene) films. *Brazilian Journal of Physics*. 34(2B): p. 659-662, 2004
52. ZUCOLOTTI, V., *Compósitos poliméricos nanoestruturados de azocorantes, ftalocianinas e polímeros luminescentes*, São Carlos, 2003, 112,(Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP
53. MAIA, F.C.B., *Correlação entre polarização da luminescência e orientação molecular em polímeros conjugados*, São Carlos, 2006, (Mestrado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo - USP
54. BARFORD, W. and R.J. BURSILL, Theory of molecular excitons in the phenyl-based organic semiconductors. *Chemical Physics Letters*. 268(5-6): p. 535-540, 1997
55. KOHLER, B.E. and I.D.W. SAMUEL, Experimental-Determination of Conjugation Lengths in Long Polyene Chains. *Journal of Chemical Physics*. 103(14): p. 6248-6252, 1995

CAPÍTULO 7

Z PUBLICAÇÕES

7.1

CONGRESSOS E SIMPÓSIOS

2004

- BRASILIAN MRES MEETING 2004 – III ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS - SBPMat – Foz do Iguaçu, com o trabalho : Energy transfer between conjugated polymers and Azo chromophores; Effect from exciton spectral diffusion before recombination. H.R. Favarim, D. Spadacio, V. Zucolotto, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.
- Workshop dos alunos da pós-graduação do Instituto de Física de São Carlos – USP – São Carlos – SP, com o trabalho: Transferência de energia entre polímeros conjugados e azo cromóforos. H.R. Favarim, D. Spadacio, V. Zucolotto, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.

2005

- XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada – SBF – de 10 a 14 de maio em Santos – SP, com o trabalho: Control of exciton spectral diffusion and energy transport in conjugated polymers using azo chromophore. H.R. Favarim, D. Spadacio, V. Zucolotto, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.
- Workshop dos alunos da pós-graduação do Instituto de Física de São Carlos – USP – São Carlos – SP, com o trabalho: Controle da difusão espectral de excitons e transporte de energia em polímeros conjugados usando azocromóforos.. H.R. Favarim, D. Spadacio, V. Zucolotto, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães

2006

- International Conference on Synthetic Metals – ICSM – Dublin, com o trabalho: Energy Modulated Heterostructures For Charge Transfer And Confinement Based On Conjugated Polymers. H.R. Favarim, D. Spadacio, V. Zucolotto, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.
- International Conference on the Physics of Semiconductors – ICSM – Dublin, com o trabalho: New Energy Modulated Heterostructures For Energy Transfer Based On Conjugated Polymers. H.R. Favarim, D. Spadacio, V. Zucolotto, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.