



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**BRUNA MEDICI AMORIM BONON**

**FOTOFÍSICA DE BLENDA DO COPOLÍMERO FLUORENO FENILENO-  
VINILENO (PFO-MEHPV) COM O POLI(VINILCARBAZOL)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP  
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM  
QUÍMICA NA ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA  
POR BRUNA MEDICI AMORIM BONON, E ORIENTADA PELA PROFA. DRA. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS.**

---

**Assinatura da Orientadora**

**CAMPINAS, 2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B644f	Bonon, Bruna Medici Amorim (1987-). Fotofísica de blendas do copolímero fluoreno fenileno-vinileno (PFO-MEHPV) com o poli(vinilcarbazol) / Bruna Medici Amorim Bonon. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.  Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.  1. Polímeros. 2. Energia - Transferência. 3. Eletroluminescência. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Photophysical study of fluorene phenylene-vinylene copolymer (PFO-MEHPV) blended with poly(vinylcarbazole)

**Palavras-chave em inglês:**

Polymers  
Electroluminescence  
Energy transfer

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestra em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

Teresa Dib Zambon Atvars [Orientadora]  
René Alfonso Nome Silva  
Roberto Mendonça Faria

**Data de defesa:** 28/03/2012

**Programa de pós-graduação:** Química

*Ao homem que teme ao Senhor, Ele o instruirá no caminho que deve escolher. (Salmo 25:12)*

*Confia ao Senhor as tuas obras, e teus pensamentos serão estabelecidos. (Provérbios 16:3)*

*Dedico esta dissertação aos meus pais Milena e Pedro e à minha irmã Joyce com todo amor e carinho.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus acima de todas as coisas, pois Ele é minha fortaleza, meu refúgio e meu amigo que está comigo todos os dias. Sem Ele não ficaria em pé, sem Ele não poderia prosseguir!

À minha família, ao meu pai Pedro e à minha mãe Milena que sempre fizeram de tudo para que eu estudasse! Também agradeço à minha irmã Joyce por me tornar uma pessoa mais madura e simplesmente melhorar meu dia com um ingênuo e angelical sorriso seu. Essa vitória é mais de vocês do que minha! Agradeço também à minha avó Antônia (vó Nica) por todas as orações!

À professora Teresa Atvars, minha orientadora, por toda paciência, compreensão, incentivo, orientação e por acreditar em mim.

À professora Inés Joekes, pelos conselhos e colaboração no meu trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Raquel (obrigada por toda paciência e todos os momentos de alegria! Obs: paragliding...never more!), Susan (você sempre me incentivou a ter ideias novas e a ser curiosa), Diego (sem você nada no laboratório funcionava!), Larissa, Fernando, José Carlos, Francisco, Aline Dalmolin (obrigada por sempre ser tão solícita) e Prof. René Nome pelo companheirismo, pela amizade e por toda a ajuda que sempre me ofereceram.

Aos meus amigos Tatiana Faro (obrigada pela paciência e por sempre me escutar), Aline Monteiro (obrigada por sempre me incentivar), Tiago José (Puro Osso, amigo distante, mas que mora no coração), Camila Rezende, Marcelo Kioshi, Nathália Carneiro, Leandro Abreu, Helton Pereira e Jorge Felix (agradeço todo apoio) pelas muitas conversas que me ajudaram a crescer tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Aos funcionários do Instituto de Química, que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho, Aline (técnica do laboratório), Mário (oficina de mecânica fina) e Daniel (microscopia).

Aos colegas do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, em especial ao Prof. Dr. Roberto M. Faria, pelo apoio na participação dos workshops realizados por esse instituto.

Ao Instituto de Química (UNICAMP) pela infraestrutura disponibilizada para a realização desse projeto.

À CAPES e à FAPESP que me concederam bolsa de estudos nesse período do projeto.

## Curriculum vitae

### **Bruna Medici Amorim Bonon**

Brasileira, solteira.

Data de nascimento: 30/03/1987

Celular: + 55 (19) 9705 5843.

e-mail: brunabonon@yahoo.com.br

### **Formação Acadêmica:**

**Mestrado em Físico-Química**, Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo, 03/2012, com bolsa de estudos CAPES (março a julho de 2010) e FAPESP (agosto de 2010 a fevereiro de 2012).

Projeto: Fotofísica de blendas do copolímero fluoreno fenileno-vinileno (PFO-MEHPV) com o poli(vinil carbazol).

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

**Graduação em Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas**, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 12/2009.

**Iniciação em Química Orgânica**, Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo, 11/2008, com bolsa de estudos CNPq.

Projeto: Síntese de isocopalanos a partir de terpenos utilizando óleo de copaíba

Orientador: Prof. Dr. Paulo Mitsuo Imamura

### **Prêmio:**

Diploma de Honra ao Mérito do Conselho Regional de Química – IV Região, por ter sido a melhor aluna no período de 2005 a 2009 do Curso de Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas da UNICAMP, no dia 20 de março de 2010.

### **Participação em congressos:**

1. *“Energy transfer process of polyfluorene blended with poly(vinylcarbazole)*, X Encontro SBPMat, 25 a 29 de setembro de 2011 em Gramado – RS.
2. *“Photophysics and phase transitions in poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-methoxy-5(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene}] (PFO-MEHPV) Thin films using fluorescence techniques”*, 21st I-APS Conference, Mendoza na Argentina, 17 a 20 de maio de 2011.
3. 21st I-APS Pre-Conference Workshop, em Mendoza na Argentina, 16 e 17 de maio de 2011.
4. *“Estudo da transferência de energia fotoluminescente de poli(vinilcarbazol) para soluções de polifluorenos usando fotoluminescência do estado estacionário”*. III Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, realizado no Centro

- de Convenções do Hotel Estância Atibainha, na cidade de Nazaré Paulista – SP, 18 a 20 de abril de 2011.
5. IV Fórum de Pós-Graduação em Química, realizado no Instituto de Química da UNICAMP, nos dias 21 e 22 de outubro de 2010.
  6. “Escola de Instrumentação para Astronomia e Eletrônica Orgânica”, 5 a 10 de setembro de 2010 na cidade de São Carlos.
  7. “*Fotofísica e eletroluminescência de blendas de polifluoreno com poli(vinil carbazol)*”, II Workshop do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica – 2010 (II-INEO), realizado no Centro de Convenções do Hotel Estância Atibainha, na cidade de Nazaré Paulista – SP; 29 a 31 de março de 2010.
  8. “*Síntese de isocopalanos isolados de nudibrânquios*”, XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas, 2009.

#### **Monitorias:**

1. Monitoria no Evento UPA (UNICAMP de Portas Abertas), no dia 02 de setembro de 2011.
2. Participação no Programa de Estágio Docente (PED) do Instituto de Química da UNICAMP: fevereiro a julho de 2011.

#### **Disciplinas de pós-graduação cursadas:**

- 1S/ 2010 - QP 234 - Físico Química Coloidal e de Superfícies (conceito A).  
1S/ 2010 - QP 433 - Tópicos Especiais em Físico-Química I (conceito A).  
2S/ 2010 - QP 125 - Introdução à termodinâmica e à cinética (conceito A).  
2S/ 2011 - QP 832 - Tópicos Especiais em Físico-Química VIII (conceito A).

#### **Publicação:**

Bonon, B. M. A.; Atvars, T. D. Z.; Energy transfer from poly(vinyl carbazole) to a fluorene-vinylene copolymer in solution and in the solid state, *Photochemistry and Photobiology*, 2012.

DOI: 10.1111/j.1751-1097.2012.01133.x.

#### **Experiência profissional:**

- Estágio superior em química na área de pesquisa e desenvolvimento de novos produtos no setor de solventes na empresa multinacional Rhodia Poliamida e Especialidades – Centro de Pesquisas de Paulínia (SP).

Ênfase: desenvolvimento de novos produtos, testes de estabilidade e pesquisa sobre o mercado atual.

Período: 11/2008 a 12/2009.

**Idioma:** Fluência em inglês.

## RESUMO

### FOTOFÍSICA DE BLENDA DO COPOLÍMERO FLUORENO FENILENO-VINILENO (PFO-MEHPV) COM O POLI(VINILCARBAZOL)

Nesse trabalho, foram estudadas as propriedades fotofísicas de misturas entre dois polímeros fluorescentes (PVK e PFO-MEHPV) em solução e em filmes com diferentes concentrações dos dois componentes. O polímero PVK pode atuar como doador de energia para o polímero PFO-MEHPV que conseqüentemente é intitulado de receptor. Há uma forte sobreposição espectral entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do receptor, além disso, o doador (PVK) possui um componente de tempo de vida de fluorescência longo. Esses dois fatores somados podem favorecer o processo não-radiativo de transferência de energia (FRET, *fluorescence resonance energy transfer*). Nos estudos em solução, os espectros de fotoluminescência do PVK mostraram uma diminuição da intensidade de emissão desse polímero na presença do PFO-MEHPV. Entretanto, o tempo de vida não praticamente não se alterou com o aumento da concentração do doador nas misturas. Dessa forma, pode-se concluir que para as soluções a diminuição da intensidade da emissão do doador está mais correlacionada com a transferência de energia trivial do que com FRET pelo mecanismo de Förster. Por outro lado, as blendas poliméricas no estado sólido parecem submeter-se mais eficientemente ao processo de transferência de energia do tipo Förster, pois os resultados demonstraram que houve tanto a diminuição da intensidade de emissão do doador quanto a diminuição do tempo de vida do mesmo. Além disso, ao se excitar uma das blendas com um comprimento de onda adequado somente para o doador, obteve-se também a emissão do receptor. Isso evidencia a transferência de energia do doador para o receptor. As alterações dos dados fotofísicos com a composição das blendas se correlacionam com as alterações nas correspondentes morfologias dos filmes, analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

## ABSTRACT

### PHOTOPHYSICAL PROCESSES OF FLUORENYLE PHENYLENE-VINYNELE COPOLYMER BLENDED WITH POLY(VINYLCARBAZOL)

The energy transfer processes were studied for mixtures of PVK and PFO-MEHPV, which are two polymers that have a strong overlap between the donor emission spectrum and the acceptor absorption spectrum, in both solutions and films and with several relative proportions of the two components. The emission decay of neat PVK is much slower than that of PFO-MEHPV, which may favor the non-radiative energy transfer process. The steady-state PL spectra of PVK exhibited an intensity decrease in the presence of PFO-MEHPV, but the decrease in the PVK lifetime does not follow the same trend upon increasing the donor concentration. Thus, it has been assumed that the intensity decrease was more strongly correlated with the trivial energy transfer than with FRET process by the Förster mechanism. The low FRET efficiency may be attributed to the presence of several types of the others PVK photophysical processes that quench the excited state via FRET process. Nevertheless, the solid-state polymer blends undergo Förster-type energy transfer more efficiently in addition to the trivial process, as demonstrated by the relative increase in the emission intensity of the acceptor following the donor excitation and the decrease in the donor PL lifetime. Moreover, in films, there are two concentration ranges in which the donor lifetime exhibited an additional decrease, and these concentration ranges are coincident with those at which changes in the morphology were observed using SEM.

# ÍNDICE

Lista de abreviaturas	xii
Índice de tabelas	xiii
Índice de figuras	xiv
<b>I. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
I.1 Polímeros conjugados e suas aplicações	1
I.2 LEDs, OLEDs e PLEDs	3
I.3 OLEDs no Brasil	6
I.4 Blendas poliméricas eletroluminescentes	7
I.5 Dispositivos eletroluminescentes	19
I.6 Transferência de energia em blendas	23
I.7 Supressão da emissão e redução do tempo de vida do doador	27
<b>II. OBJETIVOS</b>	<b>31</b>
<b>III. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>32</b>
III.1 Materiais	32
III.2 Métodos	33
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>36</b>
IV.1 Caracterização dos Polímeros	36
IV.2 Caracterização fotofísica dos polímeros em solução	38
IV.2.1 PFO-MEHPV	38
IV.2.2 Poli(N-vinilcarbazol)	42
IV.2.3 Transferência de energia em soluções	47
IV.3 Caracterização fotofísica dos polímeros no estado sólido	53
IV.3.1 Filmes espessos de PVK e de PFO-MEHPV	53
IV.3.1.1 PFO-MEHPV	53
IV.3.1.2 Poli(N-vinilcarbazol)	55
IV.3.2 Filmes finos de PFO-MEHPV e PVK	57
IV.3.3 Transferência de energia em filmes	60
<b>V. CONCLUSÕES</b>	<b>69</b>
<b>VI. REFERÊNCIAS</b>	<b>70</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

CFL	Lâmpadas fluorescentes compactas
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTMA	Análise dinâmico mecânica
FRET	Transferência ressonante de energia envolvendo estados de fluorescência
ITO	Óxido de estanho e índio
$k_B$	Constante de Boltzmann ( $\sim 1,38 \times 10^{-23}$ J/K)
$K_{SV}$	Constante de Stern-Volmer
MEHPPV	Poli[2-metóxi-5-(2' etilhexilóxi)-p-fenileno vinileno]
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
LED	Diodo emissor de luz
OLED	Diodo emissor de luz orgânico
PFO-MEHPV	Copolímero alternado de fluoreno e fenileno-vinileno
PLED	Diodo polimérico emissor de luz
PVK	Poli(N-vinilcarbazol)
$R_0$	Raio de Förster
SEI	Secondary electron image
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
$\chi$	Parâmetro de solubilidade de Flory-Huggins
$\phi$	Fração volumétrica
$\lambda$	Comprimento de onda
$\tau$	Tempo de vida de fluorescência
$\langle \tau \rangle$	Tempo de vida médio ( <i>average lifetime</i> )

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Tempo de vida de fluorescência do PFO-MEHPV nas soluções de THF $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ e $10^{-5}$ mol $L^{-1}$ com $\lambda_{exc} = 350$ nm e $\lambda_{em} = 510$ nm. ....	41
<b>Tabela 2:</b> Tempo de vida de fluorescência do PVK nas soluções de THF com concentração de $10^{-3}$ mol $L^{-1}$ e $10^{-5}$ mol $L^{-1}$ ( $\lambda_{exc} = 330$ nm e $\lambda_{em} = 370$ nm).....	45
<b>Tabela 3:</b> Tempo de vida do PVK nas soluções em THF ( $10^{-5}$ mol $L^{-1}$ ) com diferentes quantidades de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 405$ nm).....	50
<b>Tabela 4:</b> Tempo de vida dos filmes finos de PVK e de PFO-MEHPV preparados por spin coating.....	60
<b>Tabela 5:</b> Relação entre as intensidades do máximo de emissão de fluorescência do filme de 100% de PFO-MEHPV quando excitado em diferentes comprimentos de onda.....	62
<b>Tabela 6:</b> Relação entre as intensidades do máximo de emissão de fluorescência do filme de 50% de PFO-MEHPV quando excitado em diferentes comprimentos de onda.....	62
<b>Tabela 7:</b> Tempo de vida dos filmes de PVK feitos por spin coating com diferentes quantidades de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 405$ nm).....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> (a) Estruturas químicas dos: poli(floureno) ou PFO ( $R_1$ , $R_2$ e $R_3 = H$ ), (b) poli(N-vinilcarbazol) (PVK) e (c) poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-divinileno-floureno)-co-alt-{2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno}] terminado com dimetilfenila (PFO-MEHPV).....	3
<b>Figura 2:</b> Estrutura química do composto alumínio de tris-(8-hidroxi-quinolinato).....	3
<b>Figura 3:</b> Comparação entre o brilho de LEDs de polímeros com outros tipos de LEDs.....	4
<b>Figura 4:</b> (a) Aplicação dos OLEDs em diferentes setores da indústria, (b) LED em um substrato flexível.....	5
<b>Figura 5:</b> Construções iluminadas com LEDs: (a) Torre Alta Vila localizada em Belo Horizonte (MG) e (b) Sala São Paulo (Estação Júlio Prestes), em São Paulo (SP).....	7
<b>Figura 6:</b> Diagramas de fases para misturas com dois componentes (A e B).....	12
<b>Figura 7:</b> Diagrama de fases LCST para uma mistura de dois componentes (A e B).....	13
<b>Figura 8:</b> Variação da composição das fases formadas pelo (a) mecanismo binodal (b) e pela decomposição espinodal.....	14
<b>Figura 9:</b> Diagrama da variação da energia livre de Gibbs com a composição da mistura; destaque para as diferentes morfologias formadas por meio de cada mecanismo.....	15
<b>Figura 10:</b> Evolução das microestruturas formadas pelo mecanismo de decomposição espinodal com o tempo.....	16
<b>Figura 11:</b> (a) Diagrama de fases para uma mistura binária com variação da temperatura com a composição, (b) variação da energia de Gibbs com a composição da mistura.....	17
<b>Figura 12:</b> Esquema de um dispositivo eletroluminescente de monocamada.....	19

<b>Figura 13:</b> Diagrama com os níveis de energia de um dispositivo eletroluminescente de monocamada.....	20
<b>Figura 14:</b> Diagrama com os níveis de energia de um dispositivo eletroluminescente com PEDOT:PSS.....	21
<b>Figura 15:</b> Esquema de um dispositivo eletroluminescente, com destaque para a morfologia da camada emissora com formação de heterojunção de volume.....	22
<b>Figura 16:</b> Representação esquemática da sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do receptor.....	24
<b>Figura 17:</b> Diagrama simplificado com alguns dos possíveis processos intrínsecos de desativação do estado eletrônico excitado.....	27
<b>Figura 18:</b> Esquema simplificado mostrando alguns dos processos de desativação do estado eletrônico excitado por um supressor.....	28
<b>Figura 19:</b> Fotografias dos filmes espessos obtidos por evaporação do solvente THF em placa de Petri: <b>(a)</b> PFO-MEHPV, <b>(b)</b> PVK.....	36
<b>Figura 20:</b> (a) Difratoograma de raios-X, (b) curva de TGA e da derivada de perda de massa do filme espesso de PFO-MEHPV.....	37
<b>Figura 21:</b> (a) Difratoograma de raios-X, (b) curva de TGA e da derivada de perda de massa do filme espesso de PVK.....	37
<b>Figura 22:</b> <b>(a)</b> Espectros eletrônicos de absorção das soluções de $10^{-3}$ , $10^{-4}$ e $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e <b>(b, c e d)</b> espectros de emissão das soluções de $10^{-3}$ , $10^{-4}$ e $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> do polímero PFO-MEHPV em THF em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	39
<b>Figura 23:</b> Espectros normalizados de emissão ( $\lambda_{exc} = 420$ nm) (-■-) e de excitação ( $\lambda_{em} = 540$ nm) (-o-) do PFO-MEHPV em solução de THF. $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	40
<b>Figura 24:</b> Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPV nas soluções de $10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> (a) e $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> (b) ambas em THF com $\lambda_{exc} = 350$ nm e $\lambda_{em} = 510$ nm.....	41
<b>Figura 25:</b> Espectros eletrônicos de absorção (a) e de fluorescência (b) das soluções de PVK em THF com as concentrações de $10^{-3}$ , $10^{-4}$ e $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . em THF com $\lambda_{exc} = 320$ nm.....	42

<b>Figura 26:</b> Possíveis conformações para os meros adjacentes do PVK: (a) p-PVK, de maior energia e (b) f-PVK, de menor energia.....	43
<b>Figura 27:</b> Espectros normalizados de excitação ( $\lambda_{em} = 380$ nm) e os de emissão ( $\lambda_{exc} = 330$ nm) das soluções do PVK em THF para as soluções: (a) $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> , (b) $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> e (c) $10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> .....	44
<b>Figura 28:</b> Curvas de decaimento de fluorescência do PVK em soluções de THF: (a) $10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , (b) $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . ( $\lambda_{exc} = 330$ nm e $\lambda_{em} = 370$ nm).....	45
<b>Figura 29:</b> (a) Espectros normalizados de absorção eletrônica e fluorescência de soluções de $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> de PVK ( $\lambda_{exc} = 290$ nm) e PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 450$ nm) em THF, (b) espectros de emissão de soluções de PVK ( $\lambda_{exc} = 290$ nm) com diferentes concentrações de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 450$ nm), em destaque a região de emissão do PVK.....	47
<b>Figura 30:</b> (a) Gráfico de Stern-Volmer para as soluções de PVK ( $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) com quantidades de 2 a 95% em mol de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 290$ nm), (b) decaimentos de fluorescência de soluções de PVK/PFO-MEHPV ( $10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) em diferentes concentrações de 0 a 60% do copolímero de fluoreno-vinileno ( $\lambda_{exc} = 290$ nm e $\lambda_{em} = 405$ nm).....	48
<b>Figura 31:</b> Espectros de fluorescência resolvidos no tempo para a solução com concentração de 50% PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 290$ nm): (a) em tempos curtos e (b) tempos longos.....	51
<b>Figura 32:</b> (a) Espectro eletrônico de absorção do filme espesso do PFO-MEHPV, (b) espectro de excitação do filme do PFO-MEHPV em diferentes comprimentos de onda de emissão, (c) espectro de emissão do filme espesso do PFO-MEHPV em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	54
<b>Figura 33:</b> (a) Espectro eletrônico de absorção do filme espesso de PVK, (b) espectros de excitação e (c) de emissão do filme espesso de PVK em diferentes comprimentos de onda.....	55
<b>Figura 34:</b> Curva de decaimento dos filmes espessos de: (a) PVK, $\lambda_{exc} = 350$ nm e $\lambda_{em} = 410$ nm, (b) PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 350$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm).....	57

<b>Figure 35:</b> Espectros normalizados de excitação e de emissão de fluorescência dos filmes finos (200-300 nm) do PVK ( $\lambda_{exc} = 290$ nm, $\lambda_{em} = 420$ nm) e do PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 450$ nm, $\lambda_{em} = 540$ nm).....	58
<b>Figura 36:</b> Curva de decaimento dos filmes finos de: <b>(a)</b> PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 350$ nm e $\lambda_{em} = 520$ nm), <b>(b)</b> PVK, $\lambda_{exc} = 320$ nm e $\lambda_{em} = 380$ nm.....	60
<b>Figura 37:</b> Emissão de fluorescência no estado estacionário de filmes de: (a) 100% PFO-MEHPV e (b) 50% PFO-MEHPV/PVK.....	61
<b>Figura 38:</b> Decaimentos de fluorescência do PVK nas blendas de PVK/PFO-MEHPV em diferentes concentrações de 0 a 60% do copolímero de fluoreno-vinileno ( $\lambda_{exc} = 290$ nm e $\lambda_{em} = 405$ nm).....	64
<b>Figura 39:</b> Micrografias das blendas de PVK/PFO-MEHPV com diferentes composições obtidas através da técnica de MEV (imagens com ampliação de 50 vezes).....	66
<b>Figura 40:</b> Esquema exemplificando os possíveis processos fotofísicos que podem ocorrer entre o PVK e o PFO-MEHPV.....	68

# I. Introdução

## I.1 Polímeros conjugados e suas aplicações

Os polímeros orgânicos conjugados representam uma classe de materiais que apresenta propriedades mecânicas e de processamento muito interessantes, pois são flexíveis, permitindo formas de processamento menos dispendiosas do que o uso de moléculas pequenas na fabricação de dispositivos<sup>1</sup>. Suas propriedades de semicondutores elétricos se devem à deslocalização dos orbitais  $\pi$  ao longo da cadeia polimérica. A banda de condução é formada pelo conjunto dos orbitais moleculares  $\pi$  (ligantes) e a banda de valência é formada pelo conjunto dos orbitais moleculares os orbitais  $\pi^*$  (anti-ligantes), que sob condições adequadas possibilitam a mobilidade das cargas (buracos e elétrons)<sup>2</sup>. Essas propriedades combinadas permitem que esses polímeros sejam usados em diversas aplicações como em dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos: como constituintes da camada ativa de diodos emissores de luz (LED) e células fotovoltaicas, em transistores, optoacopladores, fotodiodos, reguladores de voltagem e lasers<sup>1</sup>.

As vantagens de se utilizar esse tipo de material polimérico são as múltiplas possibilidades de estruturas químicas dos compostos, a variabilidade de formas de montagem de dispositivos e também o menor custo de produção se comparado aos dispositivos feitos à base de materiais inorgânicos<sup>3</sup>. Outra característica importante de sistemas poliméricos é a possibilidade de sintetizar estruturas completamente novas; a possibilidade de fazer misturas físicas dos componentes (por exemplo, uma blenda), combinando propriedades diferentes daquelas apresentadas pelos materiais separadamente<sup>3</sup>, mas os polímeros orgânicos conjugados possuem uma menor estabilidade química, se comparada a dos materiais inorgânicos ou organo-metálicos.

A possibilidade de se obter novas estruturas químicas gera compostos que podem emitir em regiões diferentes do espectro e pode melhorar as formas de processamento. Um dos polímeros conjugados mais estudados é o PPV [poli(p-fenileno vinileno)], que apresenta uma emissão verde-amarelada<sup>1</sup>. O PPV, entretanto, apresenta algumas desvantagens no seu processamento. Uma delas é que o mesmo não é solúvel em uma gama de solventes, o que dificulta sua utilização na fabricação de dispositivos. Geralmente,

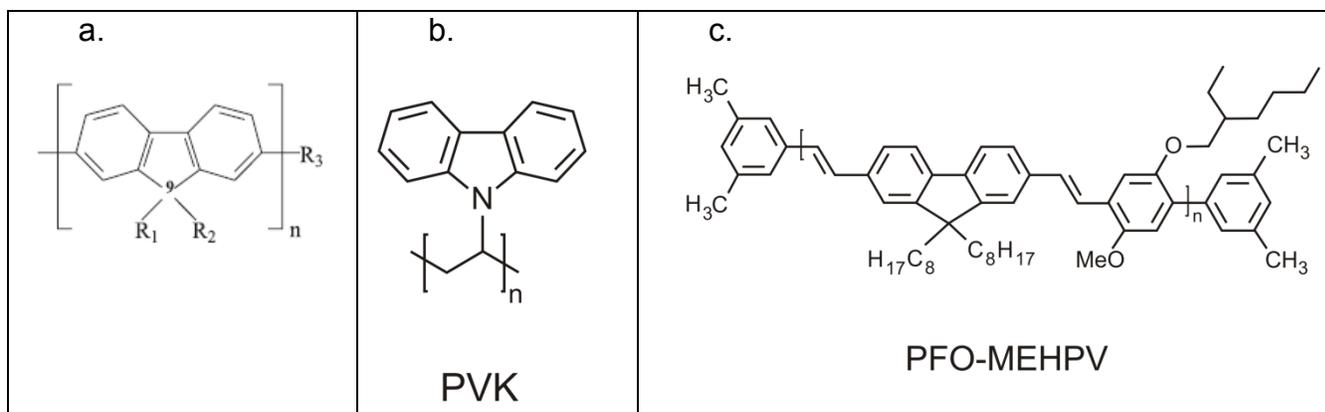
são sintetizados derivados do PPV pela simples adição de cadeias laterais ou pequenos grupos no anel cíclico obtendo-se assim estruturas solúveis<sup>1</sup>. Além do PPV, há muitos outros polímeros conjugados que estão sendo empregados em dispositivos eletroluminescentes como, por exemplo: os poli(flourenos), os poli(N-vinilcarbazóis), poli(tiofenos), polímeros derivados das fenotiazinas, etc<sup>3</sup>. Dentre essas classes, as de interesse para este projeto são um derivado do poli(floureno) e o poli(N-vinilcarbazol).

O poli(floureno) é um polímero conjugado, com estrutura química mostrada na Figura 1a. Seus dois anéis fenílicos são mantidos rígidos e coplanares devido à presença do carbono 9<sup>4</sup>. O polifloureno e seus derivados constituem uma classe de polímeros conjugados que emitem da região azul até o amarelo do espectro da radiação eletromagnética<sup>3</sup>, dependendo da estrutura química. A alquilação do carbono 9 confere solubilidade às cadeias de poliflourenos, além de diminuir os efeitos de interações intracadeia<sup>4</sup>. Essas cadeias alquílicas dificultam a formação de agregados e excímeros<sup>4</sup> reduzindo a possibilidade de que interações  $\pi$  intercadeia ocorram, mas não as impede completamente.

As propriedades que os poli(flourenos) possuem são uma boa estabilidade química, térmica e oxidativa<sup>3</sup>, um alto rendimento quântico de fluorescência tanto em solução quanto no estado sólido<sup>3,5</sup>, boa solubilidade e habilidade de formar filmes<sup>5</sup>, fácil controle de suas propriedades via substituição na posição 9,9 na unidade floureno<sup>5</sup>, possibilidade de formarem materiais líquido-cristalinos<sup>3</sup>, etc.

Neste trabalho, estudou-se um copolímero do floureno contendo unidades fenileno-vinileno (PV) que podem apresentar estruturas totalmente conjugadas<sup>4</sup>. Este polímero possui permite a injeção e o transporte de cargas em filmes finos e pode ser usado em sensores e diodos emissores de luz<sup>4</sup> (Figura 1c).

Outro polímero estudado foi o poli(N-vinilcarbazol) (Figura 1b). Os carbazóis constituem uma classe de aminas aromáticas conjugadas. Os carbazóis em solução ou meio rígido em alta concentração formam complexos que podem ser dímeros (se forem formados no estado eletrônico fundamental) e excímeros (se forem formados no estado eletrônico excitado)<sup>6</sup>. A formação de complexos prejudica seu emprego em processos de fotocondução, mas sua capacidade de transportar buracos torna os carbazóis interessantes do ponto de vista fotoelétrico<sup>6</sup>.



**Figura 1:** (a) Estruturas químicas dos: poli(fluoreno) ( $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3 = H$ ), (b) poli(N-vinilcarbazol) (PVK) e (c) poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-divinileno-fluoreno)-co-alt-{2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno}] terminado com dimetilfenila (PFO-MEHPV).

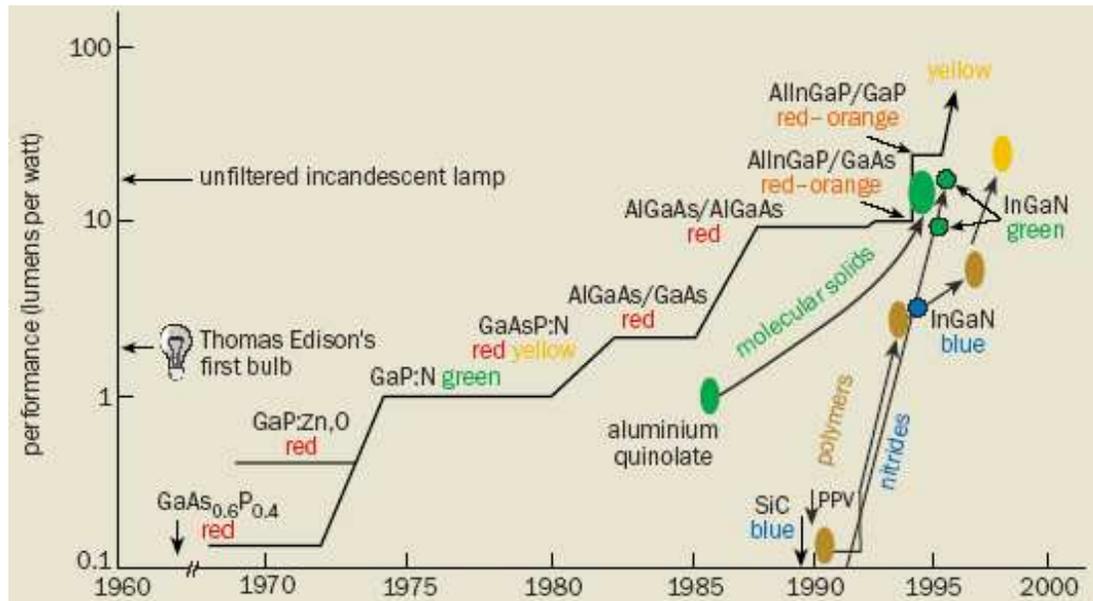
## 1.2 LEDs, OLEDs e PLEDs

Os primeiros sistemas de OLED foram desenvolvidos em 1960 e isto vem revolucionando a tecnologia de fabricação de displays<sup>7</sup>. Em 1987, pesquisadores dos laboratórios da Kodak encontraram um material orgânico, o alumínio de tris (8-hidroxiquinolinato) (Alq3) (Figura 2), capaz de emitir luz verde por recombinação de cargas, quando este era conectado à eletricidade. Após isto, outros materiais orgânicos com diferentes cores (branco, verde, vermelho, azul) foram desenvolvidos sendo que o primeiro display baseado em um diodo orgânico (OLED) foi desenvolvido pela Pioneer Corporation<sup>7</sup>. Posteriormente foram descobertos na Universidade de Cambridge (Reino Unido) os polímeros emissores de luz (*light emitting polymer* ou *organic polymer-PEL*) e PLEDs com esta tecnologia foram desenvolvidos.



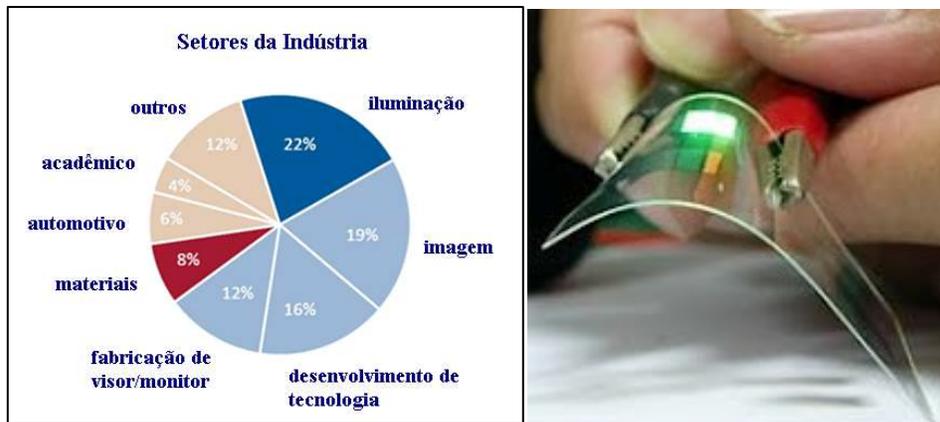
**Figura 2:** Estrutura química do composto alumínio de tris-(8-hidroxiquinolinato).

A Figura 3 ilustra a evolução temporal do brilho alcançado por dispositivos eletroluminescentes mostra no período de 1960 a 2000<sup>9</sup>. É interessante notar que os estudos utilizando polímeros fluorescentes nos OLEDs começaram praticamente no início da década de 1990 e já alcançaram valores de brilho próximos aos dos LEDs inorgânicos.



**Figura 3:** Comparação entre o brilho de LEDs de polímeros com outros tipos de LEDs<sup>8</sup>.

Em 2010 foi publicada uma pesquisa sobre o crescimento do depósito de patentes sobre a aplicação de OLEDs para sistemas de iluminação<sup>9</sup>. Os dados demonstraram que desde 2000 até 2010 houve um aumento de 90% do número de patentes depositadas para essa aplicação. Há, até este momento, mais de 1800 patentes focadas em OLED brancos para aplicação em iluminação<sup>9</sup>. A Figura 4 mostra que 22% das patentes depositadas no período de 1989 a 2009 estão relacionadas a empresas de iluminação, seguidas das empresas de óptica e imagem com 19%. Alguns pesquisadores acreditam que por volta de 2015, LEDs brancos estarão disponíveis com preço e eficiência que possam torná-los atrativos como fontes de luz em geral<sup>10</sup>. Inicialmente, as luminárias de LEDs têm sido usadas para iluminação de ambientes externos, no entanto há muitas razões para que os LEDs se tornem uma opção atrativa para iluminar as residências<sup>11</sup>.



**Figura 4:** (a) Aplicação dos OLEDs em diferentes setores da indústria<sup>9</sup>, (b) LED em um substrato flexível<sup>13</sup>.

Estima-se que 20% das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) oriundas de prédios e construções nos Estados Unidos e Reino Unido estejam relacionadas com a iluminação interna desses ambientes<sup>11</sup>. Sugere-se que esse número possa chegar ao valor de 40% para algumas residências e que esse número poderia ser reduzido pela metade em 20 anos se houvesse uma completa conversão para o sistema de luzes de LED. Nos EUA 6% do consumo total de energia nesse país<sup>12</sup> se deve à iluminação e por isso medidas contra o uso de lâmpadas incandescentes estão sendo tomadas pelo congresso dos Estados Unidos, que planeja banir o uso dessas lâmpadas em meados de 2014. Um recente estudo divulgado por McKinsey & Company mostrou que a conversão para iluminação de LED como a medida mais efetiva dentre muitas outras simples que poderiam ser tomadas para combater o aquecimento global usando a tecnologia existente.

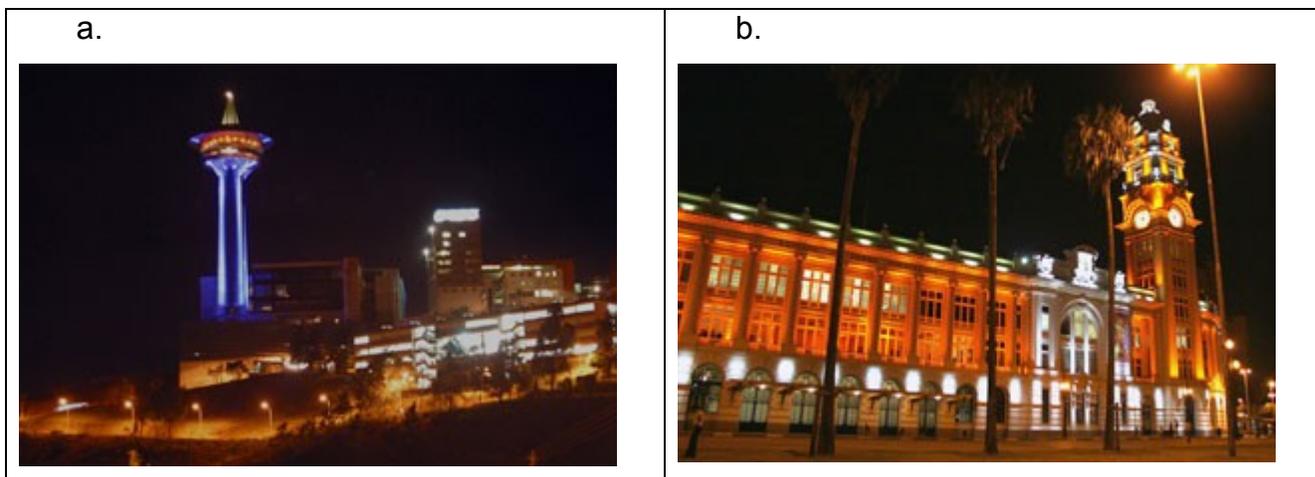
Como as luminárias de LED também duram mais tempo que as lâmpadas fluorescentes convencionais, totalizando 100.000 horas versus 3.000 horas, respectivamente<sup>11</sup>, a eficiência é mais que o dobro do que a das lâmpadas fluorescentes compactas, apagam-se rapidamente, não contém nenhum elemento tóxico, estas são atrativas como padrão para iluminação verde<sup>13</sup>. Outra vantagem dos LEDs é que podem ser construídos sobre substratos flexíveis<sup>13</sup> (Figura 4b), aumentando assim a possibilidade de utilização dos mesmos em objetos não planos. As desvantagens desse novo tipo de tecnologia são o elevado custo de implantação do sistema, o fato da luz produzida por LEDs ser direcional,

de o brilho ser insuficiente para várias aplicações e também a dificuldade de produzir em larga escala os mesmos efeitos obtidos em laboratórios de pesquisa<sup>12</sup>. Outra dificuldade a ser vencida é que muitos fótons não conseguem escapar da superfície dos dispositivos, ou seja, são refletidos ou absorvidos no interior do substrato.

### I.3 OLEDs no Brasil

Em 2010 a Fundação Centros de Referência em Tecnologias Inovadoras (CERTI), localizada no campus da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), assinou uma parceria com a Philips para a execução do projeto EMO (Emerging Marketing OLED)<sup>13</sup>. A finalidade desse projeto é a de viabilizar o desenvolvimento de soluções de iluminação para os mercados emergentes utilizando a tecnologia OLED (*Organic Light-Emitting Diode*, na sigla em inglês)<sup>13</sup>. A empresa possui um número grande de patentes na área de OLEDs, principalmente em se tratando da aplicação desses dispositivos para iluminação. Estima-se que a partir de 2013, a Philips comece a comercializar no Brasil luminárias OLED<sup>13</sup>. Esse tipo de luminária se destacará por sua alta eficiência energética (baixo consumo de energia), o que possibilitaria uma economia de até 80%, vida útil de aproximadamente 10 mil horas e uma potência que pode chegar a 150 Lumens/ Watt (cerca de 15 vezes mais do que as lâmpadas incandescentes).

Há várias construções e edifícios no Brasil que já são iluminados por LEDs: a torre Alta Vila localizada em Belo Horizonte/ MG iluminada com barras de LED cor azul. A utilização da iluminação em LED permitiu economia de energia de 90% em relação ao projeto de iluminação original<sup>14</sup> (Figura 5a). A iluminação externa da Sala São Paulo (Estação Júlio Prestes), em São Paulo/ SP foi alterada para LEDs resultando em 76% de economia da energia elétrica (Figura 5b)<sup>15</sup>.



**Figura 5:** Construções iluminadas com LEDs: **(a)** Torre Alta Vila localizada em Belo Horizonte (MG) e **(b)** Sala São Paulo (Estação Júlio Prestes), em São Paulo (SP)<sup>15</sup>.

#### 1.4 Blendas poliméricas eletroluminescentes

Em geral, os materiais luminescentes podem ser utilizados em camadas transportadoras de cargas de duas formas: como uma camada emissora por si só (*host-emitter*) ou como dopante incorporado em um hospedeiro apropriado (uma matriz). Essa última disposição utiliza eficientemente a transferência ressonante de energia de Förster do hospedeiro para o receptor de energia. Quando o sistema hóspede-hospedeiro é composto por dois ou mais polímeros recebe o nome de blenda polimérica<sup>16</sup>. Blendas poliméricas podem ser definidas como materiais poliméricos originados a partir da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um alto grau de reação química entre os componentes envolvidos<sup>17</sup>.

A busca por novos materiais com propriedades específicas a cada tipo de aplicação e também comercialmente viáveis tem crescido consideravelmente. Nesse contexto, as blendas poliméricas têm se destacado como uma boa alternativa, pois suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas visando à obtenção de materiais poliméricos com diversas aplicações. Uma das vantagens de se fazer blendas é que é uma forma menos dispendiosa de se produzir novos materiais com certas propriedades desejadas<sup>18</sup>. Com relação ao comportamento termodinâmico das fases, as blendas poliméricas se classificam em miscíveis e imiscíveis<sup>19</sup>.

A separação de fases em blendas afeta muito a morfologia, o que pode prejudicar as propriedades mecânicas e elétricas do filme resultante<sup>20</sup>. Por outro lado, uma fase separada do filme poderia exibir características interessantes. Desse modo, um estudo relacionando a morfologia e os métodos de preparação dos filmes é extremamente útil para otimizar o desempenho de uma blenda. Portanto, entender os mecanismos que afetam a separação de fases é um assunto de muito interesse científico e tecnológico<sup>20</sup>.

São raros os casos de misturas poliméricas miscíveis em estado sólido. Isso ocorre devido à imiscibilidade que há entre a maioria dos pares de polímeros, característica que é oriunda de fatores termodinâmicos<sup>17,18</sup>. Em geral, as blendas poliméricas separam fases com a finalidade de atingir o mínimo da energia livre de Gibbs. Há alguns critérios de miscibilidade em blendas poliméricas, o primeiro deles é que a variação da energia livre de Gibbs seja negativa no processo de mistura:  $\Delta_{\text{mis}}G < 0$ , onde:

$$\Delta_{\text{mis}}G = \Delta_{\text{mis}}H - T\Delta_{\text{mis}}S \quad (1)$$

Analisando os termos que contribuem para o valor final da energia livre de Gibbs de mistura, tem-se que a contribuição do termo entrópico é pequena e a do termo entálpico se torna mais importante à medida que se altera a natureza das interações intermoleculares que podem ser formadas entre os componentes do sistema<sup>21</sup>.

A miscibilidade pode ser estimada usando parâmetros de solubilidade, que são tabelados para diferentes solventes e polímeros. Por exemplo, no modelo de Flory-Huggins que foi desenvolvido para calcular  $\chi$ , parâmetro que mede a interação entre os componentes da mistura, possibilita um entendimento da termodinâmica de mistura de soluções poliméricas. Nesse modelo se considera um retículo no qual as ocupações das vacâncias não podem ser feitas aleatoriamente, ou seja, o fato das cadeias poliméricas possuírem muitos monômeros ligados impede que qualquer vacância seja ocupada. Há então um número menor de possibilidades de ocupação do retículo quando se trata de polímeros do que quando o sistema é composto por solutos de baixa massa molar<sup>20, 22</sup>.

O parâmetro  $\chi$  de Flory-Huggins foi originalmente definido em termos da diferença entre as energias de interação de mistura ( $\epsilon_{ij}^*$ ) e a soma das energias dos componentes puros ( $\epsilon_{ii}^*, \epsilon_{jj}^*$ )<sup>22</sup>:

$$\chi_{ij} = (\varepsilon_{ii}^* + \varepsilon_{jj}^* - 2\varepsilon_{ij}^*)/kT \quad (2)$$

Considerando que há dois componentes na mistura, pode-se calcular o valor da entalpia de mistura ( $\Delta H_{\text{mis}}$ ) através da seguinte equação:

$$\Delta_{\text{mis}}H = \chi k_B T \phi_1 \phi_2 \quad (3)$$

A entropia de mistura desse sistema binário é definida como:

$$\Delta_{\text{mis}}S = -k_B \left[ \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \right] \quad (4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $\phi_i$  é a fração volumétrica de cada componente,  $N_1$  e  $N_2$  são os números de sítios ocupados por cada molécula respectiva no retículo<sup>20</sup>. Como a fração volumétrica ( $\phi_i$ ) é sempre menor que a unidade ( $\phi_i < 1$ ), a variação da entropia de mistura será sempre positiva ( $\Delta_{\text{mis}}S > 0$ ).

Se os componentes 1 e 2 da mistura forem moléculas com baixa massa molar, então  $N_1 = N_2 = 1$ . Para soluções de macromoléculas com um solvente de baixa massa molar, tem-se que  $N$  é um número muito grande para os polímeros ( $N_1 \gg 1$ ), enquanto para o solvente é igual a 1 ( $N_2 = 1$ ). Em sistemas constituídos por blendas poliméricas, ambos  $N_1$  e  $N_2$  são valores tipicamente muito grandes, resultando num valor de entropia de mistura muito pequeno<sup>20</sup>.

Os monômeros conectados nas cadeias reduzem significativamente o número de estados possíveis do sistema, e como a entropia está relacionada aos números de estados possíveis, a mesma é diretamente afetada por esse fato.

Apesar da entropia de mistura ser muito pequena para blendas poliméricas, ela possui um valor positivo e, portanto, é um dos fatores que favorece a mistura dos componentes. No entanto, é necessário fazer um balanço entre a contribuição entrópica e entálpica para saber se o sistema será miscível ou não.

Combinando as equações 1, 3 e 4, podemos escrever a equação de Flory-Huggins que permite o cálculo da energia livre de Gibbs de mistura:

$$\frac{\Delta_{\text{misG}}}{k_B T} = \chi \phi_1 \phi_2 + \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 \quad (5)$$

Como  $\phi_1 = 1 - \phi_2$ , a equação pode ser reescrita como:

$$\frac{\Delta_{\text{misG}}}{k_B T} = \chi \phi_1 (1 - \phi_1) + \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{(1 - \phi_1)}{N_2} \ln(1 - \phi_1) \quad (6)$$

O primeiro termo da Equação 6 representa a entalpia de mistura que avalia as interações monômero-monômero da cadeia polimérica sumarizadas no parâmetro  $\chi$ , que é geralmente uma função da temperatura ( $aT^{-1} + bT^{-2}$ , onde  $a$  e  $b$  são constantes). Os dois últimos termos representam a entropia de mistura<sup>20</sup>.

Se a mistura não for ideal, haverá contribuições adicionais tanto para o termo entrópico quanto para o termo entálpico. No entanto isso, não é levado em conta na teoria de Flory-Huggins<sup>22</sup>.

Para misturas de moléculas pequenas a magnitude do  $\Delta_{\text{misS}}$  é tipicamente bem maior o que significa que a energia livre de mistura pode ser negativa até mesmo se a variação na entalpia de mistura for muito desfavorável (isto é,  $\Delta_{\text{misH}}$  grande e positiva). Contudo, em misturas poliméricas  $\Delta_{\text{misS}}$  é muito pequeno como já foi mencionado anteriormente<sup>22</sup>, e dessa forma, o termo entálpico quadrático na equação 6 pode dominar e criar dois mínimos de energia livre de Gibbs<sup>20</sup> (Figura 6).

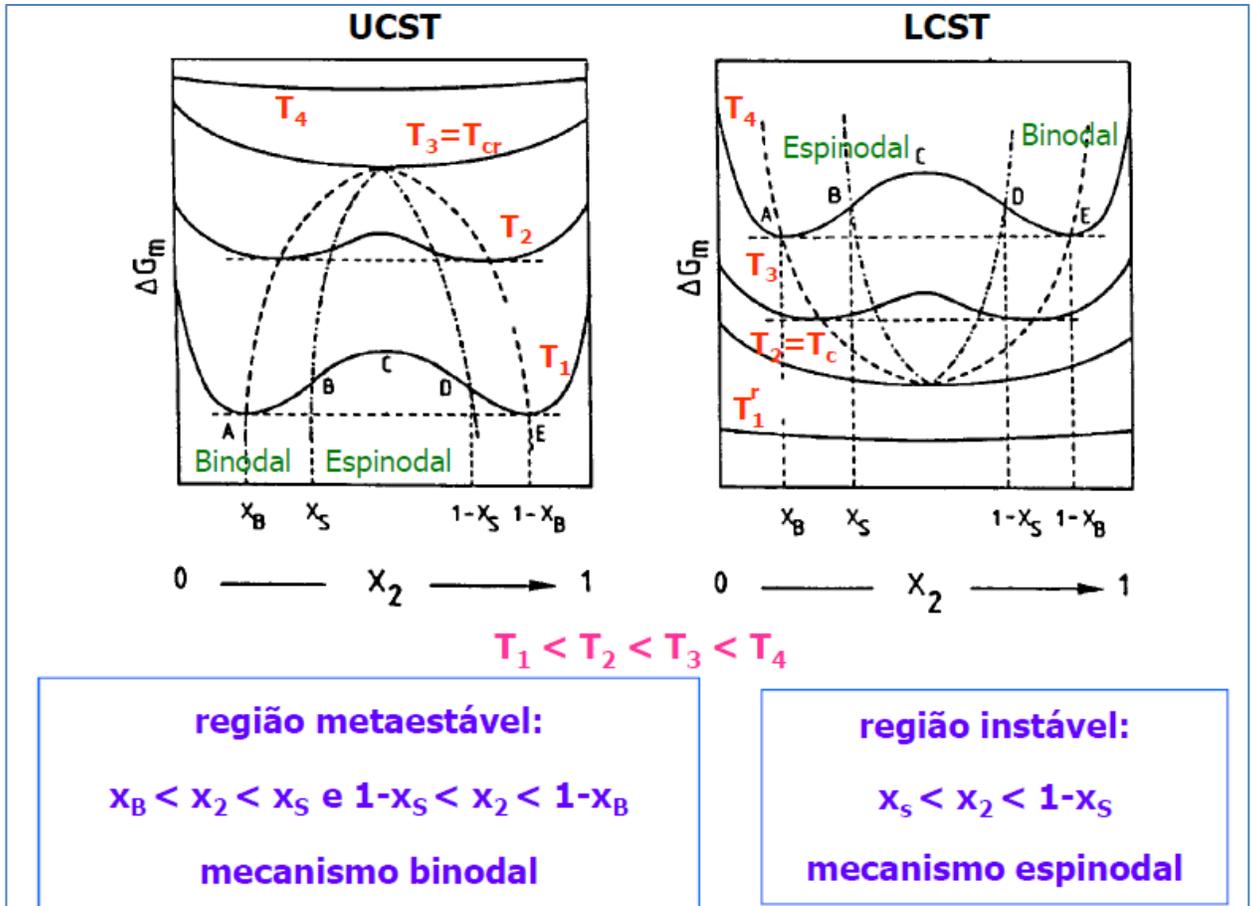
A equação de Flory-Huggins (Equação 5) fornece um entendimento qualitativo sobre a separação de fases em sistemas poliméricos, pois possui algumas limitações:

- desconsidera a variação do volume de mistura,
- aplica-se somente a soluções suficientemente concentradas que possuem uma densidade uniforme (não pode ser aplicada à soluções diluídas),
- não considera que há arranjos de segmentos de polímeros e moléculas de solvente na solução que são energeticamente preferenciais,
- postula que o parâmetro de interação  $\chi$  é independente da composição.

Por causa dessas limitações, outras teorias foram desenvolvidas levando em conta os gradientes de concentração e a hidrodinâmica dos sistemas. Para verificar a miscibilidade de um sistema, além de analisar a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta_{\text{mis}}G < 0$ ) como foi discutido através do modelo de Flory-Huggins, deve-se observar outro critério: a derivada da variação da energia de Gibbs com relação à composição da mistura deve ser positiva (equação 7).

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_{\text{mis}}G}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (7)$$

Dessa forma, deve-se analisar o perfil da curva de  $\Delta_{\text{mis}}G$  versus  $\phi$  para verificar em quais condições o sistema é miscível, meta-estável e instável. Os diagramas de fase da Figura 6 mostram a relação entre a variação da energia de Gibbs e também da temperatura com relação à fração volumétrica ( $\phi$ ) da mistura. As linhas contínuas são isotermas e as linhas tracejadas definem as regiões onde predominam cada um dos mecanismos de separação de fases.



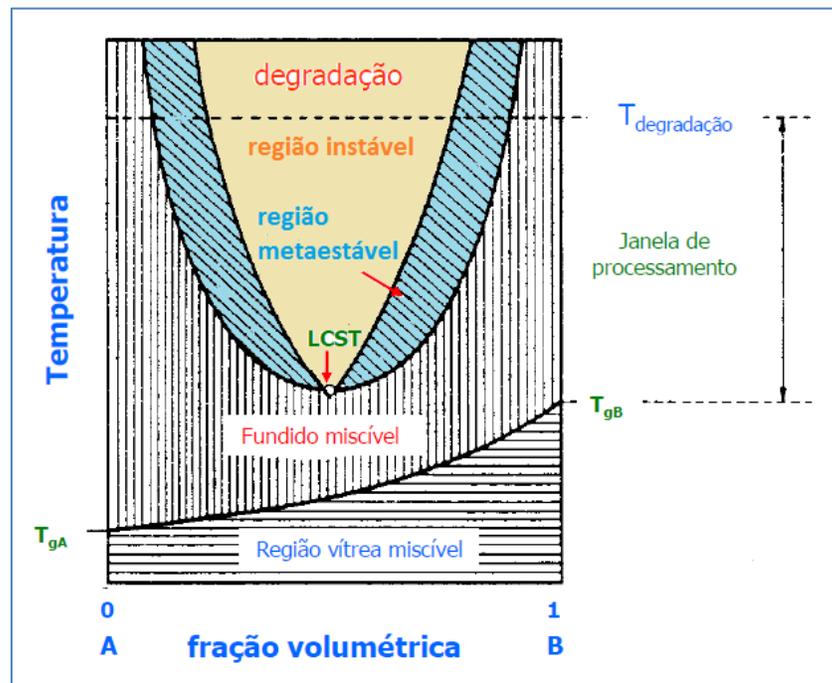
**Figura 6:** Diagramas de fases para misturas com dois componentes (A e B)<sup>26</sup>.

No diagrama de UCST (*Upper Critical Solution Temperature*), acima da curva de coexistência há apenas uma fase (é o caso da isoterma  $T_4$ ). Abaixo do ponto crítico, onde a temperatura crítica é igual a  $T_3$ , há duas fases com composições diferentes. Por outro lado, no diagrama LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) há uma única fase em temperaturas menores que a temperatura do ponto crítico ( $T_2 = T_{cr}$ ). Acima do ponto crítico, há separação de fases no sistema.

Sabe-se que há dois mecanismos pelos quais um sistema pode sofrer separação de fases: mecanismo de decomposição espinodal e o binodal (nucleação e crescimento). O mecanismo de decomposição espinodal refere-se a uma transformação de fase dentro de um intervalo de miscibilidade. Nos diagramas mostrados na Figura 6, pode-se definir quais regiões pertencem a cada um desses mecanismos. Para ambos os diagramas, a região definida pelos pontos A, B e  $T_{cr}$  e também a região entre os pontos D, E e  $T_{cr}$  referem-se ao

mecanismo binodal. Nessas regiões, a derivada da energia de Gibbs com a composição é positiva e há portanto um mínimo de energia, o que torna as fases produzidas termodinamicamente mais estáveis.

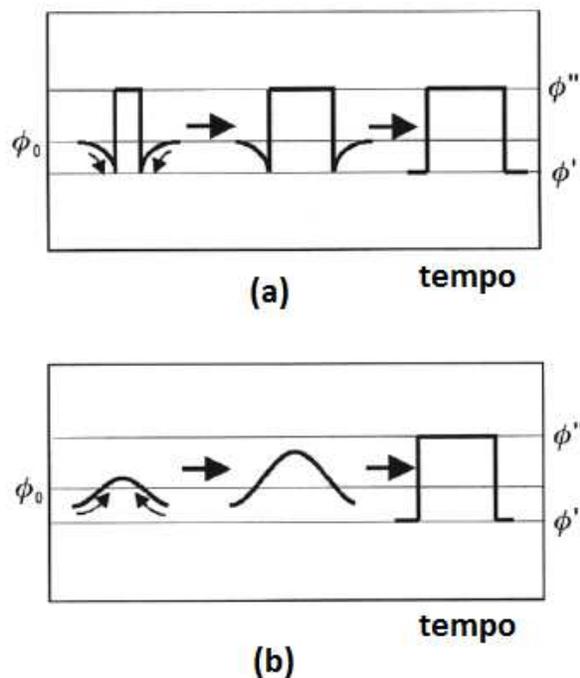
A região definida pelos pontos B, C, D e  $T_{cr}$  é referente ao mecanismo de decomposição espinodal e caracteriza-se por ser uma região de instabilidade com relação à miscibilidade. Nessa região, a derivada da energia de Gibbs com relação à composição é negativa, ou seja, há um máximo local de energia, o que gera fases termodinamicamente instáveis que vão sofrer mudanças ao longo do tempo com o objetivo de alcançar o equilíbrio termodinâmico. A curva binodal (ou curva de coexistência que separa a região bifásica da região homogênea) encontra-se com a curva do mecanismo espinodal somente no ponto crítico. A Figura 7 mostra a estabilidade de cada região de um diagrama de LCST. Além disso, é possível visualizar a transição vítrea dos materiais da mistura ( $T_{g,A}$ ;  $T_{g,B}$ ) e também a temperatura de degradação.



**Figura 7:** Diagrama de fases LCST para uma mistura de dois componentes (A e B)<sup>26</sup>.

Observando os diagramas das Figuras 6 e 7, pode-se inferir que a miscibilidade depende de fatores como a temperatura (ou pressão) e a composição. Na região metaestável do diagrama de fases, há o mecanismo de nucleação e crescimento (ou

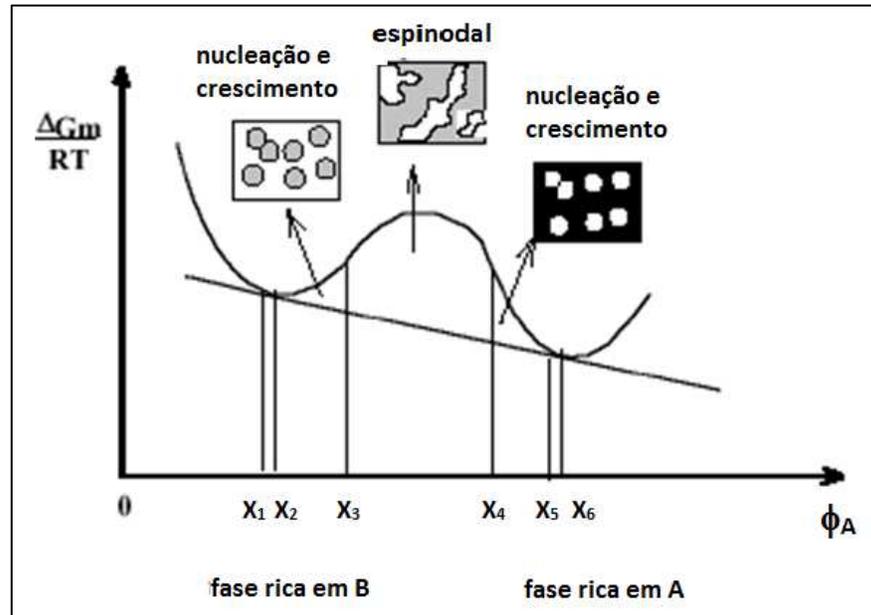
mecanismo binodal) que se inicia com flutuações locais de densidade ou concentração nas soluções poliméricas, formando núcleos de crescimento dispersos na solução<sup>26</sup>. As moléculas que compõem a nova fase migram da região menos concentrada para a de maior concentração (o núcleo) com um coeficiente de difusão positivo. A formação do núcleo é a etapa determinante do fenômeno de formação de fases. Portanto, o mecanismo binodal é um processo ativado, onde é necessário transpor uma barreira energética para que os núcleos sejam formados e aconteça a separação de fases. Inicialmente, esse mecanismo origina fases com composição definida ( $\phi$ ), que são aquelas que correspondem aos mínimos de energia de Gibbs de mistura. Ao longo do tempo o tamanho das fases vai crescendo, no entanto a composição das mesmas não é alterada<sup>24</sup>. Na Figura 8a, é possível visualizar que a composição das fases no mecanismo binodal permanece constante durante todo o processo de separação de fases.



**Figura 8:** Variação da composição das fases formadas pelo (a) mecanismo binodal (b) e pela decomposição espinodal<sup>23</sup>.

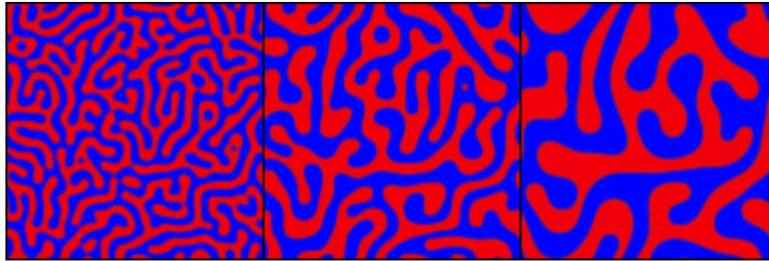
A curva binodal define o comportamento de equilíbrio de fases, enquanto que a curva espinodal está relacionada com mecanismo e cinética de processos de separação de fases. Quanto à formação da morfologia, o mecanismo binodal, em seus primeiros

estágios, origina uma morfologia em que uma fase descontínua está dispersa em uma fase contínua, enquanto que no mecanismo espinodal a morfologia resultante é formada por duas fases contínuas simultaneamente<sup>24</sup>. A Figura 9 mostra quais morfologias de separação de fases são formadas por meio de cada mecanismo.



**Figura 9:** Diagrama da variação da energia livre de Gibbs com a composição da mistura; destaque para as diferentes morfologias formadas por meio de cada mecanismo.

Na região instável do diagrama de fases ocorre o mecanismo espinodal que é caracterizado pela ocorrência de uma difusão que vai no sentido contrário ao gradiente de concentração, levando a formação de microestruturas finas periódicas com tamanhos uniformes (Figura 10)<sup>25</sup>. Nesse mecanismo, as fases são originadas inicialmente com dimensões fixas, mas com o tempo sofrem alteração em sua composição (Figura 8b). A tendência é que com o tempo ocorra o processo de coalescência das fases, diminuindo assim a área de interface entre as mesmas, resultando numa diminuição da energia interfacial do sistema<sup>26</sup> (Figura 10).

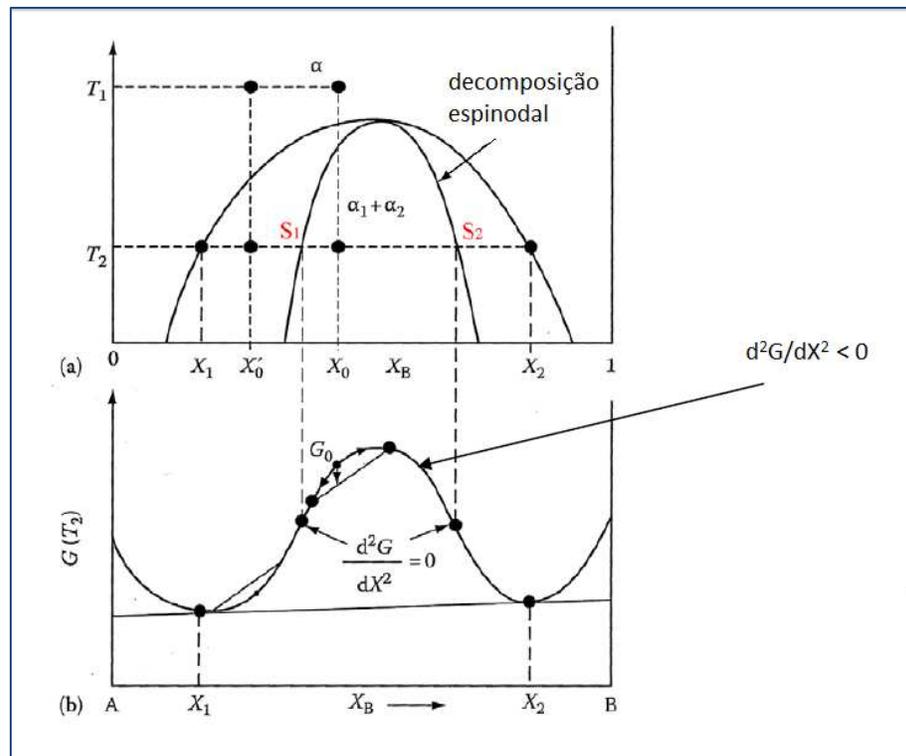


**Figura 10:** Evolução das microestruturas formadas pelo mecanismo de decomposição espinodal com o tempo<sup>27</sup>.

A separação de fases ocorre em um sistema quando o mesmo se encontra dentro da região instável do diagrama de fases, ou seja, em um ponto dentro da área delimitada pela curva de coexistência (curva binodal). Dentro dessa área está a região que leva à decomposição espinodal. Para exemplificar como cada mecanismo pode ocorrer, será descrito a separação de fases de um diagrama do tipo UCST (Figura 11). Supondo que uma mistura de composição  $X_0$  está mantida em uma alta temperatura  $T_1$  e sofre então um *quenching*, ou seja, é resfriada rapidamente até a temperatura  $T_2$ . Inicialmente, a composição se mantém a mesma em todos os pontos e a energia livre de Gibbs tem o valor de  $G_0$  no gráfico de  $G$  versus composição. Contudo, essa mistura será imediatamente instável, porque para reduzir o valor da energia de Gibbs total ocorrerão pequenas flutuações na composição o que produzirá regiões ricas no componente A e outras ricas no componente B da mistura. Inicia-se então um processo de difusão que resulta nas composições de equilíbrio  $X_1$  e  $X_2$ .

Por outro lado, se a mistura ao ser resfriada encontrar-se fora da região de decomposição espinodal (isto é, com composição  $X'_0$  na Figura 11), pequenas variações na composição levarão a um aumento da energia livre, portanto, a mistura é metaestável. A energia livre do sistema somente pode ser diminuída se forem formados núcleos com uma composição muito diferente da matriz. Dessa forma, na região fora da espinodal a transformação de fase deve ocorrer por um processo de nucleação e crescimento desses núcleos<sup>25</sup>. A curva da energia livre de Gibbs foi plotada como uma função da composição para a separação de fases na temperatura  $T_2$  (Figura 11b). As composições das fases em equilíbrio correspondem aos mínimos de energia livre de Gibbs. Os pontos  $S_1$  e  $S_2$  são os pontos de inflexão da curva e são chamados de espínodos, nesses pontos a variação da

energia livre de Gibbs com a composição é nula ( $d^2G/dc^2 = 0$ ). Entre os pontos  $S_1$  e  $S_2$ , a curvatura é negativa ( $d^2G/dc^2 < 0$ ). Dentro da região espinodal, não há nenhuma barreira termodinâmica para o crescimento de uma nova fase, ou seja, a separação de fases é controlada exclusivamente pela difusão e é um processo espontâneo<sup>25</sup>. Para se chegar à região espinodal do diagrama de fase, o sistema necessita passar pela região binodal ou então pelo ponto crítico. Então, frequentemente, a separação de fases ocorrerá via o mecanismo de nucleação durante essa transição e a decomposição espinodal não será observada. Dessa forma, para que a decomposição espinodal seja observada é necessário que um rápido *quenching* ocorra para deslocar o sistema da região estável para a região espinodal (instável) do diagrama de fases<sup>25</sup>.



**Figura 11:** (a) Diagrama de fases para uma mistura binária com variação da temperatura com a composição, (b) variação da energia de Gibbs com a composição da mistura<sup>28</sup>.

Normalmente, a miscibilidade de uma blenda é avaliada por técnicas como DSC (do termo em inglês, *Differential Scanning Calorimetry*) ou DMTA (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis*), que se baseiam na obtenção de um único valor de temperatura de

transição vítrea ( $T_g$ ) para blendas miscíveis. Obviamente, esse valor de  $T_g$  é comparado com o valor da temperatura de transição vítrea dos componentes puros. No entanto, esse método requer que haja uma alta miscibilidade no sistema, já que essas técnicas não possuem alta sensibilidade. Dessa forma, as mesmas atuam somente como indicadores indiretos da distribuição espacial dos componentes na blenda.

Por outro lado, há outros métodos que podem ser usados para se determinar o grau de miscibilidade com resoluções espaciais bem diferentes. Um desses métodos é a transferência não-radiativa de energia (*fluorescence nonradiative energy transfer, FRET*) que é capaz de discriminar a miscibilidade numa escala nanométrica e que possui uma sensibilidade em relação a distâncias da ordem de 2 nm. Geralmente o tempo de vida de fluorescência de blendas heterogêneas luminescentes são multiexponenciais porque há múltiplas distâncias separando os pares de receptores e doadores de energia. Dessa forma, a distribuição do tempo de vida também pode ser usada como um parâmetro para se indicar a presença de algum grau de miscibilidade em uma blenda.

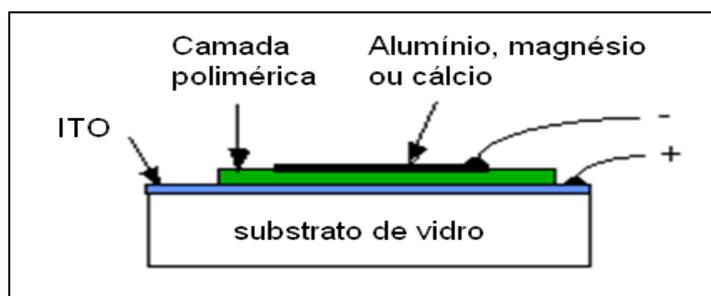
O grande interesse em estudar a separação de fases é que a formação de domínios co-contínuos como no caso do mecanismo espinodal (Figura 10) melhora o desempenho de dispositivos eletroluminescentes, pois esses canais de percolação fazem com que a área interfacial entre o doador e o receptor seja maior, possibilitando uma maior recombinação dos elétrons e dos buracos, gerando os éxcitons<sup>29</sup>. Além disso, há uma otimização do transporte de cargas interno e entre os materiais através das heterojunções de volume, evitando uma aniquilação precoce dos éxcitons<sup>49</sup>.

Outro fator positivo é que a separação de fases contribui para que a transferência de energia ocorra somente na região onde há interpenetração de cadeias<sup>29</sup>. Isso favorece a aplicação dos polímeros fluorescentes em OLEDs brancos, já que nem toda a emissão do doador de energia é suprimida, obtendo-se assim um espectro de emissão mais largo e semelhante à luz branca.

## 1.5 Dispositivos eletroluminescentes

Em meados de 1970, surgiram os primeiros trabalhos sobre condução eletrônica em polímeros conjugados<sup>30,31</sup>. No entanto, somente em 1989 foi relatada pela primeira vez a eletroluminescência em polímeros<sup>32</sup>. Eletroluminescência é um processo de emissão que ocorre quando uma corrente elétrica passa através de um material, excitando-o eletronicamente. Ao decair para o estado eletrônico fundamental, o material pode emitir radiação (fótons)<sup>3</sup>. Esse processo pode ocorrer em materiais inorgânicos semicondutores, cristais orgânicos e polímeros orgânicos.

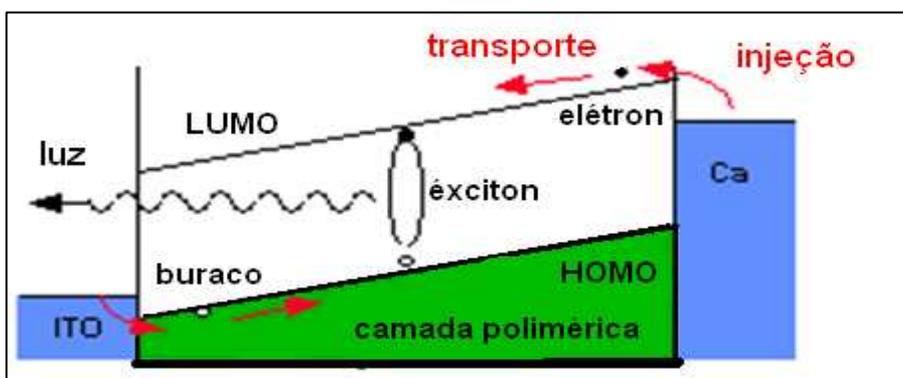
Em 1990, foi criado um dispositivo eletroluminescente utilizando o como polímero conjugado o poli(p-fenileno-vinileno) (PPV). O desempenho desse primeiro dispositivo foi relativamente baixo, da ordem de  $10^{-4}$  fótons gerados por elétron injetado (eficiência quântica interna de 0,01%)<sup>2</sup>, em um dispositivo do tipo monocamada (Figura 12)<sup>33</sup>. Nesta estrutura, um filme fino do PPV está posicionado entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), sendo um deles semitransparente, tipicamente ITO (*indium tin oxide*) sobre em um substrato de vidro.



**Figura 12:** Esquema de um dispositivo eletroluminescente de monocamada<sup>2</sup>.

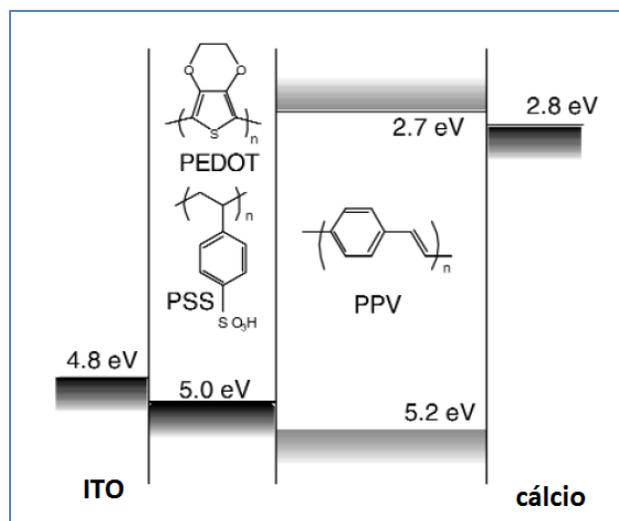
O cátodo é responsável pela injeção de elétrons na matriz polimérica, por isso geralmente são metais com potencial de ionização baixo (alumínio, cálcio ou magnésio). O ânodo é formado por uma liga metálica de alto potencial de ionização (ITO), sendo responsável pela injeção de cargas positivas (buracos) no sistema<sup>30</sup>. O cátodo se conecta a uma face do filme de camada polimérica e o ânodo a outra. Uma diferença de potencial elétrico é aplicada entre os dois eletrodos, com o polo positivo sendo o ITO, fazendo com

que elétrons e buracos sejam injetados dos eletrodos negativo e positivo, respectivamente. Os transportadores de carga movem-se pelo dispositivo sob a ação do campo elétrico aplicado, e elétrons e buracos podem se recombinar para formar estados excitados neutros conhecidos como éxcitons<sup>33</sup>. Os éxcitons formados no estado eletrônico singlete podem decair radiativamente para o estado eletrônico fundamental, emitindo luz que é observada através do eletrodo semitransparente (Figura 13). A cor da emissão depende da diferença de energia entre os estados eletrônicos  $\pi-\pi^*$  do polímero conjugado, que pode ser alterada por substituição química.



**Figura 13:** Diagrama com os níveis de energia de um dispositivo eletroluminescente de monocamada.

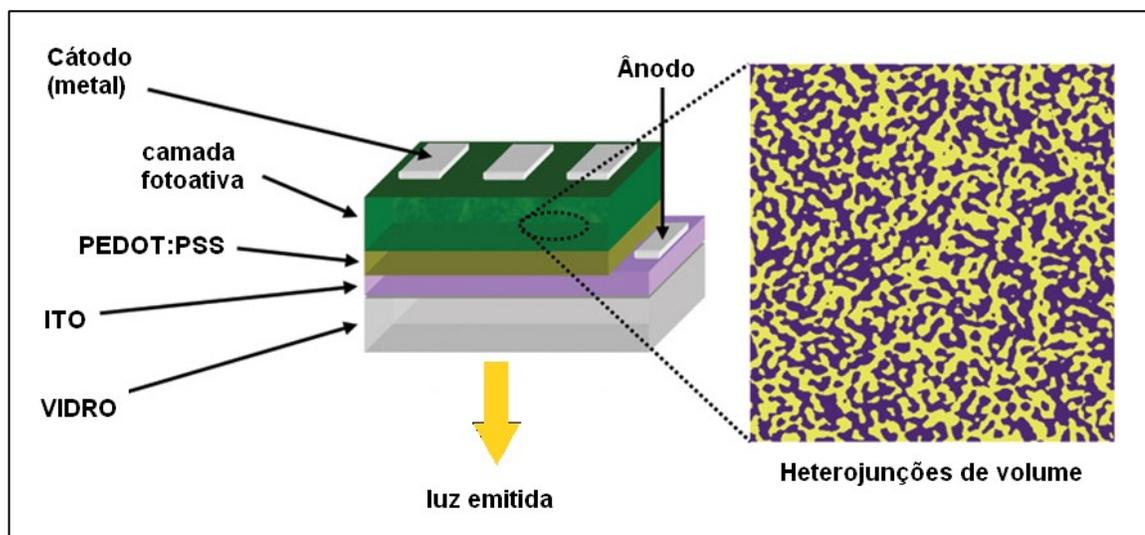
Várias estratégias podem ser usadas para otimizar o desempenho dos dispositivos como, por exemplo, a inserção da camada transportadora de buracos PEDOT:PSS entre a camada de ITO e o meio ativo (Figura 14), facilitando o transporte de buracos do ITO para a camada emissora. Sabe-se que a inserção de outros compostos tais como transportadores de buracos, de elétrons e ou de dopantes na camada emissiva pode aumentar a durabilidade do dispositivo, a eficiência do transporte de carga e a versatilidade da sintonização da cor de fluorescência<sup>34</sup>. Geralmente, os dopantes são compostos de baixa massa molar, cuja função é de sintonizar (ou definir) o comprimento de onda de fluorescência ou de favorecer os processos de transferência de energia para um centro emissor a fim de aumentar a eficiência da fluorescência.



**Figura 14:** Diagrama com os níveis de energia de um dispositivo eletroluminescente do PPV com PEDOT:PSS<sup>35</sup>.

Um outro meio de melhorar o desempenho dos dispositivos é através do uso de blendas<sup>49</sup>. As blendas formadas podem ser constituídas de um polímero emissor com um polímero inerte (esse último pode evitar a agregação entre as cadeias do polímero emissor, melhorar as propriedades mecânicas, etc) ou entre dois ou mais polímeros emissores. O uso de dois ou mais polímeros eletroluminescentes altera as propriedades ópticas do dispositivo<sup>50</sup>. Quando dois polímeros emissores são utilizados em uma blenda para PLEDs, deve-se escolher polímeros com diferenças de energia entre a banda de condução e a banda de valência adequados de modo a melhorar o transporte de carga. O aumento na eficiência se deve a muitos fatores, entre eles os seguintes: efeito de diluição que reduz a eficiência da aniquilação éxciton-éxciton. Isso faz com que se aumente a eficiência da eletroluminescência e da fotoluminescência<sup>68,51</sup>. A combinação de materiais com espectro de emissão complementar pode, em princípio, resultar numa cobertura estendida do intervalo de radiação visível, produzindo luz branca. Além disso, almeja-se obter a emissão de luz branca com o menor número de componentes para simplificar o sistema, facilitar a processabilidade da blenda e sua formulação como tinta para impressão. Dentro desse contexto, a demanda por fontes de luz branca flexíveis vem crescendo tanto na área de monitores/visores quanto na de iluminação.

A presença da separação de fase nas blendas poliméricas cria as chamadas heterojunções de volume. A presença destas heterojunções entre polímeros condutores diferentes tem mostrado bons resultados tanto em aplicações para LEDs quanto para dispositivos fotovoltaicos<sup>35</sup>. Pode-se também criar heterojunções usando dois polímeros diferentes, um que favorece o transporte de elétrons e outro o de buracos. Dessa forma, a recombinação do elétron com o buraco ocorrerá bem próxima à interface entre os dois polímeros<sup>33</sup>. A formação de heterojunções de volume, como mostrado na Figura 15, maximiza a área interfacial, contribuindo positivamente para o transporte de cargas e também para a recombinação das mesmas formando os éxcitons. O grande desafio dos sistemas que formam heterojunções é o de controlar a transferência de energia entre o doador e o receptor nessas interfaces. Para tentar controlar a transferência de energia, pode-se montar dispositivos de multicamadas (com cada camada separada fisicamente uma da outra), usar blendas poliméricas ternárias com componente pouco miscíveis ou introduzir polímeros inativos opticamente para aumentar a distância intermolecular entre as cadeias emissoras.



**Figura 15:** Esquema de um dispositivo eletroluminescente, com destaque para a morfologia da camada emissora com formação de heterojunção de volume<sup>36</sup>.

## I.6 Transferência de energia em blendas

Como já mencionado, o uso de blendas poliméricas como camadas emissivas em dispositivos emissores de luz (LEDs) oferece várias vantagens sobre os dispositivos que possuem apenas um componente ativo. Uma dessas vantagens é a otimização da eficiência de eletroemissão do dispositivo, que pode ser conseguida ao se misturar dois polímeros com propriedades elétricas diferentes, balanceando assim a injeção de buracos e elétrons<sup>37,38</sup>.

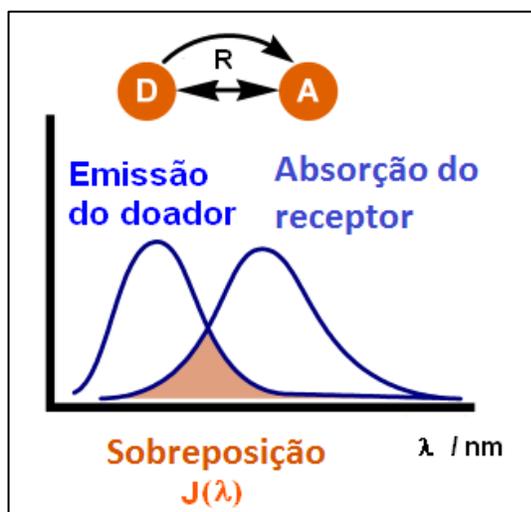
Nesse tipo de sistema, podem ocorrer vários mecanismos de transferência de energia entre duas moléculas que estejam interagindo, com o requisito de que pelo menos uma delas esteja em um estado eletrônico excitado. Esses mecanismos de transferência de energia podem ser radiativos ou não-radiativos. Um exemplo de mecanismo não-radiativo é o de Förster que é caracterizado por uma interação dipolar de longa distância<sup>3</sup>. Um exemplo de transferência radiativa de energia ocorre através do processo trivial, no qual uma espécie absorve a radiação que foi emitida por outra molécula<sup>3</sup>. Todos esses processos dependem intimamente da distância de separação entre as espécies que estão interagindo, mas cada um deles possui uma dependência com a distância doador-receptor diferente da outra.

Para estudar os processos fotofísicos de blendas poliméricas fluorescentes, pode-se usar algumas metodologias espectroscópicas e em especial a transferência de energia eletrônica do doador (D) no estado eletrônico excitado para o receptor (A) no estado eletrônico fundamental<sup>38</sup>. Se esse processo for não-radiativo, é denominado de FRET (*Fluorescence Resonance Energy Transfer*)<sup>39</sup> e poderá ser estudado por meio do mecanismo de Förster de acordo com as etapas:



Os critérios mais importantes para que se obtenha uma alta eficiência de FRET é que haja uma sobreposição espectral entre a banda de emissão do doador e a banda de

absorção do receptor (Figura 16) e que a distância relativa entre a espécie doadora e a receptora esteja dentro do raio de Förster<sup>37,38</sup>.



**Figura 16:** Representação esquemática da sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do receptor.

O mecanismo de Förster baseia-se em um modelo de interação fraca do tipo dipolo-dipolo, no qual o processo de transferência de energia é mais lento que a relaxação vibracional do doador e do receptor<sup>3</sup>. O raio de transferência de Förster ( $R_0$ ) é definido como a separação intermolecular na qual a transferência de energia compete igualmente com todas as outras possíveis rotas de decaimento<sup>37</sup>. Em outras palavras, o raio de Förster pode ser definido como a distância entre o doador e o receptor na qual a probabilidade de transferência é igual à probabilidade de ocorrer um decaimento radiativo (processo trivial)<sup>3</sup>. Dessa forma, para distâncias maiores que  $R_0$  a transferência de energia do tipo Förster será pouco eficiente.

As evidências que caracterizam esse tipo de transferência de energia são a redução da intensidade da emissão de fluorescência da espécie doadora e a redução do tempo de vida no estado eletrônico excitado do doador<sup>3,37</sup>. Para verificar a presença deste tipo de processo se utilizam as técnicas de fotoluminescência dinâmica e do estado estacionário<sup>38</sup>, o que é feito determinando-se a extensão da sobreposição espectral e o tempo de vida de fluorescência do componente doador isolado e na blenda.

A eficiência da transferência de energia pode ser determinada por meio dos valores de tempo de vida do doador na ausência ( $\tau_0$ ) e na presença do receptor ( $\tau$ )<sup>3</sup>:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (8)$$

Ou utilizando-se dados da espectroscopia de emissão fotoestacionária:

$$\varepsilon = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (9)$$

onde:  $I$  e  $I_0$  representam a intensidade da emissão do doador na presença do receptor e na ausência do mesmo, respectivamente.

A forma mais simples de descrever a taxa de transferência de energia do tipo Förster é:

$$k_{ET} = \frac{1}{\tau_0} \left[ \frac{R_0}{R} \right]^6 \quad (10)$$

onde  $R$  é a separação intermolecular entre o doador e o receptor e  $R_0$  é o raio de transferência de Förster. Quanto maior for essa sobreposição espectral, mais eficiente será o processo de transferência de energia<sup>37</sup>.

A taxa de transferência de energia de um doador para um receptor, separados por uma distância  $r$ , também é definida da seguinte forma:

$$k_T(r) = \frac{\Phi_D \kappa^2}{\tau r^6} \left( \frac{9000 (\ln 10)}{128 \pi^5 N n^4} \right) \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (11)$$

onde  $\Phi_D$  é o rendimento quântico do doador na ausência do receptor,  $n$  é o índice de refração do meio,  $N$  é o número de Avogadro,  $\tau$  é o tempo de vida do doador na ausência do receptor;  $F_D(\lambda)$  é a intensidade de fluorescência corrigida do doador no intervalo de comprimento de onda de  $\lambda$  a  $\lambda + \Delta\lambda$ , com a intensidade total (área sob a curva) normalizada pela unidade,  $\varepsilon_a$  é o coeficiente do receptor em  $\lambda$ , que está normalmente na unidade de

$\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\kappa^2$  é um fator que descreve a orientação espacial relativa dos dipolos de transição do doador e do receptor<sup>39</sup>.

A integral de sobreposição,  $J(\lambda)$ , que expressa o grau de sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do receptor é definida por:

$$J(\lambda) = \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda = \frac{\int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda}{\int_0^\infty F_D(\lambda) d\lambda} \quad (12)$$

onde  $F_D(\lambda)$  é adimensional<sup>39</sup>.

A aplicação do modelo de FRET usando o mecanismo de Förster para sistemas poliméricos está sujeita a um conjunto de suposições, já que esse modelo considera a interação entre duas espécies dipolares aleatoriamente distribuídos. No caso de polímeros, essa distribuição dos dipolos é mais complexa, já que a transferência de energia ressonante entre o doador e o receptor ocorre somente nas regiões onde há interpenetração das fases<sup>38</sup>. Além disso, em polímeros conjugados podem ocorrer outros processos fotofísicos tais como a migração de energia intra ou intercadeia e a transferência radiativa de energia (ou processo trivial)<sup>3,37</sup>. Assim como na transferência não-radiativa do tipo Förster, no processo trivial ocorre a diminuição da intensidade de emissão do doador, no entanto o tempo de vida da espécie doadora não se altera com o aumento da concentração do receptor (que atua como um supressor da fluorescência do doador). O processo trivial acontece da seguinte maneira<sup>3</sup>:



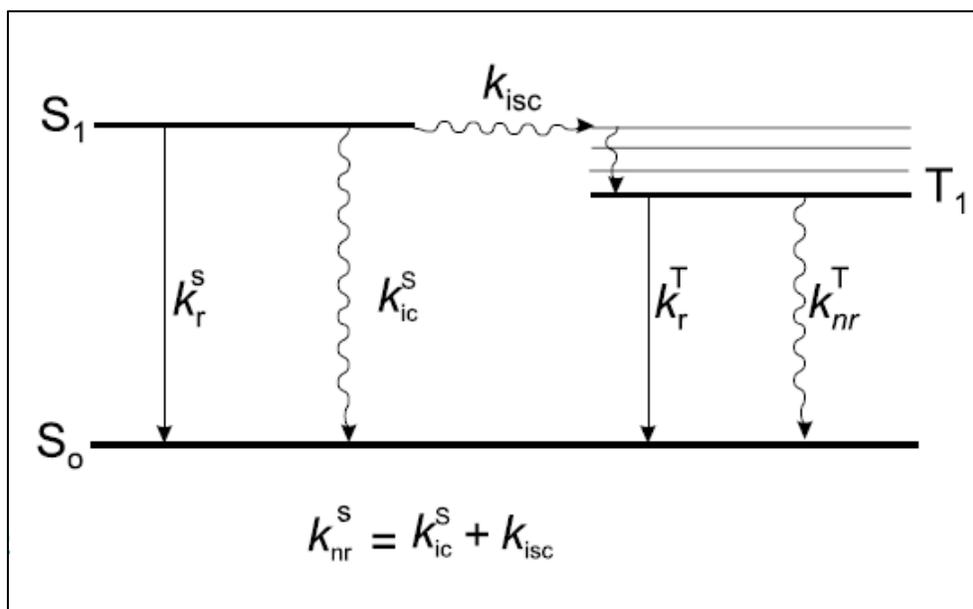
A transferência de energia radiativa também depende da sobreposição espectral entre os espectros de emissão do doador e de absorção do receptor<sup>3</sup>. No entanto, esse processo tem uma dependência com o inverso ao quadrado da distância receptor-doador. Isso significa que o processo trivial pode acontecer mesmo em longas distâncias.

## I.7 Supressão da emissão e redução do tempo de vida do doador

Quando uma molécula é excitada, ela pode sofrer desativação por meio de alguns processos citados a seguir juntamente com suas constantes cinéticas<sup>51</sup>:

- desativação radiativa  $S_1 \rightarrow S_0$  com emissão de fluorescência ( $k_r^S$ )
- conversão interna  $S_1 \rightarrow S_0$ , ( $k_{ic}^S$ )
- cruzamento intersistemas ( $k_{isc}$ )
- desativação radiativa  $T_1 \rightarrow S_0$  com emissão de fosforescência ( $k_r^T$ )
- desativação não-radiativa cruzamento intersistemas  $T_1 \rightarrow S_0$

Figura 17 exemplifica alguns dos processos citados que são caminhos intrínsecos de desativação de uma molécula  $M^*$ . As constantes  $k_r$  e  $k_{nr}$  representam os processos radiativos e não-radiativos, respectivamente.

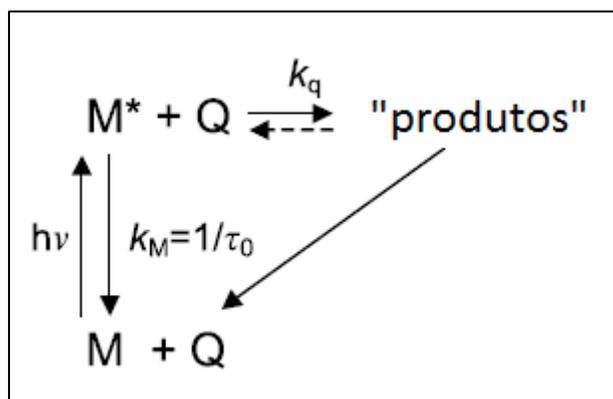


**Figura 17:** Diagrama simplificado com alguns dos possíveis processos intrínsecos de desativação do estado eletrônico excitado<sup>51</sup>.

Pode-se escrever a constante cinética envolvendo processos intrínsecos para o decaimento de uma molécula  $M$  eletronicamente excitada da seguinte maneira:

$$k_M = k_r + k_{ic} + k_{isc} = k_r + k_{nr} = 1/\tau_0 \quad (13)$$

No entanto, outros processos podem competir com esses descritos acima, como por exemplo a desativação da molécula excitada  $M^*$  por um supressor Q. Surge então mais uma constante cinética,  $k_q$ , que representa a constante de velocidade observada para o processo bimolecular de supressão<sup>51</sup>. O esquema da Figura 18 mostra alguns dos processos fotofísicos intermoleculares de desativação de moléculas. É válido notar que a maioria deles envolve um processo de transferência rápida de um doador para um receptor que pode ser uma transferência de elétrons, prótons ou energia.



**Figura 18:** Esquema simplificado mostrando alguns dos processos de desativação do estado eletrônico excitado por um supressor<sup>51</sup>.

No caso em que a concentração da molécula supressora Q não é muito grande, uma aproximação de  $M^*$  e Q é possível durante o tempo de vida do estado excitado. Esse processo bimolecular de desativação é, em meios fluidos, controlado pela difusão e é denominado de supressão dinâmica<sup>51</sup>. Para descrever esse processo pode-se usar o modelo de Stern-Volmer que assume que a constante de velocidade  $k_q$  é independente do tempo e que a variação da concentração de  $M^*$  logo após o pulso de excitação obedece à equação diferencial<sup>51</sup>:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -(k_M + k_q [Q])[M^*] \quad (14)$$

Relacionando-se as equações 13 e 14, obtém-se:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -(1/\tau_0 + k_q [Q])[M^*] \quad (15)$$

Integrando essa equação obtém-se a equação 16, mostrando que o decaimento de fluorescência é monoexponencial com constante de tempo igual a<sup>51</sup>:

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + k_q \tau_0 [Q]} \quad (16)$$

Reescrevendo a equação 16:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (17)$$

Experimentos que medem o tempo de decaimento da molécula M\* na ausência e na presença do supressor (Q) nos permitem averiguar calcular a constante  $k_q$ . Quanto maior a concentração do supressor no meio, mais o tempo de decaimento da molécula M\* diminuirá. Isto ocorre porque aumenta a probabilidade de uma molécula M\* encontrar um supressor Q. Como resultado disso, a espectroscopia de fotoluminescência dinâmica mostra que os tempos de decaimento deverão ser mais curtos com o aumento da concentração do supressor.

Na presença do supressor, o rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_M$ ) é:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_q [Q]} = \frac{k_r}{1/\tau_0 + k_q [Q]} \quad (18)$$

O rendimento quântico de fluorescência na ausência do supressor é:

$$\Phi_0 = k_r \tau_0 \quad (19)$$

Por meio das equações 18 e 19, pode-se chegar à relação de Stern-Volmer<sup>51,39</sup>:

$$\frac{\Phi_0}{\Phi} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q] \quad (20)$$

Onde  $I_0$  e  $I$  são as intensidades de fluorescência da molécula M na ausência e na presença do supressor, respectivamente, e  $K_{SV}$  é a constante de Stern-Volmer:

$$K_{SV} = k_q \tau_0 \quad (21)$$

Para a determinação da constante de Stern-Volmer faz-se um gráfico da razão entre as intensidades de emissão de fluorescência  $\frac{I_0}{I}$  com a concentração do supressor [Q]. Se a relação for linear, pode-se calcular essa constante a partir da equação 20. Conhecendo-se o valor de  $\tau_0$  e  $K_{SV}$ , pode-se calcular a constante  $k_q$  que nos permite ter uma estimativa da eficiência do processo de transferência de energia de  $M^*$  para Q. Quando a concentração de Q se torna alta no meio, o processo de supressão estática pode ocorrer juntamente com a supressão dinâmica<sup>51</sup> e ocorre um desvio da linearidade da relação  $\frac{I_0}{I}$  em função da concentração do supressor.

## II. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o estudo dos processos de transferência de energia em blendas de um copolímero (PFO-MEHPV) com o poli(N-vinilcarbazol) (PVK) (estruturas na Figura 1). Esses dois polímeros foram escolhidos, pois há uma grande sobreposição espectral da emissão do PVK com a absorção do PFO-MEHPV, o que poderia possibilitar uma transferência de energia do PVK para o copolímero; ambos são eletroluminescentes; e o PVK é um bom injetor de buracos. Além disso, o PVK possui um componente de tempo de vida de fluorescência longo, fator que poderia aumentar a probabilidade de transferência de energia. Como blendas poliméricas apresentam separação de fases, buscava-se também obter uma correlação entre as propriedades fotofísicas e a morfologia das blendas, numa tentativa de avaliar a presença transferência de energia sem que houvesse uma total supressão da emissão do doador (PVK). Dessa forma, a faixa espectral de emissão dessa blenda seria maior do que a dos componentes individuais, o que é um dos requisitos para se produzir luz branca utilizando dispositivos eletroluminescentes.

### III. Parte experimental

#### III.1 Materiais

Os materiais estudados nesse projeto foram o poli(N-vinilcarbazol) (PVK) (Aldrich,  $M_w$  1.100.000 g mol<sup>-1</sup>) (Figura 1b) e o copolímero poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-divinileno-fluoreno)-co-alt-{2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno}] terminado com dimetilfenila (PFO-MEHPV) American Dye Source - ADS108GE,  $M_w$  50.000 a 300.000 g mol<sup>-1</sup>), polidispersidade  $PD_{(PFO-MEHPV)} = 5,5$  (Figura 1c).

Para solubilizar os dois polímeros utilizou-se o tetraidrofurano (THF) (TEDIA – HPLC/SPECTRO), um bom solvente tanto para o polifluoreno quanto para o PVK. O THF foi purificado por destilação simples, com aquecimento em torno de 60°C para retirar um contaminante, o BHT (butil-hidroxi-tolueno), que absorvia e emitia radiação na mesma faixa que o polímero PVK.

Foram preparadas soluções de PFO-MEHPV e de PVK em THF nas seguintes concentrações: 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup> e 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, utilizando-se como base a massa molar de cada unidade monomérica ( $M_{PVK} = 193,25$  g mol<sup>-1</sup>,  $M_{PFO-MEHPV} = 675,05$  g mol<sup>-1</sup>).

Para fazer os filmes finos, foram preparadas soluções do polímero PFO-MEHPV e do poli(N-vinilcarbazol) em THF na concentração de 5,2 mol L<sup>-1</sup> (1 mg/mL). Em seguida, lavaram-se algumas lâminas de vidro seguindo o método descrito na literatura<sup>40</sup>.

Os filmes finos foram produzidos por deposição centrífuga com *spin-coater* Laurell WS-650-23 (diâmetro de 150 mm). Nele foi colocada uma lâmina de vidro e sobre ela gotejada a solução polimérica (volume de 200 µL). Em seguida, esse sistema sofreu uma rotação (velocidade de 3000 rpm) durante 60 segundos, promovendo a evaporação do solvente. O aspecto dos filmes de PVK era um pouco esbranquiçado (opaco) e os filmes de PFO-MEHPV eram amarelados, mas transparentes. Após o processo de evaporação do solvente, as lâminas foram colocadas em uma estufa à vácuo na temperatura de 40°C por 12 horas para remoção do solvente e o recozimento do filme. Essas lâminas ficaram então estocadas em um ambiente seco na ausência de luz.

Os filmes espessos foram produzidos por *casting* a partir de uma solução de PVK com concentração igual a 2,7 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> (5 mg mL<sup>-1</sup>) e uma solução de PFO-MEHPV com

concentração igual a  $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) ambas em THF. Cada uma dessas soluções foi espalhada em uma placa de Petri previamente silanizada com trimetilclorosilano. Essas placas de Petri com as soluções foram colocadas em um dessecador totalmente isolado de luz externa e foram deixadas em repouso por durante uma semana. Esse tempo foi suficiente para que a maior parte do solvente fosse evaporado. Em seguida, essas placas de Petri com os filmes foram colocadas em uma estufa à vácuo com temperatura de  $40^\circ\text{C}$  por durante um dia e estocadas em um dessecador à vácuo totalmente protegido da luz ambiente.

Soluções com a concentração de  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de PVK e de PFO-MEHPV em THF foram misturadas obtendo-se as seguintes concentrações em mol de PFO-MEHPV nas misturas: 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 5%, 10%, 15%, 20%, 50%, 65%, 80, 90% e 95%. Soluções em THF com a concentração de  $4 \text{ mg/mL}$  dos dois polímeros ( $C_{\text{PVK}} = 20,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $C_{\text{PFO-MEHPV}} = 5,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) foram misturadas obtendo-se as seguintes concentrações de PFO-MEHPV: 0%, 0,1%, 0,5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, 60% e 100% e com elas foram produzidos filmes sobre lâminas de vidro por deposição centrífuga das blendas de PVK/PFO-MEHPV.

### III.2 Métodos

Análises termogravimétricas dos filmes espessos foram realizadas em uma termobalança TA Instruments modelo 2950, utilizando-se aproximadamente  $5 \text{ mg}$  de amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até  $700^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob fluxo constante de argônio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ).

As análises térmicas por DSC dos filmes espessos foram feitas em um equipamento MDSC 2910 TA Instruments, sob purga de gás argônio numa vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , utilizando-se aproximadamente  $5 \text{ mg}$  de cada amostra. A varredura por DSC dos filmes espessos do PFO-MEHPV e do PVK iniciou-se à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  até atingir  $100^\circ\text{C}$ . A amostra foi mantida numa isoterma por 15 minutos e em seguida a mesma foi resfriada até  $-90^\circ\text{C}$  com taxa de resfriamento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . A amostra foi mantida nessa temperatura por 10 minutos. Após esse tempo, a mesma foi aquecida até  $150^\circ\text{C}$  ( $250^\circ\text{C}$  para o PVK), usando-se uma taxa de aquecimento

de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Em todas as análises, evitou-se atingir a temperatura de decomposição das amostras na primeira rampa de aquecimento.

Os difratogramas de raios-X dos filmes espessos de PVK e do PFO-MEHPV foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000, com fonte de  $\text{CuK}\alpha$ , numa faixa de  $5^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ , operando sob uma corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, com velocidade de varredura de  $2^{\circ}\text{min}^{-1}$ .

As espessuras dos filmes espessos de PVK e PFO-MEHPV foram medidas por meio de um micrômetro Mitutoyo com precisão de até  $1\text{ }\mu\text{m}$ . As espessuras dos filmes finos de PVK e de PFO-MEHPV preparados por deposição por *spin coating* foram medidas em um perfilômetro Dektak 150 (Veeco) com as seguintes condições: tipo de prova de  $12,5\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro,  $100\text{ }\mu\text{m}$  de espaço percorrido em 20 s, força de ponta de 1mg ( $9,8\mu\text{N}$ ) e *meas range* de  $6,5\text{ }\mu\text{m}$ .

Imagens dos filmes finos foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isto as amostras foram recobertas com uma camada de carbono e ouro (espessura de aproximadamente 3 nm) em uma câmara de metalização Bal-Tec MED 020. A morfologia da superfície foi examinada num microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-630 LV operando no modo de imagem por elétrons secundários (SEI, *secondary electron image*) com uma voltagem de aceleração de 5 keV. A ampliação das imagens é da ordem de 50.000 vezes e está indicado nas figuras.

A absorção óptica de cada solução foi realizada num espectrofotômetro Hewlett Packard 8452 A. Espectros de fluorescência fotoestacionárias das soluções foram obtidos em um espectrofluorímetro ISS-PC1 operando com uma lâmpada de xenônio. As soluções foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A emissão de fluorescência é captada a  $90^{\circ}$  em relação ao feixe de excitação.

Os tempos de decaimento das soluções, dos filmes finos e espessos dos polímeros PFO-MEHPV e poli(N-vinilcarbazol) foram adquiridos usando-se um espectrofluorímetro pulsado do tipo *single photon counting* Edinburgh Analytical nF900 system utilizando-se como fonte um diodo pulsado com  $\lambda_{\text{exc}} = 290\text{ nm}$  (para a excitação do PVK) e um laser de diodo pulsado com  $\lambda_{\text{exc}} = 450\text{ nm}$  (para a excitação do PFO-MEHPV). Em todas as medidas, fez-se a análise colocando a lâmina de vidro que continha o filme numa posição denominada de *front face*.

Os decaimentos de fluorescência foram registrados em  $\lambda_{em} = 400$  nm que é a região da emissão do PVK para ambas as soluções e blendas de PVK/PFO-MEHPV. Nessas medidas, fixou-se o tempo de aquisição do sinal em 20 minutos para o diodo pulsado de  $\lambda_{exc} = 290$  nm e de 3 minutos para o diodo pulsado de  $\lambda_{exc} = 450$  nm.

Para o tratamento dos decaimentos das amostras utilizou-se funções multiexponenciais nas quais se assume que a intensidade do sinal é a soma de decaimentos monoexponenciais individuais:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n B_i \exp(-t/\tau_i) \quad (22)$$

onde  $\tau_i$  são os tempos de decaimento,  $B_i$  a amplitude das componentes no tempo  $t = 0$  (ou seja, a porcentagem relativa de cada componente) e  $n$  é o número de tempos de decaimento<sup>39</sup>. Para uma melhor comparação entre os resultados obtidos para cada amostra, foi calculado também o tempo de vida médio (“*average lifetime*”) dado por<sup>39</sup>:

$$\langle \tau \rangle = \sum_i B_i \tau_i \quad (23)$$

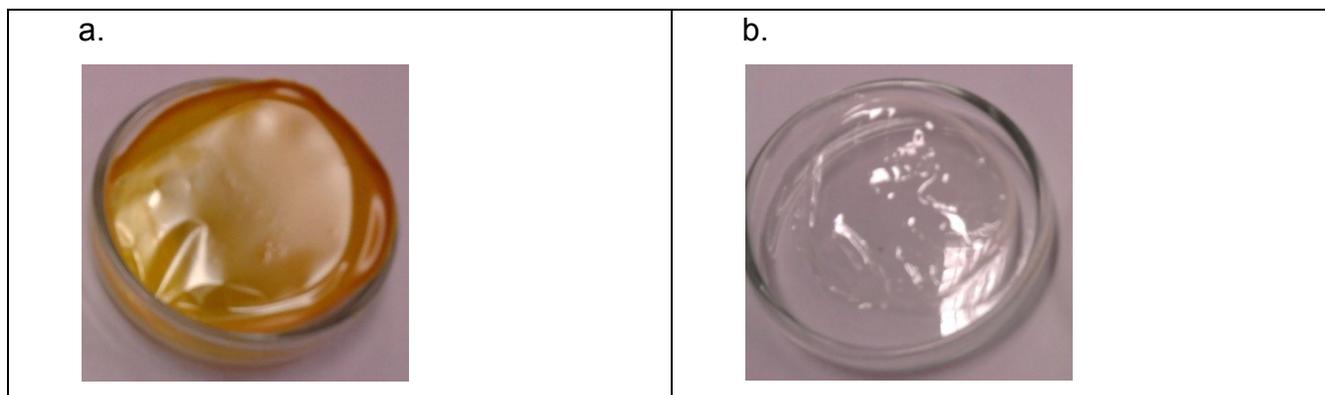
O tempo de vida médio leva em conta a porcentagem relativa de cada componente do tempo de vida da espécie, simplificando a forma de análise dos dados. No entanto o tempo de vida da espécie pode ser uma função complexa de vários parâmetros, por isso deve-se ter cautela ao interpretar o  $\langle \tau \rangle$ .

## IV. Resultados e discussão

### IV.1 Caracterização dos Polímeros

A caracterização dos materiais foi realizada por difratometria de raios-X, DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e TGA (Termogravimetria), espectroscopia no ultravioleta, espectroscopia de fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo.

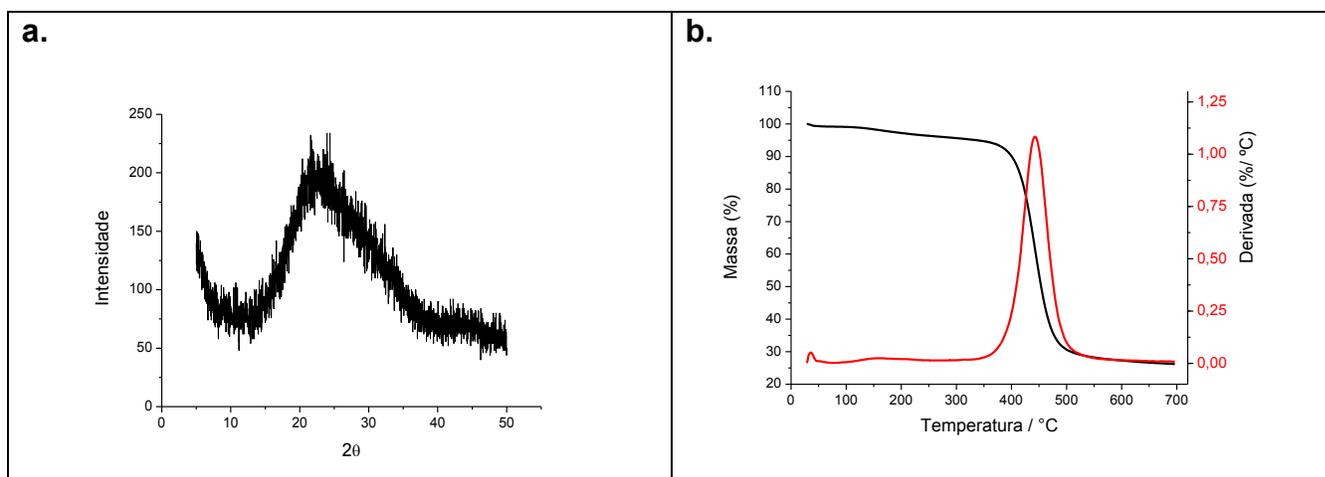
O filme espesso do PFO-MEHPV, obtido por evaporação de uma solução com concentração de  $7,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $5 \text{ mg mL}^{-1}$ ) em THF, apresentava-se transparente e uniforme no meio (amarelo claro) e bem opaco nas bordas (amarelo-alaranjado) (Figura 19a). O filme espesso do PVK era incolor na sua região central e possuía as bordas um pouco esbranquiçadas (opacas), (Figura 19b). Com o tempo, esse filme foi ficando extremamente quebradiço, o que é característico de um filme vítreo seco. Mediu-se a espessura usando-se um micrômetro (Mitutoyo), obtendo-se espessuras de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$ .



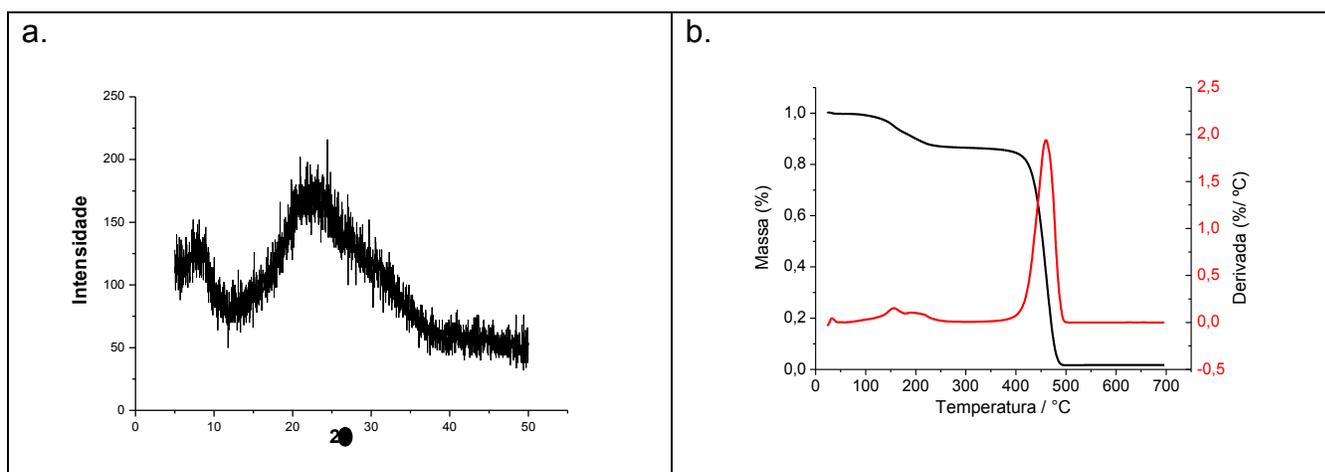
**Figura 19:** Fotografias dos filmes espessos obtidos por evaporação do solvente THF em placa de Petri: **(a)** PFO-MEHPV, **(b)** PVK.

Os difratogramas de raios-X dos PFO-MEHPV (Figura 20a) e PVK (Figura 21a) apresentaram halos de espalhamento na região de  $10^\circ$  a  $40^\circ$  o que demonstra que estes não possuem nenhuma cristalinidade.

As Figuras 20b e 21b mostram as curvas de perda de massa em função da temperatura para o PFO-MEHPV e o PVK, respectivamente, bem como a correspondente curva de derivada de perda de massa em função da temperatura. O PFO-MEHPV tem uma perda de massa inicial em  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  e uma grande perda de massa (em torno de 70%) na temperatura de  $442^{\circ}\text{C}$ , que provavelmente está relacionada com a degradação do material e perda das estruturas aromáticas. A análise termogravimétrica do PVK mostrou um início de perder massa em  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  e na temperatura de  $208^{\circ}\text{C}$  já havia perdido 13,6 % de sua massa inicial. No entanto, sua decomposição só começou a ocorrer em  $\sim 435^{\circ}\text{C}$ . Em  $460^{\circ}\text{C}$ , 85% da massa do filme havia sofrido decomposição.



**Figura 20:** (a) Difratograma de raios-X, (b) curva de TGA e da derivada de perda de massa do filme espesso do PFO-MEHPV.



**Figura 21:** (a) Difratograma de raios-X, (b) curva de TGA e da derivada de perda de massa do filme espesso de PVK.

A análise por DSC confirmou que ambos os materiais são amorfos; além disso, não houve evidência de uma transição vítrea ( $T_g$ ) na faixa de temperatura estudada e nas condições experimentais utilizadas.

## IV.2 Caracterização fotofísica dos polímeros em solução

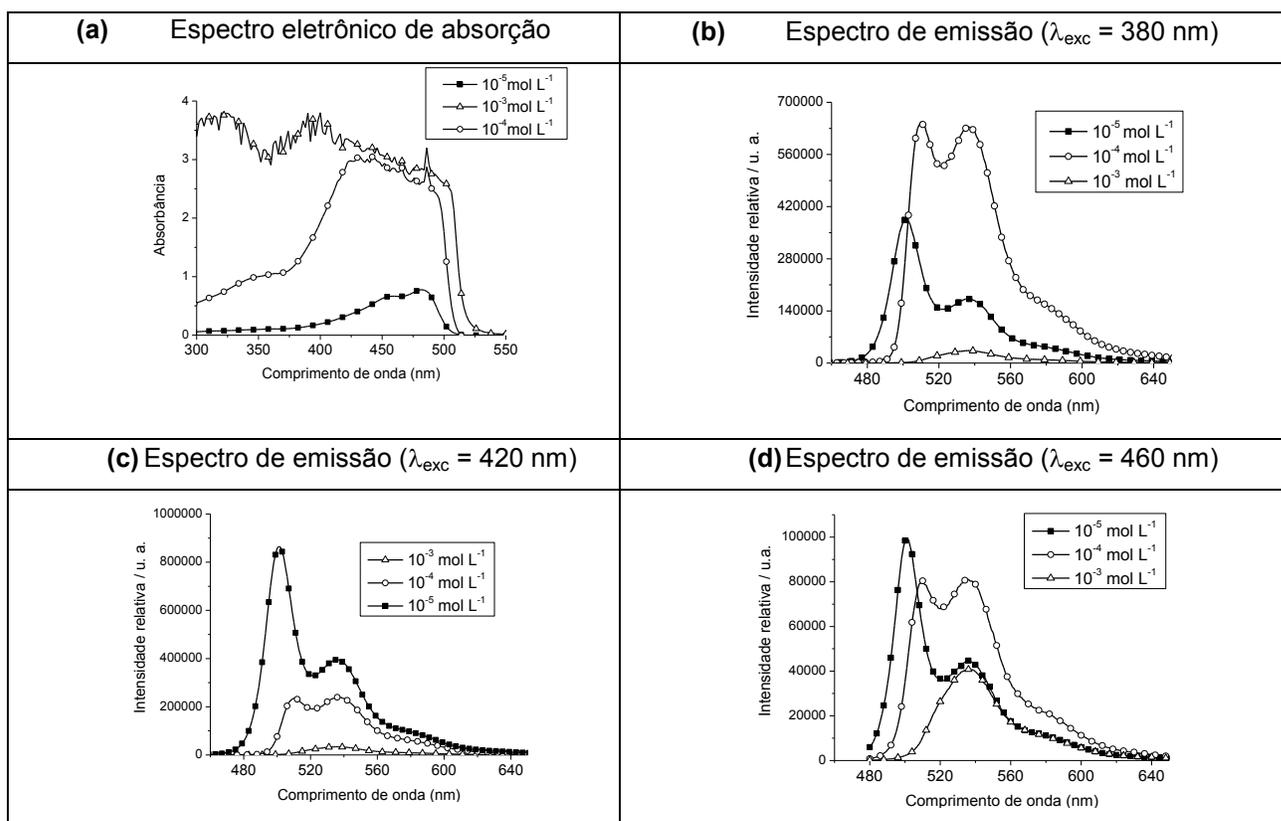
### IV.2.1 PFO-MEHPV

Inicialmente, foram feitas soluções de 0,67 mg/mL ( $10^{-3}$  mol L $^{-1}$ ); 0,067 mg/mL ( $10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ) e 0,0067 mg/mL ( $10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ) do polímero PFO-MEHPV em THF. Foram obtidos os espectros eletrônicos de absorção de cada uma dessas soluções (Figura 22a). Baseando-se na solução mais diluída ( $10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ), tem-se que a região de maior absorção está entre 400 e 500 nm, com duas absorções de maior intensidade centradas em 456 nm e 482 nm e uma de menor intensidade centrada em aproximadamente 350 nm.

Para comparação, foram obtidos espectros eletrônicos de absorção do MEH-PPV dissolvido em THF que apresentou uma banda de absorção em  $\sim 495$  nm<sup>41</sup>; dessa forma, pode-se atribuir as bandas em 456 e 482 nm da solução de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  na Figura (22a) a absorção da unidade de MEH-PV. A banda em  $\sim 350$  nm pode ser atribuída a unidade do polifluoreno (PF), pois é relatado que o mesmo possui uma banda em  $\sim 390$  nm quando dissolvido em THF. A diferença entre os valores de comprimento de onda obtidos na literatura para os polifluorenos e para o MEH-PPV se devem ao fato de que essas unidades estão conjugadas no polímero PFO-MEHPV, o que altera a distribuição dos níveis de energia, deslocando assim as bandas de absorção.

Os espectros de emissão das soluções do PFO-MEHPV em TFH em várias concentrações foram obtidos nos seguintes comprimentos de onda de excitação: 380, 420, 450, 460, 470 e 480 nm (alguns desses espectros estão mostrados nas Figuras 22b-d). Estes espectros (Figura (22 b-d)) mostram que a solução mais diluída ( $10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ) apresenta emissão a partir de  $\sim 470$  nm, enquanto que a solução um pouco mais concentrada ( $10^{-4}$  mol L $^{-1}$ ) apresenta emissão somente a partir de  $\sim 490$  nm. Isso indica que a solução com concentração de  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  apresenta efeitos de filtro interno e de auto-absorção e reemissão. Dessa forma, há um deslocamento da banda de emissão da

transição vibrônica 0-0, que apresenta seu máximo aproximadamente em 495 nm na solução de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e em ~505 nm na solução de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. A solução mais concentrada apresentou uma intensidade de emissão muito pequena devido ao grande efeito de filtro interno e também à desativação por efeito de concentração. A solução com concentração de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> possui uma intensidade menor que a de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> nas Figuras 22b-d, pois foram usadas fendas com menor abertura para o comprimento de onda de excitação.



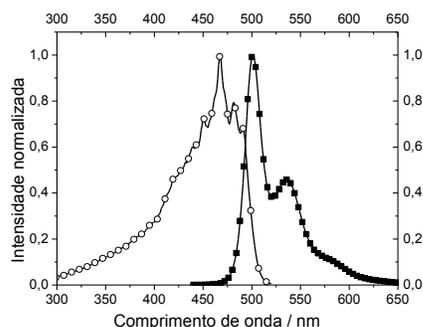
**Figura 22:** (a) Espectros eletrônicos de absorção das soluções de  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e (b, c e d) espectros de emissão das soluções de  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> do polímero PFO-MEHPV em THF em diferentes comprimentos de onda de excitação.

O espectro da solução mais diluída ( $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) é bem estruturado o que sugere que esta é a emissão da molécula isolada. Além disso, esse espectro possui o máximo de emissão situado à ~500 nm referente à banda 0-0, que apresenta uma intensidade bem maior que a da banda 0-1 em ~540 nm. Para a solução de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, as bandas 0-0 e 0-1

possuem praticamente a mesma intensidade e estão situadas em 510 e 540 nm, respectivamente. Para a solução mais concentrada ( $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), o máximo de emissão ocorre em 540 nm, ou seja, apresenta uma emissão mais deslocada para a espécie agregada.

Em relação aos polifluorenos, as bandas de emissão do copolímero PFO-MEHPV sofreram um deslocamento para o vermelho, indicando que houve um aumento do comprimento de conjugação, que tende a ser pequeno em polifluorenos<sup>42</sup>. O polifluoreno possui bandas de emissão em 415, 440 e 465 nm. Por outro lado, se essas bandas forem comparadas com as do MEHPPV, houve um deslocamento para o azul, o que indica que o comprimento de conjugação das unidades PFO-MEHPV é menor do que o das unidades do MEHPPV. O MEH-PPV dissolvido em THF possui uma banda de emissão máxima em ~555, com ombros em 600 e 650 nm. No entanto, os espectros do polímero PFO-MEHPV possuem bandas de emissão em comprimentos de onda intermediários entre o PF e o MEH-PPV: ~510, 540 e 590 nm, devido à conjugação que há entre essas duas unidades no copolímero.

O espectro de excitação (Figura 23) da solução diluída é similar ao espectro eletrônico de absorção e ambos não são imagens especulares dos espectros de emissão.



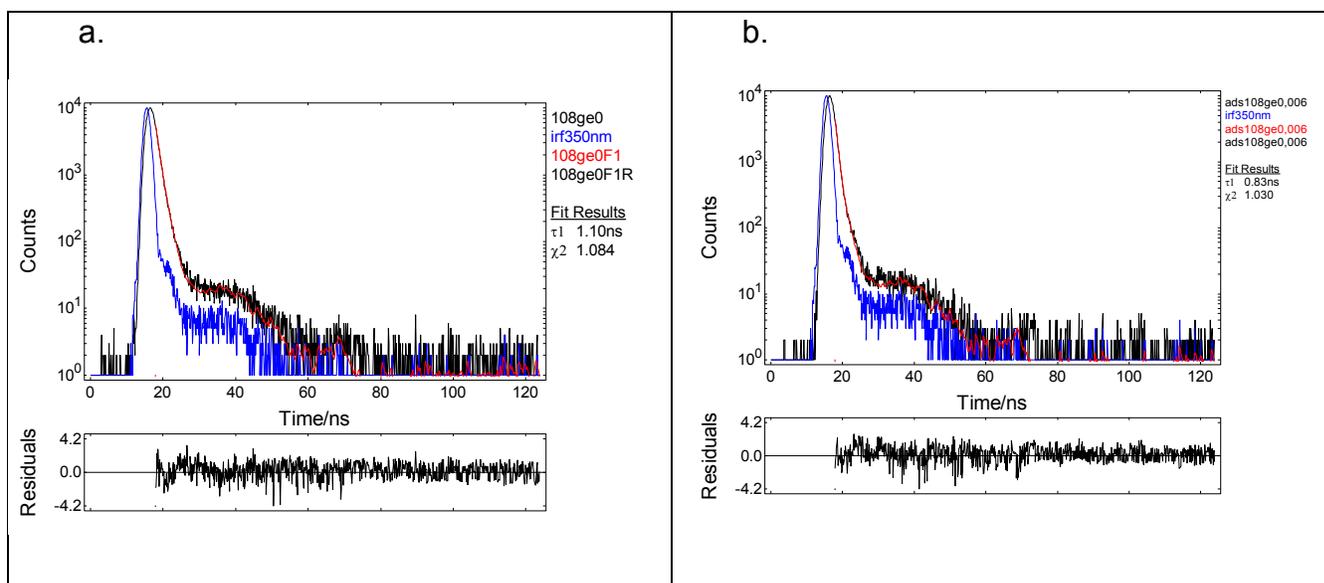
**Figura 23:** Espectros normalizados de emissão ( $\lambda_{exc} = 420$  nm) (-■-) e de excitação ( $\lambda_{em} = 540$  nm) (-o-) do PFO-MEHPV em solução de THF  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

As curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPV nas soluções de THF  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> foram obtidas usando  $\lambda_{exc} = 350$  nm e  $\lambda_{em} = 510$  nm (Figura 24, Tabela 1). Os decaimentos foram monoexponenciais com:  $\tau = 0,825 \pm 0,007$  ns para a solução diluída e  $\tau = 1,095 \pm 0,007$  ns, para a solução concentrada (Tabela 1). A literatura<sup>42</sup> reporta

a existência de três componentes do tempo de vida para polifluorenos dissolvidos em tolueno, sendo que duas são mais rápidas e possuem valores em torno de 40 a 90 ps (ou 0,040 a 0,090 ns) e a mais lenta que está em torno de 0,4 ns. Estas componentes mais rápidas não podem ser determinadas devido ao limite mínimo de detecção do instrumento de aproximadamente 100 ps.

**Tabela 1.** Tempo de vida de fluorescência do PFO-MEHPV nas soluções de THF  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com  $\lambda_{exc}$  = 350 nm e  $\lambda_{em}$  = 510 nm.

Concentração	$\tau$ / ns	B %	$\chi^2$
$10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> (0,0067 mg mL <sup>-1</sup> )	$0,825 \pm 0,007$	100	1,030
$10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> (0,67 mg mL <sup>-1</sup> )	$1,095 \pm 0,007$	100	1,084



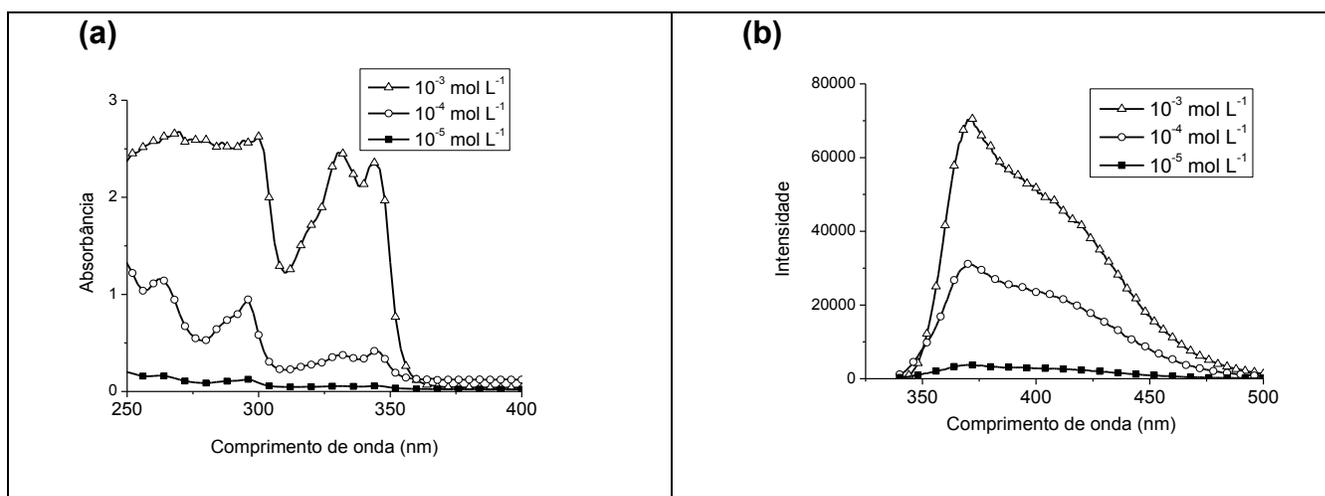
**Figura 24:** Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPV nas soluções de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (a) e  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (b) ambas em THF com  $\lambda_{exc}$  = 350 nm e  $\lambda_{em}$  = 510 nm.

O MEHPV em solução apresenta um tempo de vida que varia de ~0,27 a 0,35 ns (usando-se um ajuste monoexponencial) dependendo do solvente em que esse polímero está dissolvido<sup>43,44,45</sup>. Comparando os valores de tempo de vida na literatura para as

unidades PFO e MEH-PPV separadamente, pode-se concluir que os valores obtidos são maiores e se aproximam mais daqueles da unidade de polifluoreno do que do MEH-PPV.

#### IV.2.2 Poli(N-vinilcarbazol)

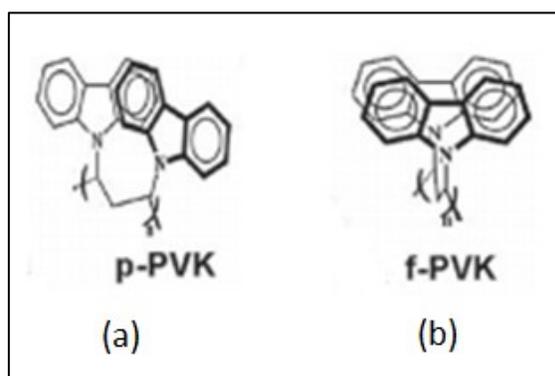
Os espectros eletrônicos de absorção do PVK em  $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$  ( $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ );  $0,02 \text{ mg mL}^{-1}$  ( $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $0,002 \text{ mg/mL}$  ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) de THF estão na Figura 25. Baseando-se na solução de concentração igual a  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , fixou-se como região de absorção a faixa entre 310 e 350 nm. Os espectros apresentam um perfil semelhante ao descrito na literatura para uma solução de PVK feita no solvente *N*-metil-2-pirrolidona<sup>46</sup>.



**Figura 25:** Espectros eletrônicos de absorção (a) e de fluorescência (b) do PVK nas soluções de THF com as concentrações de  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  e  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$ .

Os espectros de emissão do PVK nas soluções de THF foram obtidos nos seguintes comprimentos de onda de excitação: 310, 320, 330, 340 e 350 nm Figura (25b). Esses espectros possuem o mesmo perfil independentemente da concentração da solução ou do comprimento de onda de excitação e por isto somente o espectro obtido com  $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$  está na figura. Esse perfil de emissão é o mesmo descrito na literatura para espectros de emissão da classe de poli(N-vinilcarbazóis) na temperatura de 77K em THF<sup>47</sup>. A banda situada na região de  $\sim 410 \text{ nm}$  se deve à emissão de um excímero intramolecular de menor energia formado quando dois grupos carbazóis se posicionam numa configuração do tipo

“sanduíche”, permitindo assim a sobreposição (*overlap*) entre as nuvens eletrônicas  $\pi$  desses grupos. Nessa configuração há uma sobreposição total dos meros adjacentes do polímero, por isso, foi denominada de *full-overlap excimer* ou f-PVK (Figura 26b)<sup>48</sup>. Há também uma banda em  $\sim 370$  nm, não estruturada, que a literatura sugere como sendo a emissão de um outro tipo de excímero intramolecular formado entre os grupos carbazóis adjacentes, denominado de p-PVK (*partial-overlap excimer*) (Figura 26a)<sup>43,44</sup>. Estima-se que este excímero seja fracamente ligado e que por isso não é tão estabilizado quanto a conformação f-PVK, já que a sobreposição da nuvem eletrônica  $\pi$  entre os grupos carbazóis é menor, o que por consequência leva a uma emissão em um comprimento de onda menor, ou seja, de maior energia.

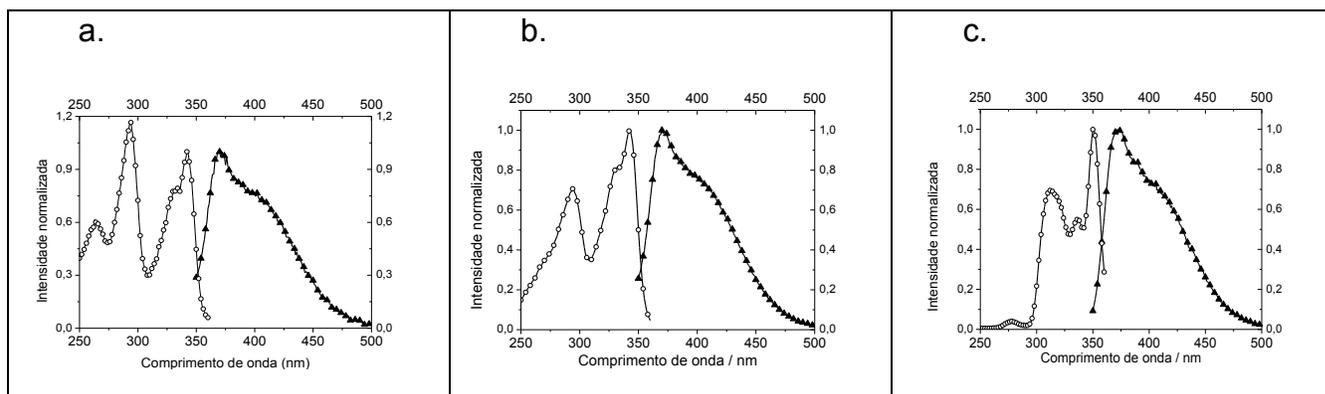


**Figura 26:** Possíveis conformações para os meros adjacentes do PVK: (a) p-PVK, de maior energia e (b) f-PVK, de menor<sup>65</sup>.

Também é relatado na literatura o aparecimento de uma banda na região de 355 nm em espectros de emissão obtidos entre 95 e 120 K com amostras de PVK com massa molar baixa em um solvente de estrutura semelhante ao do THF<sup>44</sup>. O aparecimento dessa banda reflete a grande influência que os grupos carbazóis terminais possuem quando se diminui o comprimento da cadeia polimérica. Sabe-se também que os monômeros de alquil-carbazóis possuem uma banda (0,0) muito intensa em 350 nm. Atribui-se, portanto, a emissão em  $\sim 350$  nm aos grupos terminais do polímero que estão livres<sup>44</sup>. Essa banda de 350 nm (de maior energia) não aparece em nenhum dos espectros de emissão do poli(N-vinilcarbazol) à temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$  ou 298 K). Isso sugere que a maior parte dos meros da cadeia polimérica está participando de interações intra ou intermoleculares,

formando excímeros que emitem em regiões mais deslocadas para o vermelho no espectro. Esta hipótese explicaria a ausência da banda (0,0) em ~350 nm referente à emissão do mero isolado.

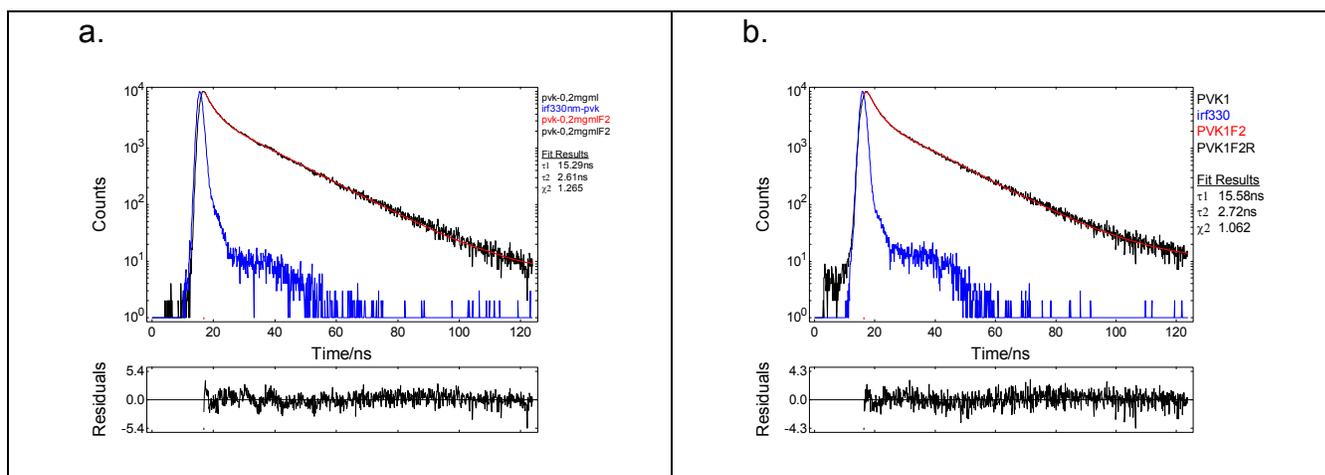
Para comparar o espectro de excitação e o de emissão das soluções de PVK, escolheu-se o  $\lambda_{exc} = 330$  nm (espectro de emissão) e  $\lambda_{em} = 380$  nm (espectro de excitação) (Figura 27), sendo possível notar que os espectros de excitação e de emissão das soluções com concentração de  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$  são imagens especulares uns dos outros. Os espectros de excitação para as soluções com concentração de  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$  apresentam perfis semelhantes, estão situados na faixa de 250 a 360 nm e possuem dois máximos, um em 290 nm e outro em ~345 nm. No entanto, a solução de concentração  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$  possui um perfil diferenciado com bandas menos definidas e está basicamente centralizado na faixa de 300 a 360 nm, sugerindo que há agregação nesse sistema. Além disso, suas bandas de maior intensidade estão situadas em 310 e 350 nm, sugerindo que está ocorrendo o efeito de filtro interno.



**Figura 27:** Espectros normalizados de excitação ( $\lambda_{em} = 380$  nm) e os de emissão ( $\lambda_{exc} = 330$  nm) das soluções do PVK em THF para as soluções: **(a)**  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$ , **(b)**  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  e **(c)**  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$ .

As curvas de decaimento da fluorescência do PVK dissolvido em THF nas concentrações de  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$  e  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$  foram obtidas usando-se  $\lambda_{exc} = 330$  nm e  $\lambda_{em} = 370$  nm (Figura 28). As curvas se ajustaram a um decaimento biexponencial. Os valores de tempo de vida para as soluções de  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$  e  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$  são muito parecidos (Tabela 2). Na literatura, são relatadas medidas de tempo de decaimento de fluorescência para o

PVK dissolvido em THF, mas numa temperatura de 77 K<sup>43</sup>. Neste caso foi usado  $\lambda_{em} = 370$  nm que era relativo à banda do excímero intramolecular de maior energia, com o qual obteve-se um único tempo de decaimento de ~15 ns. Numa segunda medida, foi utilizado  $\lambda_{em} = 440$  nm, com o qual se obteve uma curva de decaimento com uma componente inicial rápida (referente ao excímero de maior energia) seguida de uma longa cauda com uma constante de decaimento de ~42 ns, referente ao decaimento da emissão do excímero intramolecular de menor energia<sup>43</sup>.



**Figura 28:** Curvas de decaimento de fluorescência do PVK em soluções de THF: (a)  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, (b)  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. ( $\lambda_{exc} = 330$  nm e  $\lambda_{em} = 370$  nm).

**Tabela 2.** Tempo de vida de fluorescência das soluções de PVK em THF com concentração de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> ( $\lambda_{exc} = 330$  nm e  $\lambda_{em} = 370$  nm).

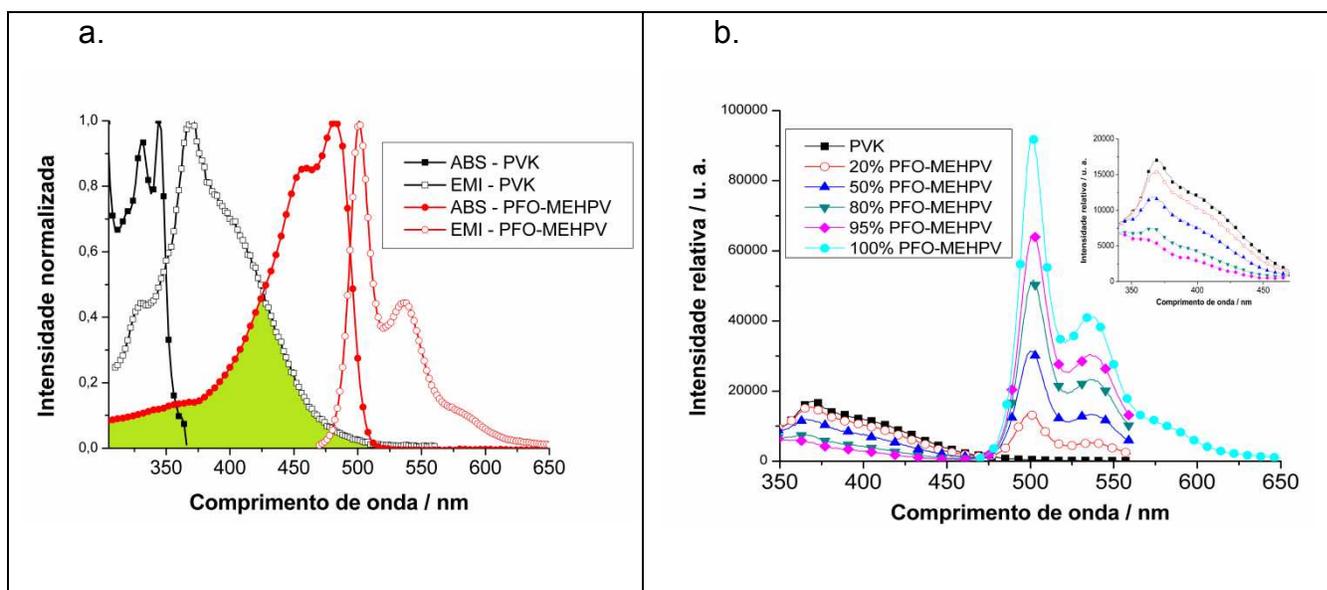
Concentração	$\tau_1$ / ns	B <sub>1</sub> %	$\tau_2$ / ns	B <sub>2</sub> %	$\chi^2$
$10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> (0,2 mg/mL)	$2,61 \pm 0,04$	37,20	$15,29 \pm 0,05$	62,80	1,265
$10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> (0,002 mg/mL)	$2,72 \pm 0,02$	36,73	$15,58 \pm 0,06$	63,27	1,062

Em outro estudo feito com uma solução de PVK em clorofórmio com concentração de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, foram obtidos dois valores de tempo de vida: um de 1,5 ns e outro de 6,6 ns. Neste caso, o comprimento de onda de excitação foi de 300 nm e o de emissão foi de 410 nm. Dessa forma, obteve-se um decaimento de tempo de vida referente ao excímero de menor energia<sup>49</sup>. Em geral, tem-se que o tempo de decaimento relativo à fluorescência do

PVK apresenta componentes de  $\sim 2$  e  $15$  ns, e em alguns casos, podem aparecer tempos mais longos chegando até  $30$  ns. Pode-se concluir então que os valores obtidos neste trabalho para as soluções de PVK estão em concordância com os resultados publicados na literatura.

### IV.2.3 Transferência de energia em soluções

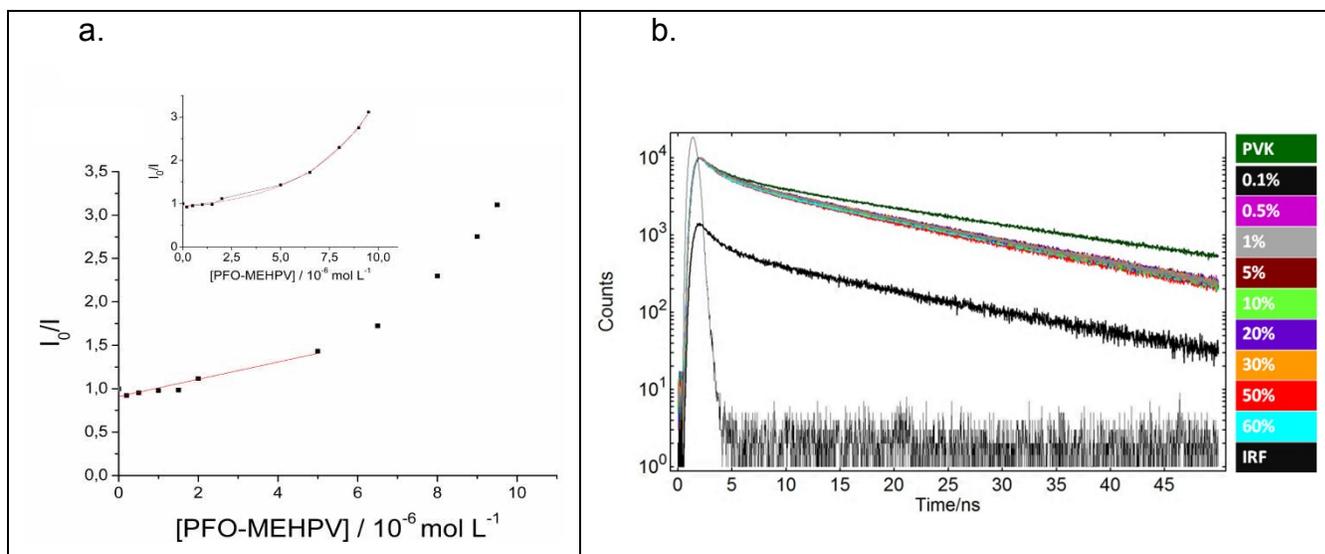
Com a finalidade de estudar a possível transferência de energia entre esses dois polímeros, foram misturadas soluções de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de PVK e PFO-MEHPV, obtendo-se misturas na concentração de 0,1% até 95% de PFO-MEHPV. A Figura (29a) mostra a absorção e a emissão dos dois, PVK e PFO-MEHPV, componentes individuais mostrando que há uma grande sobreposição espectral entre a emissão do PVK e a absorção do PFO-MEHPV (região esverdeada), o que é um dos requisitos necessários para haver transferência de energia não-radiativa. A Figura (29b) mostra a emissão de algumas dessas soluções, evidenciando a diminuição da intensidade de emissão do PVK quando a concentração de PFO-MEHPV vai sendo aumentada no meio.



**Figura 29:** (a) Espectros normalizados de absorção eletrônica e fluorescência de soluções de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de PVK ( $\lambda_{exc} = 290$  nm) e PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 450$  nm) em THF, (b) espectros de emissão de soluções de PVK ( $\lambda_{exc} = 290$  nm) com diferentes concentrações de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 450$  nm), em destaque a região de emissão do PVK.

A transferência de energia em solução pode ser estudada utilizando-se a relação de Stern-Volmer ( $I_0/I = 1 + K_{SV} [Q]$ ), equação 20 (Figura 30a). O gráfico de  $I_0/I$  versus  $[Q]$  mostrou uma relação linear entre a intensidade relativa da emissão do PVK e a

concentração de PFO-MEHPV quando este está em pequenas quantidades na solução ( $< 5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ou  $< 5\%$  de PFO-MEHPV). Neste caso, o valor da constante de Stern-Volmer obtida foi  $K_{SV} = 99 \pm 13 \text{ mmol}^{-1} \text{ L}$ . Substituindo esse valor de  $K_{SV}$  na equação 21 e utilizando-se  $\langle \tau_0 \rangle$  igual a 15,88 ns para o PVK (Tabela 3), pôde-se calcular a constante de supressão dinâmica, cujo valor é  $k_q = 6,2 \times 10^9 \text{ mmol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ . Para concentrações maiores do supressor, surge uma resposta não-linear entre a razão de intensidades e a concentração do (PFO-MEHPV); esses dados podem ser simulados usando-se um modelo semelhante aquele empregado para o estudo de supressão de fluorescência em micelas (detalhe ao fundo na Figura 30a)<sup>50</sup>. Há várias possíveis explicações para esse considerável aumento da razão  $I_0/I$ , incluindo o aparecimento da supressão estática e a transferência de energia por processo trivial<sup>51</sup>. Os dados dessas misturas mostraram que se houver FRET, sua eficiência é muito baixa, pois o valor da constante de Stern-Volmer é pequeno se comparado a outros sistemas que também envolvem polímeros conjugados<sup>52,53</sup>, onde  $K_{SV}$  é da ordem de magnitude de  $10^7$  a  $10^{10} \text{ mmol}^{-1} \text{ L}$  e  $k_q$  (a constante de supressão dinâmica) está em torno de  $10^{16} \text{ mmol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ .



**Figura 30:** (a) Gráfico de Stern-Volmer para as soluções de PVK ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) com quantidades de 2 a 95% em mol de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$ ), (b) decaimentos de fluorescência de soluções de PVK/PFO-MEHPV ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em diferentes concentrações de 0 a 60% do copolímero de fluoreno-vinileno ( $\lambda_{exc} = 290 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 405 \text{ nm}$ ).

As curvas de tempo de decaimento de fluorescência (Figura 30b) do PVK nas misturas de PVK/PFO-MEHPV podem ser ajustadas com funções biexponenciais, com uma componente mais rápida na faixa de 1,7-1,87 ns (12 a 17%) e uma mais lenta ao redor de 17,8-13,98 ns (83-88%), Tabela 3. A componente mais longa da solução pura de PVK diminui significativamente de  $\tau_2 = 17,80 \pm 0,01$  ns para  $14,85 \pm 0,01$  ns na solução de PVK contendo apenas 0,1% de PFO-MEHPV; contudo, não há alteração na componente mais rápida ( $\tau_1$ ).

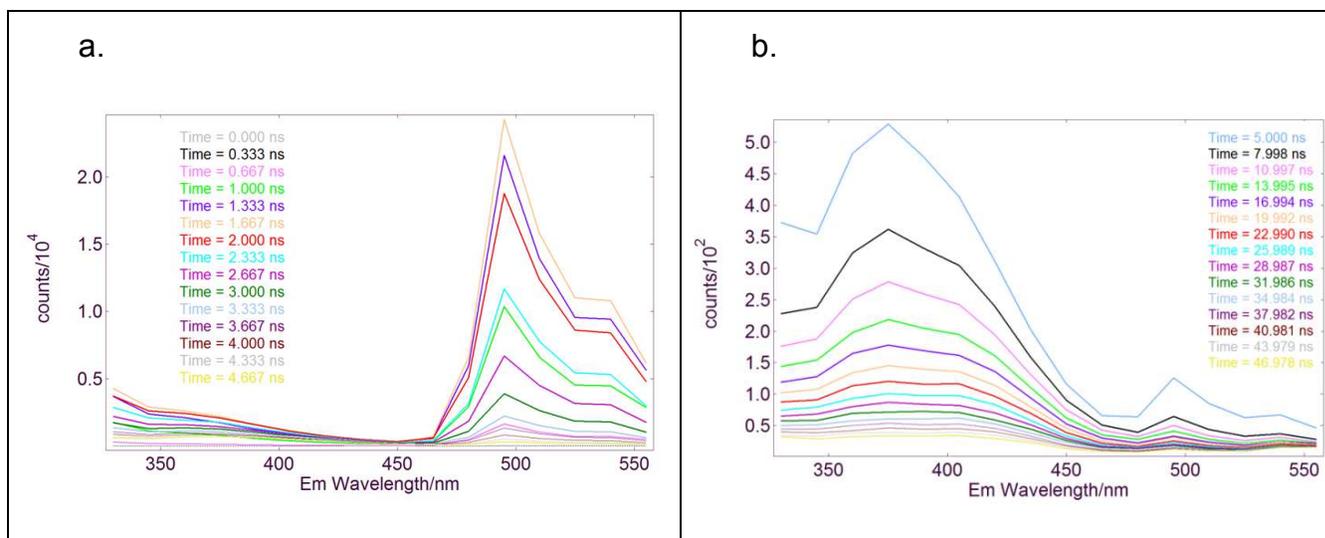
Para as soluções com concentrações de PFO-MEHPV no intervalo de 0,1% a 60%, ambas as componentes  $\tau_1$  e  $\tau_2$  oscilam entre 1,73-1,87 ns e 14,85-13,61 ns, respectivamente. Por causa dessa oscilação não-sistemática com o aumento da concentração do PFO-MEHPV, a possibilidade do processo de FRET foi verificada utilizando-se o tempo de vida médio (*amplitude-averaged lifetime*)  $\langle \tau \rangle$ , (Tabela 3). Em suma, o tempo de vida médio diminuiu significativamente da solução de 0% para 0,1% de PFO-MEHPV, depois permaneceu aproximadamente constante e diminuiu sistematicamente para as soluções com concentração maior que 80% de PFO-MEHPV. Simultaneamente para diminuir o tempo de vida médio, a contribuição da componente mais longa ( $B_2$ ) diminuiu. Além disso, notou-se que mesmo para soluções com concentrações altas de PFO-MEHPV como a de 95%, a emissão do PVK não foi totalmente suprimida.

A Figura (31a) mostra os espectros resolvidos para uma solução com 50% de cada polímero. Os espectros que predominam nos tempos curtos (0 a 5 ns) correspondem à emissão de fluorescência do polímero PFO-MEHPV, pois aparece uma banda com maior intensidade na região de emissão desse polímero (faixa de 450 a 550 nm). Por outro lado, em tempos longos é a emissão do PVK que se sobressai no intervalo de 350 a 450 nm (Figura 31b). Mesmo em tempos longos é possível observar uma emissão com baixa intensidade do PFO-MEHPV (banda centrada em ~500 nm).

**Tabela 3.** Tempo de vida do PVK nas soluções em THF ( $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) com diferentes quantidades de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc}$  = 290 nm,  $\lambda_{em}$  = 405 nm).

PFO-MEHPV %	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	$\tau_1$ / ns	B <sub>1</sub> (%)	$\tau_2$ / ns	B <sub>2</sub> (%)	$\chi^2$	$\langle \tau \rangle$ / ns
0	0	1,83 ± 0,01	12	17,80 ± 0,01	88	1,118	15,88
0,1 %	1 x 10 <sup>-7</sup>	1,79 ± 0,01	17	14,85 ± 0,01	83	1,167	12,61
0,5 %	5 x 10 <sup>-7</sup>	1,82 ± 0,01	14	14,12 ± 0,01	86	1,148	12,40
1%	1 x 10 <sup>-6</sup>	1,83 ± 0,01	15	13,97 ± 0,01	85	1,247	12,15
5%	5 x 10 <sup>-6</sup>	1,87 ± 0,01	13	14,11 ± 0,01	87	1,288	12,52
10%	1 x 10 <sup>-5</sup>	1,83 ± 0,01	15	13,88 ± 0,01	85	1,200	12,07
15%	1,5 x 10 <sup>-5</sup>	1,80 ± 0,01	13	13,99 ± 0,01	87	1,184	12,41
20%	2 x 10 <sup>-5</sup>	1,81 ± 0,01	14	14,18 ± 0,01	86	1,217	12,45
30%	3 x 10 <sup>-5</sup>	1,77 ± 0,01	15	14,07 ± 0,01	85	1,188	12,22
50%	5 x 10 <sup>-5</sup>	1,73 ± 0,01	15	13,61 ± 0,01	85	1,195	11,82
60%	6 x 10 <sup>-5</sup>	1,74 ± 0,01	15	13,98 ± 0,01	85	1,197	12,07
80%	8 x 10 <sup>-5</sup>	1,38 ± 0,01	20	12,65 ± 0,01	80	1,125	10,45
90%	9 x 10 <sup>-5</sup>	1,35 ± 0,02	28	10,17 ± 0,01	72	1,196	7,72
95%	9,5 x 10 <sup>-5</sup>	1,32 ± 0,02	29	9,39 ± 0,02	71	1,198	7,05
100 %*	1 x 10 <sup>-4</sup>	0,825 ± 0,007	100			1,030	

\* $\lambda_{exc}$  = 470 nm,  $\lambda_{em}$  = 520 nm.



**Figura 31:** Espectros de fluorescência resolvidos no tempo para a solução com concentração de 50% PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 290$  nm): **(a)** em tempos curtos e **(b)** tempos longos.

Ao se relacionar os dados da emissão no estado estacionário com os dados de decaimento de fotoluminescência, nota-se que se houver o processo de FRET ele não tem nenhuma correlação direta com a concentração do receptor (PFO-MEHPV). Em concentrações baixas de PFO-MEHPV ( $< 30\%$  ou  $< 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), há uma diminuição da emissão do PVK com o aumento da concentração de PFO-MEHPV, que segue uma correlação linear com o modelo de Stern-Volmer. Contudo, o valor do  $\langle \tau \rangle$  apresentou uma diminuição acentuada de 15,88 ns (solução de PVK) para 12,61 ns para a solução de 0,1% PFO-MEHPV. Para o intervalo entre 0,5% ( $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ) e 60% ( $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), o  $\langle \tau \rangle$  manteve-se praticamente constante. Esses resultados sugerem que o mecanismo responsável pela diminuição da intensidade de emissão de fluorescência do PVK é o FRET via modelo de Förster somente em concentrações baixas de PFO-MEHPV, nas demais o processo trivial torna-se importante. Baseado na diminuição do  $\langle \tau \rangle$  comparado ao valor obtido para o PVK puro, pode-se concluir que o FRET contribui de certa forma para a supressão do doador em soluções. Por meio da equação 8 e utilizando-se os dados da Tabela 3, pode-se calcular a eficiência do mecanismo de FRET nesse sistema que é  $\varepsilon = 0,21$ . Esse valor significa que há uma baixa eficiência de FRET no sistema, mesmo havendo uma forte sobreposição espectral entre o doador e o receptor. Não há uma

explicação concreta para isso, mas pode-se levantar hipóteses sobre o assunto. Nesse sistema, não foi encontrada nenhuma evidência espectral de formação de exciplexo entre o doador e o receptor, logo se concluiu que a transferência de energia deve ser controlada pela difusão e os grupos doadores e receptores devem estar bem próximos durante o tempo de vida do estado excitado do doador<sup>51</sup>. Esse então poderia ser o caso do PVK e PFO-MEHPV em THF, já que esse sistema possui baixa viscosidade e o PVK tem um tempo de decaimento de emissão longo. Contudo, esse processo intercadeia doador-receptor compete com a migração intracadeia de energia, que é geralmente mais rápida que os processos intercadeias<sup>54,55,56,57</sup> e fortemente dependente das conformações da cadeia em solução<sup>56,58</sup>. A conformação da cadeia polimérica depende da qualidade do solvente no qual o polímero está dissolvido. Dessa forma, se o solvente for bom, as cadeias ficarão mais abertas e será possível que as unidades doadoras sejam mais acessíveis a supressão dinâmica. No entanto, sabe-se que vários polímeros conjugados possuem um raio hidrodinâmico de aproximadamente 15 nm em THF<sup>59</sup>. O PVK em uma solução diluída de THF apresentou uma alta concentração de excímeros, o que indica que as cadeias não estão completamente estendidas. Dessa forma, em termos de dimensões, os raios hidrodinâmicos para esses polímeros são muito maiores que o raio de Förster para FRET que geralmente tem sido observado para polímeros conjugados (3-5 nm)<sup>60</sup>.

Após a fotoexcitação eletrônica do PVK há vários processos fotofísicos que podem competir com o processo de transferência de energia para um receptor<sup>61,62</sup>. Alguns desses processos estão relacionados à presença de unidades na cadeia polimérica que funcionam como armadilha para a emissão do polímero, tais como formações de excímeros intracadeia (Figura 26). Quando a emissão do monômero isolado está ausente como foi observado no presente sistema, a migração de energia do estado excitado das unidades monoméricas para os excímeros é muito eficiente. Esta migração é um processo intracadeia que compete eficientemente com FRET intercadeia e é a origem da emissão excimérica em soluções diluídas de PVK. Éxcitons singletes podem ser transformados pelo cruzamento intersistema em éxcitons tripletes, que podem sofrer um eficiente decaimento não-radiativo em soluções a temperatura ambiente. Portanto, a população de singletes monoméricos e éxcitons exciméricos próximos às cadeias de PFO-MEHPV durante o

tempo de vida do estado excitado que são capazes de sofrer o processo de transferência de energia é pequeno.

Por meio dos dados das soluções de PVK e PFO-MEHPV pode-se concluir que o processo de FRET é pouco eficiente na escala de tempo acima de 100 ps, já que para a maioria das soluções o tempo de vida médio manteve-se praticamente inalterado com o aumento da concentração do receptor. A diminuição da intensidade da emissão do doador pode ocorrer devido a redução da concentração do mesmo no meio com o aumento da concentração de PFO-MEHPV.

### IV.3 Caracterização fotofísica dos polímeros no estado sólido

#### IV.3.1 Filmes espessos de PVK e de PFO-MEHPV

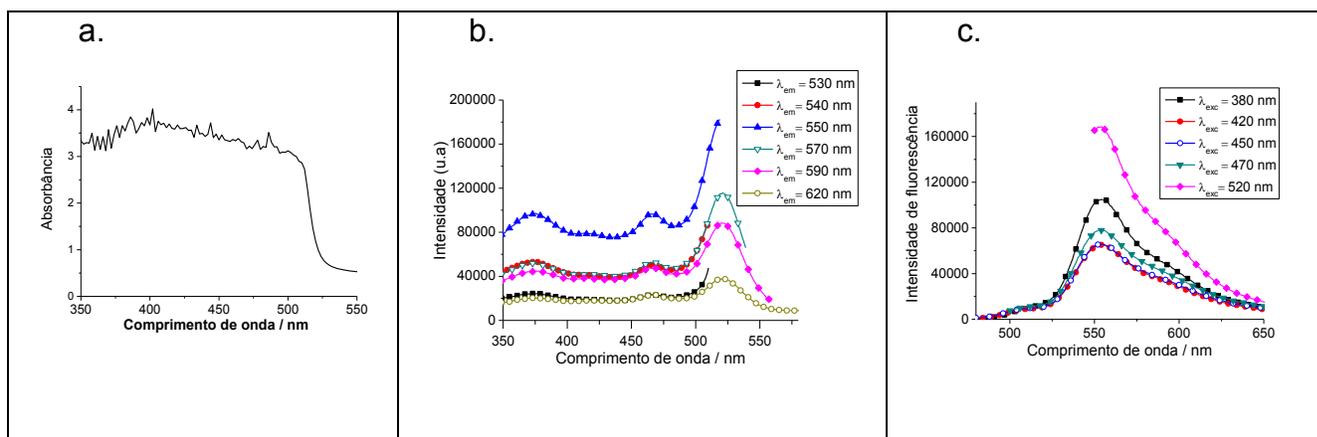
##### IV.3.1.1 PFO-MEHPV

O sinal de absorvância do filme espesso de PFO-MEHPV atingiu o limite de detecção do aparelho (Figura 32a). Há, portanto, uma absorção intensa de radiação UV-visível na região de 250 a 520 nm.

O espectro de emissão do filme espesso do PFO-MEHPV (Figura 33c) mostra a presença de uma pequena banda na região de 510 nm, que provavelmente é a banda 0-0, com uma baixa intensidade devido ao efeito pronunciado de filtro interno. O máximo no espectro de emissão na realidade é a transição 0-1, que está em 554 nm. Essa banda está deslocada para o vermelho se for comparada a banda 0-1 das soluções que estão em ~540 nm. Além disso, a emissão está no geral mais deslocada para a região do vermelho no espectro, chegando até aproximadamente 650 nm. Enquanto o espectro da solução diluída do PFO-MEHPV ( $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>) apresenta uma faixa de excitação de 300 a 500 nm (Figura 23a), o espectro de excitação do filme espesso está mais deslocado para a região do vermelho, chegando até 550 nm (Figura 32b). Além disso, o máximo de excitação do filme espesso é uma banda em 530 nm bem estreita que provavelmente é referente a agregados presentes na amostra analisada. No espectro de excitação da solução diluída de PFO-

MEHPV não há essa banda fina e o máximo está localizado em  $\sim 470$  nm. Por outro lado, as soluções com concentração de  $10^{-3}$  mol L $^{-1}$  e  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  de PFO-MEHPV em THF possuem uma banda fina em seus espectros de emissão em torno de 500 nm, que sugere a presença de espécies agregadas.

Comparando os espectros de emissão e de excitação do PFO-MEHPV com aqueles obtidos para filmes de MEHPPV e PFO, chega-se a conclusão que os espectros do PFO-MEHPV possuem bandas em comprimentos de onda intermediários entre essas duas unidades. Na Figura 32c, a curva rosa que é referente ao comprimento de onda de excitação de 520 nm inicia-se praticamente no máximo da banda ( $\sim$  em 540 nm), para que a luz emitida pela fonte de excitação não fosse coletada no espectro de emissão mostrado.

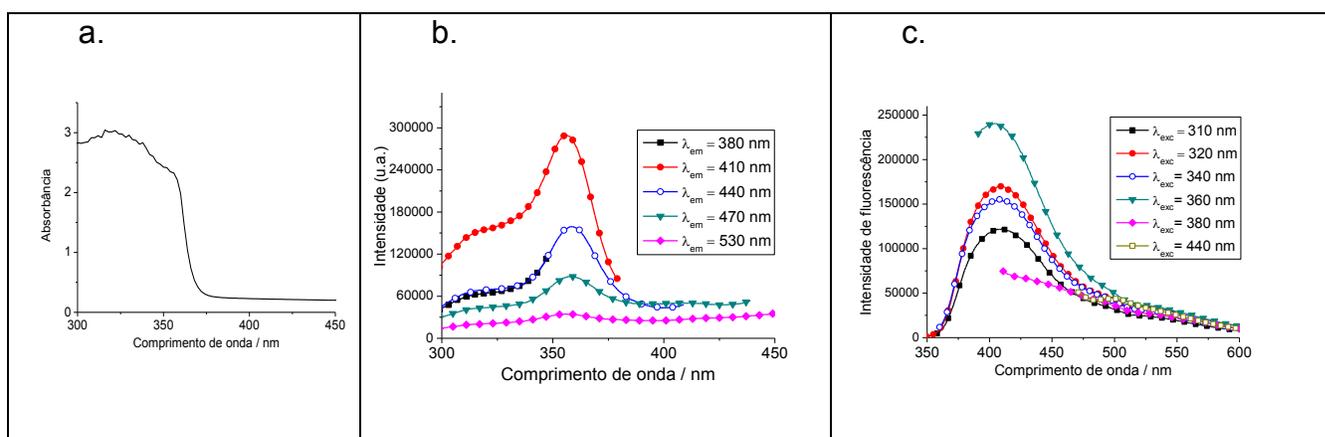


**Figura 32:** (a) Espectro eletrônico de absorção do filme espesso do PFO-MEHPV, (b) espectro de excitação do filme do PFO-MEHPV em diferentes comprimentos de onda de emissão, (c) espectro de emissão do filme espesso do PFO-MEHPV em diferentes comprimentos de onda de excitação.

A curva de decaimento de fluorescência do filme espesso de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 350$  nm e  $\lambda_{em} = 550$  nm) (Figura 34b) pode ser simulada por um decaimento monoexponencial. O valor de tempo de vida obtido foi de  $\sim 0,5$  ns que é semelhante aquele obtido para as soluções do PFO-MEHPV.

### IV.3.1.2 Poli(N-vinilcarbazol)

Assim como para o filme espesso de PFO-MEHPV, o sinal de absorbância do filme espesso do PVK também atingiu o limite de detecção do aparelho. Há, portanto, uma absorção de radiação UV-visível na região de 250 a 370 nm (Figura 33a).

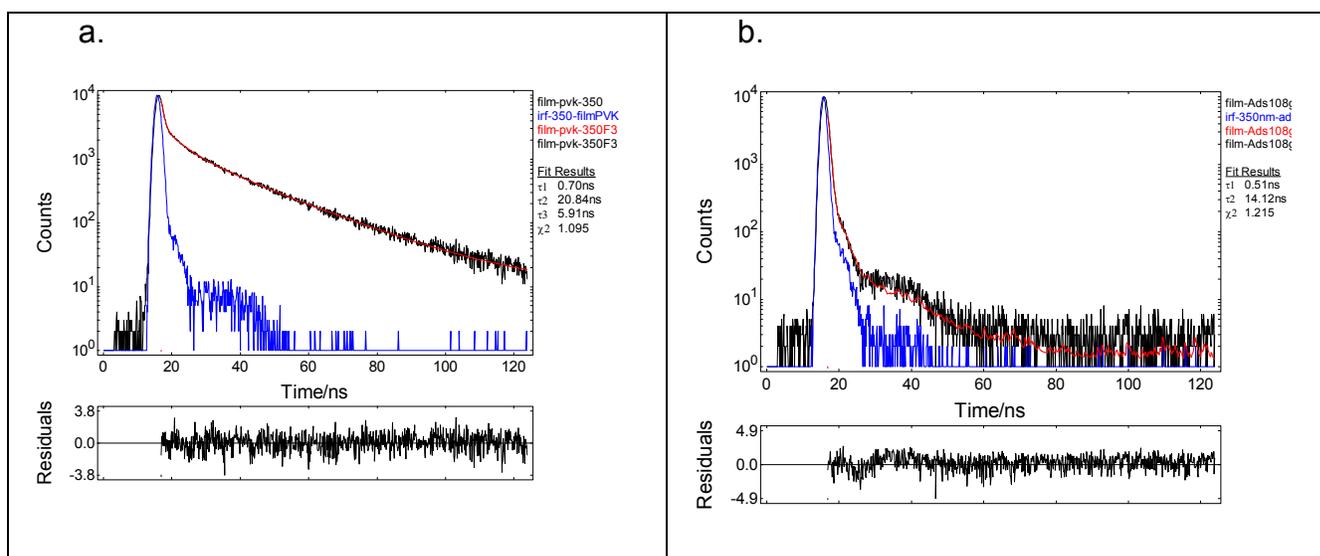


**Figura 33:** (a) Espectro eletrônico de absorção do filme espesso de PVK, (b) espectros de excitação e (c) de emissão do filme espesso de PVK em diferentes comprimentos de onda.

Comparando os espectros de emissão do filme espesso (Figura 33c) com os espectros de emissão das soluções de PVK (Figura 27), há um deslocamento da banda de emissão para o vermelho, pois o máximo da banda de emissão do filme espesso está em 409 nm e os das soluções está em  $\sim 370$  nm. Além disso, as bandas de emissão das soluções estão na faixa de 340 a 470 nm (Figura 27), enquanto a banda de emissão do filme espesso está entre 360 e 550 nm. Outrossim, o perfil da banda de emissão do filme espesso é largo e pouco não-estruturado não sendo possível de se distinguir as duas bandas referentes aos excímeros intramoleculares, como ocorre nos espectros de emissão das soluções. Com relação aos espectros de excitação, aqueles apresentados na Figura 33b, possuem a região de 310 a 360 nm semelhante a dos espectros de excitação das soluções de  $10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  e  $10^{-4}$  mol  $L^{-1}$  (Figuras 27a e 27b). A banda de excitação de 290 nm presente nessas soluções está praticamente ausente no espectro do filme espesso.

Comparando-se as Figuras (33b e c), pode-se concluir que o espectro de excitação ( $\lambda_{em} = 410$  nm) do filme espesso é mais estruturado que o espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 320$  nm). Além disso, a banda de excitação em 356 nm é provavelmente referente ao excímero intramolecular de maior energia e é visivelmente mais intensa que as demais. Outro ponto a se considerar, é o fato dos espectros de emissão e de excitação não serem imagens especulares, o que sugere que há vários tipos de processos ocorrendo após a excitação, incluindo-se migração e transferência de energia.

As curvas de decaimento de fluorescência do filme espesso do PVK foram determinadas usando  $\lambda_{exc} = 350$  nm e  $\lambda_{em} = 410$  nm. Os tempos de vida foram determinados ajustando-se o decaimento com uma função multiexponencial, obtendo-se três componentes: 0,7 ns (42%), 6 ns (17%) e 21 ns (41%). Na literatura, são relatados os tempos de decaimentos de filmes de PVK preparados por casting a partir de uma solução desse polímero em benzeno<sup>62</sup>, no qual se utilizou  $\lambda_{exc} = 380$  nm e o  $\lambda_{em} = 475$  nm, que refere-se a banda do excímero f-PVK (excímero sanduíche). O melhor ajuste relatado foi com cinco funções exponenciais, resultando em tempos de 0,015 ns, 0,25 ns, 1,4 ns, 7 ns e 35 ns. Os tempos de decaimento de 7 ns e de 35 ns correspondem ao tempo de vida do excímero p-PVK e f-PVK, respectivamente<sup>62</sup>. E os valores de tempo mais rápidos (0,015 ns; 0,25 ns e 1,4 ns) correspondem a tempos de decaimento do excímero f-PVK (sanduíche) no início da curva de decaimento, ou seja, essa espécie vai sendo formada e vai emitindo logo após o pulso de excitação<sup>62</sup>. Comparando esses dados da literatura com os obtidos experimentalmente (Figura 34) pode-se atribuir o tempo de 6 ns ao excímero de maior energia (o p-PVK) e os tempos de 0,7 ns e 21 ns ao excímero de menor energia (o f-PVK). Além disso, o valor de tempo de vida de ~20 ns já foi relatado em outros trabalhos<sup>47</sup>.



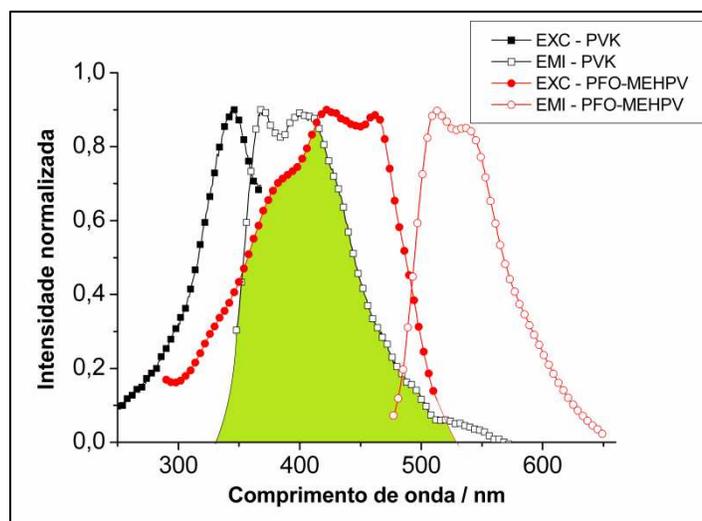
**Figura 34:** Curva de decaimento dos filmes espessos de: **(a)** PVK,  $\lambda_{exc} = 350$  nm e  $\lambda_{em} = 410$  nm, **(b)** PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 350$  nm e  $\lambda_{em} = 550$  nm).

#### IV.3.2 Filmes finos de PFO-MEHPV e PVK

A fotofísica dos filmes finos (espessura da ordem 200-300 nm) de PVK e PFO-MEHPV foi estudada individualmente (Figura 35). Foram utilizados os espectros de excitação ao invés dos de absorção na Figura 35, pois a absorbância destes filmes é muito baixa. A região em que as bandas de excitação e de emissão dos filmes de PVK e PFO-MEHPV estão situadas é a mesma observada para as soluções desses polímeros. A diferença é que as bandas dos filmes são mais alargadas e há supressão da banda de maior energia nos espectros de emissão dos filmes.

O espectro de emissão do filme fino de PFO-MEHPV possui uma banda em  $\sim 510$  nm e um ombro em  $\sim 540$  nm (Figura 35). Esses são valores próximos aos obtidos também para as soluções de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de PFO-MEHPV em THF. A literatura mostra que para filmes finos de MEHPV obtidos por spin coating usando THF como solvente, a banda 0-0 está situada em 587 nm e o ombro está em  $\sim 640$  nm. Para filmes finos de polifluorenos, a banda 0-0 de emissão está localizada em 440 nm e seu ombro está em 465 nm. Dessa

forma, pode-se concluir que o espectro de emissão do filme fino do PFO-MEHPV possui bandas em comprimentos de onda intermediários aos do PFO e do MEHPPV.



**Figure 35:** Espectros normalizados de excitação e de emissão de fluorescência dos filmes finos (200-300 nm) do PVK ( $\lambda_{exc} = 290$  nm,  $\lambda_{em} = 420$  nm) e do PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 450$  nm,  $\lambda_{em} = 540$  nm).

O espectro de excitação do filme fino do PFO-MEHPV possui um máximo em  $\sim 465$  nm e dois ombros, um em 420 nm e o outro em 380 nm (Figura 35). Sabe-se que os espectros de excitação de filmes finos de MEHPPV, também feitos por deposição centrífuga usando THF como solvente, possuem um máximo em 495 nm; enquanto os filmes finos de PFO possuem um máximo em 400 nm com um ombro em 380 nm e outro em  $\sim 360$  nm<sup>16</sup>. Por meio desses dados, pode-se concluir que o polímero PFO-MEHPV está absorvendo na região de excitação tanto da unidade PFO quanto da unidade MEHPPV, numa faixa de 300 a 520 nm.

Assim como para as soluções, o filme fino de PVK absorve na região do UV e emite na faixa de 350 a 500 nm ( $\lambda_{exc} = 290$  nm); no entanto, a banda de emissão do filme fino de PVK é mais deslocada para o vermelho do que as das soluções. Observando-se o espectro de emissão do filme fino de PVK na Figura 35 (faixa de 360 a 480 nm), é possível verificar que o seu perfil é bastante semelhante ao das soluções de PVK estudadas (Figura 25 b), ou seja, há duas bandas sobrepostas, com um máximo em 370 nm e outro em  $\sim 400$  nm. O

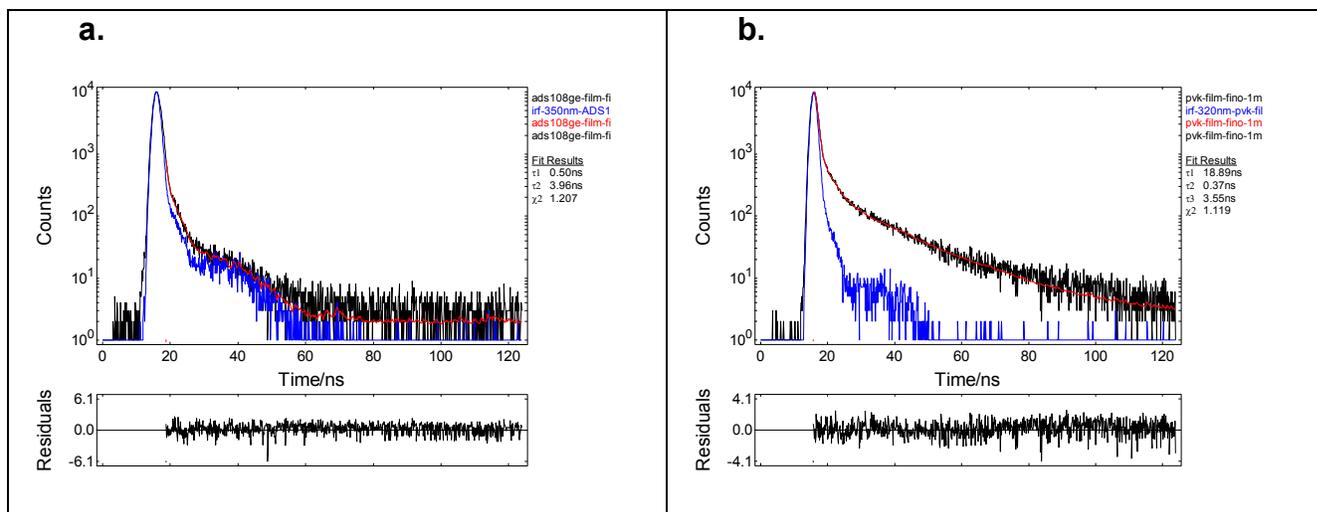
espectro em si é um pouco mais alargado que os das soluções, estendendo-se até ~ 540 nm. Além disso, pode-se perceber que a banda de menor energia (~400 nm) do espectro de emissão do filme de 1500 rpm apresenta uma intensidade equivalente a da banda de ~370 nm. O espectro de excitação do filme fino do PVK (Figura 35) possui uma única banda alargada com um perfil muito diferente dos espectros obtidos para as soluções (Figura 28) e para o filme espesso de PVK que contém várias bandas bem definidas (Figura 34b).

Os decaimentos de fluorescência dos filmes finos do PFO-MEHPV foram obtidos com  $\lambda_{exc} = 350$  nm e  $\lambda_{em} = 520$  nm (Figura 36a). Os ajustes das curvas de decaimento foram feitos utilizando-se funções monoexponenciais, por meio das quais se obteve um tempo de decaimento em torno de 0,5 ns (Tabela 4). Na literatura, são reportados valores de tempo de vida para filmes finos de MEH-PPV e de PFO feitos por deposição centrífuga a partir de soluções com diferentes solventes como tolueno, clorofórmio e xileno<sup>63,64,65</sup>. Comparando os dados obtidos para o filme fino do PFO-MEHPV com os valores da literatura é possível notar que tanto o MEHPPV quanto o PFO possuem um componente de tempo de vida em torno de 0,5 ns. Assim como para as soluções, os filmes de PFO apresentam componentes muito rápidas que não podem ser detectadas pelo equipamento utilizado nesse projeto. Além disso, o valor de tempo de vida para o filme fino de PFO possui uma dependência com o comprimento de onda de emissão usado na medida<sup>5</sup>.

Para o filme fino de PVK, foram utilizados os seguintes comprimentos de onda:  $\lambda_{exc} = 320$  nm e  $\lambda_{em} = 380$  nm (Figura 36b). As medidas foram realizadas no modo *back-face*, para que se reduzisse o efeito de espalhamento de luz. O decaimento para esse filme foi ajustado para uma função triexponencial (Tabela 4). O filme fino do PVK possui três componentes de tempo de vida, duas mais rápidas que somam ~80% e uma mais lenta no valor de ~19 ns. Por outro lado, as soluções de PVK estudadas possuem apenas duas componentes: uma em torno de 2 ns e a outra em torno de 15 ns.

**Tabela 4.** Tempo de vida dos filmes finos de PVK e de PFO-MEHPV preparados por deposição centrífuga.

Filme	$\tau_1/\text{ns}$	$B_1$ (%)	$\tau_2/\text{ns}$	$B_2$ (%)	$\tau_3/\text{ns}$	$B_3$ (%)	$\chi^2$
PVK	$0,37 \pm 0,01$	74	$3,55 \pm 0,14$	13	$18,9 \pm 0,4$	13	1,1
PFO-MEHPV	$0,50 \pm 0,03$	100	----	----	----	----	1,2



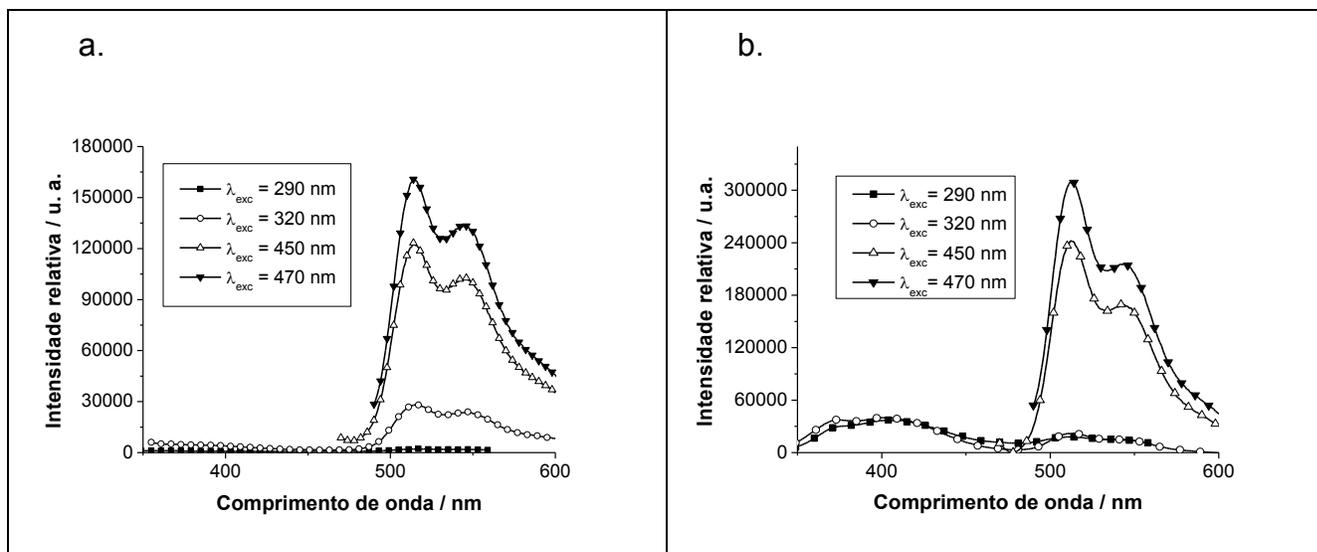
**Figura 36:** Curva de decaimento dos filmes finos de: **(a)** PFO-MEHPV ( $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$ ), **(b)** PVK,  $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 380 \text{ nm}$ .

### IV.3.3 Transferência de energia em filmes

A Figura 35 mostra os espectros de emissão e excitação de filmes finos de PVK e PFO-MEHPV puros. Pode-se notar que há uma forte sobreposição espectral entre a emissão do PVK e a excitação do PFO-MEHPV, isto sugere a possibilidade de haver um processo de FRET ou de transferência trivial de energia entre esses polímeros. Para estudar esta possibilidade, foram preparados filmes seguintes concentrações: 0,1%, 0,5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, 60% e 100% em mol de PFO-MEHPV.

Nas Figuras 37a e b estão apresentados os espectros de emissão de fluorescência dos filmes finos com composição de 100% e 50% de PFO-MEHPV, respectivamente, obtidos excitando-se nos comprimentos de onda de 290, 320, 450 e 470 nm. Pode-se notar que tanto para o PVK quanto para o PFO-MEHPV a fotoluminescência é independente do

comprimento de onda de excitação. A emissão do PVK está situada na região de 350 a 450 nm e a emissão do PFO-MEHPV está entre 500 e 600 nm. As intensidades do máximo de emissão ( $\lambda_{em} = 513$  nm) para cada espectro obtido com um dos comprimentos de onda de excitação mencionados acima foram analisadas (Tabelas 5 e 6). O resultado dessa análise mostrou que na blenda de 50% PFO-MEHPV a relação entre a emissão com  $\lambda_{exc} = 290$  nm e a emissão com  $\lambda_{exc} = 450$  nm é menor do que no filme puro de PFO-MEHPV. Em outras palavras, no filme de 100% PFO-MEHPV, esse polímero está emitindo aproximadamente 60 vezes mais com  $\lambda_{exc} = 450$  nm do que quando excitado com  $\lambda_{exc} = 290$  nm. Enquanto no filme de 50% PFO-MEHPV, a relação é somente de 13,5 vezes. Isso significa que mesmo sendo excitado com um comprimento de onda em que o PFO-MEHPV absorve pouco ( $\lambda_{exc} = 290$  nm), esse polímero está emitindo mais na blenda de 50% do que quando no filme puro. Dessa forma, pode-se concluir que está havendo transferência de energia do PVK para o PFO-MEHPV no estado sólido, já que no comprimento de onda de 290 nm é o PVK que é excitado preferencialmente.



**Figura 37:** Emissão de fluorescência no estado estacionário de filmes de: **(a)** 100% PFO-MEHPV e **(b)** 50% PFO-MEHPV/PVK.

**Tabela 5.** Relação entre as intensidades do máximo de emissão de fluorescência do filme de 100% de PFO-MEHPV quando excitado em diferentes comprimentos de onda

$\lambda_{exc}$ / nm	Intensidade	Intensidade do máximo $\lambda_{em} = 513$ nm	$I_i / I_1$
290	$I_1$	2.078	1
320	$I_2$	27.578	13,3
450	$I_3$	121.083	<b>58,6</b>
470	$I_4$	159.495	76,7

\* $i = 1, 2, 3$  ou  $4$ .

**Tabela 6.** Relação entre as intensidades do máximo de emissão de fluorescência do filme de 50% de PFO-MEHPV quando excitado em diferentes comprimentos de onda

$\lambda_{exc}$ / nm	Intensidade	Intensidade do máximo $\lambda_{em} = 513$ nm	$I_i / I_1$
290	$I_1$	18	1
320	$I_2$	22	1,2
450	$I_3$	241	<b>13,5</b>
470	$I_4$	310	17,4

O tempo de decaimento de todos esses filmes está mostrado na Tabela 7; o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 290 nm que é onde se tem uma excitação preferencial do PVK e há pouca excitação do PFO-MEHPV. Como se pode observar na Tabela 7, os decaimentos podem ser ajustados por funções triexponenciais. Polímeros com grupos carbazóis em suas estruturas geralmente mostram decaimentos multiexponenciais, onde o componente de tempo mais longo é atribuído a emissão de excímeros ou de dímeros no estado eletrônico fundamental. O componente com tempo de vida ao redor de 3 ns é observado quando seqüências longas de grupos carbazóis estão presentes e provavelmente a componente mais rápida se refere a grupos em contato muito próximo com o substrato<sup>26,68,69</sup>. O decaimento do filme de PVK puro apresentou os

seguintes valores:  $\tau_{F1} = 0,80 \pm 0,02$  ns (7%),  $\tau_{F2} = 4,92 \pm 0,01$  ns (20%) and  $\tau_{F3} = 22,91 \pm 0,20$  ns (73%) (Tabela 7). O decaimento do filme fino de PFO-MEHPV é monoexponencial com um tempo de vida de  $\tau_F = 0,64 \pm 0,01$  ns ( $\lambda_{exc} = 404$  nm,  $\lambda_{em} = 520$  nm,  $\chi^2 = 1.023$ ), sendo um decaimento mais rápido do que o observado em solução (Tabela 3). No entanto, se a medida for feita utilizando-se um comprimento de onda maior ( $\lambda_{em} = 570$  nm), o decaimento torna-se biexponencial ( $\tau_{F1} = 0,56 \pm 0,02$  ns (83%) e  $\tau_{F2} = 1,03 \pm 0,11$  ns (17%),  $\chi^2 = 1,281$ ), que indica que os agregados também emitem, mas possuem uma energia menor e um tempo de vida maior (Tabela 7).

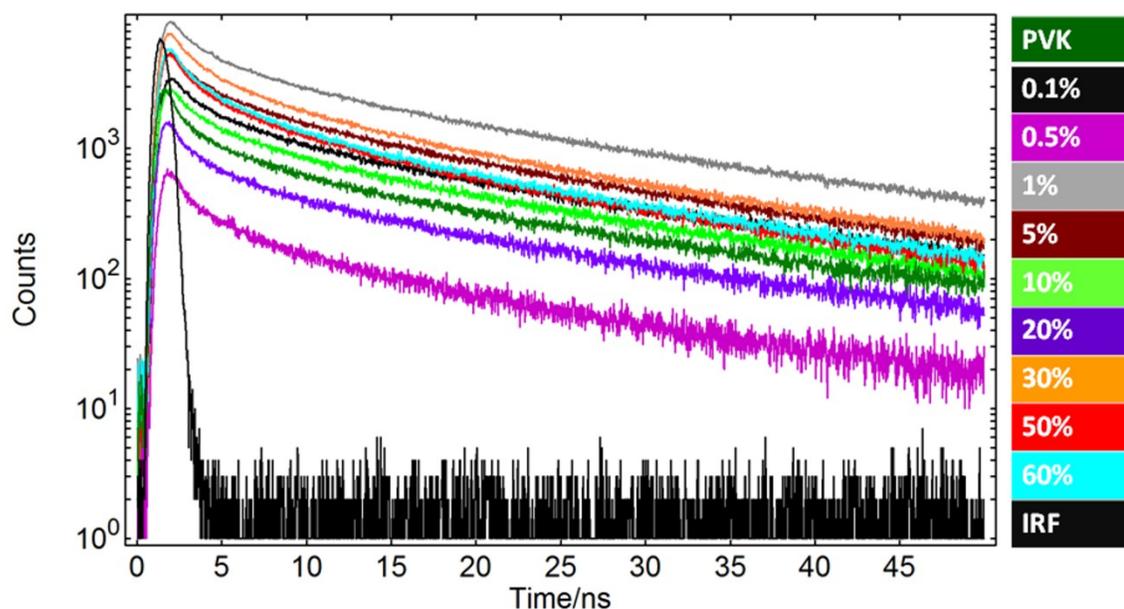
**Tabela 7.** Tempo de vida dos filmes de PVK feitos por spin coating com diferentes quantidades de PFO-MEHPV ( $\lambda_{exc} = 290$  nm,  $\lambda_{em} = 405$  nm).

Filmes % PFO-MEHPV	$\tau_1$ / ns	B <sub>1</sub> (%)	$\tau_2$ / ns	B <sub>2</sub> (%)	$\tau_3$ / ns	B <sub>3</sub> (%)	$\chi^2$
0%	0,80 ± 0,02	7	4,92 ± 0,01	20	22,9 ± 0,2	73	1,183
0,1 %	0,56 ± 0,04	8	3,9 ± 0,2	23	19,6 ± 0,3	69	1,051
0,5 %	0,60 ± 0,04	5	3,4 ± 0,1	16	17,4 ± 0,3	79	1,061
1%	0,65 ± 0,02	5	3,6 ± 0,1	16	17,9 ± 0,2	79	1,133
5%	0,68 ± 0,03	6	3,6 ± 0,1	18	17,2 ± 0,3	76	1,068
10%	0,70 ± 0,04	6	3,7 ± 0,2	17	17,9 ± 0,5	72	1,018
20%	0,36 ± 0,04	6	2,6 ± 0,1	16	15,6 ± 0,3	78	1,008
30%	0,66 ± 0,02	7	3,4 ± 0,1	20	15,9 ± 0,2	73	1,091
50%	0,60 ± 0,02	8	3,2 ± 0,1	21	15,4 ± 0,2	72	1,038
60%	0,59 ± 0,02	8	3,4 ± 0,1	22	15,7 ± 0,2	70	1,087
100 %*	0,64 ± 0,02	100	-----		-----		1,023
100 %**	0,56 ± 0,02	83	1,03 ± 0,11	17	-----		1,281

\* $\lambda_{exc} = 404$  nm,  $\lambda_{em} = 520$  nm, \*\* $\lambda_{exc} = 404$  nm,  $\lambda_{em} = 570$  nm.

Os decaimentos das blendas de PVK/PFO-MEHPV com diferentes composições (0,1%, 0,5%, 1%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%, 60%) foram determinados usando o comprimento de

onda de  $\lambda_{exc} = 290$  nm e adquirindo os dados de emissão em  $\lambda_{em} = 405$  nm (Figura 38), que é a região de máxima emissão do PVK.



**Figura 38:** Decaimentos de fluorescência do PVK nas blendas de PVK/PFO-MEHPV em diferentes concentrações de 0 a 60% do copolímero de fluoreno-vinileno ( $\lambda_{exc} = 290$  nm e  $\lambda_{em} = 405$  nm).

Os decaimentos de PVK foram ajustados usando funções triexponenciais (Tabela 7). Conforme a concentração de PFO-MEHPV aumenta nas blendas, pode-se notar que os valores das três componentes de decaimento do PVK diminuem e isso ocorre até mesmo para a solução com a menor concentração do copolímero (0,5%). O componente mais rápido,  $\tau_1$ , oscila entre  $0,59 \pm 0,02$  ns e  $0,70 \pm 0,04$  ns, podendo ser considerado independente com relação a concentração da blenda. O segundo componente,  $\tau_2$ , também pode ser considerado independente da composição da blenda, pois oscila entre  $3,20 \pm 0,09$  ns e  $3,7 \pm 0,2$  ns. Contudo, a terceira componente é praticamente constante no intervalo de 0,5% a 10% de PFO-MEHPV ( $\tau_3 = 17,3 \pm 0,3 - 17,9 \pm 0,5$  ns) e apresenta um tempo mais rápido do que aquele para o PVK puro ( $\tau_3 = 22,9 \pm 0,2$  ns). Para concentrações de 20% a 60%, esta componente torna-se ainda mais rápida ( $\tau_3 = 15,4 \pm 0,2 - 15,9 \pm 0,5$  ns).

Por meio desses dados, pode-se concluir que não há nenhuma diminuição contínua do tempo de vida com a variação da composição das blendas. Além disso, a contribuição relativa de cada componente também muda, a contribuição da componente mais longa é aproximadamente constante no intervalo de composição de 0,5% a 20% ( $B_3 = 76-79\%$ ) e então diminui para 70% para a blenda de 60% de PFO-MEHPV. Essa diminuição na contribuição relativa do componente mais longo é compensada pelo aumento relativo da contribuição do segundo componente, o que significa a emissão de excímeros é preferencialmente suprimida quando comparada aquelas dos lumóforos isolados. Logo, a eficiência de supressão foi calculada utilizando-se a componente mais longa do decaimento de emissão do PVK, resultando em  $\varepsilon = 0,2$  (similar ao valor obtido para as soluções) e  $\varepsilon = 0,32$  para os dois intervalos de concentração de PFO-MEHPV 0,5%-20% e 30%-60%, respectivamente.

O processo de supressão no estado sólido pode ocorrer devido à formação de agregados inter- e intramoleculares que normalmente diminuem a eficiência quântica de emissão<sup>66,67,68</sup>. Espera-se que esses processos de auto-supressão ocorram em ambos os polímeros. Então, é provável que a supressão seja causada pelas interações entre os grupos carbazóis e também entre os grupos carbazóis e as unidades de PFO-MEHPV, diminuindo assim o valor da componente de tempo mais longa ( $\tau_3$ ). Dessa forma, estima-se que ocorra agregação desses polímeros, mas sem haver evidências de existir a formação de exciplexos.

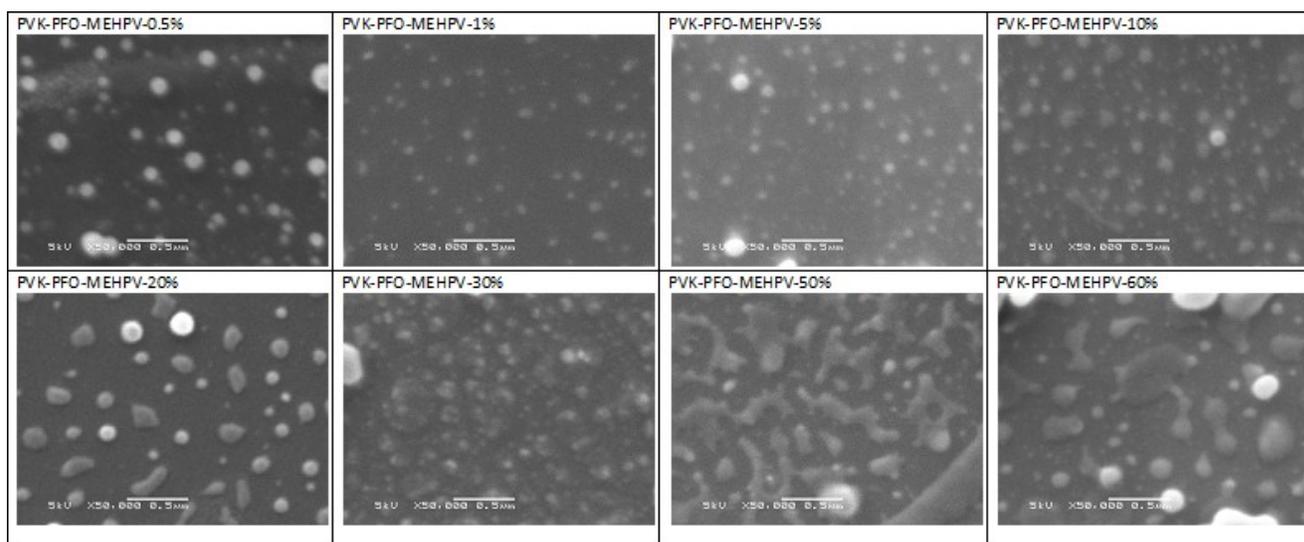
Observando-se a Tabela 7, pode-se verificar que mesmo para a blenda de 60%, não houve uma supressão completa da emissão do PVK. Isso geralmente ocorre no estado sólido por causa dos processos de separação de fases em blendas poliméricas. Nesse processo, podem-se formar fases com maior concentração do doador ou do receptor, dessa forma essas duas espécies ficam separadas, diminuindo a eficiência do FRET que é extremamente dependente da distância entre o par doador-receptor<sup>38</sup>.

Segundo o modelo de Förster para transferência de energia ressonante, somente os pares de doador-receptor que estiverem numa distância equivalente ao raio de Förster ( $R_0$ ) sofrerão o processo de supressão de forma eficiente (na ausência de outros tipos de processos tais como migração de energia). Diante disso, pode-se concluir que a supressão

da emissão do doador em blendas poliméricas é um indicativo de miscibilidade do sistema<sup>69</sup>.

Uma das maneiras de se aumentar a eficiência do processo de supressão, é aumentar a miscibilidade dos componentes da blenda e isso pode ser feito utilizando-se nanopartículas poliméricas dispersas em uma matriz. Outra estratégia é formar sistemas com interações mais específicas<sup>69,70,71</sup> ou então criar sistemas com bicamadas dos materiais, aumentando a superfície de contato entre os mesmos<sup>70,72</sup>.

Para entender a dependência do tempo de vida do PVK com a composição das blendas, foram feitos alguns estudos sobre a morfologia das mesmas usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Figura 39.



**Figura 39:** Micrografias das blendas de PVK/PFO-MEHPV com diferentes composições obtidas através da técnica de MEV (imagens com ampliação de 50 vezes).

Estas imagens mostram (Figura 39) que há uma evolução da morfologia inicialmente formada predominantemente por domínios esféricos do PFO-MEHPV dispersos aleatoriamente na matriz de PVK nas concentrações de 0,5% a 10%. Para as concentrações de 20%-30%, os domínios tornam-se percolados; para a blenda de 50%, são formadas fases interconectadas; e para a de 60%, há uma inversão das fases, ou seja, o copolímero PFO-MEHPV torna-se a matriz do sistema. Pode-se relacionar a transição

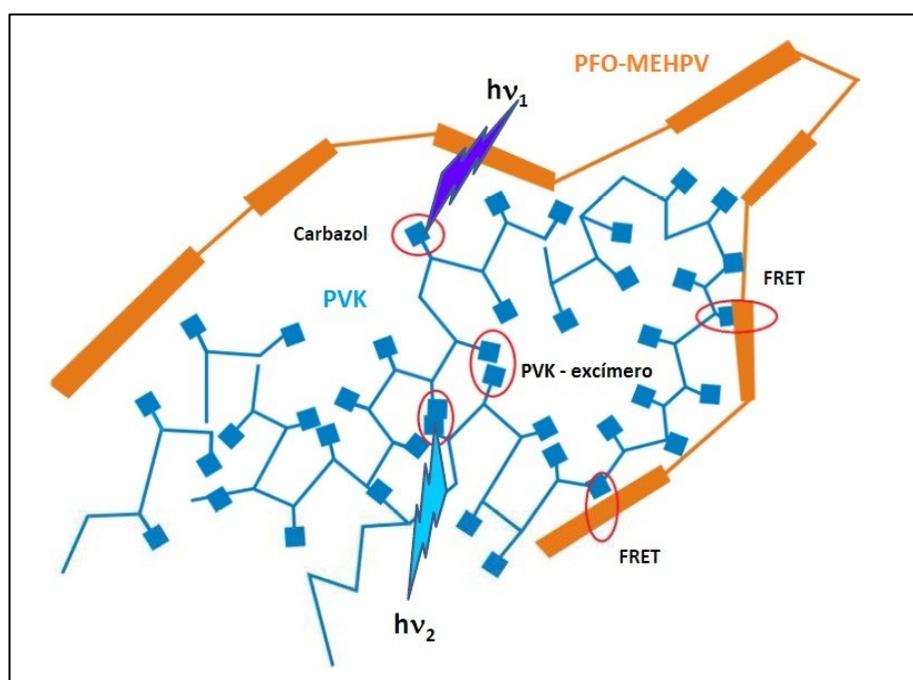
morfológica no intervalo de concentração de 20%-30% que leva a percolação dos domínios do PFO-MEHPV com o intervalo de concentração no qual  $\tau_3$  sofre uma diminuição adicional (Tabela 7). Embora, não tenha sido feita uma análise completa dos dados, essa correlação entre a mudança de morfologia e as mudanças na eficiência de supressão é muito clara.

Um dos modelos utilizados para calcular a distância crítica ( $R_0$ ) para que ocorra FRET em blendas poliméricas é o de Förster onde a eficiência é proporcional a distância elevada à sexta potência (equação 10)<sup>73</sup>. Esse modelo considera que doadores e aceptores são dipolos pontuais com fracas interações e uma das condições é que o FRET ocorra em equilíbrio térmico. Na literatura, pode-se encontrar valores de Raio de Förster para polímeros conjugados da ordem de 3-7 nm<sup>57,69,70</sup>. Para calcular  $R_0$ , deve-se levar em conta a integral de sobreposição entre a emissão do doador e a absorção do acceptor, o índice de refração do meio, o rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência do acceptor e um parâmetro orientacional da distribuição dos dipolos<sup>51,73</sup> (equações 11 e 12). Contudo, supor que polímeros conjugados são como dipolos pontuais pode ser uma aproximação inadequada para calcular  $R_0$  e geralmente obtêm-se valores superestimados desse parâmetro.

Alguns autores acreditam que a origem desses valores superestimados de  $R_0$  está na dependência da eficiência com a sexta potência da distância entre o doador e o receptor. Outra suposição é que o processo de FRET possua uma dependência com um intervalo de distância mais curto e, dessa forma, a lei de sexta potência não seria apropriada para essa dependência<sup>72,73</sup>. Além desses fatores, pode haver um erro na integral de sobreposição espectral que assume que todo o cromóforo (o doador) pode participar do processo de FRET, isso pode ser válido para soluções, mas não se aplica ao estado sólido onde somente os cromóforos em contato direto (par doador-acceptor) podem sofrer FRET. Logo, parte da integral de sobreposição espectral está contribuindo para o FRET, enquanto a outra parte contribui para o processo trivial. Neste momento, não podemos separar estas duas contribuições e, portanto,  $R_0$  não pode ser calculado. No estado sólido o processo de FRET ocorre preferencialmente nas interfaces entre as duas fases poliméricas onde a interpenetração de cadeias é mais efetiva.

A Figura 40 procura resumir os possíveis processos fotofísicos no sistema estudado. Dentre esses processos, pode-se citar a emissão de fluorescência dos grupos isolados do

carbazol ( $h\nu_1$ ), a emissão de fluorescência dos excímeros das unidades carbazóis ( $h\nu_2$ ) e também das unidades do PFO-MEHPV. É importante ressaltar que a emissão das unidades isoladas de carbazol e dos excímeros possuem comprimentos de onda diferentes. Nesta Figura 40, também estão exemplificados o processo de FRET entre os dois polímeros (onde há aproximação de uma unidade do copolímero com uma unidade do PVK), sendo o PVK a espécie doadora e o PFO-MEHPV, a espécie receptora. Outro fator relevante é que cada polímero pode absorver radiação e emitir de forma trivial, sem haver uma transferência de energia ou a perda da mesma por mecanismos não-radiativos.



**Figura 40:** Esquema exemplificando os possíveis processos fotofísicos que podem ocorrer entre o PVK e o PFO-MEHPV.

## V. Conclusões

Neste trabalho, estudaram-se os processos de transferência de energia em blendas de PVK e PFO-MEHPV tanto em solução quanto em filmes em várias proporções relativas desses componentes. A fluorescência do PVK no estado estacionário mostrou uma diminuição conforme se aumentava a concentração de PFO-MEHPV nas soluções, no entanto a diminuição do tempo de vida do PVK não seguiu a mesma tendência com o aumento da porcentagem do copolímero. Pode-se assumir que isso está mais relacionado com a transferência trivial de energia do que ao FRET, provavelmente por causa da forma das macromoléculas em solução. A baixa eficiência do FRET pode ser atribuída à presença de vários tipos de outros processos fotofísicos que suprimem o estado excitado via mecanismo de FRET. Contudo, as blendas poliméricas no estado sólido sofrem uma transferência de energia do tipo Förster mais eficientemente somada ao processo trivial, como demonstrado pelo aumento relativo na intensidade de emissão do receptor logo após a excitação do doador e também pela diminuição do tempo de vida do doador.

Além disso, há dois intervalos de concentração nos filmes nos quais o tempo de vida do doador exibe uma diminuição adicional e esses intervalos de concentração coincidem com aqueles nos quais foram observadas mudanças na morfologia através de MEV.

## VI. Referências

---

1. Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J.H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* (1999) 397, 121-128.
2. Hümmelgen, I. A.; Roman, L. S.; Lima, J. R.; Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (1998) 8, 55-63.
3. Suppan, P.; Chemistry and light, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1994), 66-72.
4. Simas, E. R.; Fotoquímica de polímeros conjugados contendo centros de transferência de carga e migração de energia; Tese de doutorado, São Carlos – USP, 2010.
5. Chen, S. A.; Lu, H. H.; Huang, C. W.; Polyfluorenes for device applications. *Adv. Polym. Science* (2008) 212, 49-84.
6. Martins, T. D.; Propriedades fotofísicas de polímeros modificados com grupos emissores: polietilenos reticulados e poli(metacrilato de metila). Tese de doutorado, Campinas –UNICAMP, 2006.
7. <http://www.mygreentreasure.com/2009/08/oled-technology-evolution-and-new-oled-applications/>, acessado em 30/01/2012.
8. [http://www.postech.ac.kr/mse/semicon/data/Light%20emitting%20OLEDs%20term%20paper\(Liu%20Chao\).pdf](http://www.postech.ac.kr/mse/semicon/data/Light%20emitting%20OLEDs%20term%20paper(Liu%20Chao).pdf), acessado em 27/01/2012.
9. OLED lighting patent filings see explosive growth since 2000, <http://www.cintelliq.com/oled-lighting-strategy-report.html>, acessado em 30/01/2012.
10. [http://www.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications\\_pof/pof\\_fall\\_2003/light\\_articles/leds.htm](http://www.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications_pof/pof_fall_2003/light_articles/leds.htm), acessado em 01/02/2012.
11. <http://cr4.globalspec.com/blogentry/11620/why-LED-Are-the-Light-of-the-Future>, acessado em 01/02/2012.
12. [http://www.nytimes.com/2009/05/30/science/earth/30degrees.html?pagewanted=1&\\_r=1](http://www.nytimes.com/2009/05/30/science/earth/30degrees.html?pagewanted=1&_r=1), acessado em 01/02/2012.
13. <http://inovabrasil.blogspot.com/2010/12/certi-brasil-desenvolvera-tecnologia.html>, acessado em 26/01/2012.
14. [http://www.uniled.com.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=56:led-brasil-iluminacao&catid=1:novos-artigos-led](http://www.uniled.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=56:led-brasil-iluminacao&catid=1:novos-artigos-led), acessado em 30/01/2012.
15. <http://casaedesign.wordpress.com/2010/05/12/iluminacao-em-leds-eficiente-e-economica/>, acessado em 30/01/2012.
16. Chen, C.T; Evolution of red organic light-emitting diodes: materials and devices; *Chem. Mater.* (2004), 16, 4389-4400.
17. Munaro, M.; Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico, Tese de doutorado, Curitiba - Universidade Federal do Paraná, (2007).
18. Andrade, M. L.; Atvars, T.D.Z.; Dynamic and static fluorescence spectroscopy applied to miscibility of poly(n-butyl methacrylate-co-styrene) with polystyrene and morphological analysis by epifluorescence microscopy; *J. Phys. Chem. B* (2004), 108, 3975-3984.

- 
19. Andrade, M. L.; Estudo fotofísico em blendas parcialmente miscíveis de poli(metacrilato de alquila-co-estireno)/ poliestireno, Tese de doutorado, Campinas – UNICAMP, 2003.
  20. Rubinstein, M.; Colby, R. H.; Polymer Physics, Oxford, Chippenham, (2004), 137-140.
  21. Andrade, M.L.; Atvars, T. D. Z.; Photophysical Study in Blends of Poly (alkylmethacrylate-co-styrene)/Polystyrene; *Macromolecules* (2004), 37, 9096-9108.
  22. Tambasco, M.; Lipson, J.E.G.; Blend miscibility and the Flory-Huggins interaction parameter: a critical examination, *Macromolecules* (2006), 39, 4860-4868.
  23. [http://people.pwf.cam.ac.uk/jae1001/CUS/teaching/materials/M6\\_Lecture\\_3.pdf](http://people.pwf.cam.ac.uk/jae1001/CUS/teaching/materials/M6_Lecture_3.pdf), acessado em 24/02/2012.
  24. Passador, F. R.; Pessan, L. A.; Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (2006), 16, 174-181.
  25. <http://www.eng.utah.edu/~lzang/images/lecture-24.pdf>, acessado em 10/01/2012.
  26. Utracki, L.A.; Polymer alloys and blends – Thermodynamics and rheology, Hanser Publishers (1990), 43-53.
  27. <http://pmc.polytechnique.fr/mp/Research.html>, acessado em 24/01/2012.
  28. Bhadeshia, H. K. D. H.; Kinetics and Microstructure Modelling, Cambridge University.
  29. Huang, Y-S., Westenhoff, S.; Aviliv, I.; Sreearunothai, P.; Hodgkiss, J. M.; Deleener, C.; Friend, R. H. and Beljonne, D.; Electronic structures of interfacial states formed at polymeric semiconductor heterojunctions. *Nat. Mater.* (2008) 7, 483-489.
  30. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Mac Diarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A.J.; Synthesis of electrically conducting organic polymers – halogen derivatives of polyacetylene (CH)<sub>x</sub>. *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 16, 578-580.
  31. Chian, C.K.; Ficher, C.R.; Park, Y.W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H; Louis, E.J.; Gau, S. C.; Mac Diarmid, A.G.; Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* (1977) 39, 1098.
  32. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B.; Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature* (1990) 347, 539-541.
  33. Shinar, J.; Organic light-emitting devices, Springer, New York, (2004) 127-128.
  34. Halls, J.J.M.; Baigent, D. R.; Cacialli, F.; Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; Light-emitting and photoconductive diodes fabricated with conjugated polymers. *Thin Solid Film* (1996) 276, 13-20.
  35. Friend, R. H.; Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices. *Pure Appl. Chem.* ( 2001) 73, 425-430.
  36. <http://www.ledrunlights.com/ledlights.html>, acessado em 28/01/2012.
  37. Buckley, A. R.; Rahn, M. D.; Hill, J.; Cabanillas-Gonzalez, J.; Fox, A. M.; Bradley, D. D. C.; Energy transfer dynamics in polyfluorene-based polymer blends. *Chem. Phys. Lett.* (2001) 339, 331-336.
  38. Oliveira, H. P. M.; Nome, R. A.; Akcelrud, L.; Atvars, T.D.Z.; Eletronic energy transfer between poly(9,9'-dihexylfluorene-2,2-il) and MEH-PPV: a photophysical study in solutions and solid state. *Synth. Met.* (2011) 161, 2154-2161.
  39. Lacowicz, J. R.; Principles of fluorescence spectroscopy, 2nd edition, Kluwer Academic, New York, (1999).
  40. Winfield, J.M.; Donley, C. L.; Friend, R. H.; Kim, J.S.; Probing thin-film morphology of conjugated polymers by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* (2010) 107, 024902.

- 
41. Cossiello, R. F.; Susman, M. D.; Aramendia, P.F.; Atvars, T.D.Z.; Study of solvent-conjugated polymer interactions by polarized spectroscopy: MEH-PPV and Poly(9,9'-dioctylfluorene-2,7-diyl). *J. Lumin.* (2010) 130, 415-423.
  42. Scherf, U.; Neher, D.; *Advances in Polymer Science – Polyfluorenes*, Springer (2008), 188-192.
  43. Zhang, H.; Lu, Xuefang.; Li, Y.; Ai, X.; Zhang, Xingkang, Z.; Yang, G.; Conformational transition of poly[2-methoxy-5-(2"-ethylhexoxy)-p- phenylene vinylene] in solutions: solvent-induced emitter change. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2002) 147, 15-23.
  44. Samuel, I. D. W.; Rumbles, G.; Collision, C. J.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; Picosecond time-resolved photoluminescence of PPV derivatives. *Synth. Met.* (1997) 84, 497-500.
  45. Smilowitz, L.; Hays, A.; Heeger, A. J. ;Wang, G.; Bowers, J. E.; Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy, 5-(2"-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene-vinylene]: solutions, gels, films, and blends. *J. Chem. Phys.* (1992) 98, 6504-6509.
  46. Basavaraja, C.; Kim, N. R.; Jo, E. A.; Huh, D. S.; Structure and DC conductivity studies in poly-N-vinylcarbazole-polyaniline films. *J. Polym. Res.* (2010), 17, 861-867.
  47. Johnson, G.E.; Emission properties of vinylcarbazole polymers. *J. Chem. Phys.* (1975) 62, 4697-4709.
  48. Ye, T.; Chen, J.; Ma, D.; Electroluminescence of poly(N-vinylcarbazole) films: fluorescence, phosphorescence and electromers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2010) 12, 15410-15413.
  49. Nowacki, B.; Iamazaki, E.; Cirpan, A.; Karasz, F.; Atvars, T.D.Z.; Akcelrud, L.; Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. *Polymer*, (2009) 50, 6057-6064.
  50. Turro, N. J.; . Yekta, A.; Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *J. Am. Chem. Soc.* (1978) 100, 5951-5952.
  51. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, (2002) 72-90.
  52. Tang, Y.;He, F.; Yu M.; Wang S.; Yuliang Li; Zhu D.; Radical Scavenging Mediating Reversible Fluorescence Quenching of an Anionic Conjugated Polymer: Highly Sensitive Probe for Antioxidants. *Chem. Mater.* (2006) 18, 3605-3610.
  53. Tan, C.; Xie, Y.; He, X.; Wang, K.; Jiang, Y.; Hyper-Efficient Quenching of a Conjugated Polyelectrolyte by Dye-Doped Silica Nanoparticles: Better Quenching in the nonaggregated State. *Langmuir* (2010) 26, 1528–1532.
  54. Zhu, X. Y.; Yang, Q.; Muntwiller, M.; Charge-transfer excitons at organic semiconductor surfaces and interfaces. *Acc. Chem. Res.* (2009) 42, 1779-1787.
  55. Scholes, G.D.; Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Ann. Rev. Phys. Chem.* (2003) 54, 57-87.
  56. Hwang, I.; Scholes, G. D.; Electronic energy transfer and quantum-coherence in  $\pi$ -conjugated polymers. *Chem. Mater.* (2001) 23, 610-620.
  57. Markov, D. E.; Blom, P. W.M.; Exciton quenching in poly(phenylene vinylene) polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* (2005) 87, 233511.
  58. Chocos, C. L.; Choulis, S. A.; How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaics performance. *Progr. Polym. Sci.* (2011) 36, 1326-1414.

- 
59. Fytas, G.H.; Nothofer, G.; Scherf, U.; Vlassopoulos, D.; Meier, G.; Structure and dynamics of nondilute polyfluorene solutions. *Macromolecules* (2002) 35, 481-488.
  60. Andrade, M. L.; Atvars, T. D. Z.; Probing interchain interactions in emissive blends of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] with polystyrene and poly(styrene-co-2-ethylhexyl acrylate) by fluorescence spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.* (2006) 17, 1000-1013.
  61. Davidson, K.; Soutar, I.; Swanson, L. and Yin, J., Photophysics of carbazole-containing systems .1. dilute-solution behavior of poly(N-vinyl carbazole) and N-vinyl carbazole methyl acrylate copolymers. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* (1997) 35, 963-978.
  62. Itaya, A.; Sakai, H.; Masuhara, H.; Excimer dynamics of poly(N-vinylcarbazole) films revealed by time-correlated single photon counting measurements. *Chem. Phys. Lett.* (1987) 138, 231-236.
  63. Samuel, I. D. W.; Rumbles, G.; Collision, C. J.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; Picosecond time-resolved photoluminescence of PPV derivatives. *Synth. Met.* (1997) 84, 497-500.
  64. Smilowitz, L.; Hays, A.; Heeger, A. J. ; Wang, G.; Bowers, J. E.; Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy, 5-(2"-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene-vinylene]: solutions, gels, films, and blends. *J. Chem. Phys.* (1992) 98, 6504-6509.
  65. Lewis, A. J.; Ruseckas, A.; Gaudin, O. P. M.; Webster, G.R.; Burn, P.L.; Samuel, I. D. W.; Singlet exciton diffusion in MEH-PPV films studied by exciton-exciton annihilation. *Org. Electr.* (2006) 7, 452-456.
  66. Nguyen, T.-Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J.; Conjugated polymer aggregates in solution: control of interchain interactions. *J. Chem. Phys.* (1999) 110, 4068- 4078.
  67. Amrutha, S. R.; Jayakannan, M.; Probing the pi-stacking induced molecular aggregation in pi-conjugated polymers, oligomers, and their blends of p-phenylenevinylenes. *J. Phys. Chem. B* (2008) 112, 1119-1129.
  68. Lukyanov, A., Malafeev, A.; Ivanov, V.; Chen, H-L; Kremer, K.; Andrienko, D.; Solvated poly-(phenylene vinylene) derivatives: conformational structure and aggregation behavior. *J. Mater. Chem.* (2010) 20, 10475-10485.
  69. Morawetz, H.; Some applications of fluorimetry to synthetic polymer studies. *Science* (1979) 203, 405-410.
  70. Wu, C.; Zheng, Y.; Szymanski, C.; McNeill, J.; Energy Transfer in a Nanoscale Multichromophoric System: Fluorescent Dye-Doped Conjugated Polymer Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* (2008) 112, 1772-1781.
  71. Wu, C.; Peng, H.; Jiang, Y.; McNeill, J.; Energy transfer mediated fluorescence from blended conjugated polymer nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* (2006) 110,14148-14154.
  72. Cury, L. A.; Bourdakos, K. N.; Dai, D.; Dias, F. B.; Monkman, A. P.; Long range energy transfer in conjugated polymer sequential bilayers. *J. Chem. Phys.* (2011) 134, 104903-1-7.
  73. Förster, Th.; 10<sup>th</sup> Spiers Memorial Lecture Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. *Discuss Faraday Soc.* (1959) 27, 7-17.