



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

THAÍS DOS SANTOS MORAES

**PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS EM
COPOLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Londrina
2026

THAÍS DOS SANTOS MORAES

**PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS EM
COPOLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs**

Tese de doutorado apresentada ao curso de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial
à obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto

Londrina

2026

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

M827p Moraes, Thaís dos Santos.
PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS EM COPOLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs / Thaís dos Santos Moraes. - Londrina, 2026.
108 f. : il.

Orientador: Edson Laureto.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.
Inclui bibliografia.

1. Polímeros Semicondutores - Tese. 2. Transferência de Energia - Tese. 3. Fluorescência Atrasada - Tese. I. Laureto, Edson. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

THAÍS DOS SANTOS MORAES

PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS EM COPOLÍMEROS PARA APLICAÇÃO EM OLEDs

Tese de doutorado apresentada ao curso de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial
à obtenção do título de Doutora em Física.

Banca Examinadora

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR) – Campus Londrina

Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR) – Campus Curitiba

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR) – Campus Londrina

Prof. Dr. Marcello Ferreira da Costa
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 13 de março de 2026.

À minha mãe, Eliane, que não pôde assistir à minha defesa, mas esteve lutando pela saúde durante toda a minha trajetória acadêmica, com amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luciano e Eliane, pelo apoio e incentivo constantes. Aos meus avós, tias, irmã e primos, espero ter correspondido às expectativas e dado o exemplo no meu papel de filha, neta, sobrinha, irmã e prima mais velha.

Ao meu irmão Lucas, minha pessoa favorita, pelo amor, companheirismo e compreensão.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. José Leonil Duarte e Prof. Dr. Edson Laureto, pela oportunidade, dedicação e amizade.

Aos colegas e ex-colegas do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, pela ajuda, acolhimento e amizade ao longo desses quase dez anos. Em especial, ao Ricardo, Flavio, José Henrique, Dari, Amer, Wesley, Neusmar e Júlia.

Aos professores do Departamento de Física, pelos ensinamentos, exemplos e inspirações. Também aos funcionários do departamento, que fazem tudo funcionar.

Aos meus amigos – Marina, Vitor, Gabriel, Muniz, Bárbara, Denise, Lucas, Beatriz, Eduardo e Letícia – minha segunda família, que está há muitos (mais de 15!) anos comigo. Obrigada pelo companheirismo, pelas risadas, pelos choros e pelos rolês.

À UEL, pela estrutura e por resistir, apesar do sucateamento. Também ao Muay Thai do NAFI e ao laboratório de línguas.

À universidade, à cidade e aos colegas de Durham, em especial ao Prof. Dr. Fernando Dias, que me recebeu em seu grupo de pesquisa durante o período de Doutorado Sanduíche. Também ao meu colega de aventuras britânicas, Carlos Leão.

Ao Dr. Alisson de Jesus e ao Prof. Dr. Roberto S. Nobuyasu Jr., pelo fornecimento dos polímeros. Novamente, ao Dr. Flavio Franchello, pelas simulações computacionais.

Aos membros da banca – Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva, Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues, Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço e Prof. Dr. Marcello Faria da Costa – pelo aceite do convite e pelas contribuições à versão final.

Ao Laboratório de Espectroscopia Multiusuários da PROPPG-UEL, pelas medidas de absorbância.

À CAPES, pela bolsa que me permitiu realizar o doutorado, me sustentar e investir na minha vida pessoal. Também agradeço pela bolsa do PDSE, que me

proporcionou sair do país pela primeira vez, enriquecer minha tese e vivenciar outra cultura.

Ao CNPq, à Fundação Araucária e ao INEO, pelo suporte financeiro e apoio técnico concedidos.

*"Who can say if I've been changed for the better?
I do believe I have been changed for the better
And because I knew you [...] I have been changed
For good"*

Stephen Lawrence Schwartz, *For Good*

*"The only thing that's left is the manuscript
One last souvenir from my trip to your shores
Now and then I reread the manuscript
But the story isn't mine anymore"*

Taylor Swift, *The Manuscript*

MORAES, Thaís dos Santos. **Processos radiativos e não radiativos em copolímeros para aplicação em OLEDs**. 2026. 108p. Tese de doutorado (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2026.

RESUMO

O desenvolvimento de materiais orgânicos emissores de luz tem se destacado como uma alternativa promissora aos semicondutores inorgânicos empregados em dispositivos emissores de luz (LEDs). Nesse contexto, a compreensão detalhada dos processos radiativos e não radiativos, bem como dos mecanismos de transferência de energia e da dinâmica dos estados excitados, torna-se fundamental para a otimização do desempenho desses materiais. Esta tese apresenta o estudo fotofísico de dois polímeros conjugados com diferentes mecanismos de emissão: um terpolímero com elevada eficiência de transferência de energia intramolecular e um copolímero com fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF). Inicialmente, investigou-se o terpolímero LaPPS76 (poli[fluoreno-benzotiadiazol-fluoreno-terpiridina]), composto por unidades de Fluoreno-Terpiridina e Fluoreno-Benzotiadiazol, com o objetivo de compreender a eficiência da transferência de energia intramolecular. Foram realizadas medidas de absorção, fotoluminescência, fotoluminescência de excitação e tempo de vida de emissão, além da comparação com blendas formadas pelas unidades doadoras e aceitadoras isoladas. Os resultados demonstraram que a transferência de energia no terpolímero é significativamente mais eficiente do que nas misturas físicas, evidenciando o papel da polimerização na promoção da transferência interna. A eficiência de transferência de energia atingiu 78,5% para a composição com maior fração aceitadora, enquanto valores inferiores a 25% foram obtidos para as blendas. Na segunda etapa do trabalho, foi estudado o copolímero CP6 (poli[fluoreno-fenotiazina-dibenzotiofeno-S,S-dióxido]), contendo segmentos doadores e aceitadores projetados para favorecer a TADF. A caracterização óptica em solução e em filme fino revelou a presença de bandas de emissão atribuídas ao fluoreno e ao cromóforo PTZ-DBTO₂. Medidas de fotoluminescência resolvida no tempo permitiram identificar a fluorescência convencional, a fluorescência atrasada e a fosforescência, confirmando a ocorrência de TADF tanto em solução desgaseificada quanto em filme fino. A análise espectral possibilitou a estimativa da energia do estado de transferência de carga singleto em 2,41 eV, além de indicar a proximidade energética entre os estados singleto e tripleto localmente excitados, característica essencial para materiais que exibem TADF. Medidas em baixa temperatura corroboraram o caráter termicamente ativado do processo. Adicionalmente, simulações computacionais foram empregadas para a análise da distribuição dos orbitais moleculares e dos níveis energéticos do CP6, confirmando a natureza doadora do PTZ e aceitadora do DBTO₂, bem como a formação do estado de transferência de carga intramolecular. De forma integrada, os resultados experimentais e teóricos demonstraram o potencial dos materiais estudados para aplicação em LEDs orgânicos, tanto em sistemas baseados em transferência de energia quanto em emissores TADF livres de metais.

Palavras-Chave: Copolímero, Transferência de Energia Interna, TADF, Fotoluminescência Resolvida no Tempo.

MORAES, Thaís dos Santos. **Radiative and non-radiative processes in copolymers for OLEDs application**. 2026. 108p. Doctoral thesis (Physics PhD) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2026.

ABSTRACT

The development of organic light-emitting materials has emerged as a promising alternative to inorganic semiconductors employed in light-emitting devices (LEDs). In this context, a detailed understanding of radiative and non-radiative processes, as well as energy transfer mechanisms and excited-state dynamics, is essential for optimizing the performance of these materials. This thesis presents a photophysical study of two conjugated polymers exhibiting distinct emission mechanisms: a terpolymer with high intramolecular energy transfer efficiency and a copolymer displaying thermally activated delayed fluorescence (TADF). Initially, the terpolymer LaPPS76 (poly[fluorene-benzothiadiazole-fluorene-terpyridine]), composed of Fluorene-Terpyridine and Fluorene-Benzothiadiazole units, was investigated with the aim of elucidating the efficiency of intramolecular energy transfer. Absorption, photoluminescence, photoluminescence excitation, and emission lifetime measurements were performed, along with a comparative analysis using blends formed by the isolated donor and acceptor units. It was demonstrated that energy transfer in the terpolymer is significantly more efficient than in physical mixtures, highlighting the role of polymerization in promoting internal energy transfer. The energy transfer efficiency reached 78.5% for the composition with the highest acceptor fraction, whereas values below 25% were obtained for the blends. In the second stage of this work, the copolymer CP6 (poly[fluorene-phenothiazine-dibenzothiophene-S,S-dioxide]), containing donor and acceptor segments designed to promote TADF, was investigated. Optical characterization in solution and in thin films revealed emission bands attributed to fluorene and to the PTZ–DBTO₂ chromophore. Time-resolved photoluminescence measurements enabled the identification of conventional fluorescence, delayed fluorescence, and phosphorescence, confirming the occurrence of TADF in both degassed solution and thin-film form. Spectral analysis allowed the estimation of the singlet charge-transfer state energy at 2.41 eV and indicated a small energetic gap between the locally excited singlet and triplet states, a key feature of efficient TADF materials. Low-temperature measurements further corroborated the thermally activated nature of the process. Additionally, computational simulations were employed to analyze the molecular orbital distribution and energy levels of CP6, confirming the donor character of PTZ and the acceptor character of DBTO₂, as well as the formation of an intramolecular charge-transfer state. Taken together, the experimental and theoretical results demonstrate the potential of the investigated materials for application in organic LED devices, both in systems based on energy transfer and in metal-free TADF emitters.

Key words: Copolymer, Internal Energy Transfer, TADF, Time-Resolved Photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema de recombinação elétron-buraco para OLEDs de primeira, segunda e terceira geração, respectivamente (Banerjee et al., 2025).	19
Figura 2.1 – Níveis de energia do carbono: (a) carbono em seu estado natural; (b) níveis de energia do carbono com hibridização sp^2 (Franchello, 2014).	23
Figura 2.2 – Interação de orbitais (a) σ e (b) π (Franchello, 2014).	24
Figura 2.3 – Formação dos orbitais ligante e antiligante no hexano. Modificado de (Franchello, 2014; LibreTexts, 2025).	25
Figura 2.4 – Representação das transições verticais (Somoza, 2006).	26
Figura 2.5 – Diagrama simplificado da energia de estados tripletos e singletos (Valeur, 2002).	28
Figura 2.6 – Diagrama de Perrin-Jablonski representando transição radiativas (seta reta) e não radiativas (seta ondulada) em uma molécula (Valeur, 2002).	29
Figura 2.7 – Estrutura molecular do PTZ-DBTO ₂ , representando o grupo doador (azul) e o grupo aceitador (vermelho) (Nobuyasu et al., 2016).	32
Figura 2.8 – (a) Diminuição do <i>gap</i> devido à interação molécula-solvente (Valeur, 2002). (b) Formação e deslocamento para o vermelho da banda CT em diferentes solventes (Lakowicz, 2006).	33
Figura 2.9 – Representação de uma curva de decaimento da fluorescência usando o método pulsado (Cordeiro, 2017).	35
Figura 3.1 – Representação da técnica de spin-coating (Laurell Technologies Inc., 2019).	42
Figura 3.2 – Equipamento UV-VIS 2600, Shimadzu (Wouk, 2014).	43
Figura 3.3 – Montagem experimental das medidas de fotoluminescência (Cordeiro, 2017).	44
Figura 3.4 – (a) Lâmpada de Xe e monocromador, (b) <i>laser</i> 375 nm, (c) <i>laser</i> 405 nm, (d) <i>laser</i> 475 nm, (e) Ocean 2000+ e (f) fotomultiplicadora e monocromador.	45
Figura 3.5 – Curva de calibração do Ocean 2000+.	46
Figura 3.6 – Espectro de PL apontando os picos de emissão da amostra.	47
Figura 3.7 – Montagem experimental para as medidas de PLE.	48
Figura 3.8 – Montagem experimental do Fluorolog (Nobuyasu, 2018).	49
Figura 3.9 – Montagem experimental para a medida de PLQY.	50
Figura 3.10 – Esquema da medida de PLQY (De Mello; Wittmann; Friend, 1997). ..	50
Figura 3.11 – Espectros das três medidas necessárias para o cálculo da PLQY.	51
Figura 3.12 – Distorção do TCSPC por empilhamento (Wahl, 2014).	52
Figura 3.13 – Diagrama do sistema óptico do equipamento <i>FluoTime</i> 200 (PicoQuant, 2014a).	53
Figura 3.14 – Representação de um histograma de fótons detectados (Valeur, 2002).	54

Figura 3.15 – Curva de decaimento (vermelho), IRF (azul) e ajuste (preto).	55
Figura 3.16 – Janela de trabalho do FluoFit (PicoQuant, 2014b).	56
Figura 3.17 – Montagem experimental para a medida de TRGL (Nobuyasu, 2018).	58
Figura 3.18 – Coordenadas de tempo de atraso e integração utilizadas no TRGL.	59
Figura 3.19 – (a) Extinção da excitação pelo oxigênio molecular. (b) Vidraria utilizada para a desgaseificação do oxigênio (Nobuyasu, 2018).	61
Figura 4.1 – Estrutura química do terpolímero LaPPS76.	64
Figura 4.2 – Estrutura química dos copolímeros (a) fluoreno-benzotiadiazol (L54) e (b) fluoreno-terpiridina (L75).	65
Figura 4.3 – Espectro de absorção dos polímeros L75 (preto), L76-2 (vermelho), L76-1 (azul) e L54 (verde). Também são mostradas as regiões de absorção do FT e do FB.	66
Figura 4.4 – Espectros de (a) absorção e emissão dos copolímeros L75 (vermelho) e do L54 (preto) e (b) de emissão do L75 (preto), L76-2 (vermelho), e dos terpolímeros L76-1 (azul) e L54 (verde).	67
Figura 4.5 – Espectros de fotoluminescência do (a) L76-1 e (b) L76-2 com excitação em 355 nm.	68
Figura 4.6 – Espectros de fotoluminescência da blenda L75:L54 (a) (30:70) e (b) (70:30) com excitação em 350 nm.	69
Figura 4.7 – Comparação da emissão da blenda com o terpolímero (a) 30:70 e (b) 70:30.	69
Figura 4.8 – PLE do (a) L75 e (b) L76-2 com detecções em 390 e 410 nm.	70
Figura 5.1 – Estrutura química do CP6.	80
Figura 5.2 – Representação da fluorescência atrasada em níveis de energia (Nobuyasu, 2018).	80
Figura 5.3 – PTZ-DBTO ₂ representação (a) planar e (b) tridimensional (Nobuyasu, 2018).	81
Figura 5.4 – Espectros de absorção (a) e emissão (b) do PTZ-DBTO ₂ (Nobuyasu, 2018).	81
Figura 5.5 – Espectros de absorção do CP6 (a) em solução e (b) em filme.	83
Figura 5.6 – Espectros de PL do CP6 na concentração de (a) 1.10 – 1 mg/ml e (b) 2.10 – 3 mg/ml diluídos em CHL, THF e TOL.	83
Figura 5.7 – Espectros de PL do CP6 em filme fino (tolueno) com excitação em 355 nm em (a) temperatura ambiente (RT) e (b) com excitação em 375 nm e variação de temperatura.	84
Figura 5.8 – Espectros de PLE do CP6 a 1.10 – 1 mg/ml com detecção em (a) 430 nm e (b) 635 nm em diferentes solventes.	85
Figura 5.9 – Espectros de PL do CP6 em solução diluída em CHL nas concentrações (a) 1.10 – 1 mg/ml e (b) 2.10 – 3 mg/ml, em THF, (c) 1.10 – 1 mg/ml e (d) 2.10 – 3 mg/ml e em TOL, (e) 1.10 – 1 mg/ml e (f) 2.10 – 3 mg/ml em diferentes tempos de atraso (DT), com excitação em 355 nm.	86

Figura 5.10 – Espectros de PL do CP6 em solução desgaseificada diluída em TOL na concentração $2.10 - 3 \text{ mg/ml}$ em diferentes normalizações e faixas de tempo de atraso. Faixa dos nanossegundos: (a) normalização pelo tempo de integração e (b) normalização pela área. Faixa dos microssegundos: (c) normalização pelo tempo de integração e (d) normalização pela área. Faixa dos milissegundos: (e) normalização pelo tempo de integração e (f) normalização pela área.	89
Figura 5.11 – Dinâmica do CP6 em solução desgaseificada diluída em TOL na concentração $2.10 - 3 \text{ mg/ml}$. (a) PL em diferentes tempos de atraso, (b) intensidade integrada em função do comprimento de onda e do tempo de atraso e (c) intensidade integrada em função do tempo.	90
Figura 5.12 – Dinâmica do CP6 em filme fino em matriz de Zeonex. (a) PL em temperatura ambiente na faixa dos nanossegundos, (b) PL em temperatura ambiente para diferentes tempos de atraso, (c) PL em 80 K na faixa dos nanossegundos, (b) PL em 80 K para diferentes tempos de atraso.	92
Figura 5.13 – Dinâmica do CP6 em filme fino em matriz de Zeonex. (a) Intensidade integrada em função do comprimento de onda e do tempo de atraso em temperatura ambiente, (b) intensidade integrada em função do comprimento de onda e do tempo de atraso em 80 K e (c) intensidade integrada em função do tempo em temperatura ambiente (preto) e em 80 K (vermelho).	93
Figura 5.14 – Intensidade de DF do CP6 em função da potência.	94
Figura 5.15 – Representação espacial do CP6 contendo os seguintes átomos: hidrogênio (branco), carbono (cinza), nitrogênio (amarelo), oxigênio (vermelho) e enxofre (azul).	95
Figura 5.16 – Simulação dos orbitais moleculares ocupados de um mero do CP6.	96
Figura 5.17 – Simulação dos orbitais moleculares desocupados de um mero do CP6.	97
Figura 5.18 – Diagrama de níveis de energia do CP6 a partir dos valores da simulação.	97
Figura 5.19 – Representação espacial de cinco meros do CP6.	98
Figura 5.20 – Diagramas de níveis de energia de um (a) e cinco (B) meros do CP6.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Consumo de energia elétrica no Brasil.....	18
Tabela 2.1 – Efeito da transferência de energia nas características de emissão.....	38
Tabela 4.1 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L75 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm.	70
Tabela 4.2 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L54 em solução com excitação em 440 nm e detecção em 540 nm.	71
Tabela 4.3 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm (região de emissão do FT).	71
Tabela 4.4 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm (FT).....	73
Tabela 4.5 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do copolímero, terpolímeros e blendas em solução na concentração de 10 – 3 mg/mL com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm (FT).	73
Tabela 4.6 – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão dos polímeros em solução na concentração de 10 – 3 mg/mL.	75
Tabela 4.7 – Distância doador-aceitador (RDA) calculada através da Eq. 2.15 e eficiência da TE calculada através da Eq. 2.18.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Alq₃ – tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio
B3LYP – funcional híbrido Becke, três parâmetros, Lee–Yang–Parr
CHL – clorofórmio
CMLP – Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa
CP6 – poli((fenotiazina-dibenzotiofeno-S,S-dióxido)-(9,9-dihexil-2,7-fluoreno))
CT – *Charge Transfer* (transferência de carga)
DBTO₂ – dibenzotiofeno-S,S-dióxido
DET – *Dexter Energy Transfer* (transferência de energia de Dexter)
DF – *Delayed Fluorescence* (fluorescência atrasada)
DFT – *Density Functional Theory* (teoria do funcional da densidade)
DT – *Delay Time* (tempo de atraso)
EC – Excitação Cíclica
EPE – Empresa de Pesquisa Energética
Eq. – Equação
EQE – *External Quantum Efficiency* (eficiência quântica externa)
ESPEC – Laboratório de Espectroscopia
ETE – Eficiência de Transferência de Energia
FB – Fluoreno-Benzotiadiazol
Fig. – figura
FRET – *Förster Resonance Energy Transfer* (transferência de energia por ressonância de Förster)
FT – Fluoreno-Terpiridina
HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular ocupado mais alto)
IC – *Internal Conversion* (conversão interna)
iCCD – *intensified Charge-Coupled Device*
ICT – *Intramolecular Charge Transfer* (transferência de carga intramolecular)
IRF – *Instrument Response Function* (função resposta do instrumento)
ISC – *Intersystem Crossing* (cruzamento intersistemas)
L54 – LaPPS54
L75 – LaPPS75
L76 – LaPPS76
LE – *Locally Excited State* (estado localmente excitado)
LE – Luz Espalhada
LED – *Light-Emitting Diode* (diodo emissor de luz)
LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (orbital molecular desocupado mais baixo)
MOS – *Metal-Oxide-Semiconductor*
OLED – *Organic Light-Emitting Diode* (diodo emissor de luz orgânico)
PDSE – Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior
PIC-TRZ – 12'-(6-(bifenil-4-il)-1,3,5-triazina-2,4-diil)bis(11-fenil-11,12-di-hidroindolo[2,3-a]carbazol)
PL – *Photoluminescence* (fotoluminescência)
PLE – *Excitation Photoluminescence* (fotoluminescência de excitação)
PLQY – *Photoluminescence Quantum Yield* (rendimento quântico de fotoluminescência)
PMMA – poli(metil 2-metilpropenoato)
PPV – poli(p-fenileno vinileno)

PTZ – fenotiazina

RISC – *Reverse Intersystem Crossing* (cruzamento intersistemas reverso)

TCSPC – *Time-Correlated Single Photon Counting* (contagem de fóton único correlacionada no tempo)

TADF – *Thermally Activated Delayed Fluorescence* (fluorescência atrasada termicamente ativada)

TE – transferência de energia

THF – tetraidrofurano

TOL – tolueno

TRGL – *Time-Resolved Gated Luminescence* (luminescência chaveada resolvida no tempo)

TTA – *Triplet–Triplet Annihilation* (aniquilação tripleto-tripeto)

UEL – Universidade Estadual de Londrina

UFPR – Universidade Federal do Paraná

USB – *Universal Serial Bus*

UV – ultravioleta

UV-Vis – ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS	22
2.1.1 Copolímeros e Terpolímeros	25
2.2 INTERAÇÃO DA LUZ COM SISTEMAS ORGÂNICOS	25
2.2.1 Princípio de Franck-Condon.....	26
2.2.2 Absorção	27
2.2.3 Processos Não Radiativos	29
2.2.4 Processos Radiativos	30
2.2.5 Influência do Solvente em Moléculas Orgânicas.....	31
2.3 TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO.....	33
2.3.1 Eficiência Quântica da Fluorescência	37
2.4 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA.....	37
2.4.1 Raio de Förster.....	39
2.4.2 Eficiência da Transferência de Energia.....	40
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	41
3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS	41
3.2 ABSORÇÃO UV-Vis	42
3.3 FOTOLUMINESCÊNCIA	43
3.3.1 Fontes de Excitação e Detecção.....	44
3.3.2 Calibração do Ocean.....	45
3.4 FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO	46
3.4.1 Fluorolog	48
3.5 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA FOTOLUMINESCÊNCIA	49
3.6 CONTAGEM DE FÓTON ÚNICO CORRELACIONADA NO TEMPO.....	52
3.6.1 FluoFit	55
3.6.2 Roteiro simplificado da medida e do ajuste	56
3.7 LUMINESCÊNCIA CHAVEADA RESOLVIDA NO TEMPO.....	58
3.7.1 Roteiro simplificado da medida e do tratamento de dados.....	60
3.7.2 Desgaseificação do Oxigênio.....	61
3.8 MODELAGEM MOLECULAR POR DFT	62
4 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTRAMOLECULAR NO TERPOLÍMERO LAPPS76	64
4.1 MATERIAIS	64
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65

4.2.1 Espectros de Absorção e Fotoluminescência	66
4.2.2 Medidas de Tempo de Decaimento de Emissão	70
4.2.3 Cálculo da Eficiência da Transferência de Energia	74
4.2.3.1 Através do tempo de vida	74
4.2.3.2 Através do raio de Förster	75
4.3 CONCLUSÕES.....	77
5 ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA TERMICAMENTE ATIVADA NO COPOLÍMERO CP6	79
5.1 MATERIAL	79
5.1.1 TADF no PTZ-DBTO ₂	80
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
5.2.1 Espectros de Absorção e Fotoluminescência	82
5.2.2 Medidas Resolvidas no Tempo	86
5.2.2.1 Fluorescência atrasada em função da potência	94
5.2.3 Simulações dos Orbitais Moleculares	95
5.2.3.1 Simulação de cinco meros.....	98
5.3 CONCLUSÕES.....	99
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
REFERÊNCIAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

O uso da iluminação artificial é um dos fatores responsáveis pelo desenvolvimento das civilizações desde o domínio do fogo. Desde então, as fontes de luz artificial evoluíram das fogueiras, lamparinas e velas para as lâmpadas incandescentes, fluorescentes, até alcançarem as lâmpadas de LED (do inglês *Light-Emitting Diode*, ou diodo emissor de luz) (Bowers, 1998).

Os LEDs apresentam alta luminância associada a um baixo consumo de energia elétrica, o que os tornou predominantes no cenário da iluminação ao longo da última década (Lim et al., 2013; Singh; Katal, 2013). No Brasil, esse avanço reflete-se na redução do consumo de energia destinado à iluminação pública. Segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) apresentados na Tabela 1.1, embora o consumo total de energia elétrica apresente crescimento contínuo, o consumo relacionado à iluminação pública vem diminuindo nos últimos cinco anos, em decorrência da substituição das lâmpadas incandescentes e fluorescentes pelas de LED (Empresa de Pesquisa Energética, 2025).

Tabela 1.1 – Consumo de energia elétrica no Brasil.

Ano	2024	2023	2021	2020	2019	2018	2017	2016	2015	2014
Energia Elétrica Total (TWh)	561,6	531,9	497,5	475,6	482,2	474,8	467,2	461,8	465,2	474,8
Iluminação Pública (TWh)	13,3	13,7	14,0	15,5	15,9	15,7	15,4	15,0	15,3	14,0

Fonte: Elaborado pela autora, baseado em dados de (Empresa de Pesquisa Energética, 2025).

Além da iluminação, os LEDs são amplamente utilizados na eletrônica em diferentes tipos de *displays*, como televisores, monitores, *smartphones*, *notebooks*, entre outros, bem como em painéis automotivos e diversos tipos de sensores (Das et al., 2016; Gautier et al., 2016; Yu et al., 2012). Esse amplo uso gera uma crescente demanda de recursos não renováveis empregados na fabricação dos diodos. Os semicondutores mais utilizados são o silício e germânio; no caso específico dos LEDs, destacam-se materiais compostos, como o arseneto de gálio e o nitreto de gálio (Jacintha et al., 2025; Mills, 2002).

Nesse contexto, o uso de polímeros semicondutores como camada ativa em LEDs mostrou-se uma alternativa promissora aos materiais inorgânicos. Na década

de 1980, ocorreu o primeiro registro de um OLED (do inglês *Organic LED*, ou LED orgânico) (Tang; VanSlyke, 1987). Em comparação aos dispositivos inorgânicos, os OLEDs apresentam menor custo de produção, maior abundância de reagentes, menor impacto ambiental (reciclabilidade) e, sobretudo, a possibilidade de controle das propriedades fotofísicas por meio da estrutura química dos polímeros, oligômeros e pequenas moléculas que os constituem (Cocchi et al., 2021; Kasama et al., 2009; Zhong et al., 2011).

As pesquisas em sínteses de novos materiais e misturas para aplicação em OLED visam superar a eficiência e a durabilidade dos inorgânicos. A Fig. 1.1 apresenta as três gerações de OLEDs, as quais se baseiam em diferentes princípios de emissão (Banerjee et al., 2025).

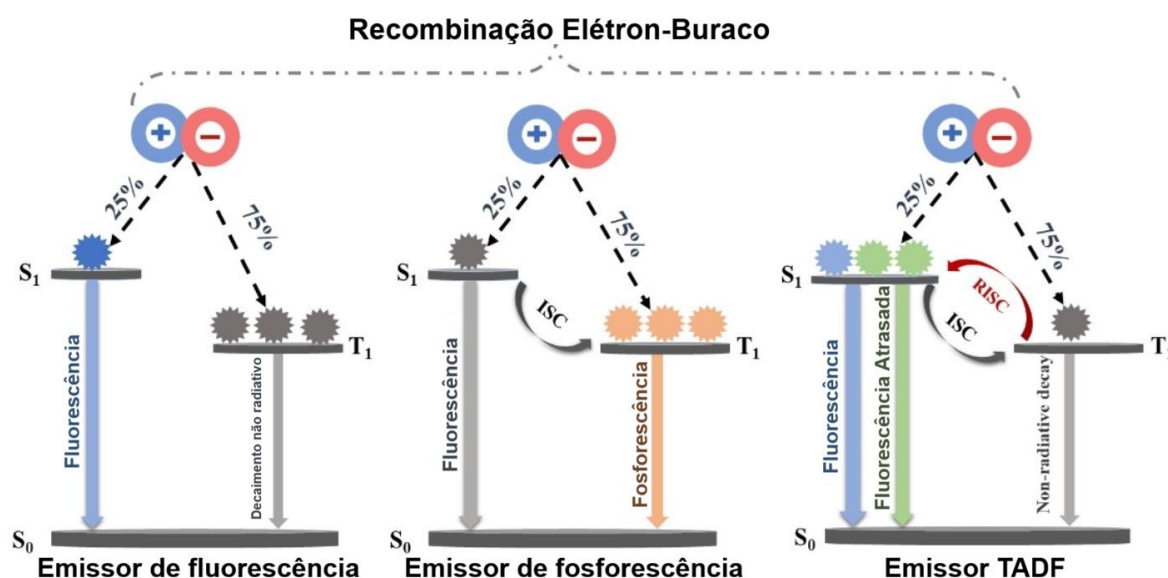


Figura 1.1 – Esquema de recombinação elétron-buraco para OLEDs de primeira, segunda e terceira geração, respectivamente (Banerjee et al., 2025).

Os OLEDs de primeira geração correspondem aos emissores de fluorescência. Em 1987, foi publicado o primeiro trabalho sobre um OLED com camada ativa de Alq_3 , operando a 10 V e apresentando eficiência quântica externa (EQE) de 1% (Tang; VanSlyke, 1987). Apesar de a fluorescência ser o canal de decaimento radiativo mais eficiente, apenas 25% da corrente elétrica pode ser efetivamente aproveitada, devido a estatística de formação de éxcitons. Ainda assim, emissores de fluorescência continuam sendo amplamente estudados, uma vez que a transferência de energia em

sistemas compostos por moléculas doadoras e aceitadoras pode ser bastante eficiente, possibilitando um total aproveitamento da fluorescência.

A segunda geração de OLEDs corresponde aos emissores de fosforescência. O primeiro trabalho foi publicado em 1998, relatando um OLED de PtOEP, com EQE de 4% (Baldo et al., 1998). Embora cerca de 75% dos éxcitons estejam disponíveis nos canais de fosforescência, essa emissão é intrinsecamente menos eficiente devido à natureza proibida da transição entre os estados de *spin* diferentes (Valeur, 2002). Por essa razão, os OLEDs de segunda geração não são totalmente orgânicos, pois possuem metais pesados na camada ativa, os quais promovem o acoplamento *spin*-órbita e tornam a fosforescência possível.

Os OLEDs de terceira geração utilizam o mecanismo de cruzamento intersistemas para obter a fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF, do inglês *Thermally Activated Delayed Fluorescence*), permitindo o uso do canal radiativo mais eficiente e com possibilidade de 100% de aproveitamento da corrente elétrica. O primeiro OLED de terceira geração foi reportado em 2011, com camada ativa de PIC-TRZ e EQE de 5,3% (Endo et al., 2011). Atualmente, a pesquisa em materiais TADF concentra-se na síntese de compostos capazes de apresentar esse fenômeno sem a incorporação de metais em sua composição, ou seja, moléculas orgânicas que apresentam pequena diferença energética entre os primeiros estados singleto e tripleto (Monkman, 2022).

Por meio do estudo dos processos radiativos e não radiativos de novos materiais, torna-se possível classificá-los quanto ao seu princípio de emissão e avaliar sua adequação como camada ativa em dispositivos optoeletrônicos. Embora a emissão radiativa seja o processo diretamente explorado em aplicações, os processos não radiativos desempenham papel fundamental na eficiência da emissão, na transferência de energia e nos tempos de decaimento (Dos S. Moraes et al., 2024; Nobuyasu et al., 2016; Renzi et al., 2019). Com base nisso, esta tese reporta o estudo detalhado de dois materiais: um terpolímero que apresenta transferência de energia altamente eficiente e um copolímero que exhibe TADF duradoura.

O texto está disposto da seguinte forma: no Capítulo 2 é apresentado um conjunto de tópicos teóricos necessários para a compreensão dos experimentos e das análises realizadas. Inicia-se pela formação de orbitais híbridos em polímeros semicondutores, seguido da descrição dos processos radiativos e não radiativos em

moléculas orgânicas, bem como da formulação matemática associada aos tempos de vida e aos mecanismos de transferência de energia.

O Capítulo 3 descreve os métodos experimentais utilizados na manipulação dos polímeros e na realização dos experimentos físicos. Entre eles, destacam-se as técnicas de absorção óptica, fotoluminescência, fotoluminescência de excitação e eficiência quântica da fotoluminescência. Além disso, são apresentadas duas metodologias distintas para medidas de tempo de decaimento de emissão.

Os resultados experimentais são apresentados em dois capítulos. O Capítulo 4 aborda o estudo da transferência de energia no terpolímero LaPPS76, reunindo resultados teóricos e experimentais que comparam a eficiência transferência de energia do terpolímero com aquela observada na mistura de suas unidades doadoras e aceitadoras. No Capítulo 5 é apresentado o estudo da fluorescência atrasada no copolímero CP6, incluindo resultados de fotoluminescência resolvida do tempo, medidas realizadas em temperaturas criogênicas e simulações de modelagem molecular, cujo objetivo é correlacionar os espectros de emissão do material com as propriedades de sua estrutura molecular.

Por fim, são apresentadas as considerações finais, seguidas das referências utilizadas ao longo do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímeros são substâncias compostas de macromoléculas resultantes do processo químico de polimerização de unidades menores chamadas monômeros (Jenkins et al., 1996). Essa reação acontece a partir da união aleatória dos monômeros, criando polímeros com diferentes tamanhos e massas.

Desde 1934, os polímeros saturados (isolantes) têm sido sintetizados em laboratório. No entanto, o estudo de polímeros conjugados ganhou destaque em 1977, com a primeira publicação sobre a condutividade do poliacetileno dopado com halogênios (Shirakawa et al., 1977). Posteriormente, em 1990, o PPV foi utilizado como camada ativa em um dispositivo emissor de luz (Burroughes et al., 1990).

Apesar de sua característica luminescente, os polímeros semicondutores apresentam algumas diferenças fotofísicas em comparação com os materiais inorgânicos. Devido às longas cadeias, os polímeros emitem mais fônons, ou seja, possuem uma maior relaxação vibracional em relação aos inorgânicos. Isso resulta em picos de emissão mais largos e em um maior deslocamento de Stokes (Dias; Da Silva, 2012).

Além disso, nos materiais inorgânicos, é conhecido que o *gap* diminui com o aumento da temperatura. Já nos polímeros, o *gap* aumenta devido ao aumento de desordem na cadeia, o que leva a uma maior localização dos elétrons (Dias; Da Silva, 2012).

Para entender a formação dos polímeros conjugados, é necessário olhar para as ligações feitas pelo átomo de carbono, sua distribuição eletrônica é a seguinte: $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. O orbital p comporta até seis elétrons; portanto, o átomo de carbono pode formar 4 ligações. Na mecânica quântica, tem-se que o orbital $2p$ representa os números quânticos $n = 2$ e $l = 1$, ou seja, o segundo nível de energia, com momento angular igual a 1. O momento angular possui três projeções, $m = (-1, 0, 1)$, que também podem ser representadas como p_x , p_y e p_z . Assim, a função de onda do orbital $2p$ é dada da seguinte forma (Griffiths; Schroeter, 2018):

$$\vec{\psi}_{2,1,\vec{r}} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \delta e^{-\frac{\delta}{2}} \left(\frac{\vec{r}}{r}\right) \quad (2.1)$$

onde Z é o número atômico, a_0 é o raio de Bohr, $\delta = \frac{Zr}{a_0}$ e $r = (x, y, z)$.

O princípio de exclusão de Pauli diz que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, portanto, cada orbital comporta dois elétrons, um com spin $\frac{1}{2}$ e outro com spin $-\frac{1}{2}$. Na Fig. 2.1a, é possível observar a distribuição do átomo de carbono por orbital, onde há dois orbitais totalmente preenchidos e dois semipreenchidos.

A ligação covalente é uma sobreposição de dois orbitais semipreenchidos. Nas ligações químicas, ocorre a hibridização dos orbitais de um átomo, de modo a maximizar a sobreposição dos orbitais a serem ligados e atingir uma configuração de menor energia.

Nos polímeros conjugados, ocorre a hibridização do tipo sp^2 . Primeiro, há uma redistribuição eletrônica que promove um elétron do orbital $2s$ para o $2p$, de modo que todos os orbitais fiquem semipreenchidos. Em seguida, os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ são hibridizados, formando três orbitais $2sp^2$, de mesma energia, e um orbital $2p_z$, como ilustrado na Fig. 2.1b (Dias; Da Silva, 2012).

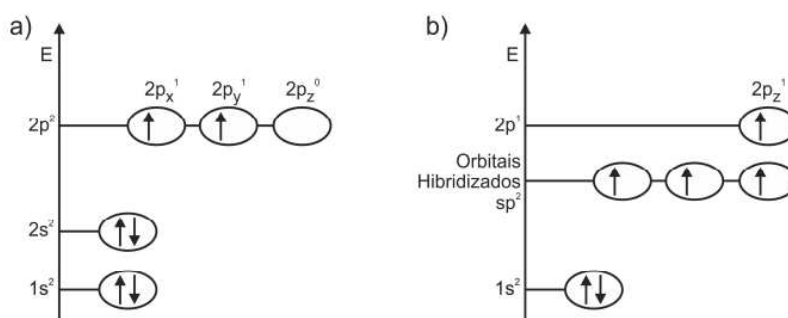


Figura 2.1 – Níveis de energia do carbono: (a) carbono em seu estado natural; (b) níveis de energia do carbono com hibridização sp^2 (Franchello, 2014).

A hibridização sp^2 também pode ser representada por uma combinação linear dos orbitais puro, como é possível observar na Eq. 2.2, abaixo:

$$\psi_{2sp^2} = \psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} \quad (2.2)$$

Os orbitais sp^2 se encontram no plano xy , separados por um ângulo de 120° , e o orbital p_z , no eixo z . Quando os átomos de carbono formam ligações, há sobreposição desses orbitais; os orbitais sp^2 se aproximam frontalmente, como mostrado na Fig. 2.2a, formando ligações σ e os orbitais $2p_z$, lateralmente, como mostrado na Fig. 2.2b, formando ligações π . Nas ligações π os elétrons ficam mais deslocalizados do que nas σ devido à menor sobreposição dos orbitais; portanto, as ligações π são mais fracas (Dias; Da Silva, 2012). Essa deslocalização do elétron, causa uma alternância nas ligações π , característica fundamental dos polímeros conjugados.

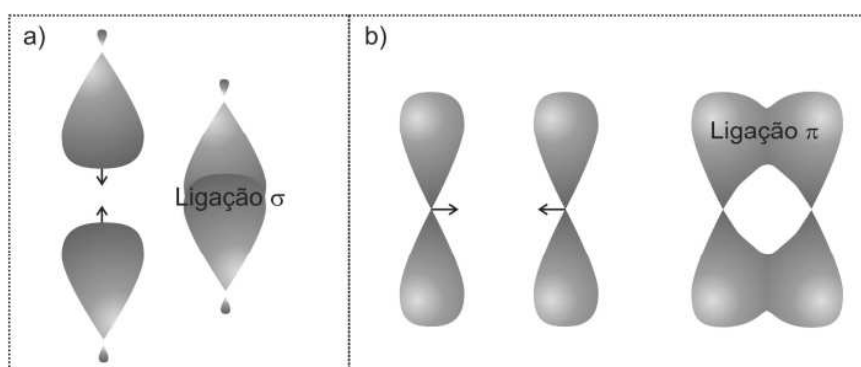


Figura 2.2 – Interação de orbitais (a) σ e (b) π (Franchello, 2014).

Nos polímeros conjugados, os elétrons dos orbitais $2p_z$ assumem uma configuração de menor energia, formando uma estrutura composta por orbitais ligantes e antiligantes, como mostrado na Fig. 2.3 para a molécula de benzeno. Esses orbitais são denominados HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*, ou orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, ou orbital molecular mais baixo desocupado), respectivamente (Dias; Da Silva, 2012). A diferença de energia (*gap*) entre esses orbitais encontra-se na faixa característica de materiais semicondutores, o que possibilita a aplicação dos polímeros conjugados em dispositivos emissores de luz.

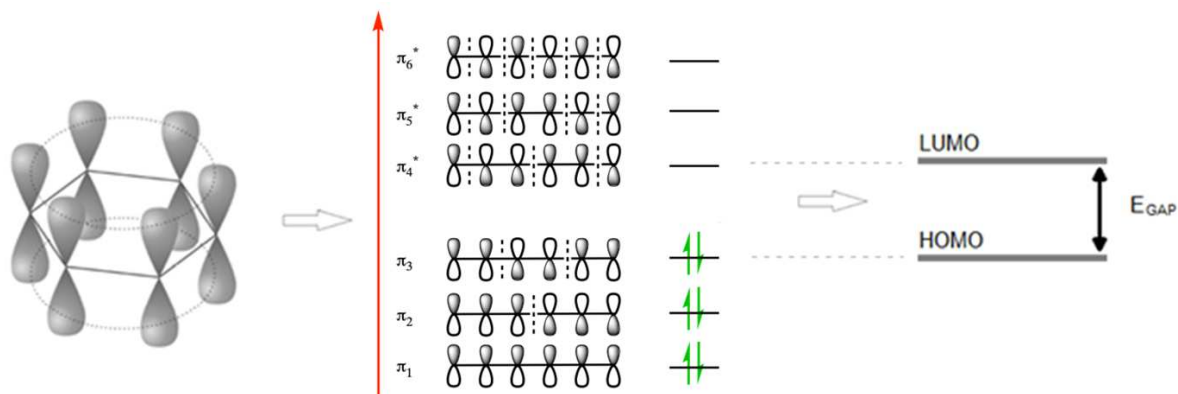


Figura 2.3 – Formação dos orbitais ligante e antiligante no hexano. Modificado de (Franchello, 2014; LibreTexts, 2025).

2.1.1 Copolímeros e Terpolímeros

Copolímeros e terpolímeros são polímeros formados pela repetição de dois e três meros, respectivamente (Jenkins et al., 1996). Por meio de rotas de policondensação, é possível sintetizar polímeros com sistemas energéticos complexos que apresentam transições não triviais. Algumas das rotas mais comuns incluem as de Wittig (McDonald; Campbell, 1960), Suzuki (Miyaura; Yamada; Suzuki, 1979), Yamamoto (Yamamoto; Hayashi; Yamamoto, 1978) e Stille (Stille, 1973).

2.2 INTERAÇÃO DA LUZ COM SISTEMAS ORGÂNICOS

Nessa subseção, serão apresentados os processos ópticos de emissão e absorção, assim como os processos de desexcitação não radiativos e as características básicas do conceito de tempo de decaimento de emissão, ambos necessários para as análises dos resultados deste trabalho.

Como visto anteriormente, uma molécula, composta por núcleos e elétrons, possui níveis de energia. Quando um elétron se desloca de um nível para outro, ocorrem transições eletrônicas. Denomina-se absorção a transição em que o elétron absorve energia e se desloca para um nível mais alto. Já na emissão, um elétron transita para um nível de energia mais baixo, podendo ou não emitir um fóton. Quando há emissão de fótons, a transição é chamada de radiativa; caso contrário, é denominada não radiativa (Valeur, 2002).

2.2.1 Princípio de Franck-Condon

O princípio de Franck-Condon descreve a probabilidade de transições eletrônicas entre diferentes estados vibracionais em uma molécula, tanto durante a absorção quanto na emissão de um fóton. Ele parte do pressuposto de que, durante uma transição eletrônica, a configuração dos núcleos da molécula permanece praticamente inalterada. Isso ocorre porque os núcleos, sendo muito mais massivos que os elétrons, não conseguem responder no curto intervalo de tempo em que as transições eletrônicas acontecem.

Assim, o princípio estabelece que essas transições eletrônicas são essencialmente verticais, ou seja, ocorrem sem deslocamento imediato dos núcleos. Como resultado, os elétrons podem ser promovidos a estados vibrônicos, mesmo que os núcleos não estejam alinhados com a nova configuração eletrônica.

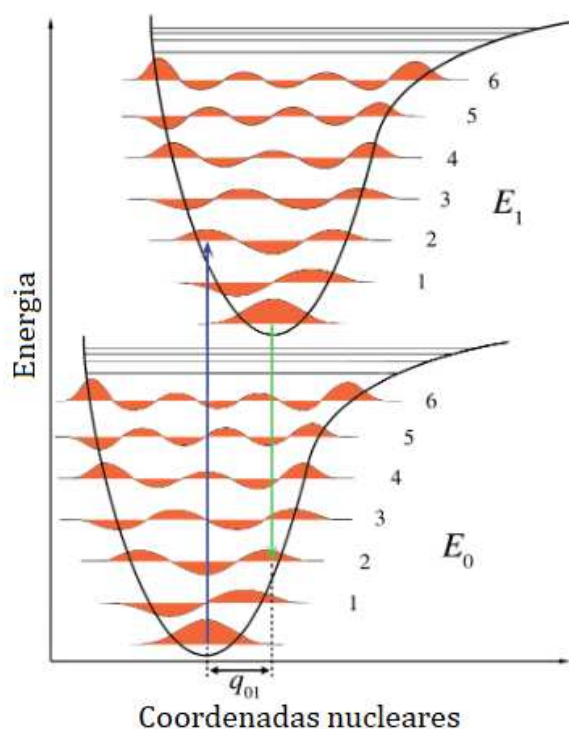


Figura 2.4 – Representação das transições verticais (Somoza, 2006).

A Fig. 2.4 ilustra as transições verticais. O elétron, no estado fundamental E_0 , absorve energia e é promovido para um nível vibracional do estado E_1 . Na desexcitação, o elétron, no fundo do poço quântico do estado E_1 , emite um fóton e retorna para E_0 , porém no nível vibracional correspondente à transição vertical. O

deslocamento q_{01} representa a diferença na posição do elétron (Atkins; De Paula, 2006).

O princípio de Franck-Condon também pode ser explicado pela teoria operatorial da mecânica quântica. Ele utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite a separação da parte nuclear e da parte eletrônica da função de onda total do átomo, como representado na Eq. 2.3 abaixo (Atkins; De Paula, 2006).

$$|\psi_{total}(Q, q)\rangle = |\psi_{nuc}(Q)\rangle |\psi_{el}(Q, q)\rangle \quad (2.3)$$

Portanto, um operador de transição eletrônica $\hat{\mu}(q)$, interage apenas com a parte eletrônica da função de onda:

$$\langle \psi_{total,f}^* | \hat{\mu} | \psi_{total,i} \rangle = \langle \psi_{nuc,f}^* | \psi_{nuc,i} \rangle \langle \psi_{el,f}^* | \hat{\mu} | \psi_{el,i} \rangle \quad (2.4)$$

A parte nuclear, chamada de fator de Franck-Condon, representa a sobreposição necessária para que a transição seja possível. Se $\langle \psi_{nuc,f}^* | \psi_{nuc,i} \rangle = 0$, a transição não ocorre, independente da magnitude do fator eletrônico. Esse fator também modula a intensidade das transições.

2.2.2 Absorção

Um resultado muito importante da mecânica quântica é o surgimento dos estados singlete (S) e tripleto (T), que decorrem da interação entre duas partículas com spin $1/2$. As possíveis combinações de spin são: ambos os spins para cima, ambos para baixo e as combinações simétrica e antissimétrica de um spin para cima e outro para baixo.

Utilizando as regras de adição de momento angular, obtém-se um estado com o momento total de spin $s = 0$, denominado singlete e três estados com $s = 1$, chamados de tripletos. Os estados são representados da seguinte forma (Griffiths; Schroeter, 2018):

$$|0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

$$|1, -1\rangle = \downarrow\downarrow$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$$

$$|1, 1\rangle = \uparrow\uparrow$$

Os estados tripletos são degenerados, possuem a mesma energia, cada combinação representa uma projeção (m_s) no eixo z. Para cada estado singlete existe três estados tripletos, A diferença de energia entre os estados tripletos é menor do que entre os singletos, pois, nos tripletos, a atração elétron-núcleo é mais forte. A Fig. 2.5 mostra um esquema simplificado dos estados de uma molécula orgânica (Valeur, 2002).

Na Fig. 2.5, é possível observar que o estado fundamental, de menor energia, é um estado singlete. Isso ocorre na maioria das moléculas estáveis devido ao pareamento dos elétrons. Entretanto, há casos, como o do oxigênio molecular (O_2), em que o estado fundamental é um estado tripleto, devido à presença de spins paralelos desemparelhados. Essa propriedade do gás oxigênio será importante para este trabalho.

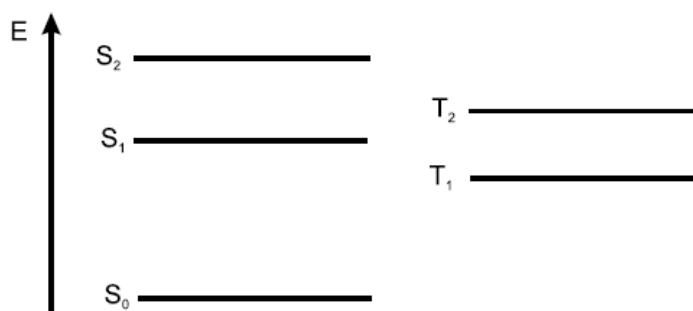


Figura 2.5 – Diagrama simplificado da energia de estados tripletos e singletos (Valeur, 2002).

A Fig. 2.6 mostra que a absorção pode ocorrer do estado fundamental para o primeiro estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$) ou para um estado de maior energia ($S_0 \rightarrow S_2$), dependendo da energia do fóton absorvido. A transição para estados vibracionais está relacionada ao alinhamento dos núcleos, como foi visto anteriormente.

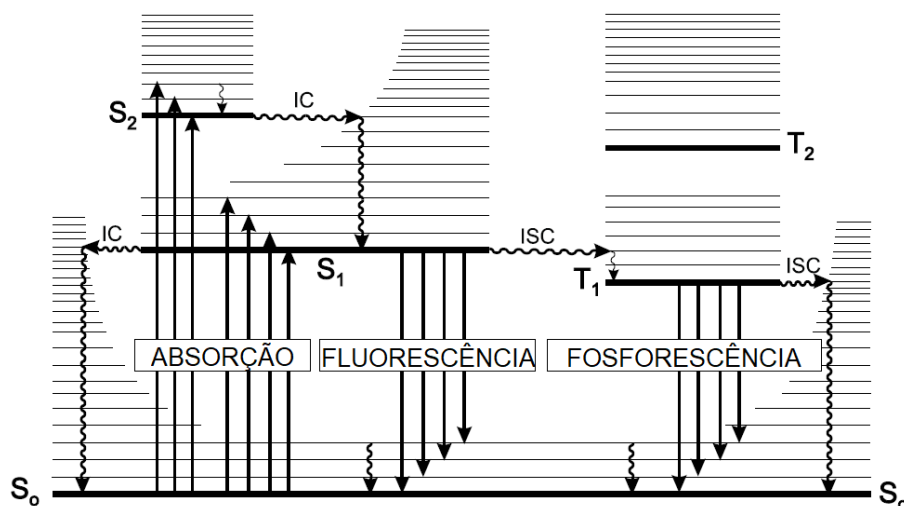


Figura 2.6 – Diagrama de Perrin-Jablonski representando transições radiativas (seta reta) e não radiativas (seta ondulada) em uma molécula (Valeur, 2002).

Para quantificar a intensidade de absorção de um material, utiliza-se a equação experimental conhecida como Lei de Beer-Lambert que será mais bem discutida no próximo capítulo. O tempo característico para a absorção de um fóton é da ordem de 10^{-15} s, é o processo mais rápido quando comparado aos que serão vistos a seguir.

2.2.3 Processos Não Radiativos

Na Fig. 2.6 é possível identificar os seguintes processos não radiativos: relaxação vibracional, IC (do inglês *Internal Conversion*, ou conversão interna) e ISC (do inglês, *Intersystem Crossing*, ou cruzamento intersistemas).

A relaxação vibracional leva o elétron de um nível vibracional x-y de um estado S_x para o nível vibracional 0 desse mesmo estado, ou seja, x-0, dissipando energia térmica por meio de colisões com as moléculas do solvente. A relaxação vibracional tem um tempo médio entre 10^{-12} e 10^{-10} s (Valeur, 2002).

Na conversão interna, um elétron transita entre diferentes estados de mesma multiplicidade de spin com níveis vibracionais isoenergéticos, na Fig. 2.6 o processo é exemplificado por uma transição do estado S_{2-0} para o S_{1-8} . A IC é geralmente seguida de relaxação vibracional e possui tempo médio entre 10^{-11} e 10^{-9} s. A probabilidade de um elétron passar por conversão interna é maior em níveis de energia mais altos, devido à diminuição do gap entre os níveis de energia (Valeur, 2002).

Por fim, o cruzamento intersistemas é um processo não radiativo que leva um elétron de um estado vibracional singleto para um estado vibracional tripleto de mesma energia, ou vice-versa. Em outras palavras, trata-se de uma transição isoenergética entre estados de diferentes multiplicidades de spin. Na Fig. 2.6, o ISC é representado por uma transição do estado S_{1-0} para o T_{1-2} . O tempo médio para esse processo está entre 10^{-10} e 10^{-8} s (Valeur, 2002).

Entretanto, essa conversão entre estados é proibida, a princípio, mas se o acoplamento spin-órbita for grande o suficiente, ela pode acontecer. Da mecânica quântica, esse acoplamento refere-se à interação entre o momento magnético orbital e o momento magnético de spin. O acoplamento spin-órbita pode aumentar a partir da inserção de átomos pesados nas moléculas. Além disso, materiais orgânicos podem ser sintetizados de modo que a diferença de energia entre estados singletos e tripletos, seja mínima, aumentando a probabilidade do ISC ocorrer (Valeur, 2002).

2.2.4 Processos Radiativos

A principal forma de emissão de um fóton em moléculas orgânicas é a fluorescência (PL). A fluorescência é a emissão de um fóton resultante da desexcitação de um elétron do estado S_1 para o S_0 , como é representado na Fig. 6. O tempo característico da PL está entre 10^{-10} e 10^{-7} s. Transições entre outros estados singletos são possíveis, porém raramente são observadas, devida à competição com os processos não radiativos (Valeur, 2002).

Teoricamente, o espectro de fluorescência deveria se sobrepor ao da absorção; no entanto, ele é sempre deslocado para maiores comprimentos de onda. Esse fenômeno é chamado de deslocamento de Stokes e é explicado pela perda energia por relaxação vibracional, o que desloca a fluorescência para menores energias.

A fosforescência, por sua vez, é a emissão de um fóton do estado T_1 para o S_0 . Trata-se uma transição inicialmente proibida, devido às diferentes multiplicidades de spin dos estados singleto e tripleto. Entretanto, como vimos no ISC, essa transição pode ocorrer por meio do acoplamento spin-órbita. A fosforescência possui um tempo de decaimento muito maior do que outras transições, variando entre 10^{-6} e 1 s. Isso faz com que a excitação no estado T_1 decaia por processos não-radiativos antes que a fosforescência ocorra, tornando-a ineficiente (Valeur, 2002).

Para observar a fosforescência, são feitas medições em baixas temperaturas e em meios rígidos, que dificultam a relaxação vibracional e a conversão interna, permitindo tempo suficiente para que o estado tripleto emita (Nobuyasu et al., 2016).

Devido à menor diferença de energia entre os estados tripletos, o espectro da fosforescência é menos energético do que o da fluorescência; em outras palavras, é deslocado para o vermelho.

Outro decaimento radiativo é a TADF (do inglês *Thermally Activated Delayed Fluorescence*, ou fluorescência atrasada termicamente ativada). Diferentemente da PL, a DF ocorre quando a excitação sofre ISC do estado S_1 para o T_1 , retorna ao S_1 por ISC reverso e, em seguida, emite um fóton ao voltar para o estado fundamental. O espectro da DF é sobreposto ao da fluorescência; no entanto, o tempo de vida da DF é mais longo, da ordem de 10^{-5} s (Valeur, 2002).

O termo “termicamente ativada” refere-se à necessidade de energia térmica para que ocorra o cruzamento intersistema. Caso contrário, em baixas temperaturas, a fosforescência tende a ser priorizada.

O último processo radiativo que precisa ser abordado neste trabalho é a TTA (do inglês *Triplet-Triplet Annihilation*, ou aniquilação tripleto-tripeto). A TTA ocorre quando, em soluções bastante concentradas, a colisão entre duas moléculas no estado T_1 fornece energia suficiente para que uma delas retorne ao estado S_1 . Em seguida, a emissão do fóton é caracterizada como DF, porém sua intensidade de emissão apresenta uma dependência quadrática em relação à fonte de excitação. Em outras palavras, na TTA, a cada dois fótons absorvidos, apenas um é emitido (Valeur, 2002).

2.2.5 Influência do Solvente em Moléculas Orgânicas

Na teoria generalizada sobre os efeitos gerados pelos solventes, um fluoróforo é considerado como um dipolo inserido em um meio contínuo de constante dielétrica uniforme. As interações entre o solvente e o fluoróforo afetam a diferença de energia entre o estado fundamental e os estados excitados (Lakowicz, 2006).

Essa diferença de energia foi estimada por Lippert-Mataga (Lippert et al., 1987). Em primeira ordem, o modelo explica o deslocamento para o vermelho da fluorescência com o aumento do índice de refração e da constante dielétrica do meio. Já a aproximação de segunda ordem leva em consideração a polarizabilidade do

fluoróforo, considerando os momentos de dipolo induzidos pela interação entre o solvente e o fluoróforo no estado excitado.

A diminuição no *gap* associada à constante dielétrica e aos dipolos induzidos ocorre apenas após a reorientação dos dipolos do solvente. Esse processo requer movimento de toda molécula, e não apenas dos elétrons, e ocorre dentro do intervalo de tempo de decaimento da excitação (Lakowicz, 2006; Valeur, 2002).

Nas moléculas orgânicas, quando os orbitais HOMO e LUMO encontram-se espacialmente separados, a variação do momento de dipolo do fluoróforo ocorre de forma quase instantânea. Além disso, quando esses orbitais pertencem a grupos doadores e aceptores de elétrons, como ilustrado na Fig. 2.7, a variação do momento de dipolo pode ser consideravelmente elevada (Lakowicz, 2006; Valeur, 2002).

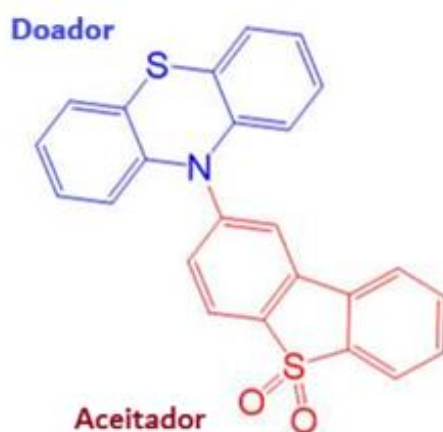


Figura 2.7 – Estrutura molecular do PTZ-DBTO₂, representando o grupo doador (azul) e o grupo aceitador (vermelho) (Nobuyasu et al., 2016).

Nessas condições, quando um elétron ocupa um estado excitado, ocorre uma alteração no momento de dipolo do fluoróforo ao qual ele pertence. Imediatamente após esse processo, o estado excitado ainda não se encontra em equilíbrio com as moléculas do solvente ao redor; esse estado é denominado LE (do inglês *Locally Excited State*, ou estado localmente excitado).

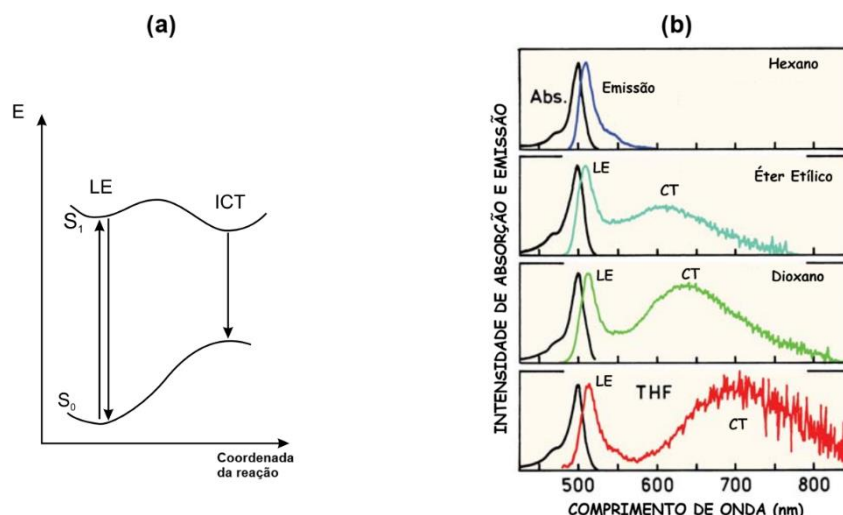


Figura 2.8 – (a) Diminuição do *gap* devido à interação molécula-solvente (Valeur, 2002). (b) Formação e deslocamento para o vermelho da banda CT em diferentes solventes (Lakowicz, 2006).

Em um meio suficientemente fluido, as moléculas do solvente podem rotacionar durante o tempo de vida do estado excitado até atingir um equilíbrio termodinâmico com o fluoróforo, resultando no estado denominado de ICT (do inglês *Intramolecular Charge Transfer State*, ou estado de transferência de carga intramolecular) (Valeur, 2002). Trata-se de um estado mais relaxado, energeticamente deslocado para o vermelho, sendo esse deslocamento fortemente associado à polaridade do solvente, conforme exemplificado na Fig. 2.8.

2.3 TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO

O tempo de decaimento de emissão de uma molécula, também chamado de tempo de vida, é o intervalo de tempo que o elétron leva para retornar de um estado excitado ao estado fundamental. Esse tempo também pode ser representado como o inverso da taxa de decaimento ($\tau = k^{-1}$) (Valeur, 2002).

O tempo de vida é uma informação muito importante, pois revela detalhes sobre a natureza da desexcitação (fluorescência, DF, fosforescência), permite descrever decaimentos multiexponenciais provocados por diferentes funções orgânicas e possibilita o estudo dos variados tipos de transferência de energia (Moraes, 2022; Nobuyasu, 2018; Renzi, 2019).

A formulação matemática descrita a seguir estabelece a relação entre o tempo de decaimento e a intensidade da fluorescência, ou seja, a emissão de fótons a partir

do estado singleto. A construção para o estado tripleto é análoga, partindo, nesse caso, da intensidade da fosforescência.

Considere uma solução com concentração de moléculas $[A]$, onde um pulso de luz, no tempo $t = 0$, promove um certo número de moléculas ao estado excitado S_1 por meio da absorção de fótons. Essas moléculas excitadas retornam ao estado fundamental através de processos radiativos e não radiativos. A Equação. 2.5 descreve a taxa de desocupação do estado excitado (Valeur, 2002):

$$-\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1A^*] \quad (2.5)$$

onde k_r^S e k_{nr}^S representam as taxas de decaimento dos processos radiativos e não radiativos, respectivamente. Essas taxas são constantes características de cada material, e $[{}^1A^*]$ é a concentração de moléculas no estado excitado no tempo t . A evolução temporal da concentração dessas moléculas é obtida pela integração da Eq. 2.5:

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 e^{-\frac{t}{\tau_S}} \quad (2.6)$$

onde $[{}^1A^*]_0$ é a concentração inicial de moléculas no estado excitado (em $t = 0$) e τ_S é o tempo de vida do estado excitado singleto, definido por:

$$\tau_S = \frac{1}{(k_r^S + k_{nr}^S)} \quad (2.7)$$

A intensidade de fluorescência $i_F(t)$, no tempo t após a excitação da amostra por um pulso de luz muito curto no tempo $t = 0$, é proporcional à concentração instantânea de moléculas no estado excitado $[{}^1A^*]$. O fator de proporcionalidade é k_r^S , como mostra a Equação 2.8 (Valeur, 2002).

$$i_F(t) = k_r^S[{}^1A^*] = k_r^S[{}^1A^*]_0 e^{-\frac{t}{\tau_S}} \quad (2.8)$$

É interessante notar que os processos não radiativos influenciam na intensidade da fluorescência, uma vez que k_{nr}^S está implícito no tempo de vida (τ_S).

Experimentalmente, em medidas de tempo de decaimento de emissão utilizando do método pulsado, o que se observa é a intensidade radiativa da fluorescência ($I(t)$), representada por (Lakowicz, 2006; Valeur, 2002):

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.9)$$

em que I_0 é a intensidade radiativa no instante $t = 0$ e τ é definido pela Eq. 2.7.

O tempo de vida, ou tempo de decaimento de fluorescência (τ), é obtido por meio do ajuste em decaimento exponencial de um gráfico $I(t)$ em função de t , como ilustrado na Fig. 2.9.

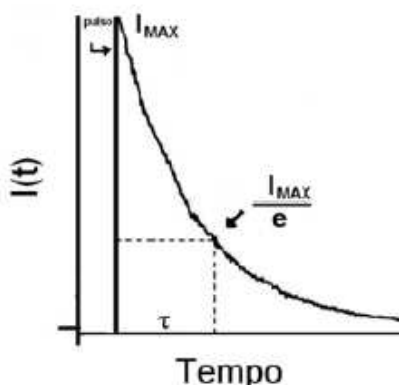


Figura 2.9 – Representação de uma curva de decaimento da fluorescência usando o método pulsado (Cordeiro, 2017).

Em sistemas mais complexos, como copolímeros e blendas, podem existir múltiplos canais de decaimento radiativo, cada um associado a um tempo de vida característico. Nesses casos, o decaimento da fluorescência apresenta um comportamento multiexponencial. Para um decaimento com n componentes, a intensidade $I(t)$ é expressa na forma (Valeur, 2002):

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (2.10)$$

sendo α_i a i -ésima amplitude exponencial, ou fator pré-exponencial, coma condição de normalização $\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$.

Um parâmetro importante é a fração em intensidade do componente i , ou seja, a contribuição de cada componente para o decaimento total, definida como f_i (Valeur, 2002):

$$f_i = \frac{\int_0^{\infty} I_i(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i} \quad (2.11)$$

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

Portanto, o tempo de decaimento de uma emissão multiexponencial é representado pelo tempo de decaimento médio, calculado por meio da Equação 2.12 (Valeur, 2002):

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i} = \sum_{i=1}^n f_i \tau_i \quad (2.12)$$

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

Outra possibilidade é usar fatores pré-exponenciais como pesos, o que leva à definição do tempo de decaimento médio ponderado em amplitude, dado por (Valeur, 2002):

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i} = \sum_{i=1}^n a_i \tau_i \quad (2.13)$$

em que a_i representa a i -ésima fração em amplitude.

A escolha da representação depende do fenômeno estudado. Por exemplo, o tempo de decaimento com média em intensidade deve ser utilizado para calcular uma constante colisional média, enquanto o tempo de decaimento com média ponderada em amplitude é mais adequado para cálculos de eficiência de transferência de energia em experimentos de transferência de energia ressonante (Valeur, 2002).

A utilização do tempo médio ponderado em amplitude em processos de transferência de energia se justifica pelo fato de que a intensidade integrada não é relevante nesses processos dinâmicos. O sinal medido em um determinado instante, após a excitação, é proporcional ao número de moléculas do doador que permanecem excitadas e aptas a transferir energia para uma molécula aceitadora. Portanto, nesse contexto, a média em amplitude é a mais apropriada (Valeur, 2002).

2.3.1 Eficiência Quântica da Fluorescência

A eficiência quântica da fluorescência (Φ_F) é definida como a fração de moléculas excitadas que retornam ao estado fundamental por meio da fluorescência (Lakowicz, 2006; Valeur, 2002):

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau_S \quad (2.14)$$

Experimentalmente, em medidas de PL (do inglês *photoluminescence*, ou fotoluminescência) estacionária, não é possível afirmar com certeza que a emissão observada decorre exclusivamente de uma transição do estado S_1 para o S_0 . Por isso, o parâmetro obtido nessas medições é a PLQY (do inglês *Photoluminescence Quantum Yield*, ou eficiência quântica da fotoluminescência), que corresponde à razão entre o número de fótons emitidos para o número de fótons absorvidos (De Mello; Wittmann; Friend, 1997).

2.4 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

A transferência de energia (TE) é um processo fotofísico em que a energia de excitação presente em uma molécula doadora (D) é transferida para outra molécula, denominada aceitadora (A) (Franchello, 2014):



onde o asterisco (*) indica a molécula excitada. Quando as moléculas envolvidas são quimicamente diferentes, ocorre uma heterotransferência. Esse processo é possível quando há sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitador (Valeur, 2002).

Quando a transferência de energia ocorre entre moléculas quimicamente idênticas, trata-se de uma homotransferência. Em polímeros, esse processo pode ocorrer devido à diferença no tamanho das cadeias poliméricas.

Existem dois tipos de transferência de energia: radiativa e não radiativa. Na transferência radiativa, a molécula doadora (*D*) emite um fóton com energia $\frac{hc}{\lambda}$, o qual é absorvido por uma molécula aceitadora (*A*) situada a uma distância maior do que λ ($\sim 1000 \text{ nm}$). Esse tipo de transferência, no entanto, não é o foco deste trabalho.

Por outro lado, a transferência de energia não radiativa ocorre sem a emissão de fótons, podendo se dar por meio da DET (do inglês *Dexter Energy Transfer*, ou transferência de energia do tipo Dexter). Esse é um processo de curto alcance (da ordem de $0,1 \text{ nm}$), resultante da sobreposição dos orbitais intermoleculares, no qual ocorre a troca direta de elétrons entre as moléculas (Valeur, 2002). Esse tipo de transferência não deve ser confundido com termo CT abordado anteriormente. A DET é um processo que envolve a troca de partículas, enquanto CT representa um estado de energia.

Outro tipo de transferência não radiativa é a FRET (do inglês *Förster Resonance Energy Transfer*, ou transferência de energia ressonante do tipo Förster), um processo de longo alcance (da ordem de 10 nm), baseado na interação coulombiana entre os dipolos e multipolos das moléculas envolvidas (Valeur, 2002). Na FRET, o que é transferido é a excitação, e não o elétron.

Tabela 2.1 – Efeito da transferência de energia nas características de emissão.

Características da Emissão	TE radiativa	TE não radiativa
Espectro de Fluorescência (forma da linha)	Modifica na região da sobreposição	Sem mudanças
Intensidade de Fluorescência	Decréscimo na região da sobreposição	Decréscimo pelo mesmo fator (não importa o λ)
Tempo de Decaimento (PL)	Sem mudanças (heterotransferência) Mais longo (homotransferência)	Mais curto (heterotransferência) Sem mudanças (homotransferência)

Fonte: modificada de (Franchello, 2014).

A transferência de energia, seja radiativa ou não radiativa, afeta de diferentes formas as características de emissão do doador, o que permite distingui-las por meio de medidas de fotoluminescência e tempo de decaimento de emissão (Valeur, 2002). A Tabela 2.1 apresenta as principais diferenças entre os tipos de transferência.

Deve-se ter cautela ao utilizar a Tabela 2.1 na análise de macromoléculas (polímeros), pois, quando a transferência de energia ocorre internamente à molécula, outras características podem ser observadas, como será discutido ao longo deste trabalho (Dos S. Moraes et al., 2024).

2.4.1 Raio de Förster

O Raio de Förster (R_0) é definido como a distância entre o doador e o aceitador na qual a eficiência de transferência de energia não radiativa é de 50%. Já a distância doador-aceitador (R_{DA}) corresponde à separação entre os centros de massa do doador e do aceitador.

Com base em constantes tabeladas e parâmetros experimentais, é possível calcular R_0 utilizando a seguinte equação (Al-Bati et al., 2021; Lakowicz, 2006; Valeur, 2002):

$$R_0 = 0,2108 \left[\kappa^2 \Phi_D^0 n^{-4} \int_0^\infty F_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{\frac{1}{6}} \quad (2.16)$$

onde κ^2 é o fator de orientação entre os dipolos, Φ_D^0 é a PLQY do doador, n é o índice de refração do meio, F_D é a distribuição espectral da emissão do doador (normalizada), ε_A é o coeficiente de extinção molar do aceitador, e λ é o comprimento de onda.

A distância R_{DA} também pode ser estimada experimentalmente por meio da seguinte equação (Al-Bati et al., 2021; Lakowicz, 2006; Valeur, 2002):

$$R_{DA}^6 = \frac{R_0^6 - \left(1 - \frac{I_{DA}}{I_D}\right) R_0^6}{1 - \frac{I_{DA}}{I_D}} \quad (2.17)$$

onde I_D é a intensidade de emissão do doador na ausência do aceitador e I_{DA} é a intensidade de emissão do doador na presença do aceitador.

2.4.2 Eficiência da Transferência de Energia

Partindo do raio de Förster, é possível escrever uma expressão que define a constante de taxa de transferência (k_T^{dd}) para a transferência de energia do tipo dipolo-dipolo (Valeur, 2002):

$$k_T^{dd} = \frac{1}{\tau_0^D} \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6 \quad (2.18)$$

onde τ_0^D é o tempo de decaimento do doador isolado.

A eficiência da transferência de energia (η) é definida como (Valeur, 2002):

$$\eta = \frac{k_T^{dd}}{\frac{1}{\tau_0^D} + k_T^{dd}} \quad (2.19)$$

Utilizando a Equação 2.18, obtém-se:

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{R_0}{R_{DA}} \right)^6} \quad (2.20)$$

Sendo assim, observa-se que a eficiência de transferência de energia (ETE) não radiativa depende da sobreposição entre as funções de onda dos estados excitados dessas moléculas e, portanto, está diretamente relacionada ao valor de R_{DA} .

Outra abordagem consiste em considerar que a taxa de transferência de energia k_T^{dd} é igual à diferença entre a taxa de decaimento radiativo do doador na presença do aceitador ($k^D = 1/\tau^D$) e a taxa de decaimento radiativo do doador isolado ($k_0^D = 1/\tau_0^D$), ou seja:

$$k_T^{dd} = \frac{1}{\tau^D} - \frac{1}{\tau_0^D} \quad (2.21)$$

Substituindo a Eq. 2.21 na Eq. 2.19 tem-se (Lakowicz, 2006; Valeur, 2002):

$$\eta = 1 - \frac{\tau^D}{\tau_0^D} \quad (2.22)$$

Para se obter a eficiência da transferência de energia pelo método de tempo de decaimento de emissão, utiliza-se a Eq. 2.22 no caso de um decaimento em uma única exponencial. Quando o decaimento for multiexponencial, deve-se usar os tempos de decaimento médio ponderado em amplitude (Eq. 2.13), como apresentado na subseção anterior:

$$\eta = 1 - \frac{\langle \tau \rangle^D}{\langle \tau \rangle_0^D} \quad (2.23)$$

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, serão apresentados todos os métodos experimentais utilizados ao longo do trabalho. Serão abordados, inicialmente, o preparo das amostras, seguido pelas medidas estacionárias, como absorção, PL, PL de excitação e PLQY. Por fim, serão descritas as técnicas resolvidas no tempo: *single-photon counting* e *gated luminescence*.

3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Todos os polímeros utilizados neste trabalho foram adquiridos no estado sólido. Para o preparo das amostras em solução, o material foi pesado em uma balança de precisão e diluído em solvente orgânico. A quantidade de solvente escolhida de modo a se obter a concentração desejada, variando de 8 mg/mL (muito concentrada) até 10⁻⁵ mg/mL (muito diluída).

As medidas em solução foram realizadas em cubetas de vidro óptico e de quartzo ambas com dimensões externas de 45 mm x 12 mm x 12 mm e volume de

3,5 mL. O vidro óptico é adequado para medidas na faixa do visível, a partir de 340 nm [forlab]; portanto, apenas as medidas de absorção no UV-VIS devem ser realizadas, necessariamente, com a cubeta de quartzo.

Para as medidas em estado sólido, foram confeccionados filmes finos, camadas de material com espessura na ordem de nano a micrometros, por meio de duas técnicas distintas: *drop-casting* e *spin-coating*, em substratos de vidro e de quartzo.

O *drop-casting*, ou deposição por gotejamento, consiste na aplicação de algumas gotas da solução sobre o substrato, com a formação do filme fino ocorrendo pela evaporação do solvente. Essa técnica é mais rápida e simples, mas não permite controle preciso da espessura nem da uniformidade do filme. No entanto, esses parâmetros não foram relevantes para este trabalho.

Já a técnica de *spin-coating*, ou deposição por rotação, consiste na deposição da solução sobre um substrato fixado a uma base giratória com controle de velocidade. O movimento de rotação faz com que a solução se espalhe uniformemente sobre o substrato. Após esse processo, o substrato passa por uma etapa de repouso, durante a qual o restante do solvente evapora, formando o filme fino, conforme é ilustrado na Fig. 3.1. Neste trabalho, foi utilizado um *spinner* modelo WS-650MZ-23NPPB, da Laurell Technologies Corporation (EUA).



Figura 3.1 – Representação da técnica de spin-coating (Laurell Technologies Inc., 2019).

A velocidade de rotação, o tempo, o volume de solução depositado e o método de secagem influenciam diretamente na formação do filme fino. Neste trabalho, todas as deposições foram realizadas com 60 μL de solução, a uma velocidade de 1000 rpm durante 60 s. Os filmes foram deixados para evaporação em atmosfera e temperatura ambiente.

3.2 ABSORÇÃO UV-VIS

As medidas de absorção foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis 2600, da Shimadzu (Brasil), disponível no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) da Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da UEL. O equipamento realiza medidas de transmitância (T), que é razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra (I) e a intensidade incidente (I_0), para cada comprimento de onda, o qual é selecionado pelo monocromador (Fig. 3.2). A absorção (A) é então calculada pela seguinte equação (Verhoeven, 1996):

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

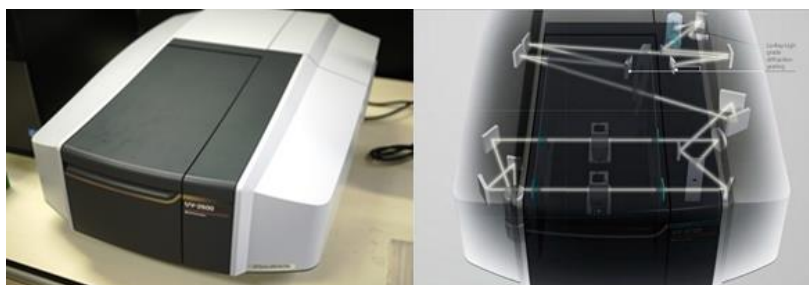


Figura 3.2 – Equipamento UV-VIS 2600, Shimadzu (Wouk, 2014).

Com os resultados de intensidade de absorção em função do comprimento de onda, foi aplicada a lei de Beer-Lambert (Eq. 3.2) para determinar o coeficiente de extinção molar (ε_A), utilizado no cálculo do raio de Förster:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_A lc \quad (3.2)$$

em que l é o caminho óptico (espessura da cubeta) e c é a concentração da solução.

3.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

A medida de fotoluminescência (PL) consiste em excitar uma amostra com uma fonte de luz e capturar a emissão resultante por meio de um detector, obtendo-se a intensidade de emissão em função do comprimento de onda. A Fig. 3.3 ilustra uma montagem simples para esse tipo de medida, na qual o feixe de luz passa por um filtro de densidade neutra, utilizado para controlar a intensidade, e incide sobre a amostra. A emissão gerada pela amostra é focalizada por lentes convergentes e, em seguida,

atravessa um filtro passa-alta, utilizado para bloquear o espalhamento da fonte de excitação, antes de atingir o detector.

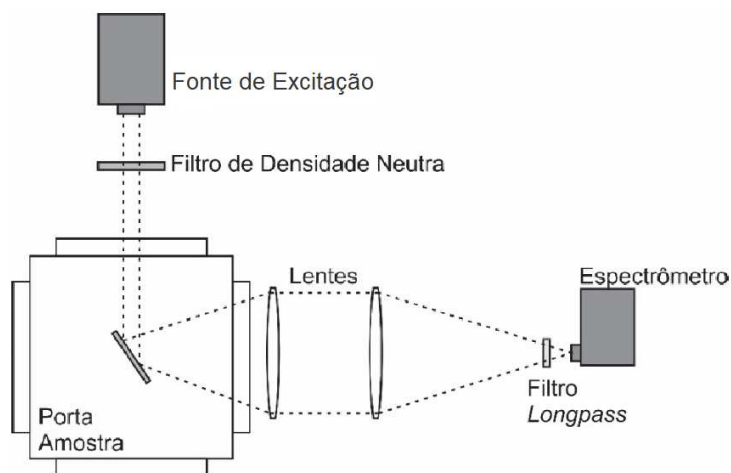


Figura 3.3 – Montagem experimental das medidas de fotoluminescência (Cordeiro, 2017).

3.3.1 Fontes de Excitação e Detecção

As medidas de PL foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL, onde a montagem experimental permite a utilização de diferentes fontes de excitação. Uma das fontes utilizadas foi uma lâmpada de xenônio da marca Newport (EUA), com potência de 300 W, acoplada a um monocromador da Cornerstone (EUA), modelo 74125. Essa configuração (Fig. 3.4a) possibilita a seleção de comprimentos de onda entre 250 e 1100 nm.

Além disso, para determinados comprimentos de onda, foram utilizados *lasers* de diodo disponíveis no laboratório. No decorrer do trabalho, foram empregados um laser de 375 nm da Coherent (EUA), modelo OBIS LX de 50 mW (Fig. 3.4b); um laser de 405 nm da OXLasers (China), de 500 mW (Fig. 3.4c); e um laser de 475 nm da LASERLine (Brasil) (Fig. 3.4d).

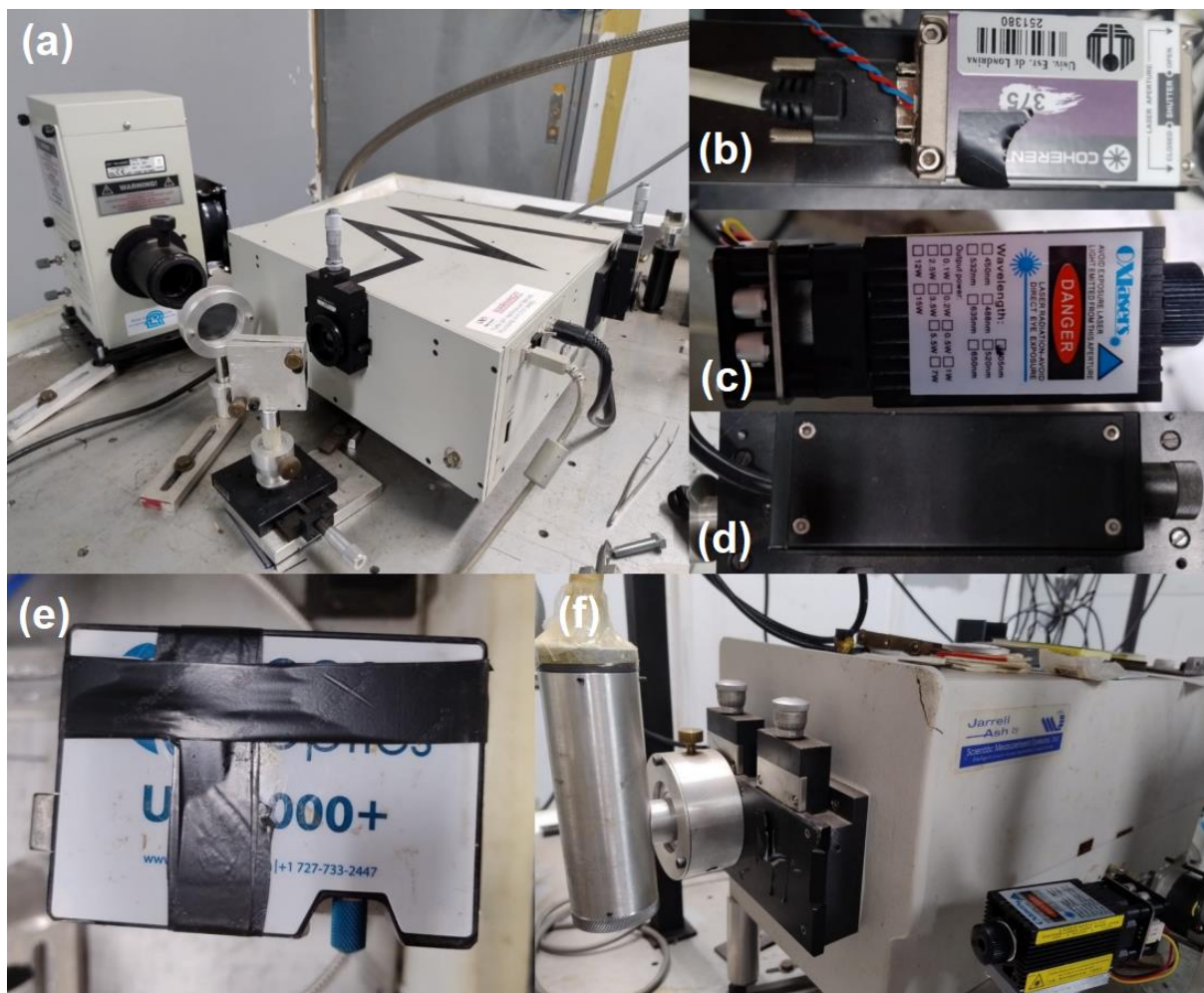


Figura 3.4 – (a) Lâmpada de Xe e monocromador, (b) *laser 375 nm*, (c) *laser 405 nm*, (d) *laser 475 nm*, (e) Ocean 2000+ e (f) fotomultiplicadora e monocromador.

A detecção da emissão das amostras foi realizada, em sua maioria, por meio de um espectrômetro USB 2000+ da OceanOptics, adequado para medidas na região da luz visível, com faixa espectral de 330 a 1070 nm (Fig. 3.4e). Para medidas na região do infravermelho, a detecção foi feita utilizando uma fotomultiplicadora de GaAs acoplada a um monocromador (Fig. 3.4f) da marca Jarrell Ash (EUA). A fotomultiplicadora amplifica o sinal de emissão, enquanto o monocromador, controlado por um motor de passo, realiza a varredura espectral, permitindo a obtenção da intensidade de emissão em função do comprimento de onda (Da Silva, 2009).

3.3.2 Calibração do Ocean

O espectrômetro Ocean 2000+, utilizado nas medidas deste trabalho, requer calibração para fornecer resultados precisos. Com o uso de uma fonte de luz com

emissão espectral conhecida, é possível gerar uma curva de calibração para o detector.

A partir da emissão da lâmpada de xenônio, foi obtido um espectro de emissão pelo detector Ocean 2000+. Com o espectro medido e o espectro fornecido pela Newport, a curva de calibração foi obtida por meio da divisão entre o espectro esperado e o espectro obtido (Fig. 3.5).

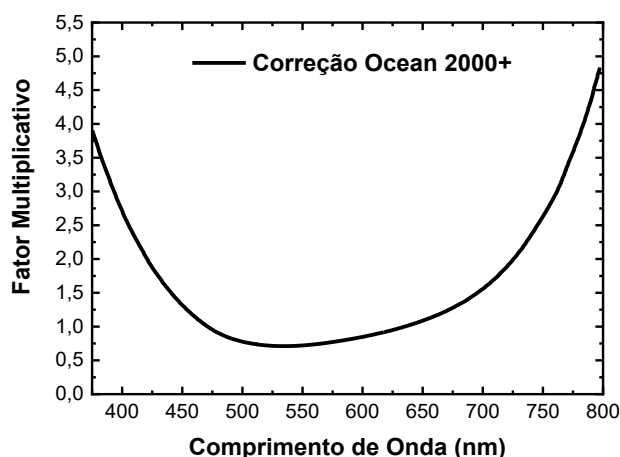


Figura 3.5 – Curva de calibração do Ocean 2000+.

Para corrigir os dados experimentais, basta multiplicar o espectro obtido pela curva de calibração. É importante destacar que, na faixa entre 450 e 650 nm, a resposta do detector apresenta pouca variação. Por outro lado, nas regiões entre 375 – 450 nm e 725 – 800 nm, os valores medidos precisam ser duplicados ou até quadruplicados para se ajustarem ao valor real.

3.4 FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO

Na técnica de PLE (do inglês *Photoluminescence Excitation*, ou fotoluminescência de excitação), o comprimento de onda da fonte de excitação é variado, enquanto a emissão é detectada por um espectrômetro em um comprimento de onda fixo. Essa técnica permite analisar a resposta da luminescência do material em função do comprimento de onda de excitação utilizado. Dessa forma, é possível identificar qual energia de excitação resulta na emissão de maior intensidade pela amostra.

Os comprimentos de onda de detecção devem ser escolhidos com base nos picos de emissão dos materiais, de modo a maximizar o sinal. Por exemplo, na Fig. 3.6, a emissão da amostra apresenta picos em 390 e 540 nm; nesse caso, é interessante realizar medidas de PLE nesses dois comprimentos de onda.

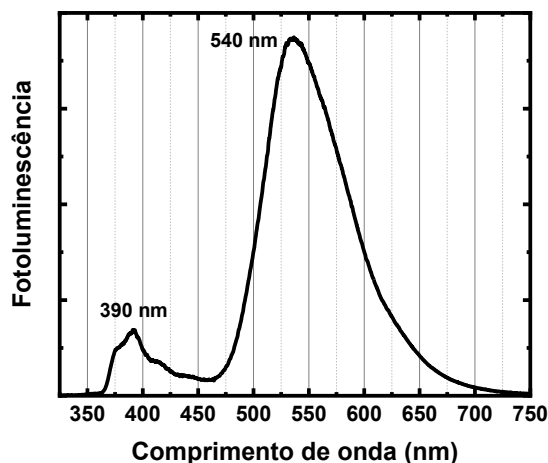


Figura 3.6 – Espectro de PL apontando os picos de emissão da amostra.

Em geral, os espectros de PLE são semelhantes aos espectros de absorção. No entanto, quando ocorre transferência de energia, o espectro de PLE se altera, como será discutido ao longo deste trabalho.

A Figura 3.7 apresenta a montagem experimental utilizada nas medidas de PLE, também localizada no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL. A excitação da amostra é realizada com a mesma lâmpada de xenônio (1) descrita na seção anterior. A emissão da lâmpada é focalizada no monocromador (2), responsável pela seleção do comprimento de onda de excitação. O monocromador possui três grades de difração em seu interior, permitindo a escolha do comprimento de onda por meio de um *software* de automação (3).

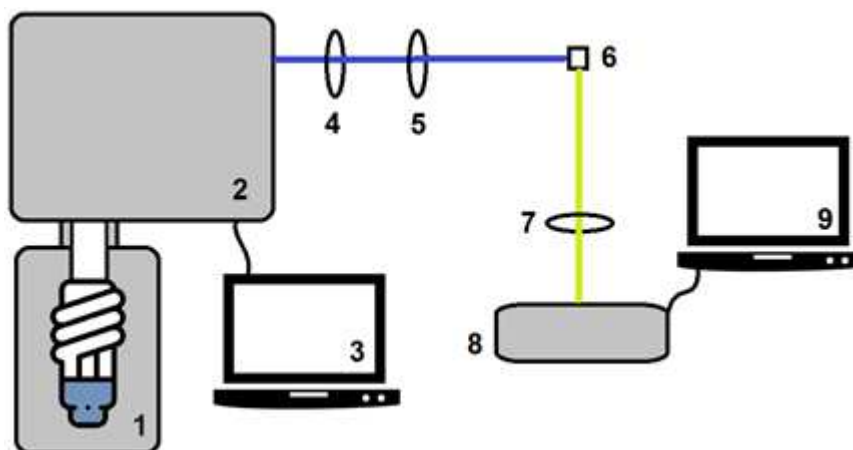


Figura 3.7 – Montagem experimental para as medidas de PLE.

Após passar pelo monocromador, o feixe de excitação segue por um caminho óptico composto por lentes de quartzo com focos de $13,5\text{ cm}$ (4) e $5,5\text{ cm}$ (5), até atingir a amostra (6). A emissão da amostra é coletada por uma lente de quartzo com foco de $4,5\text{ cm}$ (7) e focalizada no espectrômetro Ocean 2000+ (8). Os dados de intensidade em função do comprimento de onda são registrados em um computador (9).

Para a análise dos espectros de PLE, é necessário realizar um tratamento de dados, uma vez que se deve fixar um comprimento de detecção. Por meio de *softwares* de análise gráfica e processamento de dados, são selecionados os comprimentos de onda de detecção de interesse, e para cada um deles, extrai-se a intensidade de emissão correspondente.

3.4.1 Fluorolog

Para medidas de PL e PLE, também foi utilizado o fluorímetro Fluorolog, da marca Horiba (Japão), localizado no Departamento de Física da Universidade de Durham (Reino Unido).

O equipamento é composto por uma lâmpada de xenônio (1), dois monocromadores, sendo um responsável pela seleção do comprimento de onda de excitação da lâmpada (2) e outro pela detecção da emissão da amostra (4), um compartimento de amostras (3), com suporte para filmes e soluções, e uma fotomultiplicadora (5), que coleta a emissão proveniente da amostra, conforme ilustrado na Fig. 3.8 (Horiba, 2025).

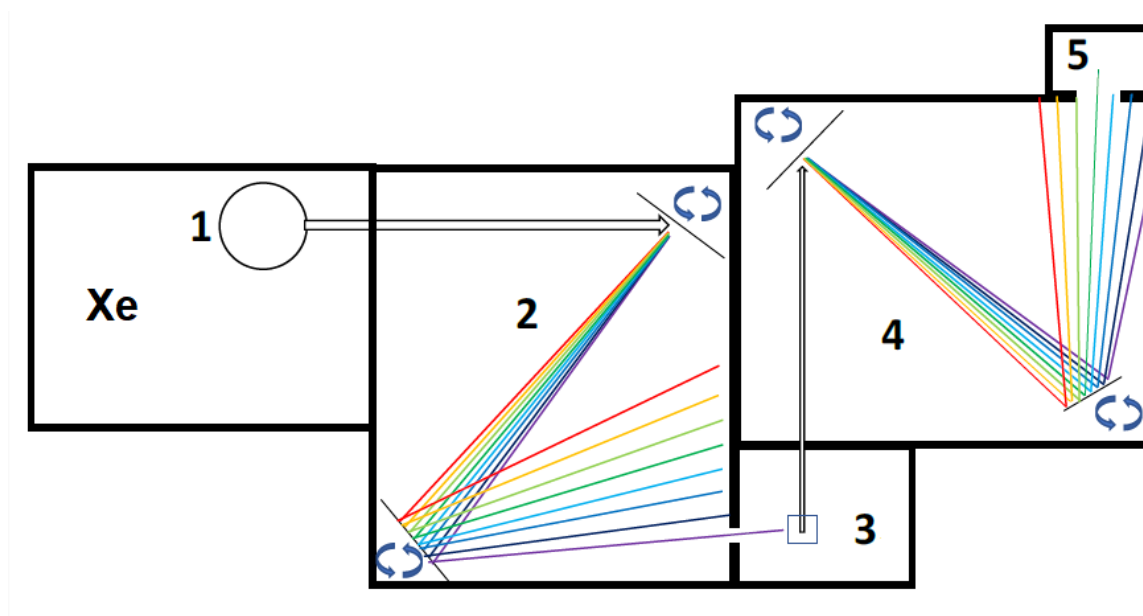


Figura 3.8 – Montagem experimental do Fluorolog (Nobuyasu, 2018).

Nas medidas de PL, o comprimento de onda de excitação é mantido fixo, e o monocromador da emissão realiza a varredura na região espectral correspondente à emissão da amostra. Já nas medidas de PLE, o procedimento é inverso: varia-se o comprimento de onda de excitação ao longo da região de absorção da amostra, mantendo-se fixo o comprimento de onda de emissão.

3.5 EFICIÊNCIA QUÂNTICA DA FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de PLQY foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL. A montagem experimental, representada na Fig. 3.9, é composta por uma fonte de excitação, geralmente um dos *lasers* apresentados na Fig. 3.4, uma esfera integradora da marca Labsphere (EUA) e um espectrômetro Ocean, utilizado para a detecção.

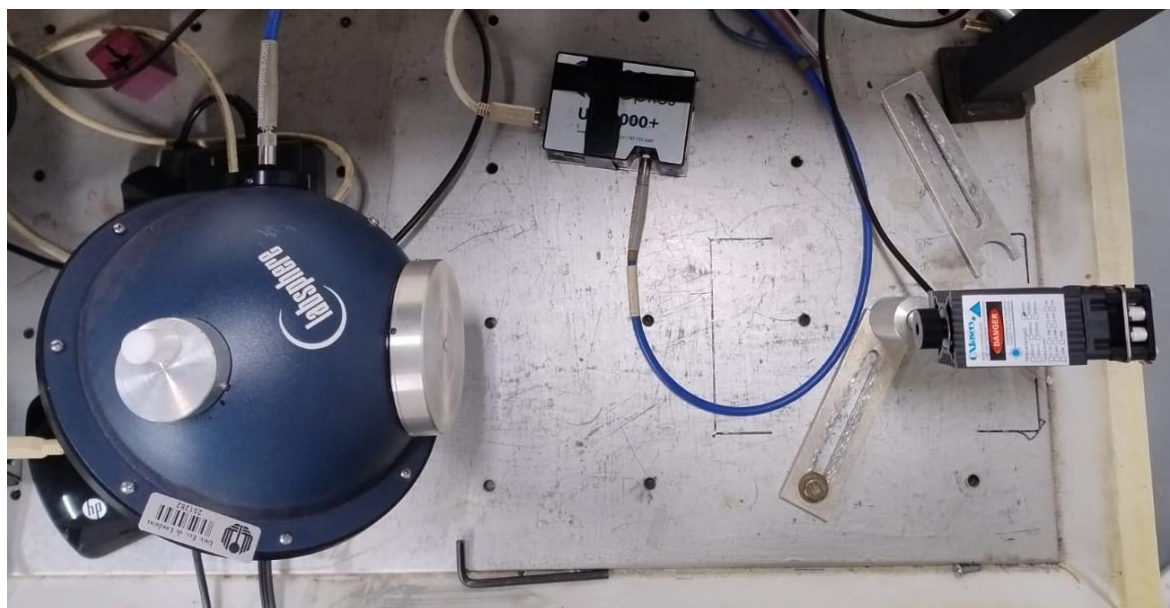


Figura 3.9 – Montagem experimental para a medida de PLQY.

A esfera integradora possui interior completamente branco, de modo que suas paredes reflitam toda a luz que chega nelas. Ela contém dois orifícios: um destinado à entrada da luz proveniente da fonte de excitação outro para a captação da luz refletida pelas paredes internas, seja oriunda da excitação espalhada ou da emissão da amostra.

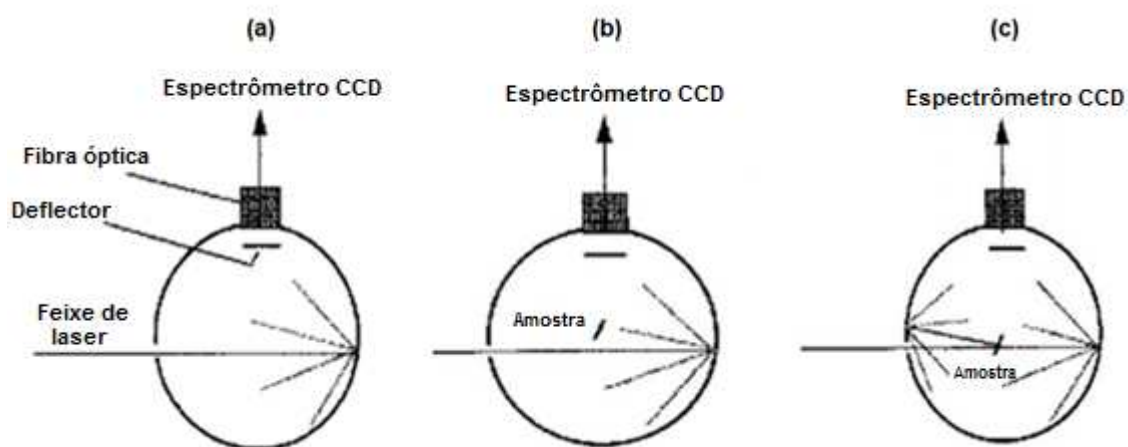


Figura 3.10 – Esquema da medida de PLQY (De Mello; Wittmann; Friend, 1997).

A PLQY de uma amostra é determinada por meio da relação entre os resultados de três medidas realizada em sequência aleatória, conforme ilustrado na Fig. 3.10. A medida (a) é realizada com a esfera integradora vazia, na qual o laser incide no centro

da esfera, sendo refletido nas paredes internas e, sem seguida, detectado pelo espectrômetro. O espectro correspondente ao sinal do laser tem sua área integrada, denominada L_a .

Na medida (b), a amostra é colocada na esfera, deslocada do centro, de modo que o feixe do laser seja refletido pela parede antes de incidir sobre a amostra. As áreas integradas do laser e da emissão amostra são denominadas, respectivamente, L_b e P_b .

Na medida (c), a amostra é colocada no centro da esfera integradora, de forma que o laser incida diretamente sobre ela. As integrais dos sinais do laser e da amostra são denominadas L_c e P_c , respectivamente.

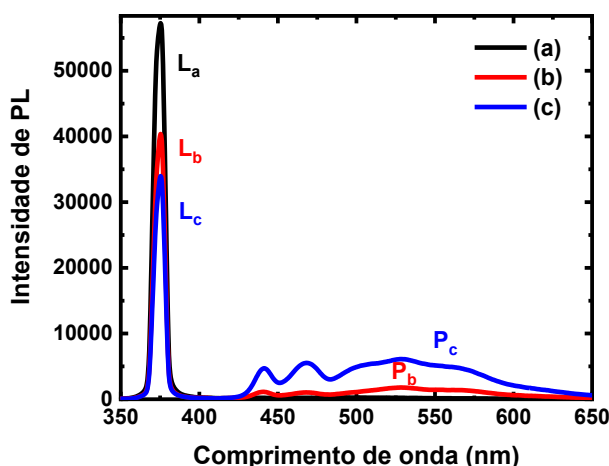


Figura 3.11 – Espectros das três medidas necessárias para o cálculo da PLQY.

A Figura 3.11 apresenta os espectros obtidos nas três configurações, a título de exemplificação. A partir dos resultados das integrações, a PLQY (Φ) é calculada pela seguinte expressão (De Mello; Wittmann; Friend, 1997):

$$\Phi = \frac{P_c - \frac{L_c}{L_b} P_b}{\left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right) L_a} \quad (3.3)$$

É interessante observar que a Eq. 3.3 pondera a quantidade de luz emitida pela amostra em função da quantidade de luz absorvida, o que corresponde à definição de eficiência quântica apresentada no capítulo anterior.

3.6 CONTAGEM DE FÓTON ÚNICO CORRELACIONADA NO TEMPO

As técnicas de fotoluminescência estacionária apresentadas até o momento permitem uma análise inicial das propriedades ópticas das moléculas, possibilitando a extração de diversas informações físicas a partir dos espectros de absorção e emissão. No entanto, para um estudo mais aprofundado dos processos de transição radiativa e não radiativa que ocorrem no material, é necessário recorrer a técnicas dinâmicas, ou seja, à análise da fotoluminescência em função do tempo.

Para medidas resolvidas no tempo, utiliza-se uma fonte de excitação pulsada, geralmente um *laser*, que proporciona intervalos de tempo entre os pulsos, permitindo a observação do decaimento da excitação. Uma das técnicas dinâmicas utilizadas neste trabalho é o TCSPC (do inglês *Time-Related Single-Photon Counting*, ou contagem de fóton único correlacionada no tempo). Esse método registra os tempos de decaimento de fótons individuais, medindo o intervalo de tempo entre o pulso de excitação e a chegada do fóton ao detector. Após a repetição de milhares de ciclos, é possível realizar uma análise estatística dos dados e determinar o tempo de vida da amostra (Wahl, 2014).

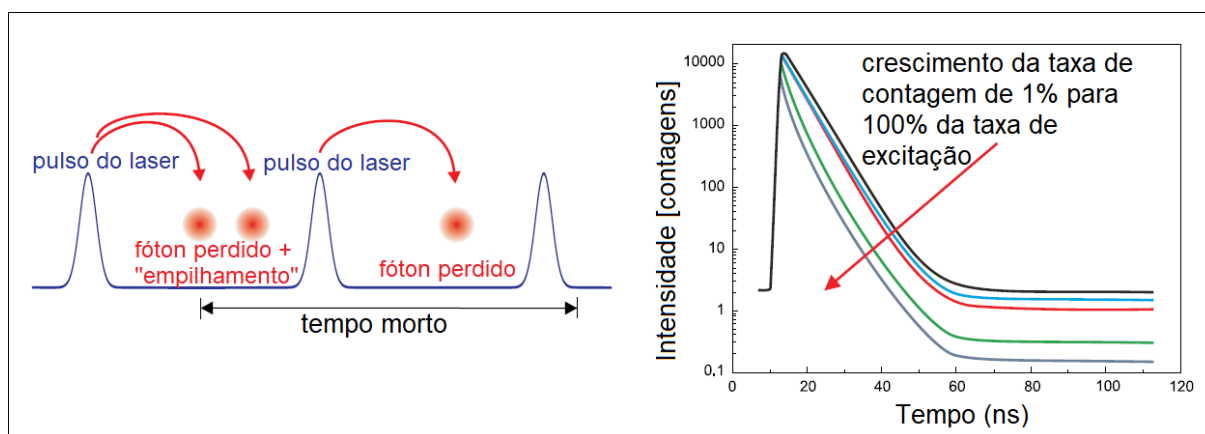


Figura 3.12 – Distorção do TCSPC por empilhamento (Wahl, 2014).

A pré-condição de probabilidade de fóton único deve ser necessariamente atendida, o que pode ser feito atenuando a intensidade de luz que incide sobre a amostra e, conseqüentemente, no detector, garantindo que raramente mais de um fóton chegue por pulso de *laser*. Segundo Wahl, isso é alcançado quando a taxa de contagem de fótons no detector é menor ou igual a 5% da frequência do laser pulsado.

Normalmente, utiliza-se um valor próximo de 1%. Essa pré-condição é importante porque os detectores e os componentes eletrônicos apresentam um “tempo morto” de alguns nanossegundos após a detecção de um fóton e, durante esse intervalo, não são capazes de registrar outro fóton (Wahl, 2014).

A Fig. 3.12 representa o que ocorre quando a taxa contagem de fótons aumenta de 1% a 100% da frequência do *laser*. Caso mais de um fóton atinja o detector entre dois pulsos, apenas o primeiro será detectado. Com isso, além da perda de fótons, a medida tende a registrar mais eventos com tempos menores, fenômeno chamado de “empilhamento” de fótons. Como consequência, o tempo de decaimento medido será inferior ao tempo real.

As medidas de TCSPC foram realizadas utilizando o equipamento FluoTime 200 da PicoQuant (Alemanha), instalado no ESPEC, cujo diagrama é mostrado na Fig. 3.13.

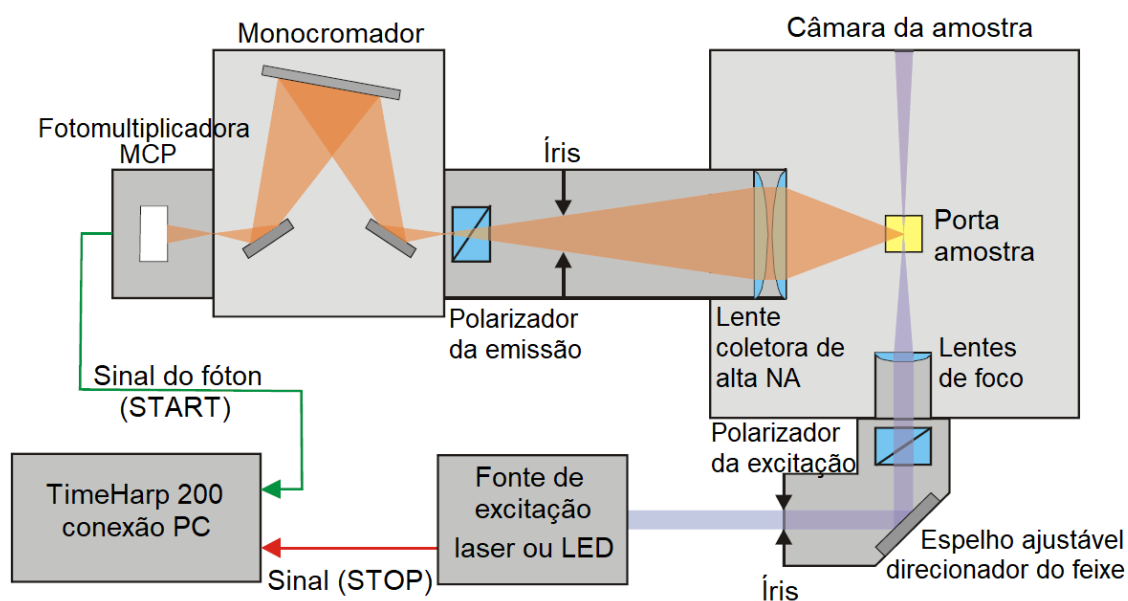


Figura 3.13 – Diagrama do sistema óptico do equipamento *FluoTime 200* (PicoQuant, 2014a).

Esse sistema permite detectar a intensidade da luminescência em função do tempo, excitando a amostra com pulsos de luz de curtíssima duração. A detecção pode ser realizada em qualquer comprimento de onda entre 350 e 800 *nm*.

O pulso óptico de excitação é associado a um pulso elétrico, que é encaminhado para a entrada *START* do conversor tempo-amplitude. A amostra é excitada pelo pulso correspondente e gera sinal de fluorescência. Quando a

fotomultiplicadora detecta o fóton proveniente da fluorescência, um pulso elétrico é gerado e encaminhado à entrada *STOP* do conversor tempo-amplitude. O conversor gera uma amplitude, ou diferença de potencial, associada a essa diferença de tempo. Essa diferença de potencial é então convertida para um valor digital por meio de um conversor analógico-digital. O valor digital chega ao sistema de aquisição, TimeHarp 200, e, após um grande número de ciclos, é construído um histograma de fótons detectados, como é mostrado na Fig. 3.14, representando a curva de decaimento de fluorescência (PicoQuant, 2014a).

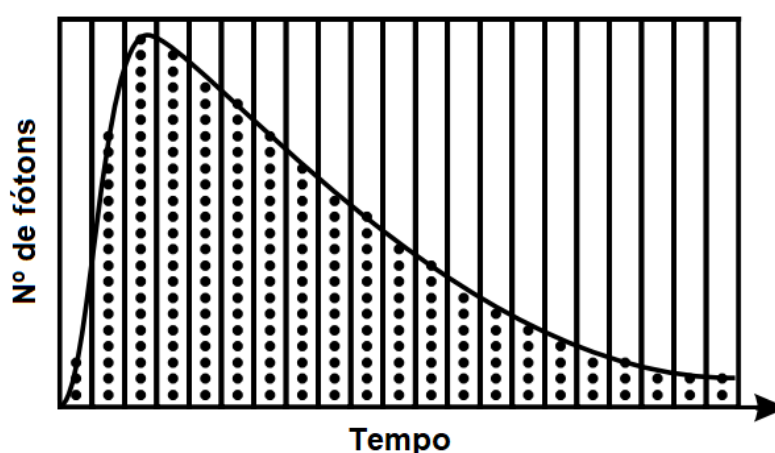


Figura 3.14 – Representação de um histograma de fótons detectados (Valeur, 2002).

O equipamento permite controlar a intensidade de luz que incide sobre a amostra, a frequência do *laser*, a contagem máxima de fótons, entre outros parâmetros.

A frequência do *laser* varia entre 31,25 *kHz* e 80 *MHz*, de forma não contínua. Para garantir que não ocorra o empilhamento de fótons, a frequência selecionada deve ser inferior ao inverso do tempo de vida estimado multiplicado por 10, ou seja, $f_{laser} \leq 1/10\tau$ (PicoQuant, 2014a). A placa TimeHarp 200 permite a caracterização de amostras com tempos de vida entre 35 *ps* e 10 μs , adequada para medidas de fluorescência.

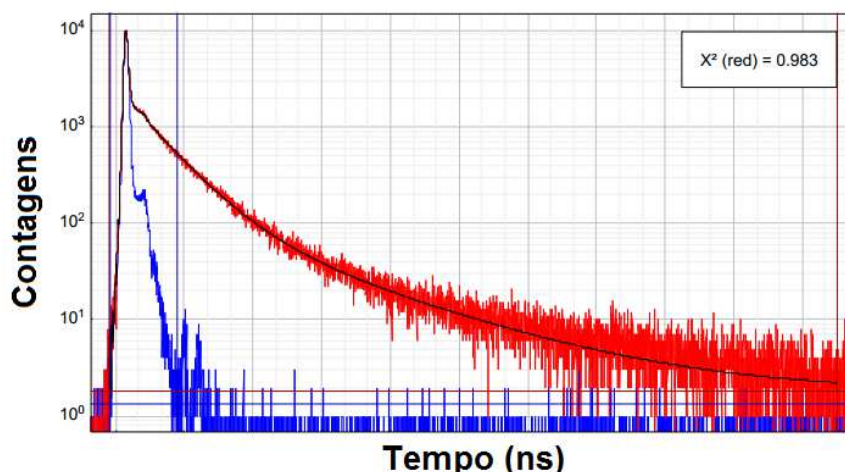


Figura 3.15 – Curva de decaimento (vermelho), IRF (azul) e ajuste (preto).

Os *lasers* utilizados apresentam pulsos de emissão com diferentes larguras temporais, o que exige uma correção nos perfis de decaimentos. Este processo é chamado reconvolução espectral. Para realizá-lo, registra-se o sinal da excitação, denominado IRF (do inglês *Instrument Response Function*, ou função de resposta do instrumento), nas mesmas condições experimentais, substituindo-se a amostra por uma solução espalhadora. A Fig. 3.15 ilustra uma curva de decaimento com o respectivo ajuste e a curva de IRF.

3.6.1 FluoFit

A análise dos dados é realizada por meio do *software* FluoFit, também da PicoQuant, que permite a aplicação de ajustes exponenciais, ou multiexponenciais, às curvas de decaimento da fluorescência. Na Fig. 3.16, observa-se que é possível selecionar o número de exponenciais e, para cada uma, são atribuídos os valores A_i e τ_i , correspondem, respectivamente, à amplitude e ao tempo de decaimento. O *software* também ajusta o alinhamento das curvas de decaimento e do IRF, utilizando parâmetros nomeados como Bckg.Dec, Bckg.IRF e Shift_{IRF} (PicoQuant, 2014b).

Durante os ajustes, é possível ativar opções de correção para luz espalhada (LE) e excitação cíclica (EC), como indicado na Fig. 3.16. Ao incluir essas correções, o programa considera que esses efeitos estiveram presentes na medida experimental. No caso da luz espalhada, é atribuída uma amplitude A_{Scat} , adicionada à curva do ajuste, com valor proporcional ao IRF normalizado, sendo essa contribuição relevante para tempos de decaimentos muito curtos, comparáveis ao IRF. Para a excitação

cíclica, é atribuído o parâmetro $Period_{Rep}$, que representa fisicamente o intervalo de tempo entre pulsos consecutivos de excitação (PicoQuant, 2014b).

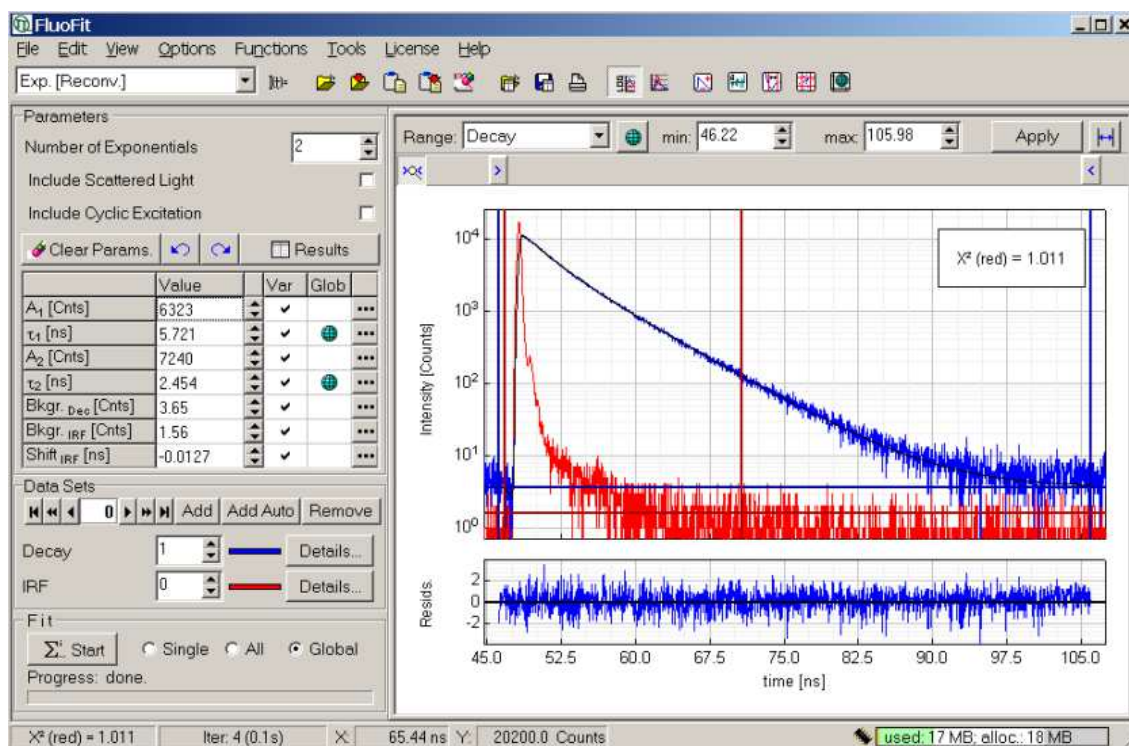


Figura 3.16 – Janela de trabalho do FluoFit (PicoQuant, 2014b).

Após a realização do ajuste, é possível verificar se o valor de χ^2 está próximo de 1 e se a curva ajustada apresenta boa concordância com o decaimento experimental. Esses critérios são fundamentais para validar a qualidade do ajuste.

3.6.2 Roteiro simplificado da medida e do ajuste

Realizar uma medida de TCSPC no equipamento da Picoquant é relativamente simples, uma vez que a montagem é fixa e os *softwares* são fornecidos pela empresa. Após o equipamento estar devidamente ligado e operando corretamente, devem ser seguidos os seguintes passos:

- I. Conectar a *laser head* à fonte do laser, de acordo com o comprimento de onda de excitação desejado.
- II. Selecionar a frequência de pulsação do laser.
- III. No *software* PicoHarp, iniciar a calibração automática do monocromador.

- IV. Selecionar o comprimento de onda de detecção.
- V. Posicionar a amostra no porta-amostras.
- VI. Abrir a íris para permitir a detecção da emissão.
- VII. No PicoHarp, verificar se a contagem de fótons detectados não ultrapassa 5% da frequência do laser.
- VIII. No painel de comandos do PicoHarp, selecionar o *stop* em 10000 contagens e iniciar a medição.
- IX. Após o término da contagem, fechar a íris.
- X. Salvar o arquivo da medida no computador ou iniciar outra medição no mesmo arquivo.

O ajuste das medidas no *software* FluoFit também é operacionalmente simples; entretanto, a verificação criteriosa dos parâmetros é imprescindível e requer a aplicação de conceitos físicos, conforme descrito na Subseção 3.6.1. Para realização do ajuste, devem ser seguidos os seguintes passos:

- I. No FluoFit, importar os arquivos do IRF e do decaimento.
- II. Selecionar o modelo da função de decaimento exponencial.
- III. Definir o número de exponenciais.
- IV. Delimitar as margens do IRF e do decaimento, de modo a minimizar a contribuição de fótons de ruído.
- V. Selecionar, se necessário, os parâmetros de luz espalhada e excitação cíclica.
- VI. Iniciar o ajuste;
- VII. Após o ajuste, verificar se o valor de X^2 está próximo de 1, se os resíduos são mínimos e se não há amplitudes (A_i) negativas ou tempos de vida (τ_i) inferiores à resolução temporal do equipamento.
- VIII. Gerar a folha de resultados (*Results*) e salvar o arquivo no formato desejado.
- IX. Caso o ajuste não apresente qualidade satisfatória, repetir o procedimento com pequenas alterações nos parâmetros iniciais, respeitando as condições físicas nas quais o experimento foi realizado.

3.7 LUMINESCÊNCIA CHAVEADA RESOLVIDA NO TEMPO

Como visto na Subseção 2.2.4, emissões do tipo fluorescência atrasada e fosforescência apresentam tempos de vida longos, fora da resolução do sistema TCSPC. Para caracterizar amostras que exibem esses tipos de emissão, foi utilizada a técnica TRGL (do inglês *Time-Resolved Gated Luminescence*, ou luminescência chaveada resolvida no tempo). Diferentemente do TCSPC, que a contagem de fótons é feita individualmente, o TRGL captura uma imagem de toda a luminescência, considerando um tempo de atraso após o pulso de excitação e um tempo de integração para a coleta da emissão.

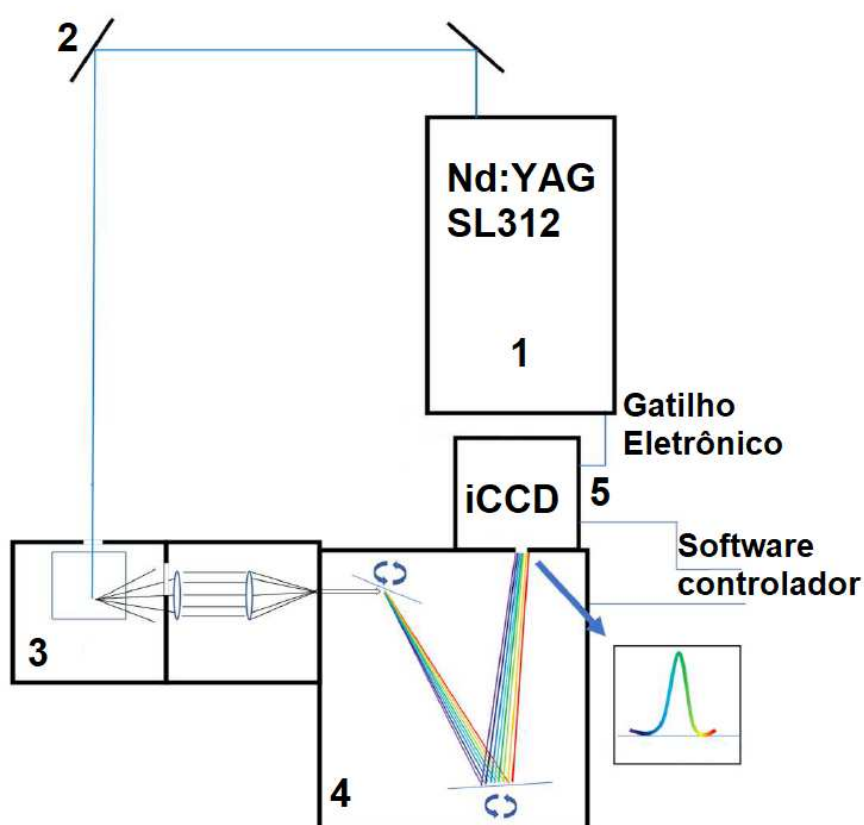


Figura 3.17 – Montagem experimental para a medida de TRGL (Nobuyasu, 2018).

As medidas de TRGL foram realizadas utilizando a montagem experimental ilustrada na Fig. 3.17, localizada no Departamento de Física da Universidade de Durham. A excitação da amostra é realizada por um laser pulsado Nd:YAG (1), com comprimento de onda de 355 nm e frequência de 10 Hz. O feixe do laser é direcionado por espelhos (2) até incidir sobre a amostra (3). Duas lentes convergentes são

utilizadas para colimar e focalizar o feixe da emissão da amostra, que é então coletado por um espectrógrafo modelo JY-190 e detectado por uma câmera iCCD da marca Stanford Computer Optics (EUA), com resolução temporal de 200 ps (Nobuyasu, 2018).

A câmera iCCD (do inglês *intensified Chage-Coupled Device*, ou dispositivo de carga acoplada intensificada) é um tipo de fotodetector baseado na estrutura metal-óxido-semicondutor (MOS), que converte os fótons incidentes em sinal elétrico, formando uma imagem 2D que, posteriormente, é processada como uma forma de onda (Hui, 2020).

A intensidade de luminescência é coletada pela câmera durante um tempo de integração, iniciando após um tempo de atraso em relação ao pulso do laser, ambos selecionados pelo usuário. Variar o tempo de atraso é análogo a capturar uma imagem da luminescência da amostra em diferentes instantes de tempo, o que permite registrar o perfil de decaimento da emissão da amostra.

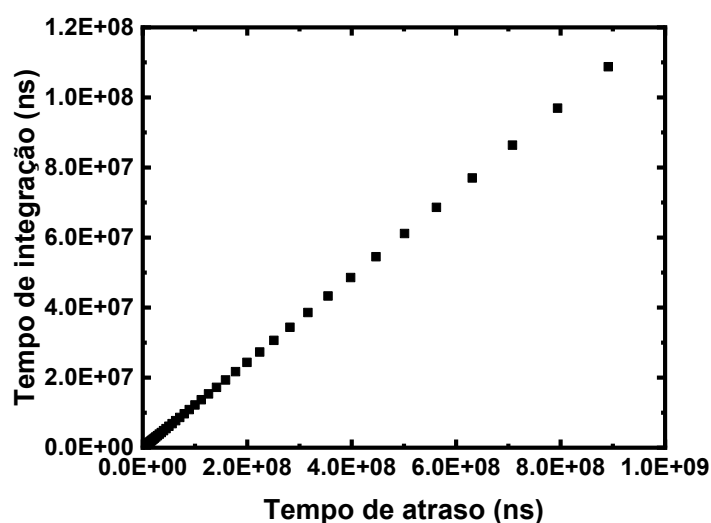


Figura 3.18 – Coordenadas de tempo de atraso e integração utilizadas no TRGL.

Como discutido anteriormente, o decaimento da fotoluminescência segue um comportamento exponencial. Isso significa que, em tempos mais longos, há menos fótons sendo emitidos; portanto, é necessário aumentar o tempo de integração para obter um bom sinal. As alterações nos tempos de atraso e de integração são automatizadas e seguem uma progressão logarítmica, conforme ilustrado na Fig. 3.18.

Para a construção de curva de decaimento, é necessário dividir a intensidade integrada da amostra pelo tempo de integração, de forma que as medidas obtidas com diferentes tempos de atraso possam ser devidamente comparadas (Nobuyasu, 2018).

3.7.1 Roteiro simplificado da medida e do tratamento de dados

Assim como no TCSPC, a montagem experimental para as medidas de TRGL também é fixa; no entanto, o sistema não é integrado, sendo composto por equipamentos de diferentes fabricantes, o que torna sua operação mais complexa. Dessa forma, o roteiro a seguir descreve os procedimentos necessários para ligar o equipamento e realizar uma medida:

- I. Ligar o sistema de refrigeração do laser.
- II. Ligar o laser e a câmera.
- III. Abrir o software da câmera no computador.
- IV. Verificar se a câmera está reconhecendo o gatilho eletrônico.
- V. Colocar a amostra no porta-amostras.
- VI. Com o laser obstruído, registrar o *baseline*, ou ruído de fundo, no *software*.
- VII. Com o laser incidindo sobre a amostra, registrar um espectro de fluorescência, a fim de verificar a intensidade e a região de emissão.
- VIII. Ajustar a potência do laser e o alvo da câmera de modo a maximizar a intensidade, sem saturar o detector.
- IX. Selecionar o arquivo contendo as coordenadas de tempo de atraso e tempo de integração.
- X. Iniciar a medida.
- XI. Após a finalização da medida, salvar o arquivo no formato TXT.

Cada combinação de tempo de atraso e tempo de integração resulta em um espectro de emissão. Para a variação temporal de 1 ns até 1 s , foi utilizado um roteiro composto por 107 pontos, gerando, portanto, 107 espectros. O tratamento de dados para a obtenção da curva de decaimento pode ser realizado de forma manual ou automatizada, por meio de *softwares* como Excel, OriginLab, Python, entre outros, seguindo os procedimentos descritos a seguir:

- I. Subtrair o *baseline* de cada espectro.
- II. Calcular a intensidade integrada de cada espectro.
- III. Dividir cada intensidade integrada pelo respectivo tempo de integração, obtendo-se uma intensidade normalizada.
- IV. Construir o gráfico da intensidade normalizada em função do tempo de atraso.

3.7.2 Desgaseificação do Oxigênio

No Capítulo 2, foi discutido que o estado fundamental, na maioria das moléculas, é um estado singlete; no entanto, há algumas exceções, como o oxigênio molecular (O_2) (Meckler, 1953). Isso faz com que o O_2 atue como um extintor de estados tripleto, como ilustrado na Fig. 3.19a, o que interfere nos estudos de fosforescência e fluorescência atrasada.

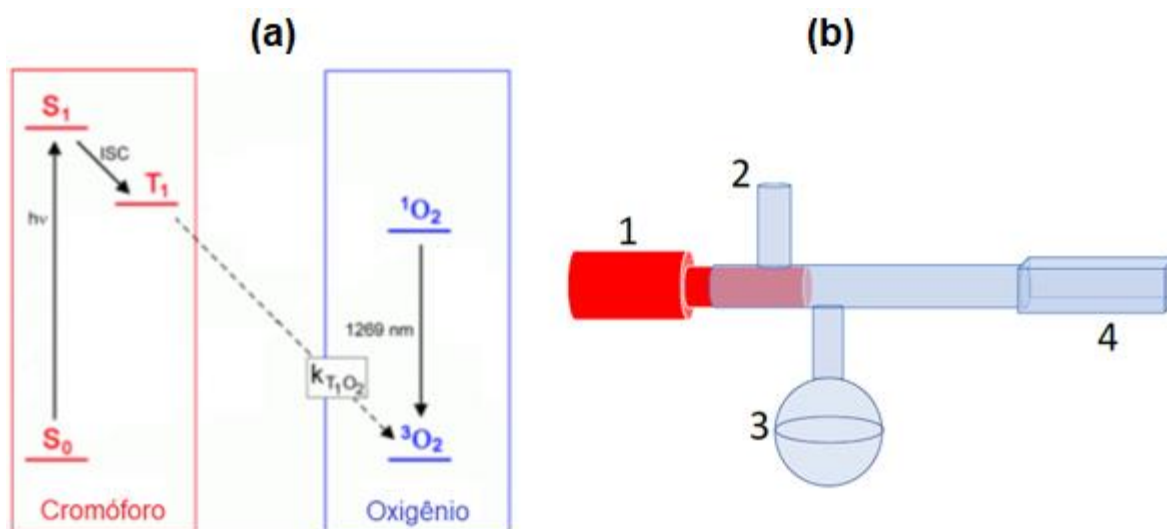


Figura 3.19 – (a) Extinção da excitação pelo oxigênio molecular. (b) Vidraria utilizada para a desgaseificação do oxigênio (Nobuyasu, 2018).

Para contornar esse problema em medidas realizadas em filme, é necessário o uso de um criostato conectado a uma bomba de vácuo, de modo a remover todo o ar ao redor da amostra. Para técnicas realizadas em solução, onde o uso do criostato não é viável, é necessário realizar a desgaseificação do oxigênio dissolvido na solução. Para isso, utilizou-se a vidraria ilustrada na Fig. 3.19b, composta por uma

válvula (1), um canal para conexão com a bomba de vácuo (2), um balão volumétrico (3) e uma cubeta (4).

O processo de degaseificação consiste em congelar a solução, imergindo o balão em nitrogênio líquido, e, simultaneamente, remover o gás com uma bomba de vácuo. Após alguns minutos de evacuação, a válvula é fechada e a solução é deixada aquecer em temperatura ambiente até a liquefação. Esse processo é repetido mais duas vezes, a fim de garantir a completa remoção do O_2 da solução.

Para realizar a medida de TRGL sem a reintrodução de ar, a válvula permanece fechada, e a vidraria é girada em 90° , permitindo que a solução escoe para a cubeta, que então é encaixada no porta-amostras.

3.8 MODELAGEM MOLECULAR POR DFT

Com a consolidação da mecânica quântica e desenvolvimento de métodos de aproximação, tornou-se, em princípio, possível calcular a probabilidade de encontrar elétrons em grandes moléculas. No entanto, tais cálculos envolvem uma matemática robusta e extensa, sendo inviáveis de serem realizados manualmente.

Com o avanço tecnológico, surgiram métodos computacionais capazes de executar esses cálculos; dentre eles, destaca-se a simulação via DFT (do inglês *Density Functional Theory* ou teoria do funcional da densidade). Esse modelo é amplamente utilizado na modelagem molecular, pois se baseia na densidade eletrônica para a obtenção das energias do sistema, em vez de utilizar diretamente as funções de onda dos elétrons.

O método DFT fundamenta-se nos teoremas de Hohenberg e Kohn, segundo os quais a energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ (Hohenberg; Kohn, 1964). Em particular, a minimização desse funcional fornece a energia do estado fundamental e a densidade eletrônica correspondente. Na formulação prática do DFT, o sistema real de elétrons interagentes é mapeado em um sistema auxiliar de elétrons não interagentes, sujeito a um potencial externo efetivo, que reproduz a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Essa abordagem permite a obtenção de níveis de energia de átomos, moléculas e até sistemas estendidos, como polímeros.

Um aprofundamento na teoria subjacente ao DFT foge do escopo deste trabalho; contudo, referências consolidadas sobre o tema podem ser consultadas na literatura (Hohenberg; Kohn, 1964; Jones, 2015; Kohn; Sham, 1965).

Neste contexto, as simulações moleculares realizadas neste trabalho, com o objetivo de estimar os níveis de energia de moléculas orgânicas, foram conduzidas pelo colaborador Dr. Flavio Franchello, da Universidade Federal do Paraná (UFPR), campus Jandaia do Sul, utilizando o método DFT com o funcional híbrido B3LYP.

4 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTRAMOLECULAR NO TERPOLÍMERO LAPPS76

Este capítulo apresentará e discutirá a transferência de energia intramolecular no terpolímero LaPPS76, tema inicialmente abordado na dissertação de mestrado da autora (Moraes, 2022). Durante o mestrado, foi realizada toda a caracterização básica do polímero, e concluído que ele apresenta TE intramolecular; no entanto, não houve tempo hábil para um aprofundamento do estudo.

Durante o doutorado, o grupo da Prof^a. Dr^a. Leni Akcelrud, da UFPR (campus Curitiba), forneceu os polímeros que compõem o LaPPS76. Com isso, foi possível comprar a TE em blenda e no terpolímero, gerando resultados mais completos e relevantes.

Esse trabalho foi publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry C*, em fevereiro de 2024, sob o título *Intramolecular Energy Transfer in the Terpolymer LaPPS76* (Dos S. Moraes et al., 2024).

4.1 MATERIAIS

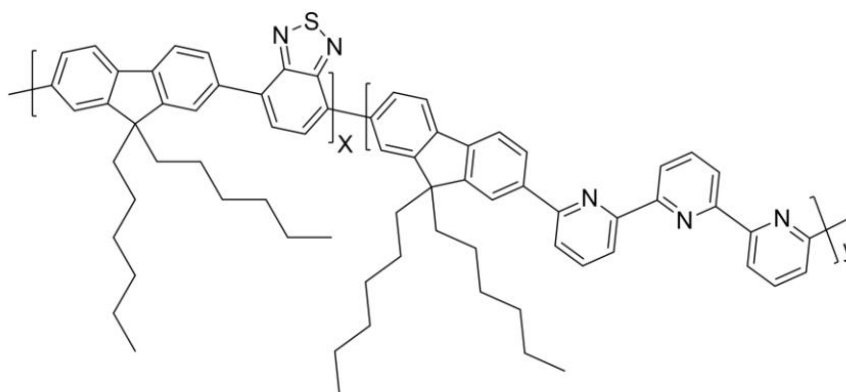


Figura 4.1– Estrutura química do terpolímero LaPPS76.

Na Fig. 4.1 é apresentado o terpolímero LaPPS76 (L76), sintetizado no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da UFPR, composto por segmentos dos copolímeros fluoreno-benzotriazol (poli[2,7-9,9'-di-n-hexil-fluoreno-alt-(2,3,5-benzotriazol)]), mostrado na Fig. 4.2a, e fluoreno-terpiridina (poli[9,9'-dihexil-2,7-fluoreno-6,6''-(2,2':6',2''-terpiridina)]), mostrado na Fig. 4.2b. Esses copolímeros

isolados também foram sintetizados pelo LaPPS e recebem os nomes de LaPPS54 (L54) e LaPPS75 (L75), respectivamente.

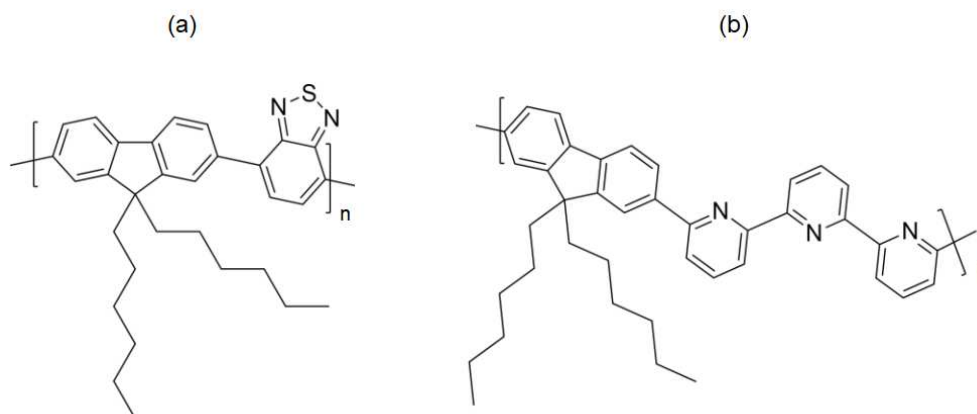


Figura 4.2 – Estrutura química dos copolímeros (a) fluoreno-benzotriazol (L54) e (b) fluoreno-terpiridina (L75).

Na Figura 4.1, a proporção dos cromóforos é representada pelas letras x e y, sendo que $[y:x]$ indica a razão doador-aceitador. Os polímeros fornecidos para este trabalho apresentam as proporções nominais de $[30:70]$, com massa molar de $492,47 \text{ g/mol}$, e $[70:30]$, com $534,2 \text{ g/mol}$. As amostras com essas proporções foram identificadas como L76-1 e L76-2, respectivamente. Para efeito de comparação com o terpolímero, foram preparadas misturas dos copolímeros L75 e L54 nas mesmas proporções, $[30:70]$ e $[70:30]$.

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

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes iniciar as discussões, é importante esclarecer uma questão de nomenclatura. Quando mencionados os nomes L75 e L54, as abreviações referem-se, respectivamente, aos copolímeros poli(fluoreno-terpiridina) e poli(fluoreno-benzotriazol). Entretanto, quando a abordagem é feita por meio das siglas FT e FB, trata-se dos cromóforos fluoreno-terpiridina e fluoreno-benzotriazol presentes no terpolímero L76.

4.2.1 Espectros de Absorção e Fotoluminescência

Para a caracterização óptica do L76, foram realizadas medidas de absorção do L76 em ambas as proporções e dos copolímeros L75 e L54 isoladamente. A Fig. 4.3 apresenta os espectros de absorção dos polímeros na concentração de 10^{-3} mg/mL . Observa-se que a absorção do L75, o doador, é máxima em 345 nm . O L54, o aceitador, exibe uma ampla região de absorção, com máximo em 455 nm . Nota-se também que o espectro de absorção do L76 é uma sobreposição dos espectros dos copolímeros, indicando que a síntese não resulta na formação de bandas adicionais.

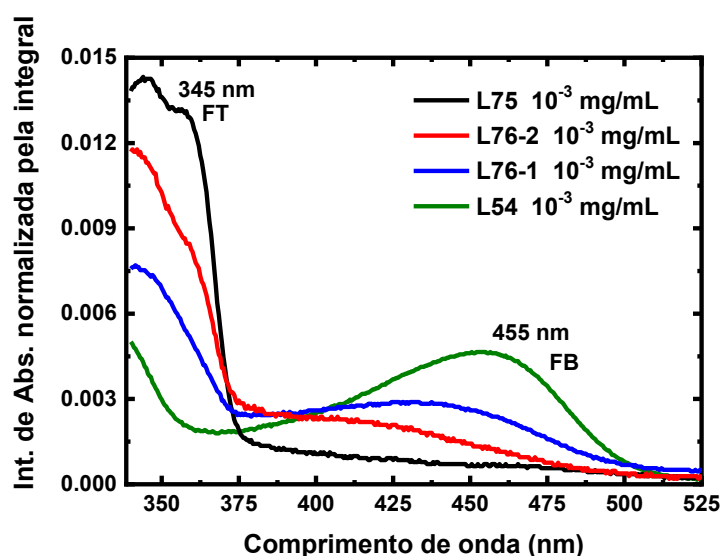


Figura 4.3 – Espectro de absorção dos polímeros L75 (preto), L76-2 (vermelho), L76-1 (azul) e L54 (verde). Também são mostradas as regiões de absorção do FT e do FB.

Segundo a literatura (Lakowicz, 2006; Valeur, 2002), o pico de absorção de menor energia do L54, atribuído à transferência de carga intramolecular (ICT), está relacionado a uma maior localização eletrônica no grupo benzotiadiazol. Já a banda de maior energia é associada às transições eletrônicas entre os orbitais π e π^* , resultantes da deslocalização eletrônica nos polímeros conjugados.

Dessa forma, no L54, a banda em torno de 320 nm (Fig. 4.3) é atribuída à transição $\pi - \pi^*$ do polímero, enquanto a banda em 455 nm está relacionada ao processo de ICT entre os elétrons do fluoreno e do benzotiadiazol. Quanto mais eficiente é a ICT, maior será o deslocamento para o vermelho da banda de menor energia. Outro fator que pode contribuir para o deslocamento da banda é a interação

entre cadeias poliméricas e as moléculas do solvente, resultando em perda de energia por relaxação (Casseiro, 2013; Rodrigues et al., 2012).

No L76, ocorre sobreposição das bandas de absorção do FT e do FB, resultando em um deslocamento para o azul da banda em 455 nm , quando comparado ao espectro do L54, como mostrado na Fig. 4.3. Esse deslocamento está associado à interação entre os grupos benzotiadiazol e a terpiridina. Assim, com maior fração de FT no L76-2, o deslocamento para o azul é mais pronunciado. Outro fator que contribui para o deslocamento para azul no terpolímero é a menor interação com o solvente, em comparação ao L54.

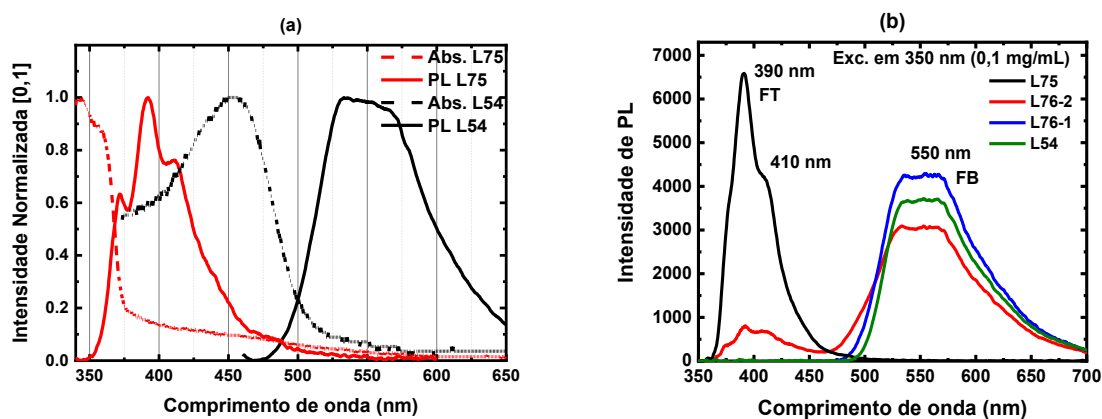


Figura 4.4 – Espectros de (a) absorção e emissão dos copolímeros L75 (vermelho) e do L54 (preto) e (b) de emissão do L75 (preto), L76-2 (vermelho), e dos terpolímeros L76-1 (azul) e L54 (verde).

A Fig. 4.4b apresenta os espectros de fotoluminescência dos materiais, excitados em 350 nm , utilizando-se concentração de $0,1\text{ mg/mL}$ para melhor detecção do sinal. Para o L75, observa-se uma emissão intensa, uma vez que 350 nm corresponde à sua região de máxima absorção. O L54 também emite quando excitado nesse comprimento de onda, mas com menor intensidade.

Analisando o espectro do L76-1, verifica-se que há transferência de energia do FT para o FB, pois, embora a excitação ocorra em 350 nm , comprimento de onda de máxima de absorção do L75, apenas o FB emite. No caso do L76-2, o FT ainda emite, mas a emissão do FB é predominante. Também é possível afirmar que ocorre transferência de energia, visto que o L76-2 possui 70% de FT em sua composição e, mesmo com a excitação realizada no doador, a emissão mais intensa é proveniente do aceitador.

Para analisar com mais cuidado a transferência de energia no L76, obteve-se espectros de PL para diferentes concentrações das soluções de L76-1 e L76-2 com excitação feita em 350 nm. Esse comprimento de onda de excitação foi escolhido a fim de minimizar a absorção pelo FB. Os espectros são apresentados na Fig. 4.5.

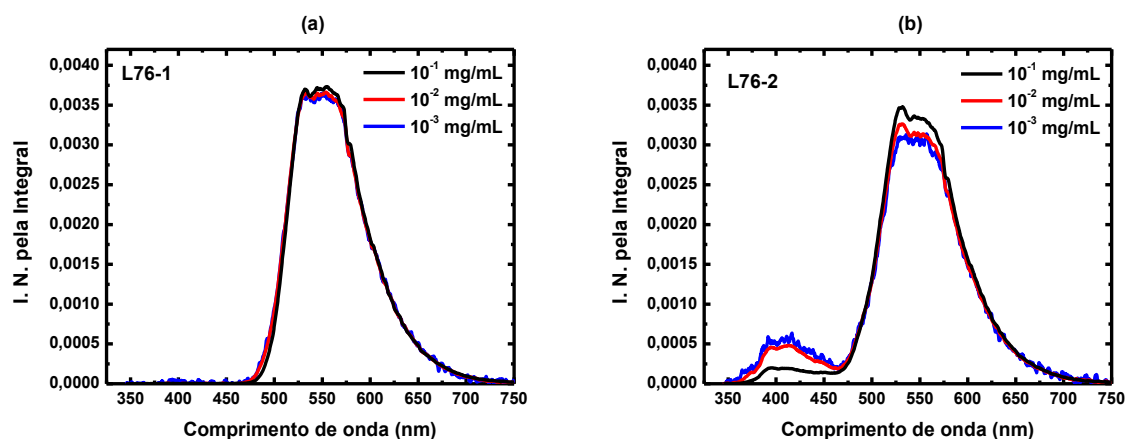


Figura 4.5 – Espectros de fotoluminescência do (a) L76-1 e (b) L76-2 com excitação em 355 nm.

Na Fig. 4.5a, observa-se que, assim como na Fig. 4.4, o L76-1 emite apenas na região espectral correspondente ao L54, devido à transferência de energia do FT para o FB. Na Fig. 4.5b, verifica-se a emissão do L76-2 sob excitação em 350 nm, região de absorção do FT. Como a amostra L76-2 é composta por 70% de FT e 30% de FB, e a excitação é realizada no FT, a predominância da emissão pelo FB só pode ser explicada pela transferência de energia do FT para o FB (Valeur, 2002). Entretanto, nessa amostra também é observada emissão proveniente do FT, a qual pode estar associada à saturação da absorção pelo FB, presente em menor quantidade.

A Fig. 4.6 apresenta os espectros de PL das blendas em diferentes concentrações, evidenciando que a transferência de energia é afetada na blenda. A separação dos copolímeros pelo solvente reduz consideravelmente a eficiência da TE à medida que a concentração diminui. Na Fig. 4.6a nota-se que, mesmo com 70% do aceitador, o doador ainda emite. Conclui-se, portanto, que há transferência de energia, pois a excitação foi realizada na região de absorção do L75 e a emissão predominante é do L54; contudo, a eficiência é inferior à observada no terpolímero (L76-1).

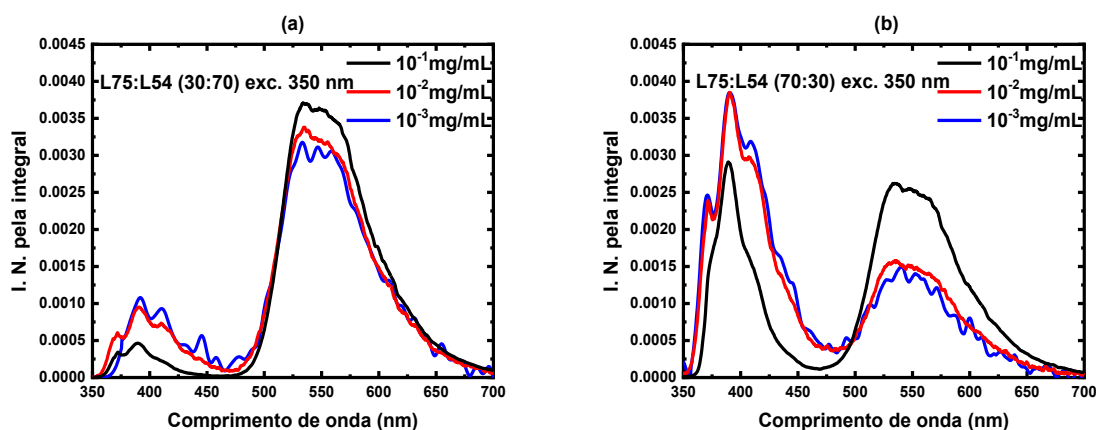


Figura 4.6 – Espectros de fotoluminescência da blenda L75:L54 (a) (30:70) e (b) (70:30) com excitação em 350 nm.

A Fig. 4.6b apresenta os espectros da blenda [70: 30], onde se observa que a emissão do L75 possui intensidade semelhante à do L54 na concentração 10^{-1} mg/mL , mas ela é predominante nas soluções mais diluídas. Esse comportamento é explicado pelo fato de o L75 estar presente em maior quantidade e, à medida que a concentração da solução diminui, a TE para as moléculas de L54 torna-se menos eficiente devido ao aumento da distância média entre as moléculas.

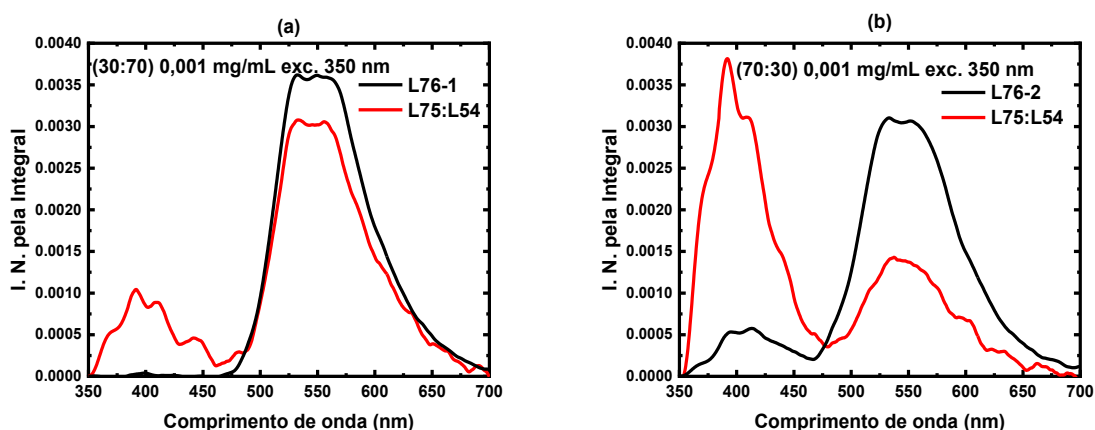


Figura 4.7 – Comparação da emissão da blenda com o terpolímero (a) 30:70 e (b) 70:30.

A Fig. 4.7 apresenta a comparação entre a PL dos terpolímeros e das blendas para soluções de mesma concentração. Na Fig. 4.7a, para a proporção [30: 70], observa-se que, no L76-1, toda a energia absorvida pelo FT é transferida para o FB. Já na blenda L75:L54, embora ocorra transferência de energia, sua menor eficiência resulta também em emissão do L75. Na Fig. 4.7b, a emissão do L75 é predominante,

pois, além de a TE entre os polímeros da blenda ser menos eficiente, há 70% de doador, que emite por excitação direta devido à saturação da absorção do aceitador, conforme discutido anteriormente.

A Fig. 4.8 mostra os espectros de PLE do L75 (Fig. 4.8a) e do L76-2 (Fig. 4.8b), obtidos nos comprimentos onda de detecção de 390 e 410 nm, correspondentes aos picos de emissão do L75. Observa-se que as medidas estão coerentes com os espectros de absorção apresentados na Fig. 4.3. Na região entre 350 e 370 nm, o L75 apresenta alta absorção, com largura estreita, tornando-se praticamente nula em 380 nm, como também é observado nos espectros PLE. Nota-se, ainda, que praticamente não há diferença nos espectros de PLE obtidos com detecção em 390 e 410 nm. Este resultado é relevante, pois, nas medidas de tempo de vida, a detecção é feita em 420 nm, e os gráficos indicam que não há variação significativa na PLE para diferentes comprimentos de onda de detecção da emissão do L75.

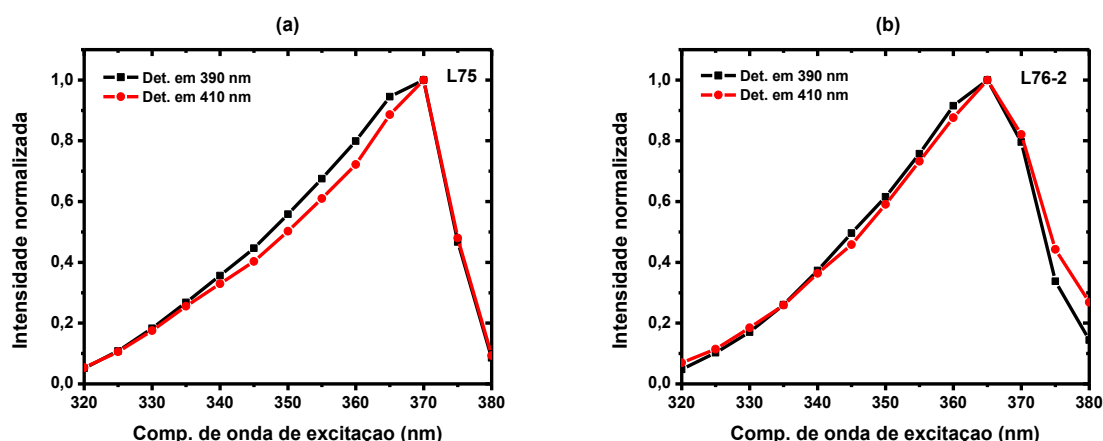


Figura 4.8 – PLE do (a) L75 e (b) L76-2 com detecções em 390 e 410 nm.

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

4.2.2 Medidas de Tempo de Decaimento de Emissão

No estudo da transferência de energia de Förster por meio de medidas tempo de vida, é importante salientar que, quando ocorre TE, o tempo de vida do estado excitado da molécula doadora diminui. Assim, a detecção é realizada na molécula

doadora, pois o tempo de vida da fluorescência será influenciado pela presença ou ausência da molécula aceitadora (Lakowicz, 2006; Valeur, 2002).

Na Fig. 4.4, observou-se que os comprimentos de onda correspondentes aos picos de emissão do L75 são 390 e 410 nm; entretanto, as medidas foram realizadas em 420 nm. Essa escolha se deve ao fato de que, nesse comprimento de onda, ainda há emissão do L75, mas a distância em relação ao comprimento de onda do laser (375 nm) reduz a influência da luz espalhada, preservando a fotomultiplicadora e melhorando a qualidade do espectro (PicoQuant, 2014a).

Os ajustes das medidas foram realizados testando diferentes parâmetros disponíveis no *software*, tais como número de exponenciais, presença de luz espalhada e excitação cíclica (Moraes, 2022). A análise dos ajustes e das condições experimentais indicou que os melhores resultados foram obtidos desconsiderando os efeitos de luz espalhada e excitação cíclica, uma vez que tais efeitos são característicos de soluções concentradas e filmes finos (Durkin et al., 1994; Martinho; Egan; Winnik, 1987), e as amostras deste trabalho são soluções bastante diluídas.

As Tabelas 4.1 e 4.2, apresentam os resultados dos ajustes das medidas de tempo de vida do L75 e L54, respectivamente, em diferentes concentrações.

Tabela 4.1 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L75 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm.

Concentração (mg/mL)	τ (ns)	σ_{τ} ($\pm$ ns)	Contribuição (%)	τ médio (ns) Amplitude
1,00E-03	0,748	0,003	100,0	0,748
1,00E-05	0,747	0,008	84,5	0,838
	2,446	0,069	15,5	
1,00E-06	0,773	0,013	77,0	0,923
	2,622	0,080	23,0	

Comparando os tempos médios dos copolímeros, observa-se que, em média, o tempo de vida do L54 é aproximadamente 2,5 vezes maior que o do L75. Esse resultado ajuda a explicar a saturação da emissão do FB no L76-2 e corrobora com a hipótese de que a transferência de energia seja intramolecular. Devido à menor fração de FB no L76-2 (30%), o doador possui menos moléculas aceitadoras próximas com

estados disponíveis para receber energia. Assim, o número de doadores capazes de realizar transferência é reduzido, o que contribui para a emissão do FT no L76-2.

Tabela 4.2 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L54 em solução com excitação em 440 nm e detecção em 540 nm.

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

Tabela 4.3 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-1 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm (região de emissão do FT).

Concentração (mg/mL)	τ (ns)	$\sigma_{\tau}(\pm \text{ ns})$	Contribuição em amplitude (%)	τ médio (ns) (Média em Amplitude)
1,00E-02	0,038	0,001	88,5	0,138
	0,633	0,011	10,0	
	2,749	0,046	1,5	
1,00E-03	0,033	0,001	78,9	0,198
	0,663	0,007	19,3	
	2,423	0,041	1,8	
1,00E-04	0,024	0,001	86,1	0,128
	0,640	0,008	12,9	
	2,472	0,050	1,0	

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os resultados dos ajustes das medidas de tempo de vida do L76-1 e L76-2, respectivamente, em diferentes concentrações. Nessas condições, obteve-se uma média de 155 ps para o tempo médio em amplitude do L76-1 e uma média de 516 ps para o L76-2. O menor tempo observado para o L76-1 indica maior eficiência de TE em relação ao L76-2, em concordância com os resultados de PL apresentados na Fig. 4.5.

Tabela 4.4 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do L76-2 em solução com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm (FT).

Concentração (mg/mL)	τ (ns)	σ_{τ} ($\pm$ ns)	Contribuição em amplitude (%)	τ médio (ns) (Média em Amplitude)
1,00E-02	0,067	0,008	21,8	0,559
	0,626	0,003	66,3	
	1,089	0,012	11,9	
1,00E-03	0,073	0,009	25,5	0,547
	0,659	0,004	70,1	
	1,511	0,029	4,4	
1,00E-04	0,060	0,004	41,4	0,441
	0,623	0,004	53,3	
	1,578	0,021	5,3	

A Tabela 4.5 compara o tempo de vida do L75 com o dos terpolímeros e das blendas L54:L75. Para essa comparação, foi escolhida a concentração de 10^{-3} mg/mL, por apresentar boa intensidade de emissão em uma solução suficientemente diluída, minimizando os efeitos de reabsorção.

Tabela 4.5 – Medidas de tempo de decaimento para a emissão do copolímero, terpolímeros e blendas em solução na concentração de 10^{-3} mg/mL com excitação em 375 nm e detecção em 420 nm (FT).

Material	τ dos compostos (ns)	σ_{τ} ($\pm$ ns)	Contribuição em amplitude (%)	τ médio (ns) (Média em Amplitude)
L75	0,748	0,003	100,0	0,748
L76-1	0,033	0,001	78,9	0,198
	0,663	0,007	19,3	
	2,423	0,041	1,8	
L76-2	0,073	0,009	25,5	0,547
	0,659	0,004	70,1	
	1,511	0,029	4,4	
L75:L54 3:7	0,669	0,004	91,5	0,726
	1,310	0,025	8,5	
L75:L54 7:3	0,684	0,003	89,2	0,730
	1,110	0,018	10,8	

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 confirmam as conclusões obtidas na análise de fotoluminescência. Observa-se que o L75 apresenta um tempo médio em amplitude de 748 *ps* para a concentração de 10^{-3} mg/mL . Nos terpolímeros e blendas, esse tempo é reduzido devido à transferência de energia. Entre os terpolímeros, o L76-1, que apresenta a maior eficiência de TE, exibiu o menor tempo de todos, com 198 *ps*, seguido pelo L76-2, com 547 *ps*. Esse resultado evidencia a eficiência da transferência de energia intramolecular nos terpolímeros, uma vez que a transferência ocorre dentro da própria molécula.

Por outro lado, nas blendas L75:L54, a transferência de energia é intermolecular, o que resulta em menor eficiência. Para a proporção [30: 70], obteve-se um tempo de 726 *ps*, enquanto para a proporção [70: 30], o tempo foi de 730 *ps*. Esses resultados indicam que apenas a mistura física dos materiais não reproduz o mesmo efeito na TE observado na polimerização, como ocorre nos terpolímeros.

4.2.3 Cálculo da Eficiência da Transferência de Energia

4.2.3.1 Através do tempo de vida

Como visto na Subseção 2.4.2, para o cálculo da ETE pelo tempo de vida, é necessário conhecer o tempo de decaimento do doador isolado $\langle \tau \rangle_0^D$ (utilizando -se o tempo médio devido aos ajustes multiexponenciais) e o tempo médio de decaimento do doador na presença do aceitador $\langle \tau \rangle^D$. No caso do L76, o doador é o FT. Assim, para $\langle \tau \rangle_0^D$ foi considerado o tempo de vida do L75 na concentração mais diluída (10^{-6} mg/mL), que corresponde a $\langle \tau \rangle_0^D = 0,923 \text{ ns}$, conforme apresentado na Tabela 4.1. Já para $\langle \tau \rangle^D$ foram utilizados os tempos médios em amplitude retirados da Tabela 4.5. A ETE foi então calculada a partir da Eq. 2.23, e os resultados encontram-se na Tabela 4.6.

Na Tabela 4.6 observa-se que a ETE para o L76-1 foi de 78,5%, enquanto para o L76-2 foi de 40,7%. Como foi discutido na Fig. 4.5, mesmo excitando na região de absorção do FT, a emissão do FB é dominante. A alta eficiência observada para o L76-1 está em concordância com a PL, pois a emissão do FT na Fig. 4.5a é muito menos intensa que a emissão do FB. Já a menor eficiência do L76-2 está de acordo com a PL da Fig. 4.5b. Isso se explica pelo fato de o benzotiadiazol presente no L54

e nos cromóforos de FB ser um excelente aceitador de elétrons (Campos et al., 2021; Yin et al., 2020). No L76-1, que contém 70% de FB, a maior parte da excitação do FT é transferida para o aceitador. No L76-2, que contém apenas 30% FB, há menos estados disponíveis para TE e, aliado ao fato de que o tempo de decaimento do FB é aproximadamente 2,5 vezes maior do que do FT, ocorre saturação da emissão do aceitador, reduzindo a ETE.

Tabela 4.6 – Cálculo da ETE para as medidas de tempo de decaimento de emissão dos polímeros em solução na concentração de 10^{-3} mg/mL .

Materiais	ETE
L76-1	78,5%
L76-2	40,7%
L75:L54 3:7	21,3%
L75:L54 7:3	20,9%

Os valores de ETE obtidos para as blendas L75:L54 também estão de acordo com as análises anteriores. Como nesses sistemas os copolímeros L75 e L54 estão apenas fisicamente misturados, não há possibilidade de transferência intramolecular, o que resulta em eficiências baixas: 21,3% para proporção 30:70 e 20,9% para a proporção 70:30.

4.2.3.2 Através do raio de Förster

Na Subseção 2.4.1 foi visto que o raio de Förster (R_0) pode ser calculado a partir da Eq. 2.16. Os parâmetros da equação, retirados da literatura, foram: $\kappa^2 = 2/3$ (Al-Bati et al., 2021; Valeur, 2002) e $n = 1,40496$ (Critchfield; Gibson; Hall, 1953; Piñeiro et al., 2002). A PLQY foi medida em solução, resultando em $\Phi_D^0 = 61,9\%$. O $\varepsilon_A(\lambda)$ foi obtido a partir do espectro de absorção do L54, enquanto para $F_D(\lambda)$ foi utilizado o espectro de emissão do L75.

Após o cálculo de R_0 , é possível calcular a distância doador-aceitador (R_{DA}) a partir dos espectros de PL dos terpolímeros e blendas, utilizando a Eq. 2.17. Para isso, I_D foi obtido do espectro de emissão do L75, e I_{DA} do espectro de emissão do

respectivo terpolímero ou blenda. Empregou-se a concentração de 10^{-3} mg/mL , assim como no cálculo pelo tempo de vida, para comparação. Assim, a ETE foi determinada pela Eq. 2.20, descrita na Subseção 2.4.2.

O raio de Förster entre o L75 e o L54 calculado foi de $R_0 = 42,6 \text{ Å}$. A partir desse valor, foram obtidos os R_{DA} para os terpolímeros e blendas, apresentados na Tabela 4.7. Vale lembrar que $R_0 = 42,6 \text{ Å}$, corresponde à distância D-A em que a ETE é 50%. Observa-se, por exemplo, que no L76-1, que apresentou a maior ETE, a distância entre o doador e o aceitador foi de $13,3 \text{ Å}$. Já para a blenda L75:L54 [70: 30], cuja TE foi menos eficiente, obteve-se $R_{DA} = 47,4 \text{ Å}$, valor superior a R_0 , o que implica em uma eficiência inferior a 50%, como confirmado pelos cálculos.

Tabela 4.7 – Distância doador-aceitador (R_{DA}) calculada através da Eq. 2.17 e eficiência da TE calculada através da Eq. 2.20.

Materiais	$R_{DA}(\text{Å})$	$\eta(\%)$
L76-1	13,3	99,9
L76-2	29,8	89,5
L75:L54 3:7	33,0	82,3
L75:L54 7:3	47,4	34,6

Analisando os valores de ETE (η) obtidos pelo raio de Förster, verifica-se que, embora a ordem de eficiência entre os materiais seja a mesma ($\text{L76-1} > \text{L76-2} > \text{L75:L54 30: 70} > \text{L75:L54 70: 30}$), os percentuais foram mais elevados em comparação com aqueles determinados pelo tempo de vida, sendo o L76-1 praticamente 100%. Essa diferença pode ser explicada pelo uso de diferentes condições experimentais. As medidas de tempo de vida foram realizadas no equipamento Fluotime, com laser pulsado em 375 nm (fora do pico de absorção do L75) e detecção apenas em 420 nm . Já o cálculo de R_0 utilizou dados de PL obtidos com uma lâmpada de xenônio em 350 nm , considerando a intensidade integrada de toda a emissão.

Apesar dessas diferenças quantitativas, os resultados da Tabela 4.7 estão em boa concordância qualitativa com os espectros de emissão apresentados na Fig. 4.7. No L76-1, observa-se que a transferência do FT para o FB é praticamente total; no L76-2 e na blenda 30: 70, a transferência é significativa, mas ainda há uma pequena

contribuição de emissão do FT; já na blenda [70: 30], a emissão do FT é superior à do FB, evidenciando a baixa eficiência da TE. Dessa forma, mesmo não coincidindo numericamente, os dois métodos de análise levam à mesma interpretação qualitativa sobre os processos de TE nos polímeros.

4.3 CONCLUSÕES

A caracterização óptica individual do L75 e do L54 serviu como base para o estudo do L76. Observou-se que os espectros de absorção e emissão do terpolímero são, em linhas gerais, uma combinação dos espectros do L75 e do L54, sem formação de novas bandas.

As medidas de PL do L76 confirmaram a ocorrência de transferência de energia interna da Fluoreno-Terpiridina (FT) para o Fluoreno-Benzotiadiazol (FB). Foram obtidos espectros de emissão para duas proporções relativas (30: 70 e 70: 30), ambas apresentaram transferência de energia; contudo, no L76-2 verificou-se saturação desse processo.

Para fins comparativos, também foram preparadas misturas de L75 e L54 nas mesmas proporções dos terpolímeros. Os resultados de PL indicaram que a TE nos terpolímeros é mais eficiente do que nas blendas, em razão da possibilidade de transferência de energia interna, já que os cromóforos FT e FB encontram-se na mesma cadeia polimérica, o que não ocorre em simples misturas.

A análise do decaimento de emissão mostrou que o tempo de vida do L54 é, em média, 2,5 vezes maior do que o do L75. Este resultado explica a saturação da emissão do FB no L76-2 e reforça a hipótese da transferência intramolecular: como o L76-2 contém apenas 30% de FB, há menos moléculas aceitadoras disponíveis, reduzindo o número de doadores capazes de transferir energia e, conseqüentemente, favorecendo a emissão residual do FT.

Comparando-se os tempos de vida do L75 com os das amostras, observou-se que, na concentração de 10^{-3} mg/mL , o L75 apresentou um tempo médio em amplitude de 748 *ps*, enquanto nos terpolímeros e blendas esse valor diminuiu devido à TE. O L76-1, de maior eficiência, apresentou o menor tempo de vida, 198 *ps*, seguido do L76-2, com 547 *ps*, evidenciando a eficiência da transferência interna. Já nas blendas L75:L54, onde a TE não ocorre internamente, a eficiência foi menor, com

tempos de vida próximos a 730 *ps* para ambas as proporções. Esses resultados confirmam que a simples mistura dos materiais não reproduz o efeito obtido pela polimerização.

A partir dos tempos de vida do doador (L75), foi possível calcular a eficiência de transferência de energia, resultando em 78,5% para o L76-1 e 40,7% para o L76-2, valores coerentes com os espectros de PL. Nas blendas, onde não há TE interna, a ETE ficou abaixo de 25% em ambas as concentrações.

Outra estimativa da ETE foi realizada por meio do raio de Förster. Embora os valores obtidos tenham sido superiores aos calculados pelo tempo de vida, chegando a quase 100% para o L76-1, a análise qualitativa se manteve consistente: os terpolímeros apresentam maior eficiência de TE que as blendas, devido à presença do processo interno.

Em termos de aplicação em OLEDs, o L76-1 mostrou emissão intensa em torno de 540 *nm*, resultante da TE do FT para o FB, além da emissão direta do FB, o que o torna promissor para dispositivos emissores na região verde, com ampla faixa de excitação. Já o L76-2 emite simultaneamente no azul e no verde. Com o controle da saturação da emissão verde e a associação com outro polímero emissor no vermelho, pode-se obter uma blenda RGB, viabilizando possíveis aplicações em LEDs de emissão branca (Franchello et al., 2019; Renzi et al., 2019).

5 ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA TERMICAMENTE ATIVADA NO COPOLÍMERO CP6

Este capítulo apresenta a pesquisa desenvolvida durante o Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) da autora. A maior parte dos experimentos foi realizada na Universidade de Durham, no Reino Unido, sob supervisão do Prof. Dr. Fernando M. B. Dias.

O material estudado foi o copolímero CP6, inédito, cedido pelo Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Jr., docente da Universidade Federal de Itajubá-MG. A escolha do material foi devido ao seu potencial para apresentar fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF), processo no qual o grupo do Prof. Dias é referência internacional.

Durante os cinco meses de PDSE, foram realizadas a caracterização óptica do polímero em solução e em filme, bem como medidas de decaimento por luminescência chaveada resolvida do tempo, técnica descrita no Capítulo 3. Em razão do tempo limitado, experimentos complementares foram conduzidos posteriormente na UEL.

5.1 MATERIAL

O CP6, representado na Fig. 5.1, é um copolímero formado pelos segmentos dos cromóforos fenotiazina-dibenzotiofeno-S,S-dióxido (PTZ-DBTO₂) e 9,9-dihexil-2,7-fluoreno. O PTZ-DBTO₂ foi sintetizado com o objetivo de criar um sistema doador-aceitador que favoreça a TADF, caracterizada pela intensa transferência de carga entre os estados excitados singleto e tripleto. Embora não tenha sido possível estudar diretamente os cromóforos isolados PTZ e DBTO₂, suas propriedades já se encontram bem estabelecidos na literatura, possibilitando a utilização de resultados previamente publicados como referência (Etherington et al., 2017; Nobuyasu et al., 2016).

O 9,9-dihexil-2,7-fluoreno, por sua vez, é um emissor azul quando no estado de oligômero (Lee; Nakamura; Tsutsui, 2001). Sua combinação com o PTZ-DBTO₂ pode facilitar o escalonamento dos níveis de energia para aplicações em OLEDs, além de atuar como doador devido à sua região de emissão.

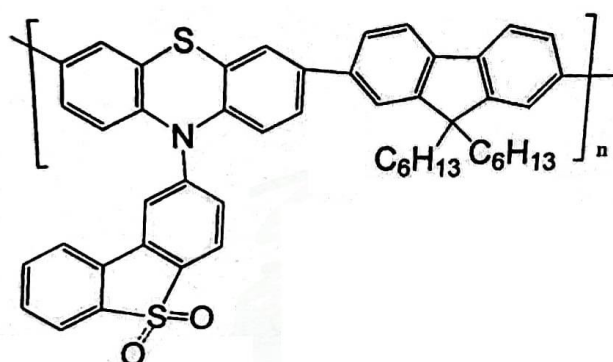


Figura 5.1 – Estrutura química do CP6.

5.1.1 TADF no PTZ-DBTO₂

Como discutido na Subseção 2.2.5, a rotação entre os fluoróforos D e A gera um estado CT menos energético, reduzindo o *gap* entre os estados singleto e tripleto. A Fig. 5.2 ilustra como o estado singleto de transferência de carga (1CT) se encontra energeticamente próximo do estado tripleto localmente excitado (3LE), o que favorece o cruzamento intersistemas e o cruzamento intersistemas reverso, processos essenciais para a ocorrência de fluorescência atrasada (DF).

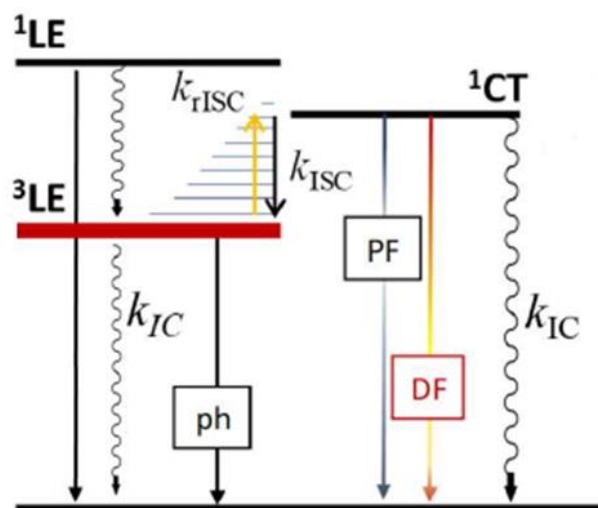


Figura 5.2 – Representação da fluorescência atrasada em níveis de energia (Nobuyasu, 2018).

No PTZ-DBTO₂, o fluoróforo doador é o PTZ e o aceitador é o DBTO₂, representados na Fig. 5.3a pelas cores vermelho e azul, respectivamente. A Fig. 5.3b mostra a estrutura do copolímero obtida por cristalografia de raios X, na qual se

observa que o PTZ-DBTO₂ apresentou uma conformação axial, com os segmentos D-A rotacionados, o que indica a formação do estado CT.

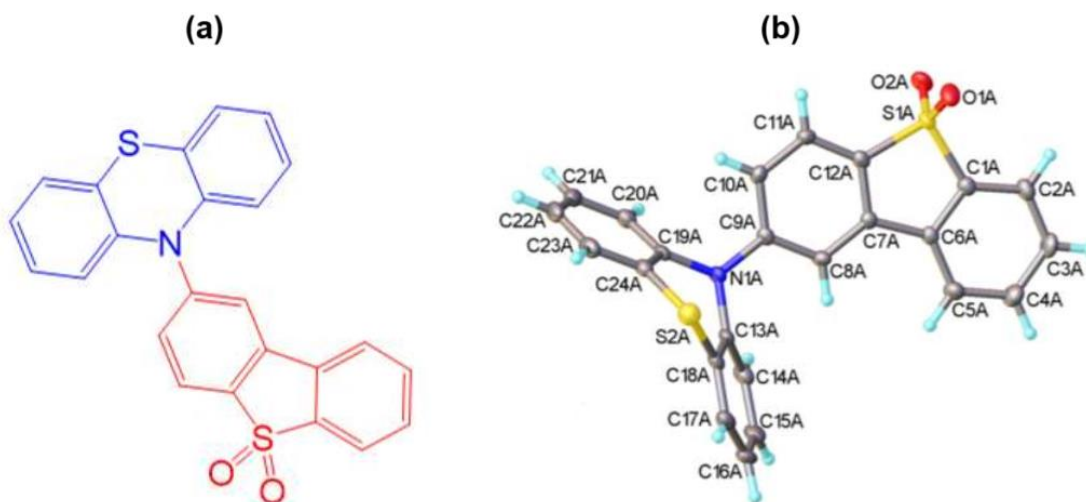


Figura 5.3 – PTZ-DBTO₂ representação (a) planar e (b) tridimensional (Nobuyasu, 2018).

A Fig. 5.4 apresenta a caracterização óptica do cromóforo PTZ-DBTO₂ e de seus segmentos D e A, conforme dados da literatura (Nobuyasu et al., 2016). Observa-se que o espectro de absorção do PTZ-DBTO₂ resulta, essencialmente, da sobreposição dos espectros de absorção do doador e do aceitador, exibindo duas bandas, sendo a menos energética localizada entre 300 e 350 nm.

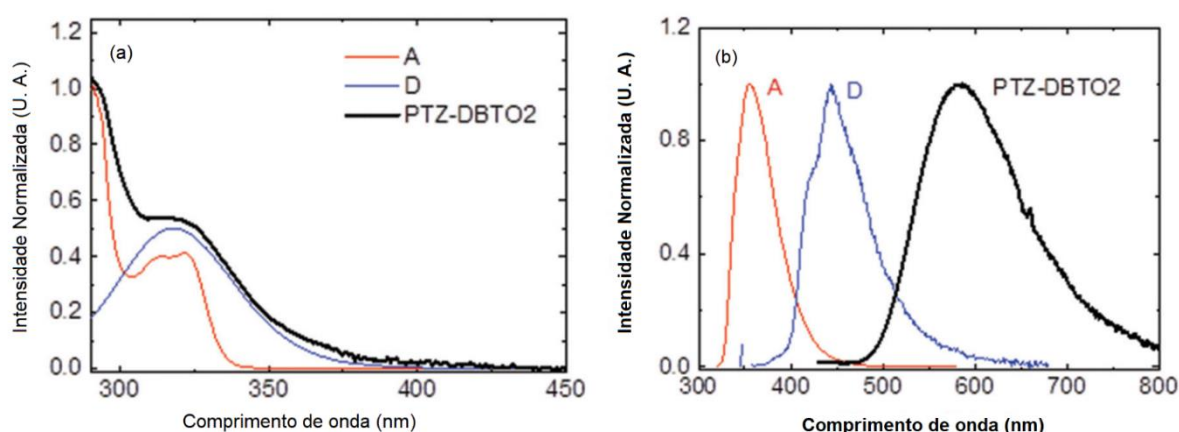


Figura 5.4 – Espectros de absorção (a) e emissão (b) do PTZ-DBTO₂ (Nobuyasu, 2018).

Na Fig. 5.4b, verifica-se que o espectro de emissão do PTZ-DBTO₂ apresenta uma banda larga, com um único pico próximo a 600 nm. A emissão do copolímero tem um deslocamento pronunciado para o vermelho em comparação aos espectros de

emissão dos fluoróforos isolados, o que constitui forte evidência do caráter de transferência de carga do estado excitado. Esses resultados indicam que o CP6 pode ser um bom material para TADF.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para este estudo, o CP6 foi manipulado em solução e em filme fino. As concentrações das soluções variam de $1 \cdot 10^{-4} \text{ mg/mL}$ a $1 \cdot 10^{-1} \text{ mg/mL}$. Os solventes utilizados foram clorofórmio (CHL), tolueno (TOL) e tetrahidrofurano (THF), e as medidas foram realizadas utilizando uma cubeta de quartzo.

Para as medidas em filme fino, o material foi depositado a partir de solução concentrada (1 mg/mL) por *spin-coating* e *drop-casting* sobre substratos de quartzo. Também foram preparadas amostras contendo CP6 misturado, na mesma proporção, com Zeonex e PMMA, que atuam como espaçantes.

5.2.1 Espectros de Absorção e Fotoluminescência

A Fig. 5.5 apresenta os espectros de absorção do CP6 em solução e em filme. De modo geral, observa-se que a absorção do CP6 possui uma banda mais energética, que termina em torno de 315 nm , associada ao DBTO₂, e outra na região entre 315 a 400 nm , coerente com o espectro de absorção mostrado na Fig. 5.4a. A absorção das moléculas do tipo fluorenos-etilenos também ocorre na região de 350 nm (Lee; Nakamura; Tsutsui, 2001), podendo, portanto, estar sobreposta à absorção do PTZ.

Nas medidas em solução (Fig. 5.5a), na região do UV, há forte interferência do solvente. O espectro em tolueno, apesar de apresentar melhor definição, foi cortado em 325 nm , devido à saturação do sinal. Já os espectros em clorofórmio, embora ruidosos, permitem obter mais informações sobre a absorção do material. Em filme fino (Fig. 5.5b), não foi observada diferença significativa com a utilização de diferentes espaçantes (Mc Auley, 2007; Shundo et al., 2012).

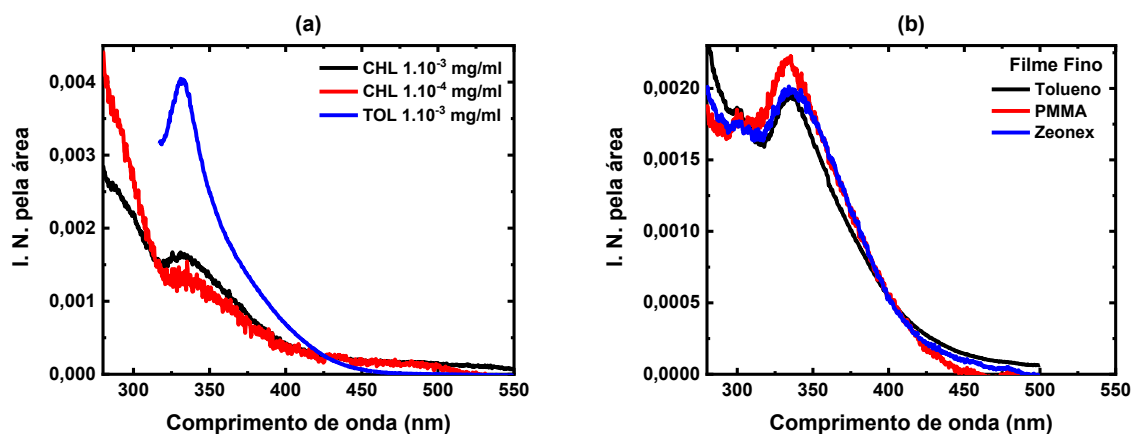


Figura 5.5 – Espectros de absorção do CP6 (a) em solução e (b) em filme.

A Fig. 5.6 apresenta os espectros de PL do CP6, obtidos por meio do fluorímetro. As medidas foram realizadas em diferentes solventes com o objetivo de selecionar aquele mais adequado para as análises de tempo de vida. A variação da concentração, por sua vez, permite verificar a ocorrência de transferência de energia do tipo FRET (Seção 2.4).

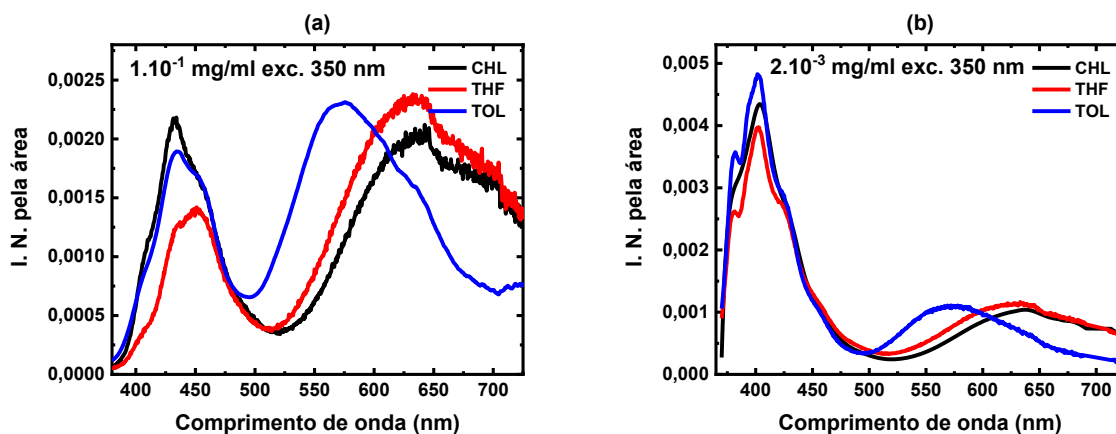


Figura 5.6 – Espectros de PL do CP6 na concentração de (a) 1.10^{-1} mg/ml e (b) 2.10^{-3} mg/ml diluídos em CHL, THF e TOL.

A banda de emissão na região entre 550 e 700 nm é atribuída ao PTZ-DBTO₂, conforme pode ser comparado à Fig. 5.4b (Nobuyasu et al., 2016). Observa-se um deslocamento do pico de emissão em função do solvente: nas soluções diluídas em CHL e THF, o pico aparece em 615 nm, enquanto na solução em TOL ocorre em 570 nm. A banda de emissão mais energética do CP6 é atribuída ao cromóforo de fluoreno (9,9-dihexil-2,7-fluoreno), situada entre 400 e 500 nm, em concordância com

a região de emissão características dos fluorenos (Lee; Nakamura; Tsutsui, 2001; Renzi et al., 2019).

O deslocamento para o vermelho nas soluções em CHL e THF é explicado pela perda de energia do CP6 devido a interações com as moléculas do solvente. O clorofórmio e o tetrahidrofurano apresentam índices de polaridade maiores em comparação ao tolueno, que está entre os solventes orgânicos de menor polaridade (Reichardt; Welton, 2010). Segundo a tabela de Reichardt, os valores de polaridade são: CHL (0,259), THF (0,605) e TOL (0,099).

Na Fig 5.6a, observa-se que a concentração de 1.10^{-1} mg/mL favorece a transferência de energia ressonante, pois a emissão do PTZ-DBTO₂ apresenta intensidade equivalente à do fluoreno. No entanto, o mesmo não é verificado na Fig. 5.6b, em que a solução está 50 vezes mais diluída. Nesse caso, nota-se que a emissão do PTZ-DBTO₂ é significativamente menor, em razão da excitação em 350 nm , que não corresponde a um pico de absorção, e da maior separação entre as moléculas pelo solvente, o que dificulta a TE.

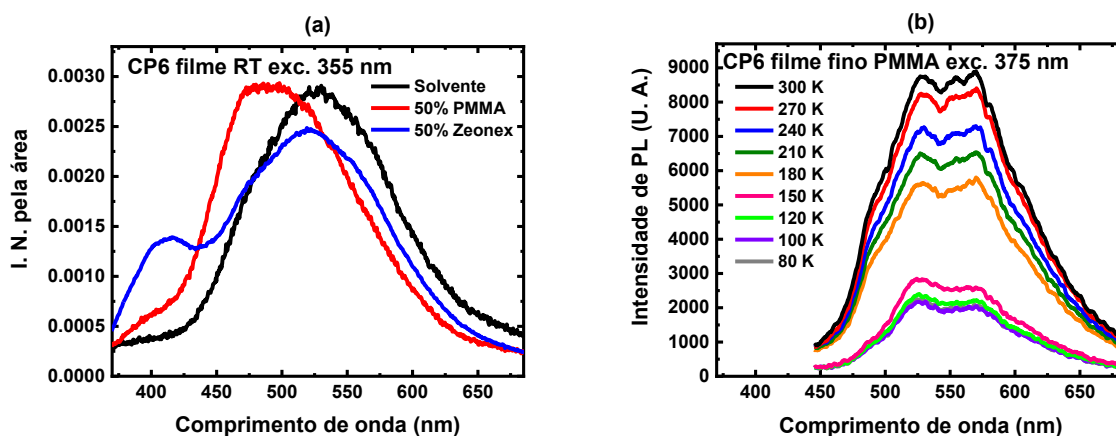


Figura 5.7 – Espectros de PL do CP6 em filme fino (tolueno) com excitação em 355 nm em (a) temperatura ambiente (RT) e (b) com excitação em 375 nm e variação de temperatura.

Após o estudo dos diferentes solventes em solução, o tolueno foi escolhido para as medidas em filme, devido à sua menor interação com as moléculas do polímero. A Fig. 5.7 apresenta os espectros de fotoluminescência do CP6 em filme, tanto em temperatura ambiente (Fig. 5.7a) quanto com variação de temperatura (Fig. 5.7b). É possível observar uma diferença significativa nos espectros quando comparados às emissões em solução (Fig. 5.6). Em filme fino, as moléculas ficam muito próximas

umas das outras, facilitando a transferência de energia do tipo Förster do fluoreno para o PTZ-DBTO₂. Na Fig. 5.7a, o uso do espaçante teve como objetivo manter a emissão do doador; no entanto, apenas o filme com Zeonex apresentou emissão do fluoreno, ainda que muito menos intensa do que em solução.

A Fig. 5.7b apresenta os espectros de PL em diferentes temperaturas. Como discutido no Capítulo 2, em baixas temperaturas a fluorescência atrasada (DF) é prejudicada, devido à baixa ocorrência de cruzamento intersistemas. A escolha do PMMA e da excitação em 375 nm deve-se ao fato de que essas medidas foram realizadas na UEL, e não em Durham, exigindo a adaptação de alguns parâmetros.

Desta forma, foi possível observar a diminuição gradual da intensidade com a queda da temperatura, como esperado. Para confirmar a ocorrência de TADF no CP6, são necessárias medidas resolvidas no tempo; entretanto, a PL estacionária em baixa temperatura indica que existem canais de transferência de excitação influenciados por essa variação.

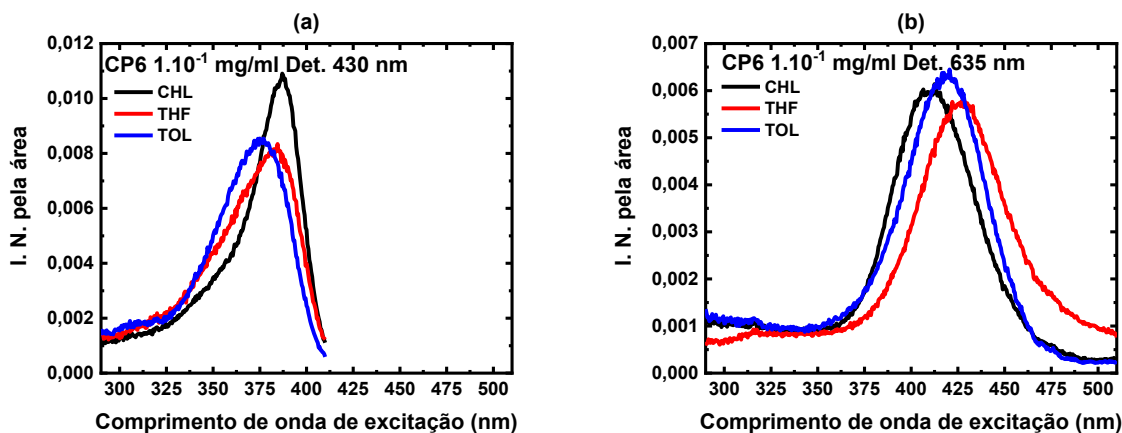


Figura 5.8 – Espectros de PLE do CP6 a 1.10^{-1} mg/ml com detecção em (a) 430 nm e (b) 635 nm em diferentes solventes.

As medidas de PLE foram realizadas no fluorímetro na Universidade de Durham. A Fig. 5.8 apresenta os espectros de PLE em solução diluída em diferentes solventes, com detecção em 430 nm, região de emissão do fluoreno, e em 635 nm, região de emissão do PTZ-DBTO₂. Na Fig. 5.8a, observa-se que, para todos os solventes, há um pico de excitação entre 365 e 385 nm, o qual corresponde à excitação direta do cromóforo 9,9-dihexil-2,7-fluoreno e está na região do espectro de

absorção do CP6 (Fig. 5.5). Não se verificam mudanças significativas com a alteração do solvente.

Na Fig. 5.8b, correspondente à detecção na região do PTZ-DBTO₂, observa-se um deslocamento do pico de excitação para o vermelho, entre 400 e 450 nm. Essa região está fora da absorção do CP6, entretanto, corresponde à emissão do fluoreno e do PTZ (Fig. 5.4b). Cabe ressaltar que, na medida de PLE, não se realiza a análise direta de transferência de energia, mas a verificação de que a excitação desses cromóforos pode resultar em emissão em 635 nm. Portanto, tanto a excitação direta, quanto a TE são responsáveis pela emissão do PTZ-DBTO₂.

5.2.2 Medidas Resolvidas no Tempo

As medidas de PL em função do tempo são essenciais para o estudo de TADF, pois permitem observar as transições que ocorrem ao longo do tempo. Para essas medidas, foi utilizada a técnica de fluorescência chaveada resolvida no tempo (TRGL), descrita na Seção 3.7.

A Fig. 5.9 apresenta os espectros de PL resolvida no tempo para as soluções da Fig. 5.6, nas quais o CP6 foi diluído em CHL, THF, TOL, com concentrações de 1.10^{-1} mg/mL e 2.10^{-3} mg/mL . A excitação foi realizada em 355 nm, único comprimento de onda disponível na região do violeta.

O primeiro fenômeno observado é o decaimento da emissão do fluoreno e o aumento gradual da emissão do PTZ-DBTO₂ nos primeiros 15 ns de tempo de atraso (DT). Como a técnica utiliza um laser pulsado, não se pode afirmar que a emissão do aceitador se deve à saturação dos estados do doador; o que ocorre é o decaimento radiativo e não radiativo do fluoreno, sendo que parte do não radiativo é transferida para o PTZ-DBTO₂, que, por sua vez, emite fótons provenientes tanto de excitação direta quanto da energia transferida do doador. O aumento da emissão do PTZ-DBTO₂ nos primeiros nanossegundos está associado ao seu maior tempo de decaimento.

Em torno de 18 ns, não há mais emissão do fluoreno, e observa-se a maior intensidade de emissão do PTZ-DBTO₂. As Figuras 5.9a e 5.9b não evidenciam esse comportamento com a mesma clareza das demais, no entanto, conforme verificado na Fig. 5.6, as medidas em CHL sofrem influência significativa do solvente. Nesta técnica, a baixa intensidade de emissão das soluções em CHL resultou em espectros com elevado ruído de fundo.

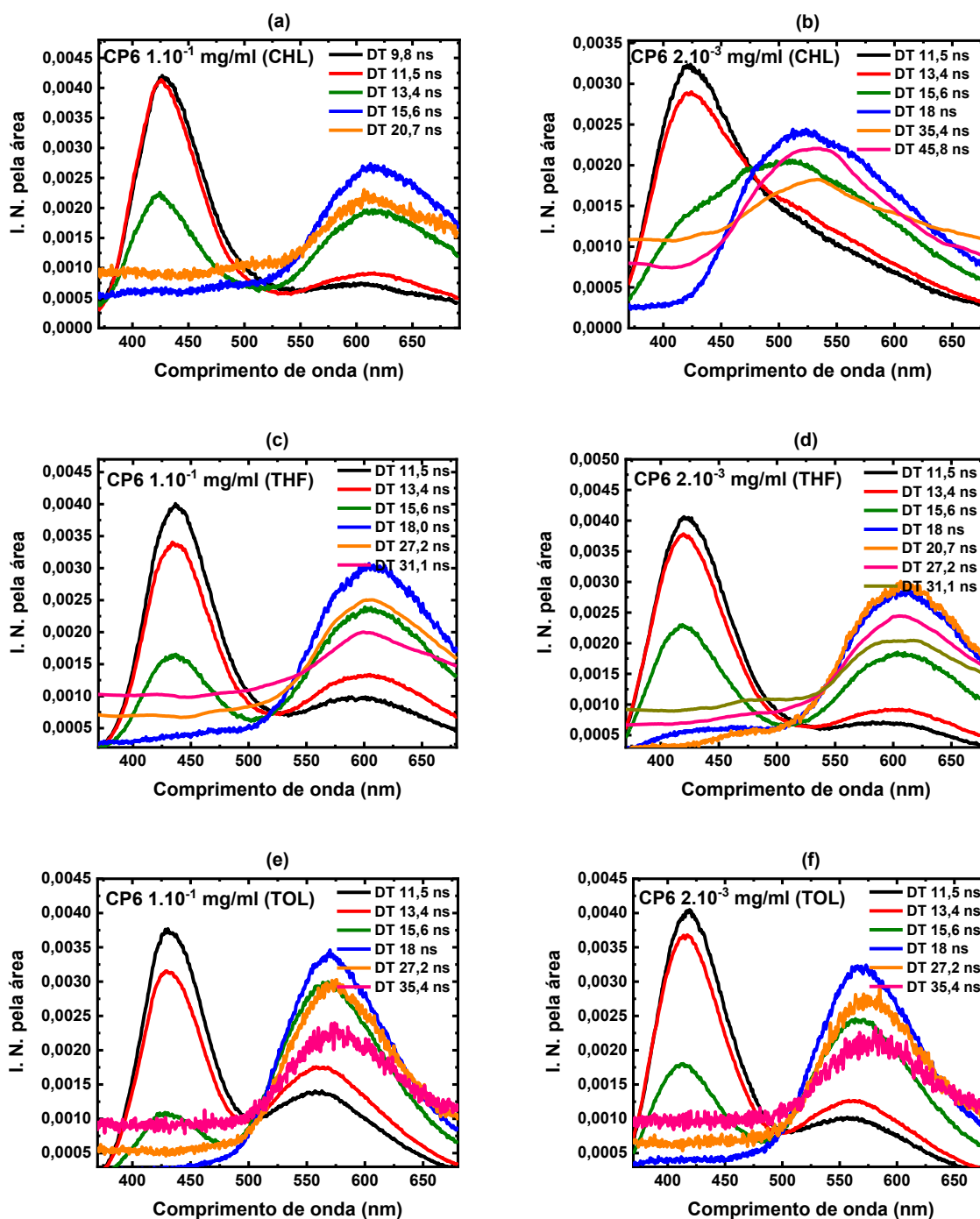


Figura 5.9¹ – Espectros de PL do CP6 em solução diluída em CHL nas concentrações (a) $1 \cdot 10^{-1}$ mg/ml e (b) $2 \cdot 10^{-3}$ mg/ml, em THF, (c) $1 \cdot 10^{-1}$ mg/ml e (d) $2 \cdot 10^{-3}$ mg/ml e em TOL, (e) $1 \cdot 10^{-1}$ mg/ml e (f) $2 \cdot 10^{-3}$ mg/ml em diferentes tempos de atraso (DT), com excitação em 355 nm.

Em todos os gráficos da Fig. 5.9, a emissão do CP6 cessa após aproximadamente 40 ns, indicando que não foi detectada fluorescência atrasada nem fosforescência. Esse comportamento ocorre devido à perda da excitação dos estados

¹ Todos os tempos de atraso e integração possuem Algarismos significativos da ordem de grandeza de 0,1 ns. A fim de evitar poluição visual nos gráficos, foram utilizados apenas quatro algarismos significativos, independente da ordem de grandeza representada.

tripletos para o oxigênio molecular dissolvido na solução e no espaço vazio da cubeta. Portanto, não há fosforescência e a conversão intersistemas reversa não ocorre, impedindo a DF.

Essas medidas em atmosfera foram importantes para confirmar o uso do tolueno como o solvente mais adequado para o CP6. Nesta faixa temporal, é interessante realizar medidas de TCSPC para obter com maior precisão os tempos de decaimento da fluorescência do fluoreno e do PTZ-DBTO₂. Para a observação da TADF, foi necessário realizar a desgaseificação do O₂ das soluções, procedimento descrito na Subseção 3.7.2.

A Fig. 5.10 apresenta as medidas de TRGL da solução desgaseificada do CP6 em tolueno, com concentração de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mL}$. À esquerda, estão os espectros normalizados pelo tempo de integração. Como as medidas foram realizadas na mesma solução, sem alteração da montagem experimental ou dos parâmetros de aquisição, a normalização pelo tempo de integração permite comparar diretamente a intensidade de cada medida. À direita, encontram-se os espectros normalizados pela área, procedimento que possibilita a comparação entre medidas com diferentes eficiências, sem perda de informação sobre a proporção entre os picos.

Nas Figuras 5.10a e 5.10b, já é possível observar a influência da desgaseificação do O₂ na emissão do CP6. Na faixa dos nanossegundos, detecta-se com clareza emissão até 58,8 ns após o pulso do laser, um tempo ligeiramente superior ao observado nas soluções gaseificadas (Fig. 5.9). O comportamento da emissão não apresentou alterações nessa faixa temporal: o fluoreno emite nos primeiros nanossegundos, enquanto a emissão do PTZ-DBTO₂ aumenta gradualmente, supera o fluoreno e persiste após o término da emissão do doador.

Na faixa dos microssegundos (Figuras 5.10c e 5.10d), é possível confirmar a presença de DF no CP6, tanto pela observação de emissão após tempos superiores ao característico da fluorescência, quanto pela comparação com a solução gaseificada. Verifica-se que a emissão do PTZ-DBTO₂ nessa faixa temporal é decorrente do ISC reverso (RISC); caso contrário, ela teria sido observada nos espectros da Fig. 5.9. Também se observa a intensidade máxima da DF em 19,9 μs e o decaimento da intensidade de emissão, a partir desse ponto, que se estende até 891,3 ms, conforme mostrado Fig. 5.10e.

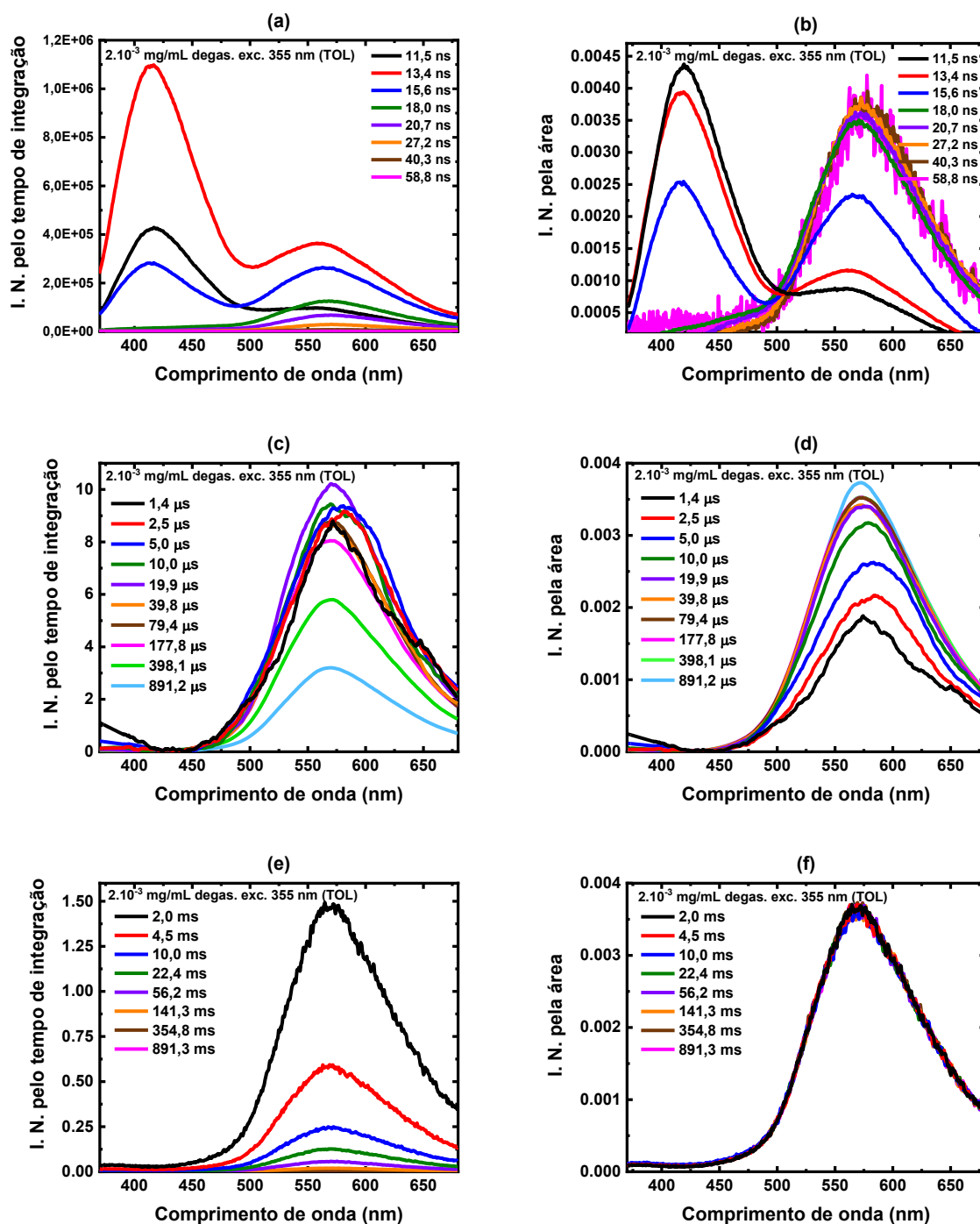


Figura 5.10 – Espectros de PL do CP6 em solução desgaseificada diluída em TOL na concentração 2.10^{-3} mg/mL em diferentes normalizações e faixas de tempo de atraso. Faixa dos nanossegundos: (a) normalização pelo tempo de integração e (b) normalização pela área. Faixa dos microssegundos: (c) normalização pelo tempo de integração e (d) normalização pela área. Faixa dos milissegundos: (e) normalização pelo tempo de integração e (f) normalização pela área.

Na faixa dos milissegundos (Figuras 5.10e e 5.10f), torna-se difícil distinguir se a emissão observada corresponde a fluorescência atrasada ou fosforescência. Em teoria, é esperado um deslocamento para o vermelho quando ocorre fosforescência; em contrapartida, quanto mais energeticamente próximo o estado tripleto estiver do estado CT, maior é a eficiência da TADF. Portanto, é possível que ocorra uma sobreposição dos dois tipos de decaimento. Uma maneira de diferenciar a DF da fosforescência é por meio de medidas em baixa temperatura, metodologia que não foi viável para medidas em solução, mas que será apresentada nos resultados obtidos em filme fino, juntamente a distinção dos estados LE e CT, que também não foi possível observar em solução.

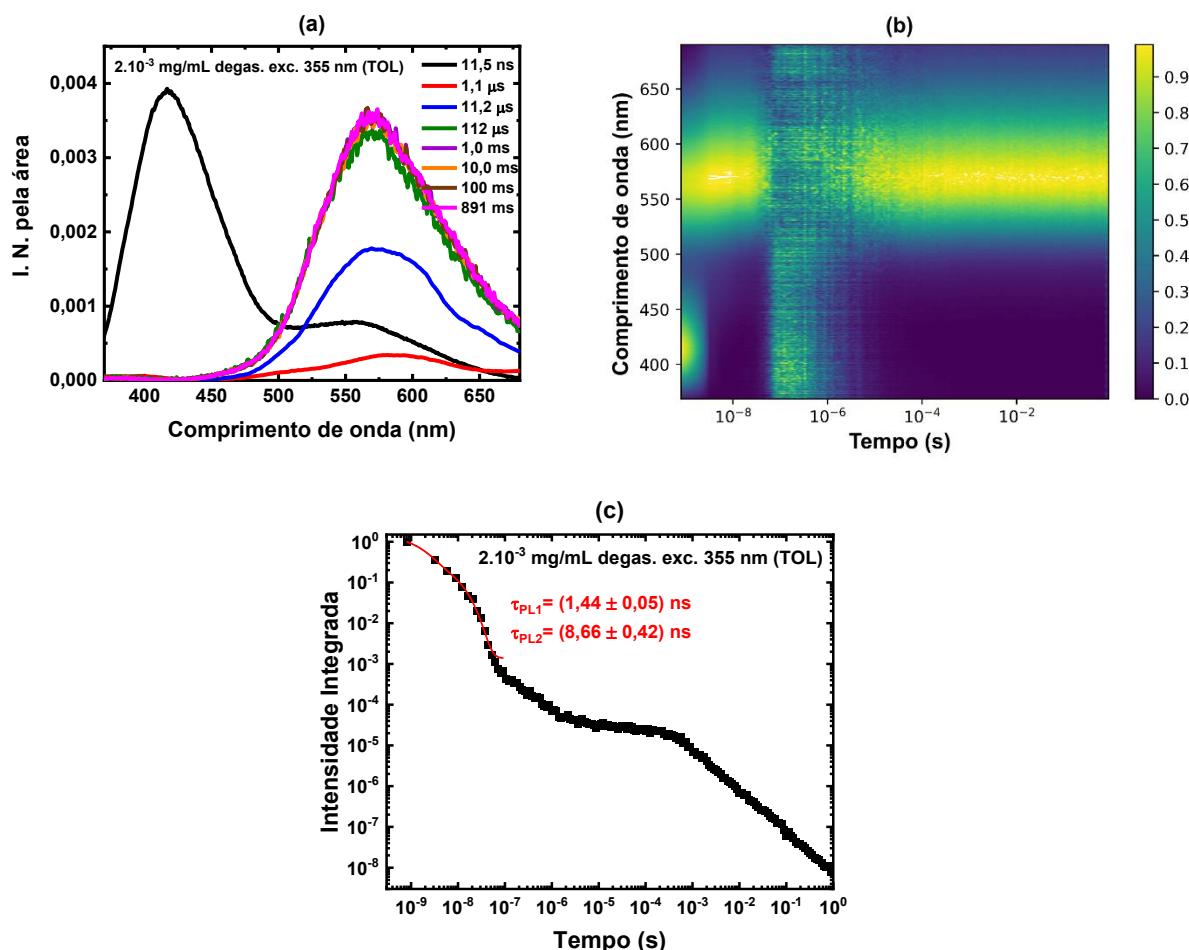


Figura 5.11 – Dinâmica do CP6 em solução desgaseificada diluída em TOL na concentração 2.10^{-3} mg/ml . (a) PL em diferentes tempos de atraso, (b) intensidade integrada em função do comprimento de onda e do tempo de atraso e (c) intensidade integrada em função do tempo.

A Fig. 5.11 reúne as informações sobre a dinâmica do CP6 em solução. Na Fig. 5.11a são apresentados os espectros de PL evoluindo no tempo, abrangendo cada ordem de grandeza. Observa-se que, na faixa de centenas de nanossegundos, após o decaimento da fluorescência, não há emissão detectável.

A Fig. 5.11b também mostra a evolução temporal da emissão, porém com a adição de um gradiente de cores que representa a intensidade de emissão em função comprimento de onda. Nessa representação, torna-se evidente a distinção entre a fluorescência e a fluorescência atrasada: em 10^{-9} s ocorre emissão do fluoreno e do PTZ-DBTO₂; em seguida, até 10^{-7} s, observa-se apenas a PL do PTZ-DBTO₂, devido ao seu maior tempo de decaimento. Entre 10^{-7} s e 10^{-5} s, a ausência ou baixa intensidade de emissão torna o gráfico ruidoso. Após os 10^{-5} s, detecta-se a DF proveniente do PTZ-DBTO₂, cuja emissão, possivelmente sobreposta à fosforescência, persiste até a aquisição do último espectro.

Por fim, a Fig. 5.11c apresenta a curva de decaimento de emissão do CP6 em solução. Nela, o decaimento da fluorescência pode ser facilmente identificado e ajustado, resultando em tempos de vida de 1,44 e 8,66 ns. Também é possível observar decaimentos na faixa dos microssegundos e dos milissegundos; contudo, não foi possível realizar um ajuste multiexponencial com valor de X^2 próximo de 1 e resíduos reduzidos. Uma possível justificativa é o elevado tempo de integração, que registra um número significativo de fótons de fundo, exigindo um tratamento de dados mais complexo para esses espectros. Ainda assim, considerando as faixas de tempo em que ocorrem, é possível atribuí-los, respectivamente, ao decaimento da DF e ao da fosforescência.

A Fig. 5.12 apresenta os resultados de TRGL para o CP6 em filme fino em matriz de Zeonex. Nas Figs. 5.12a e 5.12b, têm-se as medidas em temperatura ambiente (RT, do inglês *room temperature*), enquanto nas Figs. 5.12c e 5.12d as medidas foram realizadas a 80 K. À esquerda, é apresentada a faixa de nanossegundos em maior detalhe e, à direita, os espectros de PL resolvida no tempo para todo o intervalo da medida.

Na faixa dos nanossegundos, é possível observar um deslocamento gradual para o vermelho. Esse comportamento indica que a emissão da fluorescência convencional ($LE^1 \rightarrow S^0$) é gradualmente superada pela emissão do estado de transferência de carga ($CT^1 \rightarrow S^0$). Na Fig. 5.12b, observa-se que a emissão

proveniente do estado CT^1 se inicia em 514 nm . Segundo Nobuyasu, é possível determinar a energia do estado CT^1 a partir do início da DF em temperatura ambiente (Nobuyasu et al., 2018); portanto, para o CP6 em Zeonex, o comprimento de onda de 514 nm corresponde a uma energia de $2,41\text{ eV}$.

Na faixa dos milissegundos, a emissão volta a apresentar características semelhantes às observadas nos primeiros nanossegundos após o pulso do laser. Isso pode indicar que, como proposto, o *gap* entre os estados singleto e tripleto é muito baixo; mais especificamente, que LE^1 e LE^3 são muito próximos, e que o estado CT^1 está energeticamente abaixo deles.

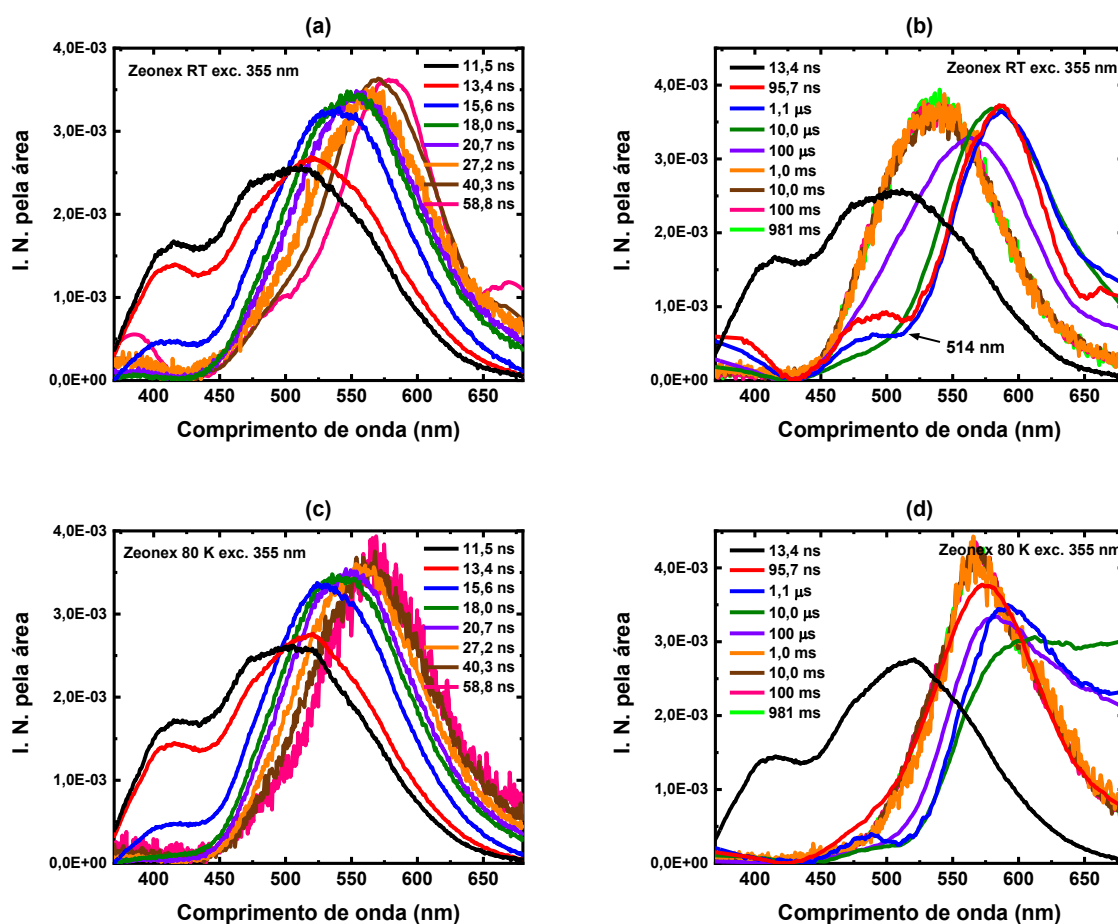


Figura 5.12 – Dinâmica do CP6 em filme fino em matriz de Zeonex. (a) PL em temperatura ambiente na faixa dos nanossegundos, (b) PL em temperatura ambiente para diferentes tempos de atraso, (c) PL em 80 K na faixa dos nanossegundos, (b) PL em 80 K para diferentes tempos de atraso.

Devido à normalização pela área, as Figs. 5.12c e 5.12d não apresentam diferenças significativas nas medidas em baixas temperaturas. Para uma melhor análise, é necessário considerar a intensidade integrada. Nos gráficos da Fig. 5.13,

essas diferenças tornam-se evidentes: a Fig. 5.13a mostra o pico de intensidade de emissão se deslocando para o vermelho até 10^{-7} s, seguido por ruídos devido ao fim da fluorescência. Em 10^{-5} s, inicia-se a fluorescência atrasada, com o espectro se deslocando para o azul, permanecendo assim até a faixa temporal da fosforescência. Já na Fig. 5.13b, que representa a mesma medida a 80 K, observa-se que a intensidade de emissão na faixa temporal da DF é ruidosa, e a emissão só volta a ser claramente identificável em 10^{-4} s, em concordância com o caráter termicamente ativado da DF.

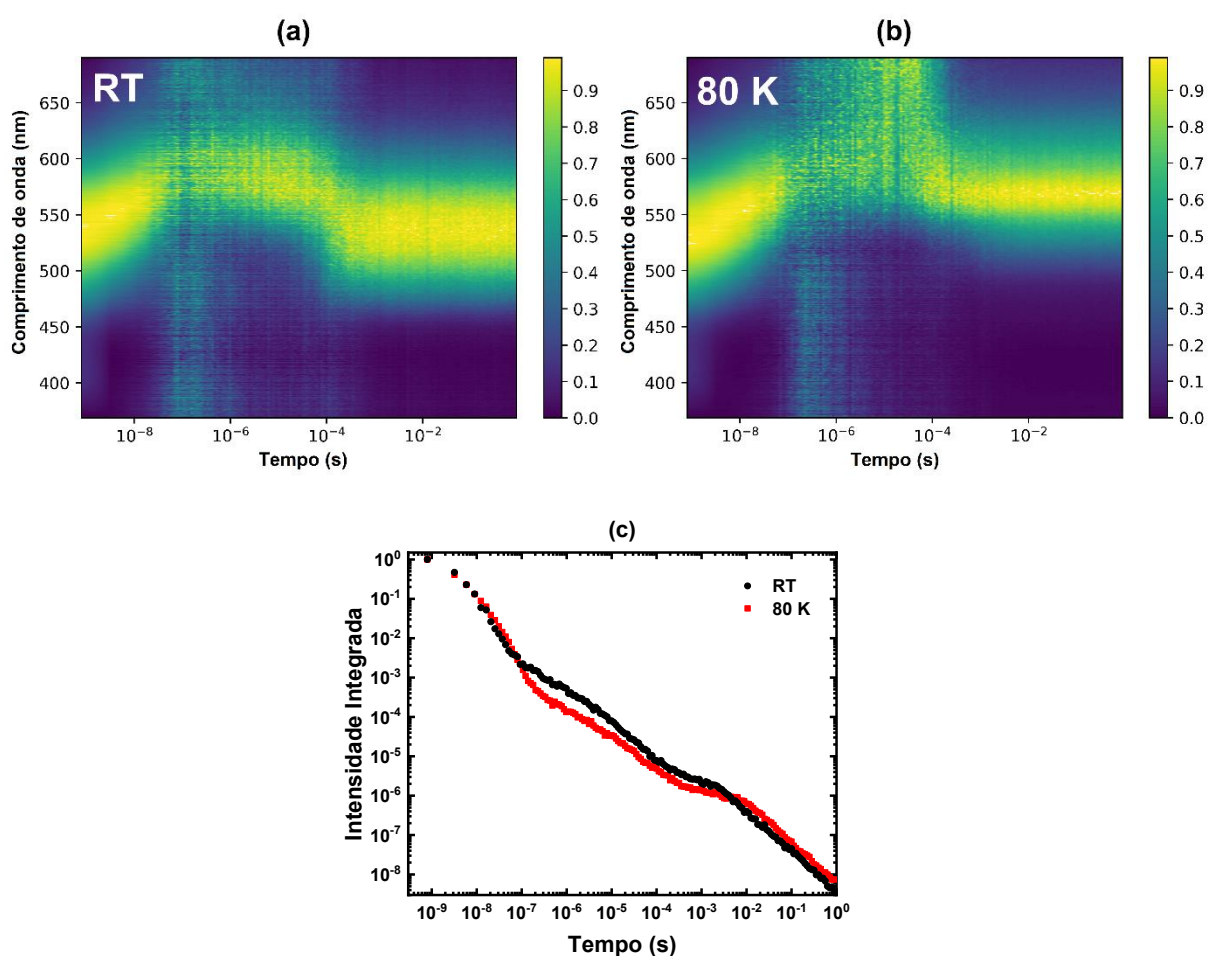


Figura 5.13 – Dinâmica do CP6 em filme fino em matriz de Zeonex. (a) Intensidade integrada em função do comprimento de onda e do tempo de atraso em temperatura ambiente, (b) intensidade integrada em função do comprimento de onda e do tempo de atraso em 80 K e (c) intensidade integrada em função do tempo em temperatura ambiente (preto) e em 80 K (vermelho).

A intensidade integrada em função do tempo para as duas temperaturas, apresentada na Fig. 5.13c, evidencia novamente que a DF é mais intensa em

temperatura ambiente, devido à energia térmica que favorece o RISC. Por outro lado, na faixa temporal da fosforescência, a emissão do estado tripleto se destaca em baixas temperaturas, pois, na ausência de RISC, a excitação permanece no estado tripleto até decair, radiativa ou não radiativamente.

5.2.2.1 Fluorescência atrasada em função da potência

A metodologia da fluorescência atrasada em função da potência constitui uma técnica complementar, cuja finalidade é descartar a ocorrência da transição radiativa denominada aniquilação tripleto-tripletto (TTA), discutida na Subseção 2.2.4.

Na montagem experimental de TRGL, foi selecionado um tempo de atraso de 1 μ s; o tempo de integração foi mantido fixo enquanto a potência do laser foi variada. A Fig. 5.14 apresenta os resultados de intensidade integrada em função da potência do laser.

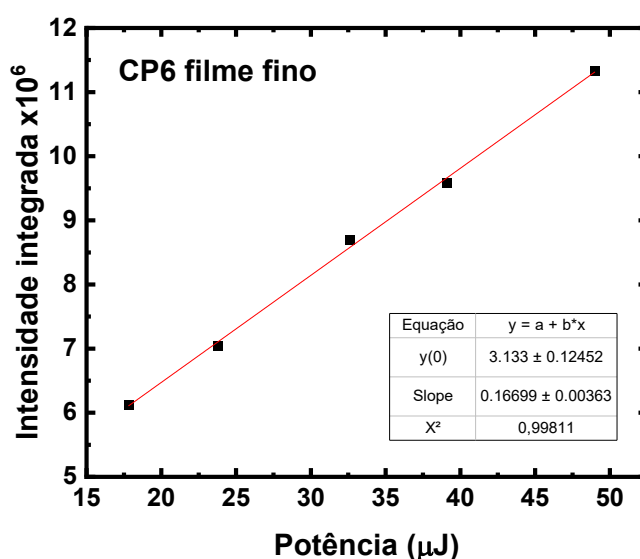


Figura 5.14 – Intensidade de DF do CP6 em função da potência.

Caso a TTA estivesse presente no CP6, a curva da Fig. 5.14 deveria exibir um comportamento proporcional à raiz quadrada da potência incidente. No entanto, observa-se um comportamento linear, o que confirmado pelo ajuste linear ($y = a + bx$), que descreveu adequadamente os dados experimentais e apresentou X^2 próximo de 1. Dessa forma, pode-se concluir que as emissões observadas na faixa temporal

dos nanossegundos são provenientes da fluorescência atrasada e não do processo de TTA.

5.2.3 Simulações dos Orbitais Moleculares

As simulações dos orbitais moleculares contribuem para a visualização espacial da molécula, permitindo ilustrar a angulação das ligações entre diferentes átomos. Além disso, são utilizadas para estimar os níveis de energia da molécula.

A Fig. 5.15 apresenta a representação espacial de um mero do CP6. Nela, é possível observar a angulação entre o PTZ e o DBTO₂, resultante da geometria das ligações do nitrogênio e responsável pelo caráter TADF do CP6.

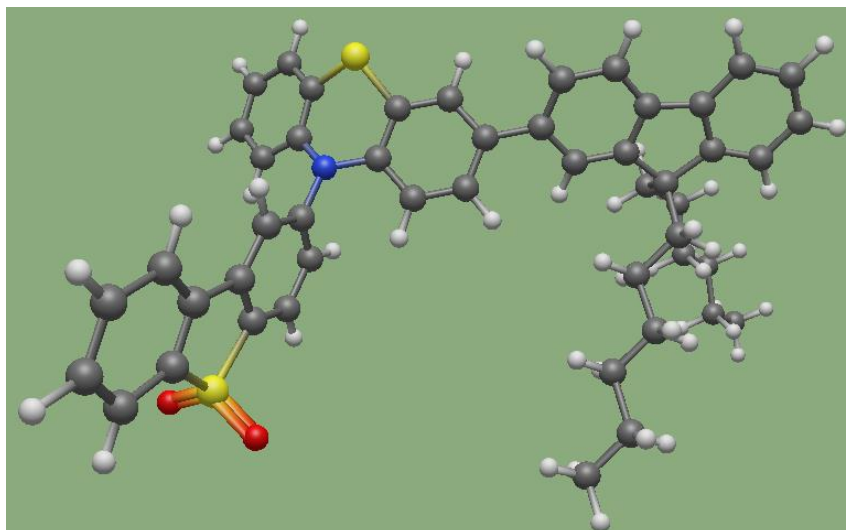


Figura 5.15 – Representação espacial do CP6 contendo os seguintes átomos: hidrogênio (branco), carbono (cinza), nitrogênio (amarelo), oxigênio (vermelho) e enxofre (azul).

A Fig. 5.16 apresenta a simulação da distribuição espacial dos orbitais ocupados do CP6. As nuvens vermelhas e azuis representam uma probabilidade maior ou igual a 3% de encontrar o elétron nessas regiões, enquanto as cores distinguem os sinais da função de onda.

Na Fig. 5.16a, observa-se que o HOMO da molécula está localizado na unidade PTZ, com energia de $-4,987\text{ eV}$. Ressalta-se que o valor negativo indica um elétron ligado; assim, para ionizar a molécula de CP6 a partir do estado fundamental, seria necessária, no mínimo, uma energia de $4,987\text{ eV}$. As Figs. 5.16b e 5.16c mostram os

níveis de energia correspondentes aos orbitais mais altos ocupados na região do fluoreno e do DBTO₂, respectivamente.

Mais especificamente, o último orbital ocupado na região do fluoreno corresponde ao HOMO -1 do CP6, ou seja, está localizado um nível abaixo do HOMO da molécula, com energia de $-5,635\text{ eV}$. Já o último orbital ocupado na região da unidade DBTO₂ é o HOMO -5 da molécula, com energia de $-6,760\text{ eV}$.

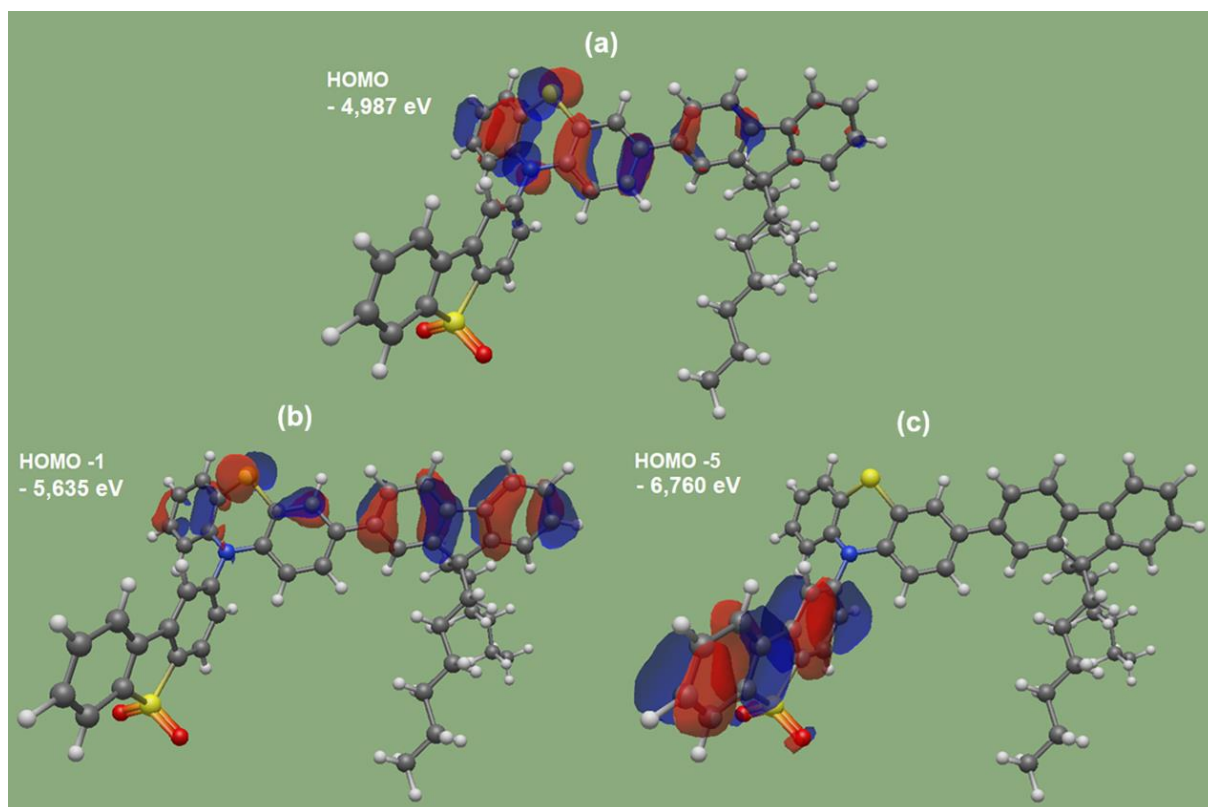


Figura 5.16 – Simulação dos orbitais moleculares ocupados de um mero do CP6.

A Fig. 5.17 apresenta a distribuição espacial dos orbitais desocupados. Na Fig. 5.17a, observa-se que o LUMO da molécula está localizado na unidade DBTO₂, com energia de $-1,965\text{ eV}$. A localização do HOMO na unidade PTZ e do LUMO na unidade DBTO₂ era esperada, uma vez que, conforme foi discutido na Seção 5.1, essas unidades atuam como doadora e aceitadora, respectivamente.

Na Fig. 5.17b, observa-se que o primeiro orbital desocupado na região do fluoreno corresponde ao orbital LUMO +2 do CP6, com energia de $-1,032\text{ eV}$. Já na Fig. 5.17c, o primeiro orbital desocupado na região do PTZ é o orbital LUMO +4, com energia de $-0,397\text{ eV}$.

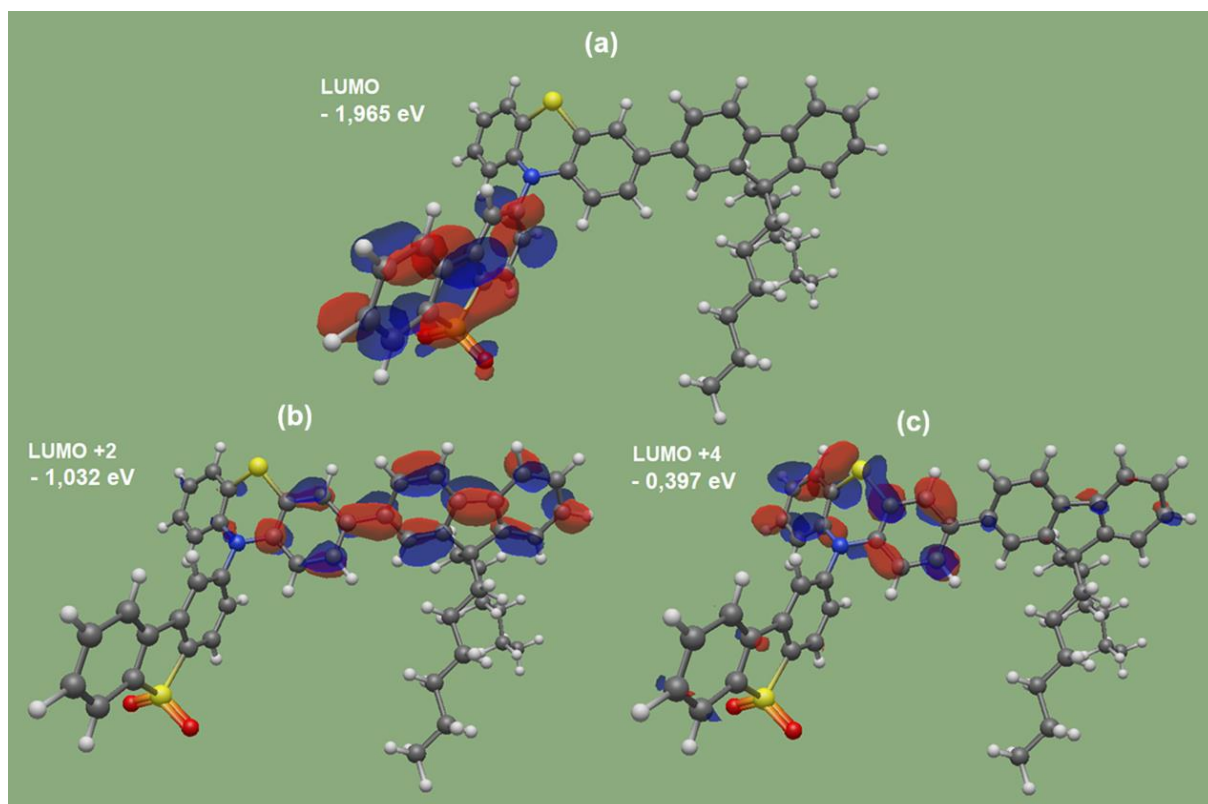


Figura 5.17 – Simulação dos orbitais moleculares desocupados de um mero do CP6.

A partir dos valores de energia dos orbitais calculados pela simulação, é possível representar os orbitais ocupados e desocupados para cada região que constitui o CP6 em diagrama de níveis de energia, como é mostrado na Fig. 5.18.

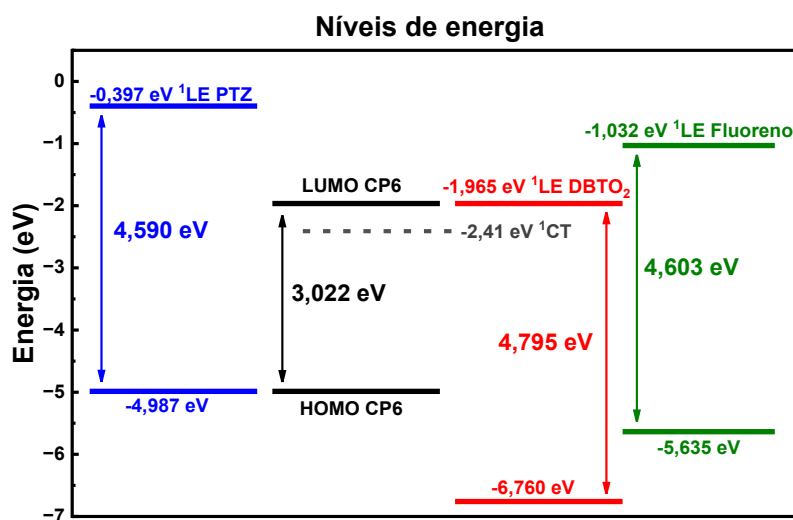


Figura 5.18 – Diagrama de níveis de energia do CP6 a partir dos valores da simulação.

Na Fig. 5.18, observa-se que o *gap* simulado do CP6 apresenta um valor de 3,022 eV, inferior ao *gap* de cada uma das unidades que o compõem. Este resultado é coerente com os espectros de fotoluminescência do PTZ e do DBTO₂ isolados, apresentados na Fig. 5.4b.

Além disso, o diagrama de níveis de energia indica que a energia do estado ¹CT, obtida a partir do espectro de fluorescência atrasada do CP6, encontra-se abaixo do LUMO do mero, em concordância com a teoria de transferência de carga intramolecular, discutida anteriormente, na qual a rotação da molécula durante o tempo de vida do estado excitado conduz à formação de um estado de menor energia.

5.2.3.1 Simulação de cinco meros

Apesar de as simulações serem uma ferramenta extremamente importante no estudo de novas moléculas, em razão do cálculo robusto envolvido na modelagem, torna-se inviável a simulação de grandes cadeias poliméricas. Dessa forma, é necessário avaliar se a comparação entre a modelagem de um mero e os resultados experimentais do polímero é conceitualmente válida.

Nesse contexto, a Fig. 5.19 apresenta a modelagem de cinco meros do CP6. É possível observar que a cadeia principal adquire curvatura e torção com a inserção de mais meros, enquanto as ramificações, tanto o DBTO₂ quanto o grupo lateral do fluoreno, encontram-se rotacionadas entre si.

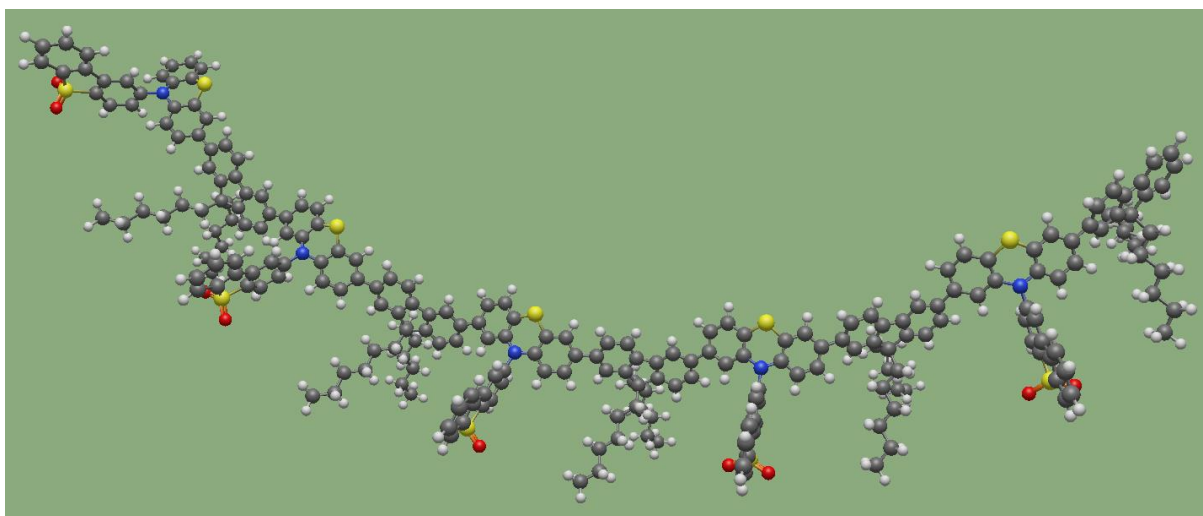


Figura 5.19 – Representação espacial de cinco meros do CP6.

A Fig. 5.20 compara os níveis de energia dos estados singletos para um mero, conforme apresentado anteriormente na Fig. 5.18, e para cinco meros. Na Fig. 5.20b, são representados os estados compreendidos entre o LUMO +20 e o HOMO -26. Observa-se que o aumento do número de meros resulta em níveis mais próximos entre si, comportamento que se assemelha ao diagrama de níveis de estruturas de maior conjugação. Além disso, verifica-se uma diminuição de aproximadamente 2,5% no *gap* energético na simulação com cinco meros.

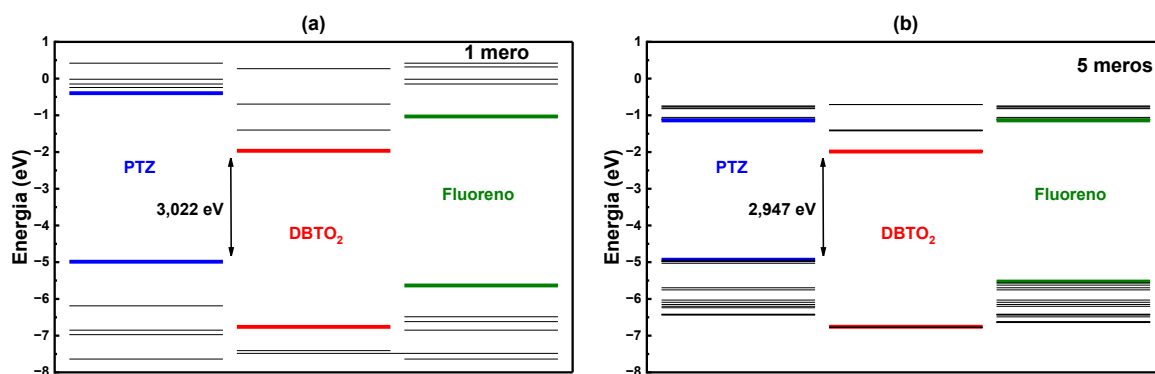


Figura 5.20 – Diagramas de níveis de energia de um (a) e cinco (B) meros do CP6.

Apesar da aproximação dos níveis de energia, as unidades doadoras e aceitadoras permanecem as mesmas, mesmo com a adição de mais meros. Portanto, para a simulação de estruturas maiores, espera-se principalmente um deslocamento para o vermelho, isto é, menores energias. Ainda assim, em análises qualitativas, os resultados obtidos para um único mero podem ser considerados representativos.

5.3 CONCLUSÕES

As medidas de absorção do CP6 mostraram que sua região de absorção se estende entre 300 e 400 nm, com pico em 350 nm, e que a variação do solvente ou do espaçante não altera significativamente o espectro. As medidas de fotoluminescência indicaram a presença de dois picos de emissão: o do fluoreno-etileno, localizado entre 400 e 500 nm, com pico em 430 nm, característico em polifluorenos, e uma banda larga de emissão entre 500 e 700 nm, atribuída ao PTZ-DBTO₂.

Por meio da variação da concentração da solução, observou-se a ocorrência de transferência de energia do fluoreno para o PTZ-DBTO₂, uma vez que, na solução mais diluída, a intensidade do pico de emissão do aceitador diminui consideravelmente. No entanto, esse processo não foi explorado de forma aprofundada, visto que o foco do trabalho esteve direcionado às propriedades dinâmicas do CP6.

Ainda nas medidas de fotoluminescência, foi realizado um estudo de solvatocromia, no qual a solução foi diluída em diferentes solventes, a fim de investigar sua influência sobre a emissão do CP6. Devido à angulação entre o PTZ e o DBTO₂, a molécula pode rotacionar durante o tempo de vida do estado excitado, buscando equilíbrio termodinâmico com o meio. Esse comportamento resultou em um deslocamento para o vermelho em solventes de maior polaridade.

A partir das medidas de fluorescência resolvida no tempo, foi possível comprovar a ocorrência de TADF no CP6, tanto em solução quanto em filme fino. Na solução desgaseificada, não foi observado deslocamento espectral significativo; entretanto, a emissão persistiu até a faixa temporal de 1s. Já em filme fino, observou-se um deslocamento para o vermelho com o aumento do tempo de atraso, o que permitiu distinguir estados localmente excitados de estados de transferência de carga. A partir do espectro de DF, a energia do estado ¹CT foi estimada em 2,41 eV, enquanto o retorno do espectro para o azul na região temporal da fosforescência indicou que os estados ¹LE e ³LE são energeticamente muito próximos no CP6, característica de bons materiais TADF.

As medidas realizadas em baixa temperatura confirmaram o caráter termicamente ativado da DF, uma vez que, em 80 K, a intensidade integrada da emissão do CP6 diminui na região temporal da fluorescência atrasada e aumenta na região correspondente à fosforescência, quando comparadas às medidas realizadas em temperatura ambiente.

Por fim, a modelagem computacional do CP6 permitiu simular os valores de HOMO e LUMO da molécula, bem como de cada unidade que a compõe. Verificou-se que o HOMO está localizado no PTZ e o LUMO no DBTO₂, em concordância com as análises prévias do sistema D-A apresentado pelo PTZ-BDTO₂. Além disso, observou-se que o nível ¹CT se encontra abaixo do LUMO, resultado também em concordância

com a análise experimental. O *gap* estimado foi de 3,022 eV, apresentando tendência de diminuição com a adição de mais meros na simulação.

A caracterização óptica e o estudo da fluorescência atrasada do CP6 mostraram que o material apresenta grande potencial para aplicação em dispositivos TADF, exibindo emissão estável e prolongada, além de apresentar uma estrutura energética muito interessante, gerando muitos resultados teóricos. O artigo decorrente desse trabalho encontra-se em fase de tradução e finalização, com previsão de submissão e publicação ao longo do ano de 2026.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foi realizado o estudo detalhado de processos radiativos e não radiativos em polímeros semicondutores, com ênfase nos mecanismos de transferência de energia e de fluorescência atrasada termicamente ativada, visando à compreensão de como a estrutura molecular influencia as propriedades fotofísicas e o potencial de aplicação desses materiais em dispositivos optoeletrônicos, em especial OLEDs.

Na primeira parte do trabalho, investigou-se o terpolímero LaPPS76, no qual foi possível demonstrar de forma clara a ocorrência de transferência de energia intramolecular entre os cromóforos Fluoreno-Terpiridina (FT) e Fluoreno-Benzotiadiazol (FB). A caracterização óptica e a análise dos tempos de vida evidenciaram que a polimerização dos segmentos doadores e aceptadores em uma mesma cadeia é determinante para a eficiência do processo, uma vez que as blendas preparadas apenas por mistura física não reproduzem o mesmo comportamento fotofísico. Os resultados mostraram que a eficiência de transferência de energia depende diretamente da proporção relativa entre os cromóforos, sendo observada saturação do aceitador em composições com menor fração de FB. A comparação entre os métodos de cálculo da eficiência, por tempo de vida e por raio de Förster, confirmou a coerência qualitativa das análises, reforçando o papel da transferência interna como mecanismo dominante no terpolímero. Do ponto de vista da aplicação, o L76-1 destacou-se como um material promissor para emissão verde, enquanto o L76-2 apresentou potencial para composições multicoloridas, apontando caminhos para o desenvolvimento de dispositivos com emissão controlada.

Na segunda parte, foi estudado o copolímero CP6, com foco na investigação da fluorescência atrasada termicamente ativada. As medidas ópticas em solução e em filme fino permitiram identificar claramente os diferentes canais de emissão do material, bem como a influência do ambiente molecular sobre sua resposta fotofísica. A análise resolvida no tempo mostrou que o CP6 apresenta TADF tanto em solução desgaseificada quanto em filme fino, com comportamento dependente da temperatura. A distinção entre estados localmente excitados e estados de transferência de carga, aliada à estimativa da energia do estado 1CT , forneceu evidências experimentais consistentes do mecanismo de TADF. As medidas em baixa temperatura confirmaram o caráter termicamente ativado da fluorescência atrasada,

enquanto a modelagem computacional corroborou a natureza do sistema doador-aceitador, com localização do HOMO no PTZ e do LUMO no DBTO₂, além de indicar uma tendência de redução do *gap* eletrônico com o aumento do comprimento da cadeia polimérica.

Juntos, os resultados apresentados ao longo desta tese demonstram que tanto a transferência de energia intramolecular quanto a fluorescência atrasada termicamente ativada dependem de maneira crítica da estrutura molecular dos polímeros, da proximidade espacial entre os cromóforos e da organização dos níveis de energia. O estudo conjunto de espectroscopia estacionária, técnicas resolvidas no tempo e modelagem teórica mostrou-se essencial para a compreensão completa da dinâmica eletrônica desses materiais.

Dessa forma, esta tese almeja contribuir para o aprofundamento do entendimento dos mecanismos fotofísicos em polímeros conjugados, fornecendo uma análise integrada entre estrutura molecular, organização energética e dinâmica de estados excitados. Ao reunir resultados experimentais obtidos por diferentes técnicas espectroscópicas, aliadas à modelagem computacional, o trabalho busca também servir como referência metodológica para novos pesquisadores, uma vez que aborda, de forma sistemática, diversas estratégias experimentais e analíticas aplicadas ao estudo de moléculas orgânicas. Nesse contexto, os resultados apresentados reforçam o potencial dos polímeros semicondutores como alternativas viáveis aos materiais inorgânicos em dispositivos emissões de luz, especialmente em aplicações que demandam controle espectral, alta eficiência e sustentabilidade.

REFERÊNCIAS

AL-BATI, Sameer *et al.* Förster energy transfer mechanism and color tunability in three binary conjugated polymer blends. **Optical Materials**, v. 116, n. April, p. 111085, 2021.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, Julio. **Physical chemistry for the life sciences**. Oxford University Press; Freeman, 2006.

BALDO, M. A. *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. **Nature**, v. 395, n. 6698, p. 151–154, 10 set. 1998.

BANERJEE, Shrestha *et al.* **Evolution of Organic Light Emitting Diode (OLED) Materials and their Impact on Display Technology**. Chemistry - An Asian Journal John Wiley and Sons Ltd, 17 fev. 2025.

BOWERS, Brian. **Lengthening the day: a history of lighting technology**. Oxford University Press, 1998.

BURROUGHES, J. H. *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 11 out. 1990.

CAMPOS, Emerson C. G. *et al.* **Viscosity-induced dual-emission of europium ions containing metallopolymer**. **Synthetic Metals**, 2021.

CASSEMIRO, Sandra de Melo. **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos**. Universidade Federal do Paraná, 2013.

COCCHI, Massimo *et al.* Fully Recyclable OLEDs Built on a Flexible Biopolymer Substrate. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 38, p. 12733–12737, 27 set. 2021.

CORDEIRO, Neusmar Junior Artico. **Confecção de dispositivos híbridos emissores de luz com camada ativa de pontos quânticos**. [S.l.]: Universidade Estadual de Londrina, 2017.

CRITCHFIELD, By Frank E.; GIBSON, John A.; HALL, James L. Dielectric Constant and Refractive Index from 20 to 35 degrees an Density at 25 degrees for the System Tetrahydrofuran-Water. v. 75, n. 6, p. 6044–6045, 1953.

DA SILVA, Marco Aurélio Toledo. **PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE MEH-PPV E BDMO-PPV DEPOSITADOS SOBRE DIFERENTES TIPOS DE SUBSTRATOS**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2009.

DAS, Dipjyoti *et al.* Efficient blue and white polymer light emitting diodes based on a well charge balanced, core modified polyfluorene derivative. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 10, p. 7389–7394, 2016.

DE MELLO, John C.; WITTMANN, H. Felix; FRIEND, Richard H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. **Advanced Materials**, v. 9, n. 3, p. 230–232, mar. 1997.

DIAS, Ivan Frederico Lupiano; DA SILVA, Marco Aurélio Toledo. **Polímeros Semicondutores**. 1. ed. Livraria da Física, 2012.

DOS S. MORAES, Thaís *et al.* Intramolecular Energy Transfer in the Terpolymer LaPPS76. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 128, n. 8, p. 3318–3326, 29 fev. 2024.

DURKIN, A. J. *et al.* Relation between fluorescence spectra of dilute and turbid samples. **Applied Optics**, v. 33, n. 3, p. 414, 20 jan. 1994.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/anuario-estatistico-de-energia-eletrica>>. Acesso em: 4 jan. 2026.

ENDO, Ayataka *et al.* Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 8, 21 fev. 2011.

ETHERINGTON, Marc K. *et al.* Regio-And conformational isomerization critical to design of efficient thermally-activated delayed fluorescence emitters. **Nature Communications**, v. 8, 13 abr. 2017.

FRANCHELLO, F. **Estudo Das Propriedades Ópticas E Dos Processos Fotofísicos Em Blendas Poliméricas De Pfo-Dmp: P3Ht De Pfo-Dmp: P3Ht**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2014.

FRANCHELLO, Flavio *et al.* Achieving White Emission from Solution Processable Blends of Polyvinylene Derivative Guests into a Polyfluorene Matrix. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 9, p. 5980–5987, 17 set. 2019.

GAUTIER, Bathilde *et al.* Reverse bias activation of salt-doped polymer light-emitting devices. **Organic Electronics**, v. 28, p. 47–52, 2016.

GRIFFITHS, David J.; SCHROETER, Darrell F. **Introduction to quantum mechanics**. Cambridge University Press, 2018.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.

HORIBA. **Fluorolog-3 Series: Modular Research Fluorometers for Lifetime and Steady State Measurements**. Disponível em: <www.fluorolog.com>.

HUI, Rongqing. **Introduction to fiber-optic communications**. Academic Press, 2020.

JACINTHA, V. *et al.* Advancing gallium nitride LED technology: principles, challenges, and future directions. **Journal of Materials Science**, v. 60, n. 32, p. 13781–13834, 1 ago. 2025.

JENKINS, AD *et al.* International, Union of Pure Glossary of Basic Terms in Polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 2287–2311, 1996.

JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Reviews of Modern Physics**, v. 87, n. 3, p. 897–923, 25 ago. 2015.

KASAMA, Daisuke *et al.* Improved light emission utilizing polyfluorene derivatives by thermal printing and solution process. **Organic Light Emitting Materials and Devices XIII**, v. 7415, p. 74151N, 2009.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. Springer, 2006.

LAURELL TECHNOLOGIES INC. **What Is Spin Coating?** Disponível em: <<https://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.html>>. Acesso em: 28 fev. 2025.

LEE, Sang Ho; NAKAMURA, Toshikazu; TSUTSUI, Tetsuo. Synthesis and Characterization of Oligo(9,9-dihexyl-2,7-fluorene ethynylene)s: For Application as Blue Light-Emitting Diode. **Organic Letters**, v. 3, n. 13, p. 2005–2007, 28 jun. 2001.

LIM, Seong-Rin *et al.* Potential Environmental Impacts from the Metals in Incandescent, Compact Fluorescent Lamp (CFL), and Light-Emitting Diode (LED) Bulbs. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 2, p. 1040–1047, 15 jan. 2013.

LIPPERT, E. *et al.* Photophysics of internal twisting. **Advances in chemical physics**, p. 1-174, 1987.

MARTINHO, J. M. G.; EGAN, L. S.; WINNIK, Mitchell A. Analysis of the Scattered Light Component in Distorted Fluorescence Decay Profiles Using a Modified Delta Function Convolution Method. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 861–864, 1987.

MC AULEY, Frances. **The development of a time-resolved confocal microscope for single molecule detection of luminescent polymers**. Durham: University of Durham, 2007.

MCDONALD, Richard N.; CAMPBELL, Tod W. The Wittig Reaction as a Polymerization Method. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 3, p. 4669–4671, 1960.

MECKLER, Alvin. Electronic energy levels of molecular oxygen. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 10, p. 1750–1762, 1953.

MILLS, Alan. Compound semiconductors on silicon. **III-Vs Review**, v. 15, n. 4, p. 30–35, maio 2002.

MIYAURA, Norio; YAMADA, Kinji; SUZUKI, Akira. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl halides. **Tetrahedron Letters**, v. 20, n. 36, p. 3437–3440, 1979.

MONKMAN, Andrew. Why Do We Still Need a Stable Long Lifetime Deep Blue OLED Emitter? **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 18, p. 20463–20467, 11 maio 2022.

MORAES, Thaís dos Santos. **CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA INTERNA DO TERPOLÍMERO LAPPS76**. Universidade Estadual de Londrina, 2022.

NOBUYASU, Roberto S. *et al.* Rational Design of TADF Polymers Using a Donor-Acceptor Monomer with Enhanced TADF Efficiency Induced by the Energy Alignment of Charge Transfer and Local Triplet Excited States. **Advanced Optical Materials**, v. 4, n. 4, p. 597–607, 1 abr. 2016.

NOBUYASU, Roberto S. **Photophysics of TADF Emitters and their application in OLEDs**. Durham: University of Durham, abr. 2018.

PICOQUANT. **FluoTime 200 User's Manual**. Berlin: PicoQuant GmbH.

PICOQUANT. **FluoFit: Global Fluorescence Decay Data Analysis Software Contents**. Berlin: PicoQuant GmbH.

PIÑEIRO, Ángel *et al.* Refractive indexes of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-alkanols at 25°C and temperature dependence of n and p for the pure liquids. **Journal of Solution Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 369–380, 2002.

REICHARDT, Christian; WELTON, Thomas. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Wiley, 2010.

RENZI, W. *et al.* Theoretical and experimental study of PTDPV optical and vibrational properties and its application in white electroluminescent blends. **Synthetic Metals**, 2019.

RENZI, Wesley. **ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRÔNICAS DE NOVAS BLENDS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS PARA**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2019.

RODRIGUES, Paula C. *et al.* Electronic Structure and Optical Properties of an Alternated Fluorene–Benzothiadiazole Copolymer: Interplay between Experimental and Theoretical Data. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 14, p. 3681–3690, 12 abr. 2012.

SHIRAKAWA, H. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Phys. Rev. Lett**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 24 out. 1977.

SHUNDO, Atsuomi *et al.* Fluorescence Behavior of Dyes in Thin Films of Various Polymers. **Macromolecules**, v. 45, n. 1, p. 329–335, 10 jan. 2012.

SINGH, Lokendra Pal; KATAL, Goldy. A Comparative Study on Design and Operation of Fluorescent Lamps, Cfls and Leds. **Journal of Engineering Research and Application** www.ijera.com, v. 3, p. 401–407, 2013.

SOMOZA, Mark M. **Franck Condon principle in absorption and fluorescence**. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Franck-Condon-diagram.png>>. Acesso em: 31 jan. 2025.

STILLE, J. K. **Polycondensation Synthesis of High Temperature Macromolecules**. International Union of Pure and Applied Chemistry, 1973.

TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 12, p. 913–915, 21 set. 1987.

VALEUR, Bernard. **Molecular Fluorescence Principles and Applications**. WILEY-VCH, 2002.

VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 2223–2286, 1996.

WAHL, Michael. **The Principle of Time-Correlated Single Photon Counting**. Berlin: PicoQuant GmbH.

WOUK, Luana Cristina. **Controle Da Transferência De Energia Em Polímeros Conjugados Para Obtenção De Emissão Branca**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2014.

YAMAMOTO, Takakazu; HAYASHI, Yasuhiro; YAMAMOTO, Akio. **A Novel Type of Polycondensation Utilizing Transition Metal-Catalyzed C–C Coupling. I. Preparation of Thermostable Polyphenylene Type Polymers**. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 1978.

YIN, Xia *et al.* Recent Advances in Thermally Activated Delayed Fluorescent Polymer—Molecular Designing Strategies. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. August, p. 1–23, 2020.

YU, Junsheng *et al.* Poly(3-hexylthiophene)/polystyrene (P3HT/PS) blends based organic field-effect transistor ammonia gas sensor. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 173, p. 133–138, 2012.

ZHONG, Chengmei *et al.* Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 326–340, 2011.