



MIGRAÇÃO DA ENERGIA DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICA EM FILME HETEROESTRUTURADO DE POLI(P-FENILVINILENO) (PPV)¹

Bruna Bueno Postacchini²

Fernando B. Dias³

Andy Monkman³

Oswaldo N. Oliveira Junior⁴

Resumo

As propriedades fotofísicas de polímeros conjugados têm sido amplamente estudadas devido às possíveis aplicações em sensores e células fotovoltaicas. Essas propriedades dependem do processamento e das condições de caracterização do material polimérico. Neste trabalho, investigou-se o comportamento fotofísico de um filme de poli(p-fenilvinileno) (PPV) obtido pela técnica de automontagem alternando-se o precursor poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno) (PTHT) e o sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS) sobre substrato de vidro. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis, fluorescência estacionária e fluorescência resolvida no tempo com dois tipos de detector (TCSPC e streak camera). O tempo de vida do estado excitado apresentou um processo rápido da ordem de dezenas de picossegundos, sendo responsável por metade do sinal enquanto a outra metade é atribuída ao processo lento da ordem de meio nanossegundo. O procedimento adotado neste trabalho permitiu verificar a dependência do tempo de vida com o comprimento de onda de emissão e os resultados refletem o mecanismo transferência da excitação eletrônica ao longo dos sítios emissores do polímero.

Palavras-chave: Polímero conjugado; Transferência de energia ressonante; Técnica de automontagem; Fotofísica molecular.

ELECTRONIC EXCITATION ENERGY MIGRATION IN HETEROESTRUTURED POLY(P-PHENYLENE VINYLENE) (PPV) FILMS

Abstract

The photo physical properties of conjugated polymers have been widely studied due to their potential application in sensors and photovoltaic cells. These properties depend on the processing and conditions of characterization of the polymeric material. Here we report on the photophysical behavior of poly(p-phenylene vinylene) (PPV) films obtained via thermal conversion of layer-by-layer films of poly(xylylidene tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT) alternated with layers of the anionic sodium salt of dodecylbenzenesulfonic (DBS) acid. The films adsorbed on glass substrates were investigated using UV-Vis spectroscopy, steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopies with two types of detector (TCSPC and streak camera). The excited state decay could be represented by two processes, the first of which was very fast, with a lifetime of the order of ten picoseconds while the other was slow with a lifetime of half nanosecond. The procedure adopted in this work allowed us to verify the dependence of the lifetime on the emission wavelength, with the results pointing to energy transfer through the emission sites in the polymer.

Key words: Conjugated polymer; Resonant energy transfer (RET); Layer-by-Layer technique; Molecular photophysics.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Professora Doutora em Física, Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto – DEFIS/UFOP.

³ Professores Doutores, do Organic Electroactive Materials Research Group no Departamento de Física da Universidade de Durham – Inglaterra.

⁴ Professor Doutor, Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo - IFSC/USP.



1 INTRODUÇÃO

O mecanismo de migração da excitação eletrônica em sistemas nanoestruturados contendo polímeros condutores bem como sua combinação com outras espécies de moléculas tem sido amplamente estudado.⁽¹⁾ A compreensão desse mecanismo permite o controle e manipulação de quantidades de energia armazenadas nas moléculas. Se por um lado a migração de energia prejudica a eficiência dos dispositivos emissores de luz⁽²⁾ (LEDs) devido à desativação não radiativa dos estados excitados, por outro ela é o mecanismo fundamental de algumas células de armazenamento de energia.^(3,4) O controle dessas quantidades de energia pode também ser favorável na construção de sensores óticos que operam com interações que são possíveis somente molécula a molécula. Os polímeros conjugados são sistemas com mecanismos fotofísicos complicados, cujo grau de complexidade aumenta em filmes finos, heteroestruturados ou ainda combinados a outras moléculas⁽¹⁾. Nesses materiais a migração da excitação eletrônica ocorre entre os próprios segmentos do material em um processo intra ou inter cadeia,^(5,6) mas também pode ocorrer com espécies fotofísicas inseridas na vizinhança da cadeia. Apesar do grande número de trabalhos sobre propriedades fotofísicas de polímeros conjugados, dificilmente os resultados podem ser comparados pois dependem dos procedimentos experimentais empregados. O objetivo principal deste trabalho é divulgar o tempo de vida obtido para o polímero conjugado poli(p-fenilvinileno) (PPV) depositado na forma de filme automontado.⁽⁷⁾ O método de análise permite verificar a migração de energia de excitação (mecanismo de transferência de energia) dos menores aos maiores segmentos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo dos Filmes de Polímero Conjugado - Poli(p-fenilvinileno) (PPV)

Os filmes contendo o polímero conjugado poli(p-fenilvinileno) (PPV) foram obtidos a partir da combinação^(8,9) do precursor solúvel em água poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno) (PTHT) e o sal de sódio do ácido dodecil benzenosulfonado (DBS). Usando-se automontagem (LbL),⁽¹⁰⁾ um substrato de vidro hidrofílicado é imerso alternadamente em solução catiônica de PTHT (~0,5 g/L) e solução aniônica de DBS (10^{-2} mol/L, Aldrich). O tempo de imersão do substrato em cada solução foi de 1 min, intercalando-se a imersão com estágios de lavagem em água Milli-Q e secagem com fluxo de nitrogênio gasoso. Ao fim de um ciclo de automontagem obtém-se uma bicamada PTHT/DBS. Repetiu-se o ciclo por 10 vezes e os filmes foram convertidos em PPV por tratamento térmico a 110^oC por 30 min. O PTHT foi sintetizado de acordo com a referência,⁽¹¹⁾ com soluções preparadas com água Milli-Q.

2.2 Equipamentos de Caracterização

Os espectros de absorção ótica (AO) foram coletados usando-se um espectrômetro UV-Vís Hitachi U-2001. Os espectros de fluorescência estacionária foram obtidos pela irradiação de uma lâmpada de xenônio do espectrofluorímetro Jobin Yvon FLUOROLOG. As curvas de decaimento de fluorescência resolvida no tempo foram coletadas usando-se a técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC- *Time Correlated Single Photon Counting*). Nesse arranjo a fonte de excitação é um laser pulsado (~200 fentossegundos) de Ti:Safira da Coherent



Inc. com polarização vertical (comprimento de onda de 720 nm a 1.000 nm, frequência de repetição 76 Mhz e pulso de resposta do equipamento-IRF de 24 ps) acoplado a um cristal gerador de segundo harmônico (360 nm a 500 nm). A luminescência emitida pela amostra é coletada por um duplo monocromador subtrativo SpectraPro-2300i em geometria coplanar a radiação de incidência. As contagens são armazenadas em uma placa de microcanais (MCP) Hamamatsu modelo R3809U-50. As medidas foram realizadas num criostato (modelo VNF-100 Janis Research Inc.) em condição de vácuo a fim de evitar a degradação do polímero e à temperatura ambiente. Para fins comparativos a luminescência emitida foi também coletada com um detector de alta resolução temporal, chamado tubo de imagens rápida (do inglês *streak camera*) modelo C5680 Hamamatsu, resolução temporal de 2 ps. Nos ensaios de fluorescência resolvida no tempo bem como fluorescência do estado estacionário a excitação das amostras ocorreu em 375 nm correspondendo ao comprimento de onda de absorção das moléculas de PPV com transições mais energéticas. A coleta da emissão para fluorescência resolvida no tempo com placa de micro canais MCP foi feita em 508 nm que corresponde ao máximo de emissão. A detecção de emissão de fluorescência no estado estacionário e com detector rápido SC foi adquirida em um intervalo de comprimentos de onda.

2.3 Análise das Curvas de Decaimento de Fluorescência Coletadas com MPC

A curva de decaimento de fluorescência representa uma distribuição de contagem de fótons emitidos pela amostra a um comprimento de onda específico (508 nm) em função do tempo. Sua forma é afetada pelos processos fotofísicos entre as moléculas tal como desativações não radiativas, transferência de energia ressonante, formação de complexos, migração da energia de excitação a outros sítios emissivos, além da existência de diferentes espécies fotofísicas. O retorno ao estado fundamental de um conjunto de moléculas excitadas segue uma cinética com a intensidade de emissão $I(t)$ descrita como soma de funções exponenciais:⁽¹²⁾

$$I(t) = \sum_i \alpha_i e^{-t/\tau_i} \quad (1)$$

onde τ_i é o tempo de vida de um dado processo i e α_i sua amplitude em $t=0$. Em sistemas simplificados a ocorrência de um único processo é representado por um tempo de vida e a curva de decaimento expressa uma monoexponencial, como a transição $\pi^*-\pi$ de um segmento conjugado (oligômero) isolado. Para um sistema polimérico composto por uma distribuição de diferentes tamanhos de segmentos conjugados ocorre um desvio do comportamento monoexponencial. Há duas hipóteses iniciais: (i) A curva de decaimento torna-se uma composição de tempos de vida referentes a cada espécie (tamanho de segmento); (ii) Mecanismos de interação entre as espécies modificam a dinâmica de desativação dos estados excitados. As duas hipóteses ocorrem simultaneamente e distinguir os mecanismos de interação é uma tarefa bastante difícil. Comumente os resultados com polímero são tratados como multiexponenciais,⁽¹²⁾ com o “tempo de vida ponderado pela amplitude” (*amplitude-weighted lifetime*) ou simplesmente tempo de vida global do polímero τ_p .

$$\tau_p = \int I(t) dt = \sum_i \alpha_i \tau_i \quad (2)$$

A determinação dessa grandeza é feita ou (i) integrando-se a intensidade emitida em função do tempo na curva de decaimento da fluorescência, proporcional à área sob essa curva; ou (ii) pelo somatório de τ_i e α_i (amplitude normalizada $a_i = \alpha_i / \sum \alpha_i$), cujos

valores τ_i e α_i são obtidos pelo ajuste da curva multiexponencial. Essa abordagem é muito comum mas esconde informações sobre o sistema. Quando o objetivo do estudo é investigar a dinâmica dos estados excitados torna-se mais conveniente dividir o decaimento em uma região de processos rápidos e outra de processos lentos. O mecanismo de migração da excitação eletrônica compete com os processos naturais de desativação, diminuindo o tempo de vida global do polímero e afetando essencialmente o tempo de vida lento.

O tempo de vida do estado excitado foi obtido analisando-se as curvas de decaimento com o programa Globals WE que faz a deconvolução entre o pulso de reposta do equipamento (IRF) e a curva de decaimento do material em estudo.

2.4 Método de Obtenção das Curvas de Decaimento de Fluorescência a Partir do Detector SC (*Streak Camera*)

O detector SC coleta a luz emitida a cada instante de tempo compondo uma imagem cujo eixo x armazena o espectro de emissão e o eixo y representa a evolução temporal do espectro de emissão na direção ascendente na Figura 1. No eixo x os 640 pixels da câmera limitam em 118 nm a extensão do espectro de emissão coletado. No eixo y são 509 pixels com passo temporal de ~4,28 ps totalizando uma janela temporal de 2.180 ps. O detector permite analisar as curvas de decaimento de luminescência em diferentes regiões do espectro de emissão simultaneamente.

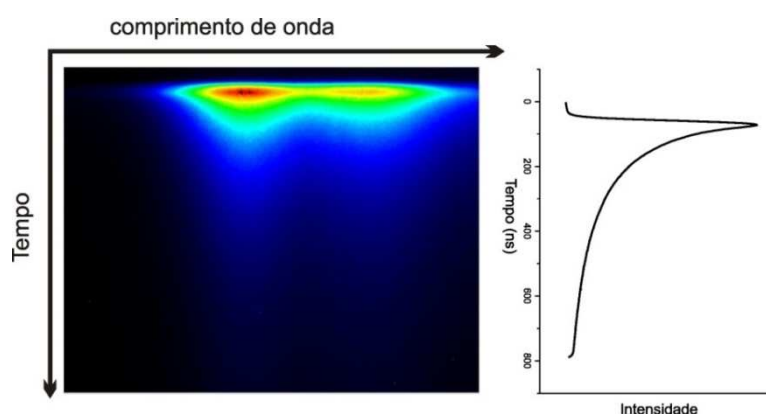


Figura 1. Imagem da câmera rápida (no eixo x o espectro de luminescência de 460 nm a 578 nm, no eixo y a escala temporal). À direita, curva de decaimento em função do tempo. Amostra PTHT/DBS com 10 bicamadas convertido em PPV.⁽⁷⁾

A curva de decaimento de fluorescência de um único canal da imagem SC, devido ao baixo número de contagens, produz uma curva com elevado ruído. Assim, fazer uma média das curvas de decaimento ao longo do espectro de emissão resolve o problema. Essa análise fornece um comportamento generalizado da dinâmica de decaimento da fluorescência ao longo do espectro. Havendo interesse na dinâmica de decaimento em função do comprimento de onda, propõe-se uma análise mais detalhada realizando uma média sobre as curvas de decaimento em uma estreita fatia de 5 nm do espectro (cerca de 30 pixels),^(13,14) A determinação dos tempos de vida segue os mesmos critérios da seção anterior, sendo o ajuste da multiexponencial realizado pelo programa Origin.

3 RESULTADOS

3.1 Espectros de Absorção Ótica e de Fluorescência

A Figura 2 mostra à esquerda a curva de absorção ótica (AO) com uma banda larga com máximo em 430 nm correspondente à transição⁽¹⁵⁾ $\pi-\pi^*$ e à direita o espectro de emissão de fluorescência (PL) com máximo em 508 nm (pico de zero fônon) correspondente à transição $\pi^*-\pi$ e resolução vibracional. Ambos os espectros foram coletados para a mesma amostra contendo 10 bicamadas de PTHT/DBS convertidas termicamente em PPV.

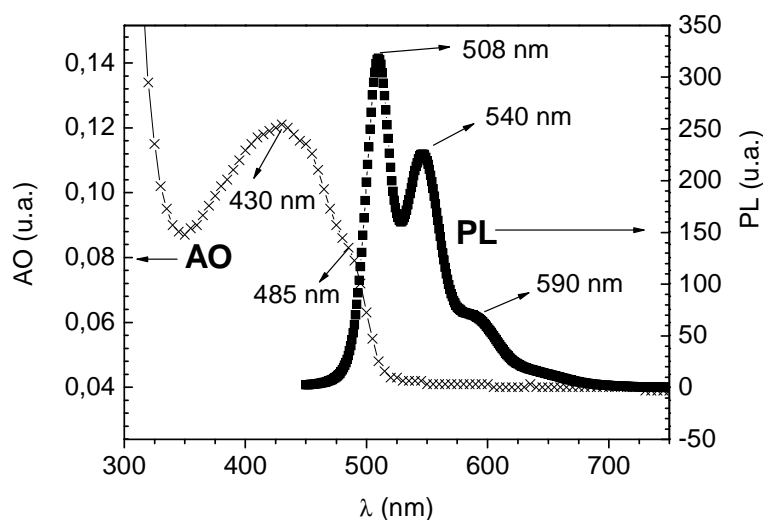


Figura 2. Espectro AO (esquerda) e PL (direita), filme automontado com 10 camadas de PPV.⁽⁷⁾

O polímero PPV apresenta diferentes tamanhos de conjugação e as energias envolvidas na mesma transição $\pi-\pi^*$ de cada segmento são responsáveis pelo alargamento do espectro de absorção. Do ponto de vista da fotofísica, o material é visto como um conjunto de espécies cromóforas. Geralmente os diversos tamanhos de segmentos absorvem, mas uma tendência de migração da energia de excitação dos menores segmentos (transições mais energéticas) aos segmentos maiores limita o espectro de emissão a um perfil mais estreito e bem resolvido (estruturas vibracionais) do que o espectro de absorção. Diferentes técnicas de preparação de filmes de PPV ou rotas de síntese podem resultar em espectros de AO e PL com diferentes alargamentos ou posições dos máximos.

3.2 Determinação do Tempo de Vida Global do Polímero τ_p

A Figura 3 mostra a curva de decaimento de luminescência com resolução temporal comparando-se o perfil usando-se tanto a placa de micro canais como a câmera rápida no arranjo TCSPC para a amostra excitada a 375 nm e emissão coletada em torno de 508 nm.

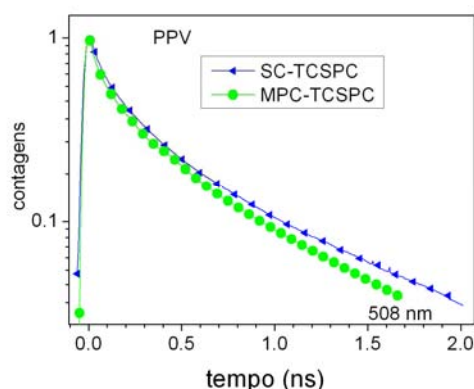


Figura 3. Curva de decaimento de fluorescência (10 camadas de PPV) com detecção SC e MPC.

No Quadro 1 estão os valores para os dois tempos de vida determinados e as respectivas contribuições no processo de decaimento. O ajuste biexponencial da curva de decaimento adotou o critério já descrito utilizando-se a equação 1. Os tempos de vida e as contribuições obtidas a partir das curvas de decaimento segundo as técnicas MPC e SC estão de acordo entre si. Isso indica que o polímero conjugado PPV possui um tempo de vida rápido τ_r da ordem de dezenas de picossegundos, contribuindo com metade do processo, e a outra metade da contribuição é atribuída ao processo lento τ_l da ordem de meio nanossegundo. O tempo de vida global do polímero foi calculado substituindo-se os tempos de vida e contribuições na equação 2.

Quadro 1. Dinâmica de decaimento do estado excitado do filme PTHHT/DBS – PPV, composta pelo tempo de vida (τ) e a contribuição α do processo

Detector	$\tau_r(\alpha_r)$ ps	$\tau_l(\alpha_l)$ ps	τ_p ps
MPC-TCSPC	61(47%)	450(53%)	267±32
SC-TCSPC	71(42%)	395(58%)	259±21

3.3 Dinâmica de Decaimento para Diferentes Comprimentos de Onda de Emissão

O tempo de vida global do polímero foi obtido para as curvas de decaimento extraídas da imagem SC em diferentes comprimentos de onda do espectro de emissão. Analisadas com o programa *Origin*, foram obtidas das curvas duas exponenciais referentes aos mecanismos básicos: o mecanismo rápido devido à emissão imediata de segmentos emissores (estreita faixa de distribuição de tamanhos de conjugação); e o mecanismo lento referente à população de segmentos que emitem ao final de uma via de migração de energia. A Figura 4-a mostra o tempo de vida global (pontos) em função do espectro de emissão (linha contínua), indicando que para emissão em comprimentos de onda menores o tempo de vida é ligeiramente mais curto. A avaliação das contribuições da componente rápida e lenta em função do comprimento de onda de detecção (Figura 4-b) mostra que a maior contribuição do tempo rápido na região de comprimentos de onda menores leva a um menor tempo de vida global. A contribuição da componente lenta aumenta em importância com o comprimento de onda, pois os segmentos com maior tamanho emitem após migração da energia de excitação, aumentando o tempo de vida de decaimento.

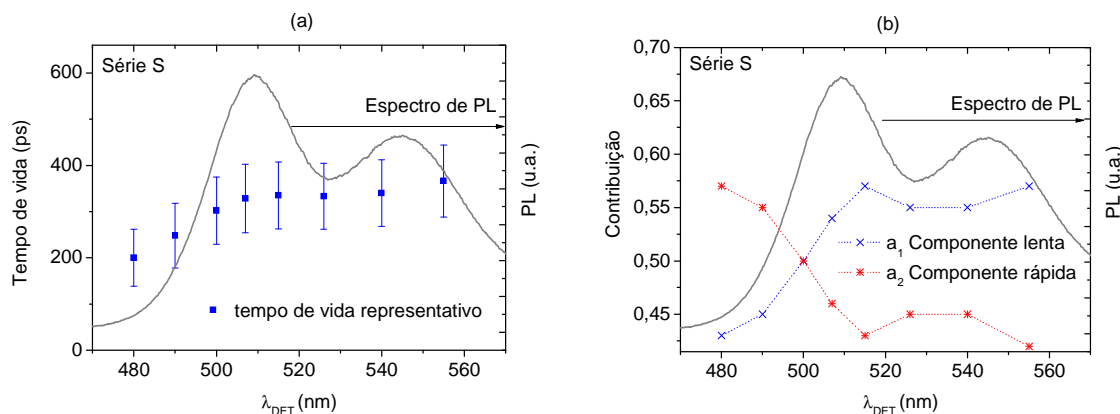


Figura 4. (a) Evolução do tempo de vida (pontos) e (b) contribuições da componente rápida e lenta, ao longo do espectro de emissão (linha contínua) em filme de PPV.

4 DISCUSSÃO

Os tempos de vida globais de 267 picossegundos e 259 picossegundos estão de acordo com os obtidos por Wong, entre 40 ps e 500 ps para filmes de PPV, sendo cada vez mais curtos para maiores graus de conjugação. Samuel⁽¹⁶⁾ e Greenham⁽¹⁷⁾ estimaram em 320 ps o tempo de vida do sistema de PPV em que trabalharam, e sugeriram que o mecanismo para a cinética do estado excitado em polímeros conjugados compreende a competição entre espécies intra e inter cadeia, predominantemente com éxcitons singleto intra cadeia para o PPV. Yan *et al.*⁽¹⁸⁾ estimaram um tempo de vida de 1,2 ns para o PPV em amostras com baixíssimo grau de defeitos, atribuindo esse valor ao tempo de vida natural da recombinação geminativa. Portanto, tempos de vida entre dezenas a centenas de picossegundos parecem se referir à dinâmica de decaimento radiativa adicionada a processos não radiativos (encurtamento do tempo). A discrepância aparente entre os tempos de vida encontrados na literatura reflete diferenças nas condições experimentais, tais como diferentes graus de conjugação dos filmes, diferentes energias de excitação e coleta, defeitos e precisão do sistema de medida. Um breve histórico sobre investigações dos tempos de vida em polímeros foi apresentado por Nguyen em 1999.⁽¹⁹⁾ As duas técnicas de detecção estão de acordo com os resultados para o tempo de vida e sendo usadas em conjunto corroboram os resultados. A análise para os tempos de vida em função do comprimento de onda indica que o processo de decaimento do estado excitado é mais rápido para menores comprimentos de onda. O tempo de vida fica constante a partir dos comprimentos de emissão de 508 nm correspondente ao máximo de emissão, região na qual habitualmente são realizadas as detecções

5 CONCLUSÃO

Recomenda-se que nos estudos da fotofísica de polímeros seja sempre relatado o método de síntese do polímero e preparação do filme (quando para solução esclarecer o tipo de solvente). Devem sempre conter claramente o comprimento de onda de excitação e de detecção ao se divulgar o tempo de vida do estado excitado. Variações no tempo de vida podem depender também dos métodos de análise das curvas de decaimento da fluorescência, tornando pouco viável a comparação direta de resultados de diferentes trabalhos. No caso particular do filme de PPV, o

decaimento do estado excitado para excitação em 375 nm é composto por um processo rápido da ordem de dezenas de picossegundos, contribuindo com metade do decaimento, sendo a outra metade devida a um processo lento, com tempo de vida de meio nanossegundo. O tempo de vida de decaimento depende do comprimento de onda da emissão, sendo que para menores comprimentos de onda a componente lenta tem menor contribuição. Para comprimentos de onda acima de 510 nm o tempo de vida torna-se constante. O tempo de vida rápido referente ao processo puramente radiativo e o tempo de vida longo são afetados pelo mecanismo da transferência de excitação dos sítios mais energéticos aos segmentos mais longos do polímero.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio do CNPq, FAPEMIG e INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica do MCT). Os experimentos foram realizados no laboratório do Prof. Andy Monkman da Durham University/UK, com apoio do Prof. Fernando B. Dias.

REFERÊNCIAS

- 1 POSTACCHINI B. B, ZUCOLOTTO V., DIAS F. B., MONKMAN A., OLIVEIRA JR. O. N., Energy Transfer in Nanostructured Films containing poly(p-phenylene vinylene) and acceptor species, *J. Phys. Chem. C*, v.113, p.10303-10306, 2009.
- 2 PARKINSON P., AHARON E., CHANG M.H., DOSCHE C., FREY G.L, KÖHLER A., HERZ L. M., *Physical Rev. B*, v.75, n.16, p.165206, 2007.
- 3 S.R. SCULLY, P. B. ARMSTRONG, C. EDDER, JEAN M. J. FRÉCHET, M. D. MCGHEE, *Adv. Mat.*, v.19, n.19, p.2961, 2007.
- 4 LIU Y.-X., SUMMERS M. A., SCULLY S. R., MCGHEE M. D., *J. Appl. Phys.*, v.99, p.093521, 2006.
- 5 SCHWARTZ B. J., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v.54, p.141, 2003.
- 6 HENNEBICQ E., POURTOIS G., SCHOLES G. D., HERZ L. M., RUSSEL D. M., SILVA C., SETAYESH S., GRIMSDALE A. C., MÜLLER K., BRÉDAS J-L., BELJONNE D., *J. Am. Chem. Soc.* v.127, p.,4744, 2005.
- 7 POSTACCHINI, B. B. *Fotofísica em heteroestruturas contendo o polímero emissor PPV e espécies supressoras*. 2008. 245p. Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 8 MARLETTA A., CASTRO F. A., GONÇALVES D., OLVEIRA JR. O. N., FARIA R. M. Self-assembly of poly(p-phenylene vinylene) using long chain counter-ion: a new process for fabrication of multilayer thin film heterostructures. *Synthetic Metals*. v.121, p.1447-1448, 2001.
- 9 MARLETTA A., GONÇALVES D., OLVEIRA JR. O. N., FARIA R. M., GUIMARÃES F. E. G., Rappid conversion of poly(p-phenylene vinylene) films at low temperature. *Advanced Material*, v.12, n.1, p.69-74, 2000.
- 10 DECHER G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *Science*, v.277, n.5330, p.1232, 1997.
- 11 LENZ R. W., HAN C. C., STENGER-SMITH J. D., KARAEZ F. E., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, v. 26, p. 3241, 1988.
- 12 LAKOWICZ J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3.ed. Singapura: Springer, 2006.
- 13 KUBICKI, A.A. Time-resolved emission spectra of 4-dimethylamino-40-cyano-stilbene in different solvents. *Chemical Physics Letters*, v.439, p.243-246, 2007.
- 14 HILDNER R. et al. Picosecond excitation energy relaxation processes in a ladder-type p-conjugated polymer. *Chemical Physics Letters*, v.429, p.103-108, 2006.

- 15 HILL J., HERIOT S. Y, WORSFOLD O., RICHARDSON T. H, FOX A. M., BRANDLEY D. D. C., *Phys. Rev. B*, v.69, p.041303 (R), 2004.
- 16 SAMUEL, I. D. W. et al. Picosecond time-resolved photoluminescence of PPV derivatives. *Synthetic Metals*, v.84, p.497-500, 1997.
- 17 GREEMHAM N. C. et al. Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, v.241, n.1-2, p.89-96, 1995. DOI:10.1016/0009-2614(95)00584-Q
- 18 YAN M. et al. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Physical Review Letter*, v.73, n.5, p.744-747, 1994.
- 19 NGUYEN T-Q., DOAN V., SCHWARTZ B. J. Conjugated polymer aggregates in solution: control of interchain interactions. *Journal of Chemical Physics*, v.110, n.8, p.4068-4078, 1999.