



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

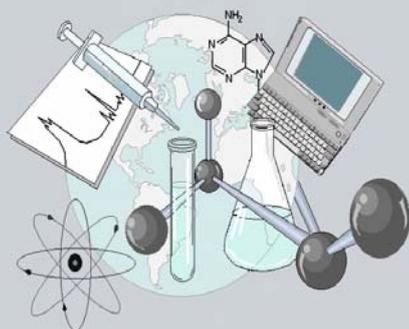
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Caracterização do Estado Polaron do Polipirrol Através de Raman e  
Propriedades Fotoluminescentes do Polipirrol/Oxazina 720**

Tese apresentada por  
**Marcos José Leite Santos** ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química do Departamento de  
Química do Centro de Ciências  
Exatas da Universidade Estadual de  
Maringá como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Doutor  
em Ciências.

**CEE**



**Centro de  
Ciências Exatas**

**MARINGÁ, JULHO/2009**

Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Química

*Caracterização do Estado Polaron do Polipirrol Através de  
Raman e Propriedades Fotoluminescentes do  
Polipirrol/Oxazina 720*

Tese de Doutorado  
Marcos José Leite Santos

Orientador: Prof. Emerson Marcelo Girotto  
Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos

Maringá, Julho de 2009.

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Santos, Marcos José Leite.

Caracterização do estado polaron do polipirrol através das propriedades fotoluminescentes do polipirrol/oxazina 720 / Marcos José Leite Santos; orientador Emerson Marcelo Giroto.-- Maringá, 2009.

151 f.

Tese (Doutorado em Química – Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos) – Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

1. Polímeros conjugados. 2. Corantes para laser. 3. Processo de transferência de energia. 4. FRET. 5. OLED. I. Título.

Aos meus pais, José e Maria,  
minha irmã Eleane e a Jacqueline.

## Agradecimentos

---

Eu gostaria de agradecer ao professor Adley e o professor Eduardo pelas conversas e por sua disposição e paciência para responder minhas perguntas. Aos professores Edvani e Gizilene pela amizade.

Eu não poderia deixar de agradecer os amigos do laboratório 23, pelas conversas e amizade, Marcos Kunita, Francisco Caldas (Chico), Marcos Roberto, Guilherme, Rafael, Adriano, Thelma e Shirane. Um agradecimento especial para o Marcos Kunita pela colaboração em artigo, por manter o laboratório sempre funcionando, pela sua amizade, pela constante disposição em ajudar e por um ser um bom companheiro de pesca.

A todos os professores da Graduação em Maringá que contribuíram para minha formação, um muito obrigado.

Eu devo um grande obrigado ao Claudemir e a Cristina da secretaria da pós-graduação pela paciência e ajuda durante todos estes anos.

Eu gostaria de agradecer o seu Terto e a dona Nair, Jane, Ewandro, Maynara, Marquinhos e Tiago pelas conversas, pela companhia e pela cerveja gelada. Um agradecimento especial para a Karina por ter me agüentado nesta reta final.

Eu tenho muito que agradecer meus amigos no Canadá, do grupo do professor Alex Brolo (*University of Victoria*): Meikun, Simon, Gabriele, Jason pela colaboração em artigos, pela amizade, pelo apoio e por fazer minha estadia no Canadá ainda mais prazerosa. Um agradecimento especial ao meu grande Meikun pela amizade e apoio quando cheguei ao Canadá. *Thank you guys very much!*

Agradeço os professores da *University of Victoria*, Dr. Reuven Gordon pela ajuda nos cálculos de FDTD e o Dr. David Sinton pela ajuda com fotolitografia, além da colaboração em artigos e projetos e finalmente por me abrirem as portas dos seus laboratórios.

Um agradecimento muito especial ao Professor Alexandre G. Brolo (*University of Victoria*) por ter me orientado e me ensinado muito durante o estágio de doutorado no Canadá. *Thanks Alex!*

Eu gostaria de agradecer minha família José, Maria, Eleane e Jacqueline, pelo apoio incondicional nos momentos bons e ruins. Especialmente aos meus pais e irmã pelos sacrifícios que tiveram que

## Agradecimentos

---

fazer para me manter na universidade. Um agradecimento muito especial para Jacqueline por ter sido a melhor companhia que eu poderia ter no Canadá e por ser sempre onde eu quero olhar para me sentir feliz. Além disso, por me ajudar com as figuras da tese.

Finalmente e mais importante eu tenho que agradecer o Professor Emerson pela orientação durante o mestrado e o doutorado. Agradeço muito por todas as oportunidades que ele não me deixou perder. Agradeço por toda a pressão no começo da pesquisa, que me fez entender que a pesquisa é muito mais do que fazer medidas e analisá-las. Agradeço por ser um bom companheiro de pesca mesmo sempre perdendo para mim nas competições.

## Resumo

---

**TÍTULO:** CARACTERIZAÇÃO DO ESTADO POLARON DO POLIPIRROL ATRAVÉS DE RAMAN E PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO POLIPIRROL/OXAZINA 720

**AUTOR:** Marcos José Leite Santos

**ORIENTADOR:** Prof. Emerson Marcelo Girotto

**Palavras – Chave:** Polímeros Conjugados, Corantes para laser, processo de transferência de energia, FRET, OLED.

Este trabalho de doutoramento teve como objetivo inicial a caracterização óptica e estrutural de filmes de polipirrol (ppi) contendo os corantes para laser oxazina 720, LDS 821, cumarina 522, cumarina 480 presos em sua matriz, visando a aplicação em dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED). Estes corantes para laser estão divididos em dois grupos: 1) oxazina 720 e LDS 821, onde ambos corantes são excitados em cerca de 633 nm e são sais catiônicos; 2) cumarina 480 e cumarina 522, onde ambos corantes são excitados em cerca de 514 nm e são moléculas neutras (o que implica em interações diferentes, entre ppi e corante quando comparado ao grupo 1). Contudo, somente os filmes de ppi/oxazina 720 e ppi/LDS 821 apresentaram propriedades ópticas interessantes com potencial para aplicação em OLEDs. Os resultados apresentados nesta tese de doutorado foram centrados nas propriedades estruturais do filme de polipirrol/oxazina 720 (ppi/oxa) e em elucidar o mecanismo pelo qual a emissão do corante é controlada pelas propriedades elétricas e estruturais do filme em diferentes estados de oxidação. O resultado mostra que as propriedades emissoras do filme ppi/oxa não são intrínsecas ao polímero conjugado, diferentemente dos trabalhos publicados até então.

Os filmes de polipirrol contendo as moléculas dos corantes presos na matriz polimérica foram sintetizados eletroquimicamente. As propriedades elétricas, ópticas e estruturais dos filmes foram caracterizadas por voltametria cíclica, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-vis, medidas de fluorescência e medidas de tempo de vida do estado excitado. Todas as medidas espectroscópicas foram realizadas com eletroquímica *in situ* com objetivo de se observar as mudanças ópticas e estruturais em diferentes níveis de oxidação. Durante a caracterização estrutural, observou-se que quando o ppi encontra-se condicionado nas formas oxidada e reduzida o mesmo apresenta modos vibracionais característicos de cada estado. Contudo, para estados intermediários de oxidação, o

## Resumo

---

polímero apresenta modos vibracionais da forma benzóide (estado reduzido) e da forma quinóide (estado oxidado). Esta fase intermediária foi atribuída ao estado *polaron*. Através dos espectros Raman do filme de ppi puro, esta foi a primeira vez que por medidas estruturais foi possível determinar o intervalo de potencial no qual as formas *polaron* e *bipolaron* estão presentes.

Medidas de fluorescência e de tempo de vida do estado excitado mostraram que a emissão do corante é controlada pelo nível de oxidação do ppi. Após estudar e descartar outros possíveis mecanismos e efeitos que poderiam afetar a emissão do corante e, considerando a sobreposição entre o espectro de emissão do corante e o espectro de absorção do polímero, foi possível aplicar o formalismo descrito por Förster (*FRET-transferência de energia ressonante de Förster*) para explicar nosso sistema. O controle da emissão foi explicado como sendo governado pelo processo de transferência de energia descrito por FRET que é dependente da distância entre o doador e o receptor. A partir do modelo de FRET foram feitos cálculos para se determinar a dependência da eficiência do processo de transferência de energia com a distância entre as moléculas de corante e as cadeias de polipirrol em diferentes níveis de oxidação. A emissão do corante preso na matriz polimérica pôde ser ligada e desligada pelo potencial aplicado ao polímero conjugado. Este processo pode ser aplicado ao desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos baseados em polímeros conjugados.

# Abstract

---

**TITLE:** POLYPYRROLE POLARON STATE CHARACTERIZED BY RAMAN AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF POLYPYRROLE/OXAZINE 720

**AUTHOR:** Marcos José Leite Santos

**SUPERVISOR:** Prof. Emerson Marcelo Giroto

**Keywords:** Conjugated Polymers, Laser dyes, Energy transfer process, FRET, OLED.

This doctor degree project had as initial objective the structural and optical characterization of polypyrrole (ppy) films embedded with molecules of the laser dyes oxazine 720, LDS 821, Coumarin 522 and Coumarin 480, aiming its application in organic light emitting devices (OLED). These laser dyes were divided in two groups: 1) oxazine 720 and LDS 821, the dyes are both excited at around 633 nm, and are cationic salts; 2) Coumarin 480 and Coumarin 522, the dyes are excited at around 514 nm, and are neutral molecules (it implies in different interactions, between ppy and dye, comparing to group 1). However, only the ppy/oxazine 720 and the ppy/LDS 821 films presented interesting optical properties with potential application in OLED. The results presented in this thesis is focused on the structural and optical properties of ppy/oxazine 720 (ppy/oxa) and in the elucidation of the mechanism by which the laser dye emission is controlled by the electric and structural properties of the polypyrrole film at different oxidation level. The obtained results shows that the light emitting properties of ppy/oxa films are not intrinsic to the conjugated polymer, unlike works published so far.

The laser dye embedded polypyrrole films were electrochemically synthesized. The electrical, optical, and structural properties of the films were characterized by cyclic voltammetry, UV-Vis and Raman spectroscopies, fluorescence and excited state lifetime measurements. All the spectroscopic measurements were performed with *in situ* electrochemistry aiming the study of optical and structural changes at different oxidation levels. During the structural characterization it was observed that the ppy present characteristic vibration modes for oxidized and reduced states. However, at intermediary oxidation levels, the vibration modes of both benzoid (reduced state) and quinoid (oxidized state) forms are observed in the Raman spectrum. This intermediary state was assigned to the *polaron* state. By the Raman spectrum of pure ppy it was possible to determine the potential range where the *polaron* and the *bipolaron* states are present. This was the first time that the *polaron* and *bipolaron* forms were observed by structural measurements.

## Abstract

---

Fluorescence spectroscopy and lifetime measurements show a clear dependence of the photoluminescence of the dye on the oxidation level of polypyrrole. After studying and ruling out other mechanisms and effects that could be quenching the dye emission, and taking into consideration the overlapping of dye emission spectrum and ppy absorption spectrum, we have applied the FRET formalism to explain our system. FRET model calculations were performed to evaluate the distance between the laser dye molecules and the polymer chain at different oxidation levels. The emission of the laser dye embedded in the polymer matrix was turned on and off by changing the applied potential on the conjugated polymer. This process can be applied to the development of new photonic devices based on conjugated polymers.

# Informação curricular

---

## Formação Acadêmica

---

Bacharel em Química, Universidade Estadual de Maringá, 2003

Mestre em Química, Universidade Estadual de Maringá, 2005

Parte desta tese de doutorado foi desenvolvida na *University of Victoria* - Canadá, sob a coorientação do Professor Alexandre G. Brolo.

---

## Prêmios

---

F. M. Becket award, The Electrochemical Society - 2008

Award for Poster Presentation at the XVI SIBEE - 2007, The Electrochemical Society, Inc..

---

## Produção científica

---

- 1) Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Girotto, E. M. Controlling the photoluminescence from a laser dye through the oxidation level of polypyrrole. *Macromolecular Rapid Communications* 30 (2009) 00.
- 2) Santos, M. J. L.; Girotto, E. M. Effect of Synthesis Temperature and Alkoxy Side Chain Length on Molecular Structure and Photoelectrochemical Properties of Terthiophenes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, (2009) 20, 229-2335.
- 3) Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; Rahman, M. M.; Brolo, A. G.; Gordon, R.; Sinton, D.; Girotto, E. M. Attomolar Protein Detection Using in-Hole Surface Plasmon Resonance. *Journal of the American Chemical Society*, (2009) 131, 436-437.
- 4) Santos, M. J. L.; Ferreira, J.; Radovanovic, E.; Romano, R.; Alves, O. L.; Girotto, E. M. Enhancement of the Photoelectrochemical Response of Poly(terthiophenes) by CdS(ZnS) Core-Shell Nanoparticles. *Thin Solid Films*, (2009) 517, 5523 – 5529.
- 5) Santos, M. J. L. Micro and Nano Electrodes Prepared by Patterning SiO<sub>x</sub> Thin Films on Au Planar Surfaces. *The Electrochemical Society Interface*, (2008) v. winter, 72-73.

## Informação curricular

---

- 6) Min, Q.; Santos, M. J. L.; Giroto, E. M.; Brolo, A. G.; Reuven, G. Localized Raman Enhancement from a Double-Hole Nanostructure in a Metal Film. *The Journal of Physical Chemistry C*, (2008) 112, 15098-15101.
- 7) Brolo, A. G.; Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; Escobedo, C.; Sinton, D.; Eftekhari, F.; Reuven, G. Development of plasmonic substrates for biosensing. *Proceedings of SPIE*, (2008) 7035, 7003503-7003507.
- 8) Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Giroto, E. M. Study of *polaron* and *bipolaron* states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. *Electrochimica Acta*, (2007) 52, 6141-6145.
- 9) Gaffo, L.; Rinaldi, A. W.; Santos, M. J. L.; Giroto, E. M. Electrochemically induced orientation of copper phthalocyanine thin films. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, (2007) 11, 618-622.
- 10) Silva, R.; Santos, M. J. L.; Rinaldi, A.; Zarbin, A.; Oliveira, M.; Santos, I.; Cotica, L.; Coelho, A.; Rubira, A.; Giroto, E. M. Low coercive field and conducting nanocomposite formed by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and poly(thiophene). *Journal of Solid State Chemistry*, (2007) 180, 3545-3550.
- 11) Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; Matos, R.; Ferreira, O.; Rubira, A. F.; Giroto, E. M. Structural and electrochromic study of polypyrrole synthesized with azo and anthraquinone dyes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2009) 591, 27-32.
- 12) Santos, M. J. L.; Giroto, E. M.; Nogueira, A. F. Photoelectrochemical properties of poly(terthiophene) films modified with a fullerene derivative. *Thin Solid Films*, (2006) 515, 2644-2649.
- 13) Santos, M. J. L.; Rubira, A. F.; Pontes, R. M.; Basso, E. A.; Giroto, E. M. Electrochromic properties of poly(alkoxy-terthiophenes): an experimental and theoretical investigation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, (2006) 10, 117-122.
- 14) Rinaldi, A. W.; Kunita, M.; Santos, M. J. L.; Radovanovic, E.; Rubira, A. F.; Giroto, E. M. Solid phase photopolymerization of pyrrole in poly(vinylchloride) matrix. *European Polymer Journal*, (2005) 41, 2711-2717.

## Informação curricular

---

- 15) Dias, B. L.; Giroto, E. M.; Matos, R.; Santos, M. J. L.; Paoli, M.- A.; Gazotti, W. A. Electrochemical and Electrochromic Properties of 4,4''-Dimetoxy-3'-Metil-2,2':5',2''-Terthiophene. *Journal of the Brazilian Chemical Society* (2005) 16, 733-738.
- 16) Brolo, A. G.; Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; Giroto, E. M. New fabrication method of plasmonic substrates (em fase de redação).
- 17) Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Giroto E. M. OLEDs based on conjugated polymers and Laser dyes (em fase de redação).

# Índice de Figuras

---

Figura 1 - Esquema da evolução da estrutura de bandas para o polipirrol. _____	5
Figura 2 - Segmento estrutural da cadeia polimérica de alguns polímeros conjugados e suas respectivas condutividades eletrônicas (valores aproximados). _____	6
Figura 3 - Modelo do <i>soliton</i> no poliacetileno, ilustrando o <i>soliton</i> negativo, neutro e positivo, da esquerda para a direita, respectivamente. _____	10
Figura 4 - Estrutura de um dispositivo OLED simples. _____	15
Figura 5 - Esquema de um OLED com multicamadas. _____	16
Figura 6 - Vista superior de um corante para laser (rodamina 6G) emitindo em um comprimento de onda de 580 nm (amarelo-alaranjado). A solução alaranjada do corante entra no laser pela esquerda e então é excitado por um laser de argônio a 514 nm. _____	18
Figura 7 - Esquema de transferência de energia do estado excitado do doador para o estado excitado do receptor. _____	21
Figura 8 - Esquema mostrando os diagramas de nível de energia para espalhamento Raman. _____	30
Figura 9 - Estrutura da Oxazina 720. _____	32
Figura 10 - Voltamograma do filme de ppi obtido após a síntese, em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de NaClO <sub>4</sub> , velocidade de varredura de 20 mV.s <sup>-1</sup> . _____	34
Figura 11 - Espectro de UV-Vis do filme de ppi obtido em modo de refletância <i>in situ</i> em solução aquosa 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de NaClO <sub>4</sub> , entre -0,9 e +0,9 V. _____	36
Figura 12 - Espectros Raman do filme de ppi, obtidos em solução aquosa de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> , entre -0,9 e +0,9 V. Fonte de excitação em 632,8 nm e tempo de acúmulo de 60 s. _____	37
Figura 13 - Espectros Raman do filme de ppi, obtidos em solução aquosa de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> NaClO <sub>4</sub> , entre -0,9 e 0,9 V. Fonte de excitação 632,8 nm e tempo de acumulação de 60 s. a) região entre 875 e 1100 cm <sup>-1</sup> ; e b) região entre 1100 e 1650 cm <sup>-1</sup> . _____	38

## Índice de Figuras

---

- Figura 14 - Espectros Raman *in situ* do filme de ppi puro imerso em solução aquosa  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  e aplicando potenciais de 0,0 a 0,4 V. Fonte de excitação em 632,8 nm e tempo de acumulação de 60 s. a) região entre 900 e  $100 \text{ cm}^{-1}$ ; e b) região entre 1525 e  $1645 \text{ cm}^{-1}$ . \_\_\_\_\_ 40
- Figura 15 - Gráfico mostrando as intensidades da banda de Raman em *ca.*  $990 \text{ cm}^{-1}$ -e *ca.*  $925 \text{ cm}^{-1}$  para diferentes níveis de oxidação. \_\_\_\_\_ 42
- Figura 16 - Voltamogramas pós-síntese dos filmes de ppi/oxa e ppi puro em solução aquosa  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ , faixa de potencial -0,9 a +0,9 V. \_\_\_\_\_ 43
- Figura 17 - Espectros de UV-Vis com eletroquímica *in situ* do filme de ppi/oxa em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  obtidos em modo de refletância no intervalo de potencial entre +0,9 e -0,9 V. \_\_\_\_\_ 44
- Figura 18 - Espectros Raman *in situ* do filme ppi/oxa em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$ , fonte de excitação 632,8 nm em um intervalo de potencial entre a) 0,0 e -0,9 b) 0,0 e +0,9 V. \_\_\_\_\_ 45
- Figura 19 - O campo eletromagnético no analito é amplificado pelos plasmons de superfície. Este diagrama não esta em escala, a nanoestrutura é na verdade uma fração do comprimento de onda da luz incidente e do analito que é uma única molécula, sendo portanto muito menor do que representando no diagrama. \_\_\_\_\_ 50
- Figura 20 - Interação do feixe de íons com a amostra. O controle preciso do feixe proporciona a possibilidade de se fabricar nanoestruturas ou ainda de se obter imagens de alta resolução através dos elétrons secundários. \_\_\_\_\_ 53
- Figura 21 - Desenho mostrando a estrutura que será fabricada, onde anéis concêntricos circulam os dois buracos parcialmente sobrepostos (no centro). \_\_\_\_\_ 56
- Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura da estrutura de dois buracos acoplados no centro de anéis concêntricos, obtidos através de um filme de ouro de 100 nm de espessura. Nesta imagem a distância entre a estrutura no centro da figura e o primeiro anel (do centro para a borda) é de 900 nm, sendo que a periodicidade dos anéis é de 600 nm. \_\_\_\_\_ 58
- Figura 23 - Espectro de SERS da molécula de oxazina 720 adsorvida sobre a nanoestrutura constituída de anéis concêntricos com dois buracos no centro, formando um ápice de energia

## Índice de Figuras

---

- (900 nm raio central e 600 nm de distância entre os anéis) (ver Figura 22). Durante as medidas o laser foi polarizado em duas direções. \_\_\_\_\_ 60
- Figura 24 - Espectro de SERS da rodamina 6G adsorvida sobre a nanoestrutura constituída de anéis concêntricos com dois buracos no centro, formando um ápice de energia (900 nm raio central e 600 nm de distância entre os anéis) (ver Figura 22). Laser polarizado nas direções x e y. \_\_\_\_ 61
- Figura 25 - Dependência da intensidade da banda SERS em  $598\text{ cm}^{-1}$  com o raio interno das estruturas. \_\_\_\_\_ 62
- Figura 26 - Intensidade do campo elétrico na superfície dos buracos duplos, na região do ápice de energia calculado por FDTD, usando um laser com excitação em 632,8 nm. O campo elétrico está representado pelo componente z (somente para o centro da estrutura) quando a luz esta polarizada na direção x e y. A parte mais clara da figura representa o local de maior intensidade do campo. \_\_\_\_\_ 63
- Figura 27 - Histograma mostrando a intensidade do campo elétrico (a) luz polarizada na direção x e (b) luz polarizada na direção y. \_\_\_\_\_ 65
- Figura 28 - Espectro de SERS da molécula de oxazina 720 adsorvida sobre a nanoestrutura com anéis concêntricos e um buraco duplo no centro formando um ápice de energia (900 nm raio central e 600 nm de distância entre os anéis) (ver Figura 22). O laser foi polarizado em duas direções. \_\_\_\_\_ 66
- Figura 29 - Uma forma do diagrama de Jablonski. \_\_\_\_\_ 71
- Figura 30 - Esquema com orbitais moleculares mostrando o mecanismo FRET. \_\_\_\_\_ 76
- Figura 31 - Espectro de fluorescência do filme de ppi/oxa obtido entre  $-0,9\text{ V}$  e  $+0,9\text{ V}$ . \_\_\_\_\_ 81
- Figura 32 - Dependência da fotoluminescência dos filmes de ppi e ppi/oxa em função do potencial aplicado. As emissões foram registradas em 650 nm e os experimentos foram realizados *in situ* em  $\text{NaClO}_4\ 0,1\text{ mol.L}^{-1}$  usando um laser He-Ne em 632,8 nm como fonte de excitação. \_\_\_\_ 82
- Figura 33 - Espectro de absorção UV-Vis *in situ* do filme de ppi entre  $-0,9$  e  $+0,9\text{ V}$  (linhas) depositado sobre substrato de um filme de ouro polido e espectro de emissão da oxazina 720 (círculos vermelhos). \_\_\_\_\_ 88

## Índice de Figuras

---

- Figura 34 - Dependência de  $R_0$  com o potencial de oxidação do polipirrol. \_\_\_\_\_ 92
- Figura 35 - Dependência da distância entre o doador e o receptor com o potencial aplicado. \_\_\_\_\_ 93
- Figura 36 – Esquema ilustrativo mostrando como as cadeias de polipirrol estariam espacialmente orientadas: face-a-face e lado-a-lado. Os círculos vermelhos representam as moléculas de oxazina 720 e os anéis de cinco membros azuis representam os anéis pirrólicos. \_\_\_\_\_ 95
- Figura 37 - Decaimento da intensidade de emissão da oxazina 720 ao longo do tempo, durante condicionamento do filme em 0,9 V, 0,6 V e 0,4 V. \_\_\_\_\_ 95
- Figura 38 - Difração e espectro de transmissão típico de luz visível através de um buraco nanométrico em um filme metálico infinitamente fino []. \_\_\_\_\_ 103
- Figura 39 - Guia de ondas cilíndrico com raio  $r$  muito menor que o comprimento de onda  $\lambda$  do campo eletromagnético incidente, perfurado em um filme metálico de espessura  $h$ . A diminuição exponencial representa a atenuação do regime de sub-comprimento de onda [160]. \_\_\_\_\_ 104
- Figura 40 - Espectros de transmissão com incidência normal de luz branca através de arranjos quadrados contendo nanoburacos. Para os arranjos azul, verde e vermelho, foram utilizadas periodicidades de 300, 450 e 550 nm, respectivamente, os diâmetros dos buracos são 155, 180 e 225 nm, respectivamente. \_\_\_\_\_ 105
- Figura 41 - Micrografias do arranjo de nanoburacos periodicamente ordenados, fabricados em um filme de ouro de 100 nm de espessura com buracos de *ca.*200 nm de diâmetro e espaçados (periodicidade) por 500 nm (distância buraco-buraco considerando o centro do mesmo). \_\_\_\_\_ 111
- Figura 42 - Espectros de transmissão de nanoburacos com diâmetro de 200 nm e periodicidade de 400, 500 e 600 nm. \_\_\_\_\_ 112
- Figura 43 - Espectros de absorção UV-Vis *in situ* do filme de ppi entre -0,9 e +0,9 V (linhas) depositado sobre um substrato de ouro com nanoburacos e espectro de emissão da oxazina 720 (círculos vermelhos). \_\_\_\_\_ 113
- Figura 44 - Espectro de fluorescência do filme de ppi/oxa obtido em diferentes potenciais aplicados. \_\_\_\_\_ 114

## Índice de Figuras

---

Figura 45 - Decaimento da intensidade de emissão da oxazina 720 em função do tempo durante condicionamento do filme em 0,9 V e 0,4 V. O filme foi depositado sobre um substrato contendo nanoburacos. \_\_\_\_\_ 117

## ÍNDICE de TABELAS

---

Tabela 1 - Atribuição dos modos de vibração do polipirrol segundo Furukawa et al [1].....	39
Tabela 2 - Atribuição dos modos de vibração do ppi, no filme ppi/oxa segundo Furukawa et al [1]. Energias vibracionais em $\text{cm}^{-1}$ .....	46
Tabela 3 - Distância Förster ( $R_0$ ), eficiência de transferência de energia ( $E$ ) e distância média ( $r$ ) entre o doador (oxazina 720) e o receptor (polipirrol) entre -0,9 e 0,9°V.....	91
Tabela 4 - Parâmetros de ajuste usados nos decaimentos de emissão. ....	96
Tabela 5 - Distância Förster ( $R_0$ ), eficiência de transferência de Energia ( $E$ ) e distância ( $r$ ) entre o doador (oxazina 720) e o receptor (polipirrol) em função do potencial aplicado.....	115

# ÍNDICE

---

I – Introdução Geral .....	3
I.1 – Polímeros Conjugados.....	4
I.2 – Processo de Dopagem em Polímeros Conjugados.....	6
I.3 – Condutividade e Transporte em Polímeros Conjugados .....	9
I.4 – Dispositivo Emissor de Luz (LED).....	12
I.5 – Dispositivo Orgânico Emissor de Luz (OLED).....	14
I.6 – Corantes para Laser.....	18
I.7 – Luminescência .....	19
I.8 – Transferência de Energia Ressonante de Förster (FRET) .....	20
II – Objetivos Gerais .....	26
III – Caracterização Estrutural dos Filmes .....	28
III.1 – Introdução .....	28
III.1.1 – Espectroscopia Raman.....	28
III.2 – Objetivos .....	31
III.3 – Parte Experimental .....	32
III.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos .....	32
III.3.2 – Síntese dos Filmes de Polipirrol e Polipirrol com Corante para Laser.....	33
III.3.3 – Caracterização Eletroquímica.....	33
III.4 – Resultados e Discussão.....	34
III.4.1 – Comportamento Eletroquímico do filme de ppi.....	34
III.4.2 – Espectroeletróquímica UV-VIS <i>in situ</i> dos Filmes de ppi.....	35
III.4.3 – Espectroeletróquímica Raman dos Filmes de ppi .....	36
III.4.4 – Caracterização eletroquímica dos filmes de ppi/oxa .....	42
III.4.5 – Espectroeletróquímica UV-Vis <i>in situ</i> dos filmes de ppi/oxa.....	43
III.4.6 – Espectroeletróquímica Raman <i>in situ</i> dos filmes de ppi/oxa .....	44
III.5 – Conclusões Parciais .....	47
IV – Raman Intensificado pela Superfície (SERS).....	49
IV.1 – Introdução .....	49
IV.1.1 – Nanofabricação por Feixe de Íons Focados .....	51
IV.2 – Objetivos.....	54
IV.3 – Parte Experimental .....	55
IV.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos .....	55
IV.3.2 – Fabricação do Substrato para SERS .....	55

# ÍNDICE

---

IV.3.3 – Preparação das Amostras .....	56
IV.4 – Resultados e Discussão.....	58
IV.4.1 – Espectroscopia SERS.....	58
IV.4.2 – Cálculo de Diferenças Finitas no Domínio do Tempo (FDTD).....	62
IV.4.3 – Caracterização Estrutural da Oxazina 720.....	66
IV.5 – Conclusões Parciais.....	68
V – Elucidação do Controle da Emissão do Corante para Laser Através do Nível de Oxidação do Polímero Conjugado .....	70
V.1 – Introdução .....	70
V.1.1 – Fenômeno da Fluorescência .....	70
V.1.2 – Tempo de Vida da Fluorescência e Eficiência Quântica Fluorescente .....	72
V.1.3 - Efeito dos fônons.....	73
V.1.4 – Supressão da Fluorescência.....	74
V.1.5 – Supressão da Fluorescência por Transferência de Energia .....	75
V.1.6 – Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado Resolvido no Tempo .....	77
V.2 – Objetivos .....	78
V.3 – Parte Experimental .....	79
V.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos .....	79
V.3.2 – Medidas Eletroquímicas .....	79
V.3.3 – Medidas de Decaimento de Fluorescência e Tempo de Vida com Eletroquímica <i>in situ</i> .....	80
V.4 – Resultados e Discussão .....	81
V.4.1 – Medidas de Fluorescência com Eletroquímica <i>in situ</i> .....	81
V.4.2 – Possíveis Mecanismos de Supressão da Emissão do Corante.....	83
V.4.3 – Aplicação do Modelo FRET.....	86
V.4.4 – Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado.....	95
V.5 – Conclusões Parciais .....	98
VI – Comportamento Óptico do Filme de ppi/oxa Depositado Sobre um Substrato Ativado por Plasmons de Superfície .....	100
VI.1 – Introdução .....	100
VI.1.1 – Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR) .....	100
VI.2 – Objetivos.....	108
VI.3 – Parte experimental.....	109

# ÍNDICE

---

VI.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos .....	109
VI.3.2 – Fabricação do Substrato com Nanoburacos .....	110
VI.3.3 – Deposição do Filme de ppi/oxa Sobre o Substrato.....	110
VI.3.4 – Caracterização Óptica das Amostras Contendo Nanoburacos .....	110
VI.3.5 – Medidas de Decaimento de Fluorescência e Tempo de Vida com Eletroquímica <i>in situ</i> .....	110
VI.4 – Resultados e Discussão.....	111
VI.4.1 – Caracterização Óptica do Substrato Contendo Nanoburacos .....	111
VI.4.2 – Aplicação do Modelo FRET .....	112
VI.4.3 – Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado .....	116
VI.5 – Conclusões Parciais.....	118
VII – Conclusão Geral .....	120
VIII – Referências Bibliográficas .....	122

## *Introdução Geral*

Que as peças do quebra-cabeça não caiam da mesa da ciência, não passem despercebidas aos olhos cegos da distração, não deixem de ser pegadas pelas mãos aleijadas da falta de infraestrutura e principalmente não deixem de ser montadas pela vergonha da preguiça.

### **I – Introdução Geral**

Nos últimos anos a população tem ficado cada vez mais consciente sobre os efeitos da poluição e o uso irresponsável de fontes de energia elétrica. Cientistas, organizações, governos e a população em geral têm criado iniciativas para uso consciente e responsável da energia elétrica. O aumento do controle sobre o uso da energia contida em combustíveis fósseis, somado ao desenvolvimento de fontes renováveis e alternativas de energia, são determinantes para frear a destruição do meio ambiente e ainda possibilitar a recuperação do que já foi danificado.

A mudança climática que o planeta tem passado nos últimos anos é um problema ambiental, que traz conseqüências possivelmente catastróficas a humanidade. O uso desmedido de fontes de energia tem aumentando a concentração de dióxido de carbono na atmosfera, intensificando o efeito estufa. Em 1997, como parte de um dos programas da Organização das Nações Unidas, o Protocolo de Quioto foi assinado com o propósito de que houvesse uma redução da emissão de gases que causam o efeito estufa e, portanto, reduzir os efeitos causados pela mudança climática. O protocolo representa uma diretriz na direção desta descarbonização, ainda que não de forma explícita. Para se evitar o processo de mudança climática duas sugestões têm sido exploradas 1) exploração de energia de fontes renováveis que geram energia limpa (sem emissão de gases) como a energia solar, energia eólica, energia geotérmica e energia obtida através da variação das marés; e 2) conservação de energia, que na verdade deve ser praticada independente da energia ser produzida através de fontes renováveis ou não.

A conservação de energia é a prática de diminuir a quantidade de energia usada. A conservação de energia pode ser obtida através do uso eficiente e responsável de energia e através do desenvolvimento de tecnologias e fabricação de dispositivos com alta eficiência e baixo consumo. O uso eficiente de energia pode resultar em benefícios para todos; aumentando o capital disponível em indústrias, governos, preservando o meio ambiente e conseqüentemente melhorando a qualidade de vida na Terra.

A conservação de energia é um elemento importante da política energética internacional. A redução do consumo de energia abaixa seu custo e diminui a necessidade da implantação de novas usinas de geração de energia, reduzindo o impacto ambiental. Através da redução da emissão de poluentes a conservação de energia torna-se também muito importante no sentido de minimizar os efeitos da mudança climática. Conservar energia não é uma novidade no Brasil. O Brasil vem desenvolvendo esforços

para conservar energia desde meados da década de oitenta, quando foram criados dois programas nacionais: o PROCEL (eletricidade) e CONPET (derivados de petróleo). Embora outras iniciativas anteriores tivessem ocorrido, esses dois programas foram a maior expressão do interesse do Governo Federal e uma manifestação favorável de se estabelecer uma política pública para a área de energia que incorporasse a necessidade de controlar a demanda de energia. A conservação de energia pode ser praticada por todos. Em um nível mais fundamental a simples atitude de se desligar a luz após deixar um cômodo vazio de uma residência, evitar abrir a geladeira o tempo todo ou evitar lavar pequenas cargas de roupa, individualmente parecem não ter efeito, mas considerando esta atitude em uma escala mundial o efeito é enorme. Em nível científico, a contribuição para o setor é o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e que consomem menos energia.

### I.1 – Polímeros Conjugados

Inicialmente os polímeros orgânicos foram utilizados como isolantes elétricos [1] até que, em 1977, Shirakawa et al. [2] verificaram que o tratamento do poli(acetileno) com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até dez ordens de grandeza. Esse fato despertou grande interesse por parte de um número significativo de grupos de pesquisa criando a área de polímeros intrinsecamente condutores. Esses polímeros possuem uma seqüência de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica e passam de isolantes a condutores através de um processo de óxido-redução, também chamado de “dopagem”.

O modelo teórico mais empregado para explicar a condução elétrica em polímeros intrinsecamente condutores é o modelo do *polaron/bipolaron*, que é uma extensão do *Modelo de Bandas*. A formação de estados eletrônicos na zona proibida ou *gap* (região de energia situada entre o topo da banda de valência (BV) e fundo da banda de condução (BC), símbolo  $E_{gap}$ ) ocorre quando a cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas sofre um processo de oxidação, induzindo a formação de uma carga localizada por um processo energeticamente favorecido, sendo que este estado ionizado pode ser parcialmente estabilizado por uma distorção geométrica local [1] e pela presença de contra-íons que fazem o balanceamento das cargas na cadeia polimérica. Esse processo conduz à formação de estados eletrônicos na região do *gap* causando um deslocamento energético acima da BV e abaixo da BC. A oxidação da cadeia polimérica forma um cátion

radical que é chamado *polaron* e sua formação produz uma perda da conjugação (as ligações C=C tornam-se menos deslocalizadas) [3].

Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, ocorre a formação de outro *polaron* ou a formação de um *bipolaron* (dicátion). O conceito do modelo *bipolaron* é mais aceito [2]. Idealmente assume-se a formação de múltiplos estados diiônicos termodinamicamente estáveis (*bipolarons*) durante os processos de ionização associados com distorções geométricas locais da cadeia. Cálculos teóricos e resultados espectroscópicos mostram que esta estabilização envolve a formação de estruturas semelhantes a quinóides que se iniciam no estado mono iônico, mas aumentam consideravelmente no estado *bipolaron*. Além disso, para o polipirrol assume-se que o estado *bipolaron* localmente distorcido compreende somente quatro ou cinco unidades monoméricas de um segmento polimérico e que o ganho de energia, em comparação a dois estados *polarons*, é de 0,4 eV. Em termos de energia redox, isso significa que o potencial redox ( $E^0_{\text{redox}}$ ) para a formação do *bipolaron* poderia ser menor que o  $E^0_{\text{redox}}$  para a formação do *polaron*.

Na Figura 1 está mostrada a evolução da estrutura de bandas para o polipirrol (ppi) em diversos níveis de dopagem (polarizações), proposta por Bredas et al. [3]. Partindo do estado neutro (reduzido), a  $E_{\text{gap}}$  é de 3,2 eV (400 nm). Ao se retirar um elétron da cadeia polimérica (baixo grau de oxidação) forma-se um *polaron*, sendo que a distorção da cadeia se estende por quatro anéis pirrólicos.

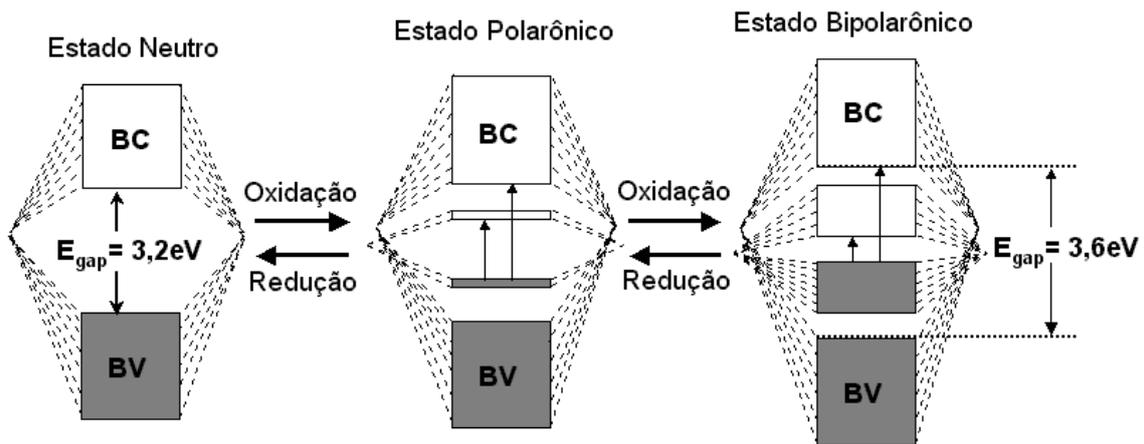


Figura 1 - Esquema da evolução da estrutura de bandas para o polipirrol.

Três absorções abaixo da  $E_{\text{gap}}$  são observadas no espectro eletrônico, a 0,7 eV (1771 nm), a 1,4 eV (886 nm) e a 2,1 eV (590 nm). Em níveis intermediários de

oxidação a transição a 1,4 eV desaparece (associada à transição entre os níveis *polarons*). Em altos níveis de dopagem aparecem duas absorções abaixo da transição interbandas, centradas a 1,0 eV (1240 nm) e em 2,7 eV (959 nm), o que está em concordância com a existência de duas bandas *bipolaron* formadas na região de  $E_{gap}$ .

A condutividade eletrônica de um polímero conjugado pode atingir diferentes valores, dependendo do material e do seu nível de dopagem. A Figura 2 apresenta o segmento da estrutura de alguns dos polímeros condutores mais comuns [4].

#### POLÍMERO INTRINSECAMENTE CONDUTOR

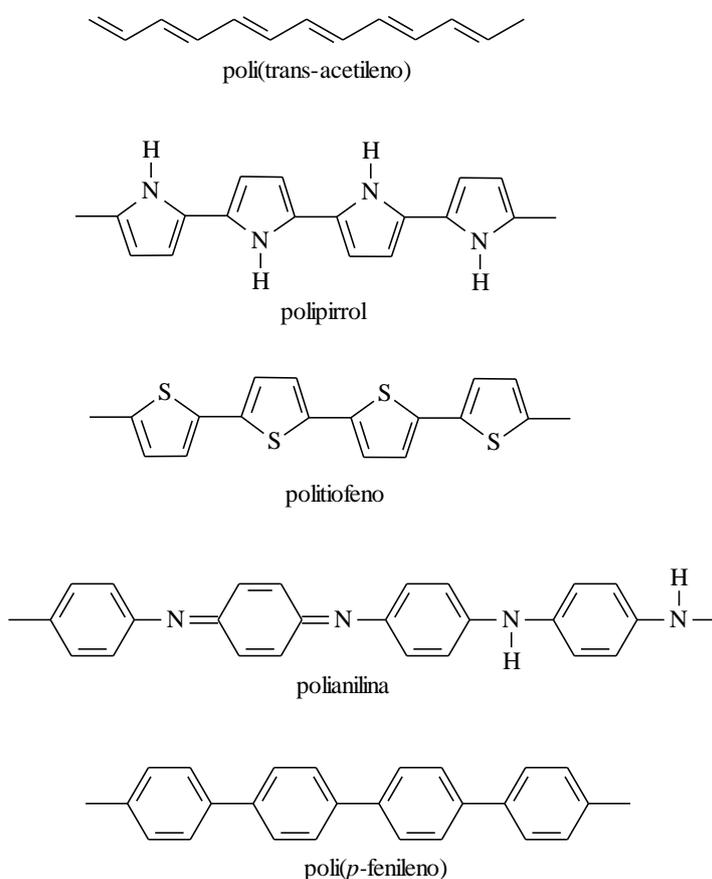


Figura 2 - Segmento estrutural da cadeia polimérica de alguns polímeros conjugados.

#### I.2 – Processo de Dopagem em Polímeros Conjugados

A insaturação na cadeia de polímeros conjugados é localizada e como consequência os elétrons não são livres para se mover ao longo da cadeia. Para tornar estes polímeros eletricamente condutores é necessário se introduzir portadores de carga móveis. Isto é tipicamente feito por reações de oxidação ou redução, comumente

chamadas de “dopagem”. Assim, polímeros condutores são sintetizados por “dopagem”, sendo que um polímero semicondutor orgânico tem uma pequena condutividade (na escala de  $10^{-10}$  à  $10^{-15}$  S cm<sup>-1</sup>) quando comparado a um material metálico (escala de condutividade 1 à  $10^4$  S cm<sup>-1</sup>).

Considerando um sistema que não possui ligações cruzadas, a natureza anisotrópica dos polímeros conjugados é uma de suas características mais importantes e que os fazem ser tão facilmente dopados. Ao longo das cadeias existem ligações covalentes muito fortes que possuem vários elétron-volts em termos de força de ligação. Por outro lado, as interações entre as cadeias são interações de baixa energia como as forças de Van der Waals, as quais podem ser facilmente rompidas. Polímeros conjugados com grupos laterais longos apresentam interações entre cadeias ainda mais fracas [5]. Devido a esta fraca energia entre as cadeias, pequenas moléculas podem se difundir muito facilmente entre elas, sendo que esta propriedade facilita o processo de dopagem dos polímeros. Se a espécie que se difundir for um doador de elétron, a cadeia será reduzida e este processo é chamado de dopagem do tipo-n. Se a espécie que se difundir for um receptor de elétrons, a cadeia será então oxidada e o processo é chamado de dopagem do tipo-p. Este é um exemplo de dopagem química, contudo existem várias formas de dopagem: química, eletroquímica, foto-dopagem e dopagem interfacial. Como já mencionado, a dopagem química ocorre quando moléculas doadoras ou receptoras de elétrons são inseridas dentro do filme polimérico oxidando ou reduzindo as cadeias. No caso da dopagem eletroquímica, um potencial de oxidação é aplicado sobre o polímero conjugado; quando esta voltagem é alta o suficiente, elétrons são removidos da cadeia polimérica. Neste ponto, contra-íons presentes na solução, por exemplo,  $\text{ClO}_4^-$  (aq), se difundem para dentro da matriz polimérica para estabilizar as cargas positivas geradas pelo processo de oxidação, este é um exemplo de dopagem eletroquímica do tipo-p. Por outro lado, se um potencial aplicado sobre o polímero for negativo o bastante para doar um elétron para a cadeia, então o polímero será reduzido e contra-íons, *e.g.*  $\text{Li}^+$  (aq), presentes no eletrólito se difundem para dentro da matriz polimérica para neutralizar o excesso de carga negativa, este é exemplo de dopagem eletroquímica do tipo-n [5]. Outra maneira de se injetar cargas (dopar) em um polímero conjugado é através de iluminação. Ao se iluminar o polímero conjugado, elétrons são promovidos para um estado eletrônico excitado, indo do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução. Desta maneira, a cadeia é oxidada em um

ponto, já que foi gerado um orbital vazio (banda de valência), enquanto é reduzida em outro ponto, já que foi adicionado um elétron na banda de condução. Uma maneira de provar que este tipo de dopagem está ocorrendo é através de medidas de fotocondutividade. O modo mais recentemente descoberto de se dopar um polímero conjugado é por dopagem interfacial, através de um transistor. Neste sistema tipo capacitor, quando uma corrente suficientemente alta é aplicada sobre o polímero, elétrons são injetados dentro do polímero promovendo uma dopagem do tipo-n [5].

O conceito de dopagem distingue polímeros conjugados de todos os outros tipos de polímeros. A adição controlada de pequenas quantidades conhecidas (<10%) das espécies eletroquímicas resulta em diversas mudanças nas propriedades eletrônicas, elétricas, ópticas e estruturais do polímero. O processo de dopagem denotado como dopagem do tipo-p ou dopagem do tipo-n, em relação ao sinal positivo ou negativo para a injeção de carga na cadeia polimérica, é feito em analogia a dopagem de semicondutores inorgânicos. Estas cargas permanecem deslocalizadas e são neutralizadas por contra-íons chamados de dopantes. As reações reversíveis de dopagem e desdopagem, ou oxidação e redução, são responsáveis pela condutividade assim como pelas propriedades ópticas, eletroquímicas, eletrocromáticas e fotoeletroquímicas destes materiais.

Os dopantes são também conhecidos como agentes de transferência de carga, podendo ser moléculas neutras ou sais inorgânicos que formam íons facilmente. O processo de dopagem é complementado por métodos químicos de exposição direta do polímero conjugado ao agente de transferência de carga como gás ou solução ou por oxidação ou redução eletroquímica. Em alguns casos o dopante constitui cerca de 50% da massa final de composição do polímero conjugado. Assim, o sistema deve ser mais bem descrito como um complexo de transferência de carga condutor do que um polímero dopado. Pelo ajuste do nível de dopagem pode-se obter o polímero na forma de desdopada (semicondutor) ou totalmente dopado (altamente condutor) [6]. A dopagem não redox que não adiciona e nem remove elétrons da estrutura do polímero foi observada para a polianilina (PAni) [7,8] e para o poli (vinileno heteroatômico)[9].

Em geral, o processo de dopagem de polímeros condutores produz polímeros com pequena ou nenhuma degradação da cadeia polimérica e a reversibilidade é um dos comportamentos mais importantes destes materiais. Esta habilidade de se comportar reversivelmente entre o estado neutro e carregado, forma a base para as aplicações dos

polímeros conjugados em baterias secundárias recarregáveis e dispositivos eletrocromáticos, por exemplo.

### I.3 – Condutividade e Transporte em Polímeros Conjugados

O modelo de bandas é usado para descrever a condutividade elétrica nos polímeros conjugados. Assim como no cristal, onde a interação da cela unitária com suas vizinhanças leva a formação de bandas eletrônicas, no polímero a interação de uma unidade repetitiva com suas vizinhanças também leva a formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia (HOMO) constituem a banda de valência (BV) e os níveis não ocupados de menor energia constituem a banda de condução (BC). A largura da banda proibida de energia, ou *gap* de energia ( $E_{gap}$ ), entre a BV e a BC determina as propriedades elétricas e ópticas intrínsecas do material.

Inicialmente a condutividade elétrica do poliacetileno (PA) foi explicada assumindo que os elétrons são removidos do topo da BV ou adicionados a BC em dopagem do tipo-p ou -n. Contudo, este modelo de banda unidimensional não explicou o fato que a condutividade do PA, poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), poli(*p*-fenileno sulfito) (PPS) e polipirrol (PPI) pode ser associada a portadores de carga com *spin* zero (sem elétrons desemparelhados) [10]. Os polímeros conjugados podem ser separados em dois tipos, aqueles com estado fundamental degenerado onde a condutividade é explicada através de “*solitons*” (O *sóliton* é uma onda considerada solitária que mantém seu formato enquanto viaja a velocidade constante) e aqueles onde o estado fundamental não degenerados onde a condutividade é explicada através de “*polaron*” e “*bipolaron*”. Assim, o PA representa o primeiro tipo destes polímeros com estado fundamental de energia duplamente degenerado (devido às ligações simples e duplas que podem ser alternadas sem custo de energia). O PPP, PPV, PPS, PPI, Pani e o politiofeno (PT) tendo estados não degenerados de energia (e.g., no PPP a forma quinóide tem maior energia que a forma benzóide), sendo os melhores exemplos deste segundo tipo.

Baseado na condutividade do PA, Su et al. [11] propuseram um modelo baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia do polímero originadas durante a polimerização, com a formação de radicais no estado desdopado. Estes defeitos deslocalizados podem se mover como uma onda solitária no *trans*-poliacetileno e é chamado de “*soliton*” neutro. Isto leva a formação de níveis eletrônicos semi-ocupados (um elétron) no meio da banda de *gap*.

Por oxidação ou redução é possível remover ou adicionar elétrons, originando *solitons* carregados de carga positiva ou negativa. Estas espécies podem se mover ao longo da cadeia do PA transportando a carga, mas com *spin* zero. Se um elétron é adicionado ao cátion ou removido do ânion, um radical *soliton* neutro é outra vez estabelecido (Figura 3) [3].

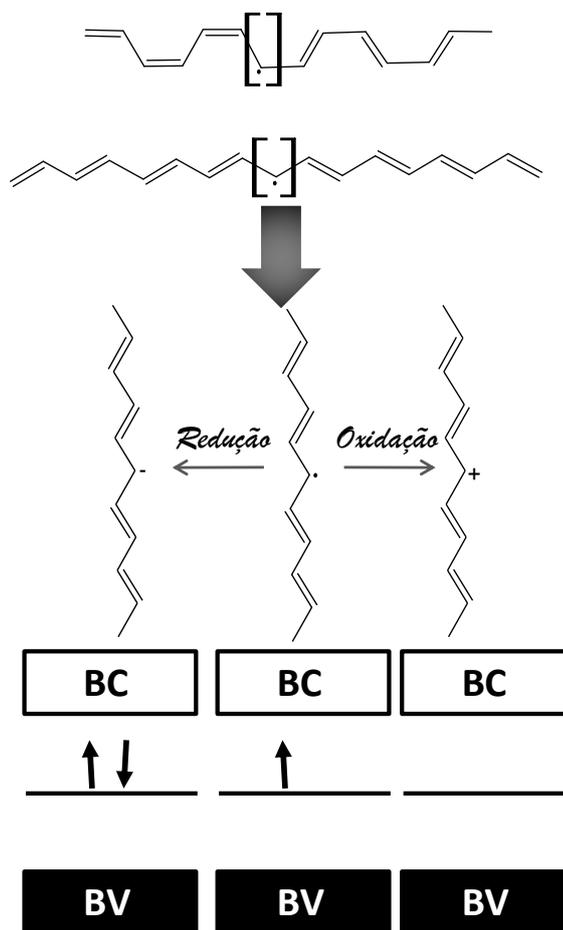


Figura 3 - Modelo do *soliton* no poliacetileno, ilustrando o *soliton* negativo, neutro e positivo, da esquerda para a direita, respectivamente.

A condução do elétron envolve somente bandas completamente ocupadas de energia no estado fundamental [10,11]. Este modelo baseado nos *solitons* não explica o comportamento exibido por outros polímeros conjugados heterocíclicos porque eles não possuem estado fundamental degenerado. As espécies inicialmente formadas pela ionização destes polímeros conjugados são íons radicais que possuem ambos os *spin* e carga e são chamados de “*polarons*”[12,13]. Um *polaron* é um orbital vazio carregado positivamente (cátion radical) relacionado à relaxação do arranjo (distorção) em torno

da produção de cargas em níveis eletrônicos no meio do *gap*. A formação do *polaron* gerará também um elétron desemparelhado que pode ser detectado por EPR. Tomando a dopagem do tipo-p como exemplo, a remoção inicial de um elétron da cadeia polimérica leva à formação do *polaron* associado com a distorção da cadeia, da forma aromática para a forma quinóide.

Os modelos teóricos demonstram que dois íons radicais (*polarons*) na mesma cadeia reagem exotermicamente para produzir um dicátion ou dianion (*bipolaron*) [13]. No caso do polipirrol, quando o segundo elétron é removido, ocorre a formação do *bipolaron* (dicátion), radical de *spin* zero, ao invés de dois *polarons*. O *bipolaron* formado é termodinamicamente mais estável que dois *polarons* devido à repulsão eletrônica exibida pelas duas cargas confinadas no mesmo sítio, causando também uma forte distorção no arranjo. Ainda não foi estabelecido se estes duplos defeitos de carga são originados da combinação de dois íons radicais ou da segunda ionização do íon radical. Os estados de energia criados no *gap* durante o processo redox (ou protonação no caso da Pani) permitem transições eletrônicas que induzem notáveis mudanças na coloração com a dopagem [14].

As cargas positivas ou negativas do *bipolaron* criados na cadeia polimérica são responsáveis pela condução elétrica. A elucidação completa dos mecanismos de transporte permanece como uma das maiores metas perseguidas no campo dos polímeros condutores. O transporte acontece via mobilidade ao longo dos segmentos da cadeia conjugada polimérica e por saltos de uma cadeia para outra. A condutividade elétrica do *bulk* é proporcional ao produto da concentração dos portadores livres contidos no material ( $n$ ) e a sua mobilidade relativa ( $\mu$ ), onde  $e$  é a unidade de carga eletrônica ( $1,6 \times 10^{-19}$  C) Equação 1. Devido a baixíssima mobilidade do íon dopante dentro do material seco, estes polímeros são verdadeiramente condutores eletrônicos e não iônicos.

$$\sigma = \mu ne$$

Equação 1

O fator limitante da condutividade é a mobilidade dos portadores de carga e não a concentração (Equação 1). Existem no mínimo três fatores que contribuem para a mobilidade dos portadores: cadeia simples ou transporte intramolecular; transporte inter-cadeia; e contato interpartícula. Estes fatores compreendem uma complicada e

resistiva rede, a qual determina uma mobilidade efetiva dos portadores. Assim, a mobilidade e, portanto a condutividade é determinada em ambos os níveis microscópicos (intra e inter-cadeia) e macroscópicos (interpartícula) [15]. Determinações experimentais da mobilidade dos portadores em filmes de PA confirmam que o transporte inter-cadeia e interpartícula são os fatores limitantes para a condução [16]. Com isto, pode-se afirmar que embora a teoria da estrutura molecular possa prever uma menor condutividade baseada na conjugação de uma cadeia simples, a condutividade que é observada pode ser mais uma reflexão do controle morfológico dos efeitos interpartícula. As interações inter-cadeia são, portanto, de suma importância [17,18].

Outro ponto que deve ser enfatizado, envolvendo mecanismos de transporte de carga, é a influência do arranjo estrutural do material comparando condutores orgânicos e inorgânicos. Em polímeros conjugados, como em todos os materiais orgânicos, a ionização resulta em uma substancial distorção do arranjo em torno dos sítios ionizados. Assim como os portadores de carga se movem através do polímero, estes portadores distorcem a cadeia em certa magnitude, diminuindo a mobilidade. Em semicondutores inorgânicos esta distorção geométrica é muito menor e este é um dos fatores que contribuem para os altos valores de condutividade obtidos por semicondutores inorgânicos. Como a desordem representa uma regra dominante, os polímeros conjugados são provavelmente mais análogos a semicondutores amorfos do que a semicondutores cristalinos [15].

Outro efeito importante é a dopagem secundária que ocorre na polianilina quando durante a dopagem os ácidos inorgânicos são substituídos por ácidos orgânicos funcionalizados. Este processo promove uma mudança conformacional das cadeias poliméricas da forma enovelada para a forma estendida, este efeito é acompanhado por um aumento da condutividade da Pani devido ao aumento de mobilidade de cargas e ainda torna a Pani solúvel em uma série de solventes orgânicos [19].

### **I.4 – Dispositivo Emissor de Luz (LED)**

O LED (*light emitting device*) é um dispositivo eletrônico baseado em semicondutores que emitem um estreito espectro de luz quando eletricamente estimulado. Este efeito é uma forma de eletroluminescência. A cor da luz emitida depende da composição e da condição do semicondutor usado, podendo ser

infravermelho, visível ou ultravioleta-próximo. Em 1955, Rubin Braunstein estudou a emissão infravermelha do arseneto de gálio (GaAs). Em 1961, Bob Biard e Gary Pittman descobriram que o GaAs emitia luz infravermelha quando certa corrente elétrica era aplicada, recebendo por seu estudo a patente de *laser emitting diodes* na região do infravermelho [20]. O primeiro dispositivo LED foi obtido em 1962 por Nick Holonyak Jr. da *General Electric Company* que desenvolveu um dispositivo que emitia luz na região do visível [21].

Como um diodo normal, o LED consiste em um material semicondutor dopado com impurezas, criando assim uma junção *p-n*. É normalmente construído em um substrato do tipo-n, com um eletrodo ligado a uma camada semicondutora do tipo-p depositada sobre sua superfície. Substratos do tipo-p são menos comuns, mas também podem ser usados. Alguns LEDs, especialmente GaN/InGaN, também usam safira como substrato. Substratos que são transparentes ao comprimento de onda emitido e tem uma camada refletiva aumentam a eficiência do LED. O índice de refração do material deve combinar com o índice de refração do semicondutor, pois ao contrário, a luz produzida é parcialmente refletida de volta para o semicondutor, sendo então absorvida liberando calor.

Como em outros diodos, a corrente elétrica flui facilmente do lado-p (ou anodo) para o lado-n (ou catodo), mas não flui na direção oposta. Os portadores de carga, elétrons e pares elétron-buraco fluem através da junção dos eletrodos que permanecem sob voltagens aplicadas. Ao encontrar um buraco o elétron é transferido para um nível de energia menor liberando energia na forma de luz (fóton). O comprimento de onda da luz emitida, e portando sua cor, depende da energia do *gap* dos materiais que formam a junção *p-n*. Em diodos de silício ou germânio, os elétrons e buracos se recombinaem através de um fenômeno não-radioativo, produzindo uma emissão não óptica, sendo chamados de materiais de banda de *gap* indireta. Os materiais usados para produção de LEDs têm banda de *gap* direta, com energias correspondendo ao infravermelho próximo, visível ou ultravioleta. Normalmente os LEDs permanecem constantemente iluminados quando uma corrente elétrica passa através da junção *p-n*, contudo LEDs do tipo *flash* ou “intermitentes” também podem ser encontrados. Os LEDs do tipo *flash* têm a mesma estrutura básica dos LEDs comuns, contudo eles são acoplados a um sistema elétrico, fazendo com que a luz oscile.

Os LEDs convencionais são feitos de uma grande variedade de materiais semicondutores inorgânicos produzindo cores características, como: arseneto de gálio e alumínio (AlGaAs) – vermelho e infravermelho, fosfeto de gálio e alumínio (AlGaP) – verde, fosfeto de gálio índio e alumínio (AlGaInP) – vermelho-alaranjado, alaranjado, amarelo, e verde (todos altamente brilhantes), fosfeto de gálio e arsênio (GaAsP), vermelho, alaranjado-vermelho, alaranjado e amarelo, fosfeto de gálio (GaP) – vermelho, amarelo e verde, nitreto de gálio (GaN) – verde, azul e branco, nitreto de índio e gálio (InGaN) – ultravioleta próximo, verde-azulado e azul, carbeto de silício (SiC) – usado como substrato – azul, silício (Si) usado como substrato – azul, safira (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) usado como substrato – azul, seleneto de zinco (ZnSe) – azul, diamante (C) – ultravioleta.

### **I.5 – Dispositivo Orgânico Emissor de Luz (OLED)**

Em 1987, Tang e Van Slyke montaram um diodo usando um polímero conjugado, (poli(1,4-fenilenovinileno) – (PPV)) espalhando a solução deste polímero sobre um substrato [22]. O principal objetivo era a montagem de um diodo, sendo que a emissão do polímero não foi estudada. Em 1990 um grupo de pesquisa em Cambridge [23] estava tentando montar um capacitor usando PPV para medir quanto de potencial elétrico poderiam impor sobre o PPV antes que este queimasse, e de maneira acidental fizeram as medidas no escuro e observaram que o PPV emitia luz [5]. Os primeiros OLEDs eram amarelo-esverdeados e tinham eficiência de 0,005% e tempo de vida de somente alguns segundos. Contudo, a possibilidade de se desenvolver dispositivos flexíveis, leves e com grande área chamou muito a atenção da comunidade científica e desde então muitos polímeros conjugados têm sido estudados para o desenvolvimento de OLEDs [24-27]. Polifluorenos e PPV são bons exemplos de materiais luminescentes.

O modelo mais simples de um dispositivo típico de estrutura sanduíche eletrodo/emissor/eletrodo é mostrado na Figura 4:

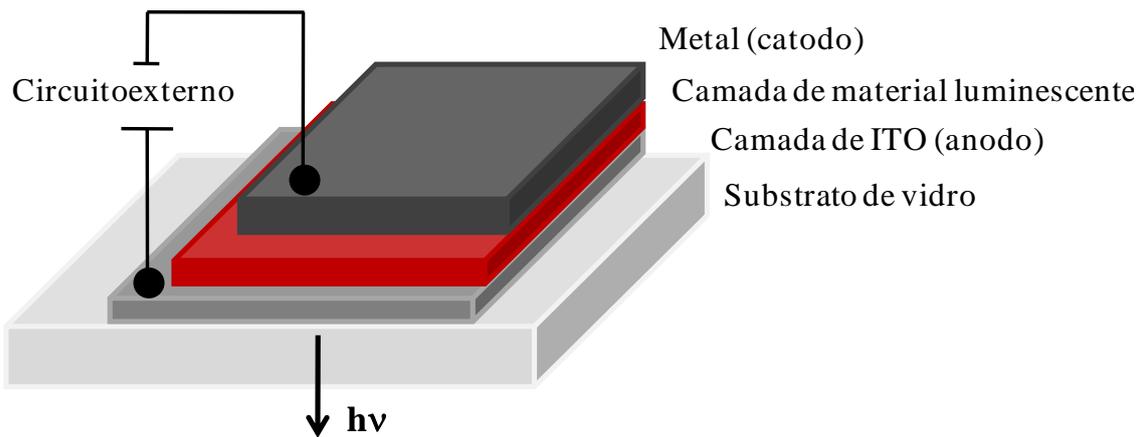


Figura 4 - Estrutura de um dispositivo OLED simples.

Um material com alta função trabalho ( $\Phi_w$ ), tipicamente ITO ( $\Phi_w \sim 4,6$  eV) ou prata ( $\Phi_w \sim 5,1$  eV) (função trabalho é a energia mínima para se remover um elétron de sua ligação atômica), sendo obtido na forma de filme transparente, para que a emissão de luz da camada orgânica possa ser transmitida através do dispositivo, é depositado sobre um substrato de vidro funcionando como anodo. O material luminescente é então depositado como uma camada fina sobre a superfície do eletrodo através de vários métodos, sendo que o *spin coating* [28] é a técnica mais comumente utilizada para materiais poliméricos processáveis e deposição química de vapores é a técnica mais comum para materiais de baixa massa molar e/ou oligômeros [29]. Um metal de baixa função trabalho como Mg ( $\Phi_w \sim 3,7$  eV) ou Ca ( $\Phi_w \sim 2,9$  eV) é então evaporado sobre o material luminescente. Quando um campo elétrico é aplicado entre os eletrodos, elétrons são injetados do catodo com baixa função trabalho e buracos são injetados do anodo com alta função trabalho para dentro do material orgânico; estes portadores de carga se deslocam sob a ação do campo elétrico aplicado até se combinarem. Os elétrons carregados combinam-se com os buracos e a partir desta combinação há uma emissão do excesso de energia na forma de fótons (luz), os quais escapam pela parede do eletrodo opticamente transparente.

Os OLEDs montados a partir de uma única camada apresentam geralmente alta eficiência e curto tempo de vida. Devido ao grande volume de pesquisa nas áreas de filmes finos, química e física do estado sólido, a pesquisa sobre LEDs e OLEDs evoluiu muito. A estrutura simples do primeiro OLED, como uma única camada (Figura 4)

evoluiu para um sistema complexo consistindo de multicamadas que apresentam maior eficiência e tempo de vida (Figura 5). Além disso, diferentes polímeros têm sido sintetizados com grupos laterais que promovem a emissão em várias regiões do espectro.

O anodo deve ser transparente para que a luz escape do dispositivo. Há trabalhos onde o anodo é constituído somente de um filme de polianilina, poli(3,4-etilenodioxitiofeno) PEDOT ou polipirrol. Contudo, para a montagem de um dispositivo tipo *display* onde certa quantidade de corrente tem que ser transportada por uma longa distância, é preciso um anodo com baixa resistividade. Esta é uma das razões para o grande esforço em se desenvolver polianilina e PEDOT com alta condutividade, já que estes materiais poderiam substituir o ITO. Camadas de ITO que não são perfeitamente planas possuem pequenas ilhas que localizam o campo elétrico quando uma voltagem é aplicada sobre o filme, levando a degeneração do dispositivo. Além disso, a polianilina ou o PEDOT melhoram a injeção de elétrons no filme do polímero eletroluminescente [5].

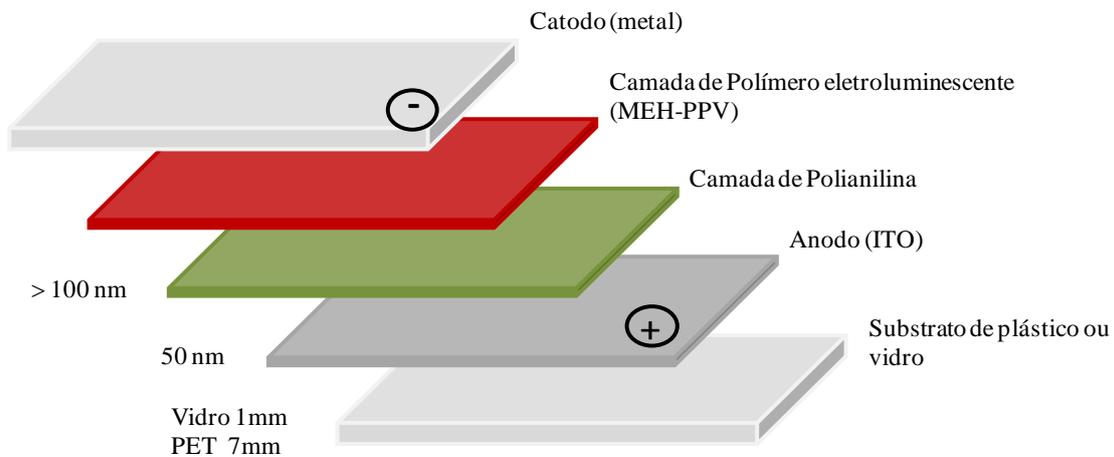


Figura 5 - Esquema de um OLED com multicamadas.

Na Figura 5 o material emissor usado é o MEH-PPV (poli-2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno), esta camada tem que ser extremamente fina, com espessura de no máximo 90 nm; contudo, se o filme for fino demais o estado excitado fica muito próximo do metal (catodo) e ocorre então uma diminuição da emissão [5]. Como mencionado anteriormente a camada de polianilina funciona como injetor de elétrons dentro do material emissor.

Se o objetivo for a montagem de um dispositivo que emita várias cores, são usadas várias camadas de diferentes materiais emissores, onde o número de camadas será equivalente ao número de cores emitidas. Por exemplo, diodos que emitem luz branca são compostos de três camadas ativas, que emitem luz azul, verde e vermelha. Adicionalmente às propriedades ópticas, as multicamadas podem ser usadas para melhorar as propriedades de transporte e injeção de carga, como é o caso do filme de polianilina usado no exemplo da Figura 5.

Algumas aplicações para os OLEDs são: *displays* flexíveis e baratos, fontes de luz, decoração de parede, etc. Atualmente, os OLEDs têm sido usados em pequenos *displays* portáteis como os de telefone celular, telas de câmeras digitais e interfaces de MP3. Existem também algumas aplicações em grandes telas, contudo a expectativa de vida destes dispositivos ainda é muito curta (< 1000 horas) impossibilitando sua aplicação comercial.

A pesquisa sobre os OLEDs levou ao desenvolvimento de dispositivos de alta eficiência e uma fina seleção de comprimentos de onda com níveis adequados para a aplicação comercial. Contudo, o tempo de vida dos dispositivos e a degradação ainda são fatores a serem melhorados. Embora o tempo de vida seja de dezenas de milhares de horas para os melhores dispositivos (dispositivos pequenos) [30], que é um tempo de vida mais que suficiente para aplicações como dispositivos alfanuméricos, estes valores são somente conseguidos a temperatura ambiente e na ausência de água e oxigênio que iniciam a degradação do dispositivo.

Uma das grandes vantagens que o OLED apresenta sobre o LED é a aplicação das moléculas diretamente sobre uma superfície, por exemplo, a superfície de uma tela usando-se um método de impressão. Este é um dos motivos que leva o custo de fabricação de um dispositivo OLED ser muito inferior a de um dispositivo LED. Devido a estas vantagens, uma nova geração de telas ultrafinas desenvolvidas a baixo custo e com baixo consumo de energia tem sido o alvo da pesquisa acadêmica e industrial. Estes novos dispositivos podem até mesmo substituir os monitores de cristal líquido (LCD), que são mais pesados e consomem mais energia. A mídia tem apresentado monitores OLED que consome até 40% menos energia do que um monitor LCD com as mesmas dimensões. Contudo, acredita-se que alguns anos de pesquisa ainda são necessários para o desenvolvimento de um material que seja eficiente o suficiente para desbancar o LCD do mercado. A grande vantagem de monitores OLED sobre os

monitores LCD é que eles possuem luz própria, portanto não necessitam de luz de fundo ou luz lateral como os monitores LCD, além disso, eles ocupam menos espaço. Estes dois fatores tornam a tecnologia muito interessante para o uso em computadores de mão, celulares e *notebooks*. Outra vantagem é o baixo tempo de resposta dos OLEDs, quando comparado aos monitores LCD. Além disso, os monitores OLED podem ser visualizados em diversos ângulos (até  $180^{\circ}$ ), e ainda tem melhor contraste (de 1000:1 contra 100:1 das telas LCD no escuro).

### I.6 – Corantes para Laser

Um corante para laser é uma molécula orgânica muito utilizada como composto ativo na fabricação de lasers. Comparado a gases e sólidos, que também são utilizados como compostos ativos, o corante pode emitir uma maior faixa de comprimentos de onda, indo desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. Devido a sua banda de emissão, os corantes estão disponíveis para aplicação em lasers sintonizáveis (comprimentos de onda sintonizáveis) e lasers pulsados. Além disso, um dado corante pode ser substituído por outro tipo de corante com o objetivo de produzir diferentes comprimentos de onda, utilizando-se o mesmo laser, contudo este procedimento geralmente requer substituição dos componentes ópticos do laser. A Figura 6 mostra um laser onde o meio ativo é um corante.

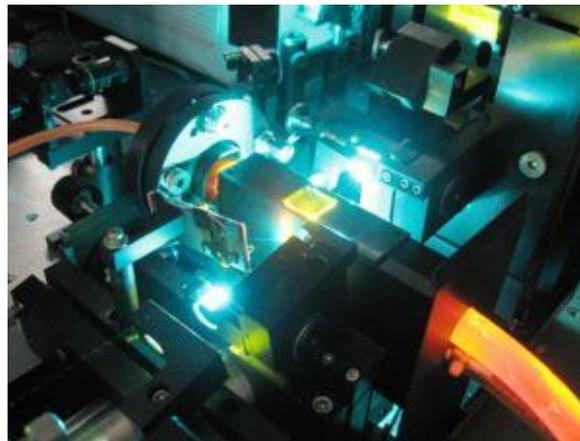


Figura 6 - Vista superior de um corante para laser (rodamina 6G) emitindo em um comprimento de onda de 580 nm (amarelo-alaranjado). A solução alaranjada do corante entra no laser pela esquerda e então é excitado por um laser de argônio a 514 nm.

Alguns tipos de corantes para laser são: oxazina 720, rodamina 6G, fluoresceína, cumarina e malaquita verde. O adamantano pode ser adicionado a alguns corantes para prolongar seu tempo de vida. O cicloheptatrieno e ciclooctatetraeno (COT) também podem ser adicionados com o objetivo de suprimir a transição via triplete da rodamina G, aumentando o poder do laser. Um poder laser de 1,4 kilowatt a 585 nm pode ser obtido usando rodamina 6G com COT em solução de água e metanol.

### **I.7 – Luminescência**

A emissão de radiação eletromagnética na região do ultravioleta, visível ou infravermelho, proveniente de átomos ou moléculas, é chamada de luminescência. A luminescência é uma emissão espontânea proveniente da radiação de um estado eletronicamente ou vibracionalmente excitado de espécies que não estão em equilíbrio térmico com o ambiente.

A fonte mais antiga de excitação conhecida pelo homem é a excitação térmica, por exemplo, as primeiras lâmpadas que emitiam luz através da queima de algum tipo de óleo, que evoluiu para as lâmpadas que usam corrente elétrica para aquecer um filamento de tungstênio. Contudo, a luz obtida de uma excitação que não é puramente térmica é a área que tem sido mais pesquisada nos últimos anos, devido a possibilidade de se desenvolver sistemas com alta eficiência, longo tempo de vida e baixo custo.

O primeiro estudo sobre luminescência foi desenvolvido por Stokes em 1852 [31]. Neste estudo ele usou sulfato de quinina e observou que a luz emitida não tinha o mesmo comprimento de onda que a luz absorvida. A diferença do comprimento de onda de absorção e o comprimento de onda de emissão foi chamado de “deslocamento de Stokes”. Estudos teóricos envolvendo a física quântica desenvolvido por Planck [32] demonstraram a lei de “emissão do corpo negro”, onde uma constante foi adicionada, chamada de constante de Planck. Com o progresso da pesquisa em física e química do estado sólido, a pesquisa em materiais luminescentes também evoluiu muito. Contudo, a luminescência não é observada somente em sólidos, mas também em líquidos e gases e não somente em sistemas ordenados como cristais, mas também em materiais semicristalinos e amorfos. O processo de luminescência acontece em dois passos: 1) a excitação do estado eletrônico e 2) relaxamento do estado excitado, levando à emissão de luz.

A excitação pode ser obtida de várias maneiras e o tipo de luminescência observada depende da origem da excitação, podendo ser causada por reações químicas,

energia elétrica, mobilidade subatômica ou pelo estresse de um cristal. A irradiação do material com fótons leva à fotoluminescência, que é dividida em fluorescência e fosforescência dependendo do processo de relaxação do estado excitado. O bombardeamento da amostra com um feixe de elétrons acelerados, cuja energia varia entre 100 eV e 50 keV, gera catodoluminescência, que é utilizado em tubos de raios catódicos. Quando a excitação é obtida através de radiação nuclear tipo raios X ou partículas de alta energia (por exemplo  $\alpha$  ou  $\beta$ ), a excitação gera radioluminescência. A quimiluminescência é gerada quando a energia de excitação é obtida a partir de uma reação química. Um exemplo de quimiluminescência é a emissão de luz gerada por fósforo durante um processo de oxidação. A bioluminescência é obtida de um ser vivo, como por exemplo, peixes que vivem no fundo de oceanos ou mesmo vaga-lumes. A triboluminescência ou piezoluminescência é gerada a partir de excitação mecânica, como fricção, quebra ou deformação do material luminescente e este tipo de emissão é observado em fluoreto de cálcio e sulfato de zinco dopado com manganês [33]. A sonoluminescência é obtida quando o material emissor é excitado através de onda ultrassônica. A eletroluminescência é a luz gerada através de eletricidade que é emitida por materiais não incandescentes. Na verdade este termo engloba dois mecanismos de excitação muito diferentes: em um dos mecanismos os elétrons são acelerados por um campo elétrico e acumulam energia alta o suficiente para excitar centros luminescentes no momento da colisão; no segundo mecanismo, portadores de carga de sinal oposto são injetados em um semicondutor e a sua recombinação leva à emissão de luz. A termoluminescência é obtida quando um centro luminescente, com estado eletrônico excitado, relaxa para um estado meta-estável com longo tempo de vida. O tempo de vida do estado meta-estável diminui rapidamente quando o material é aquecido progressivamente e quando o tempo se torna curto o suficiente ocorre a emissão de luz.

O termo incandescência é usado quando a emissão é obtida puramente de excitação térmica. O termo luminescência é obtido quando a emissão é obtida através de outras fontes de excitação.

### **I.8 – Transferência de Energia Ressonante de Förster (FRET)**

A transferência de energia ressonante tem sido amplamente empregada em diagnoses médicas, análises de DNA e imagens ópticas. A grande aplicação da FRET é devido à ampla distância no qual a transferência de energia é permitida. Além disso, a extensão do processo de transferência pode ser prevista pelas propriedades espectrais

das moléculas envolvidas no processo de transferência. FRET é um fenômeno eletrodinâmico que pode ser explicada através da física clássica. FRET descreve o processo de transferência de energia entre uma molécula excitada que doa a energia, e uma molécula no estado fundamental que recebe a energia doada. A molécula doadora geralmente emite em comprimentos de onda mais curtos, os quais sobrepõem a banda de absorção da molécula receptora. A transferência de energia ocorre através de um acoplamento dipolo-dipolo, onde o estado excitado é transferido não radiativamente para a segunda molécula (ou receptor) e o doador retorna ao estado eletrônico fundamental. Embora o termo “*Fluorescence Resonance Energy Transfer*” seja utilizado, a energia não é transferida por fluorescência. A Figura 7 mostra um esquema de transferência tipo FRET.

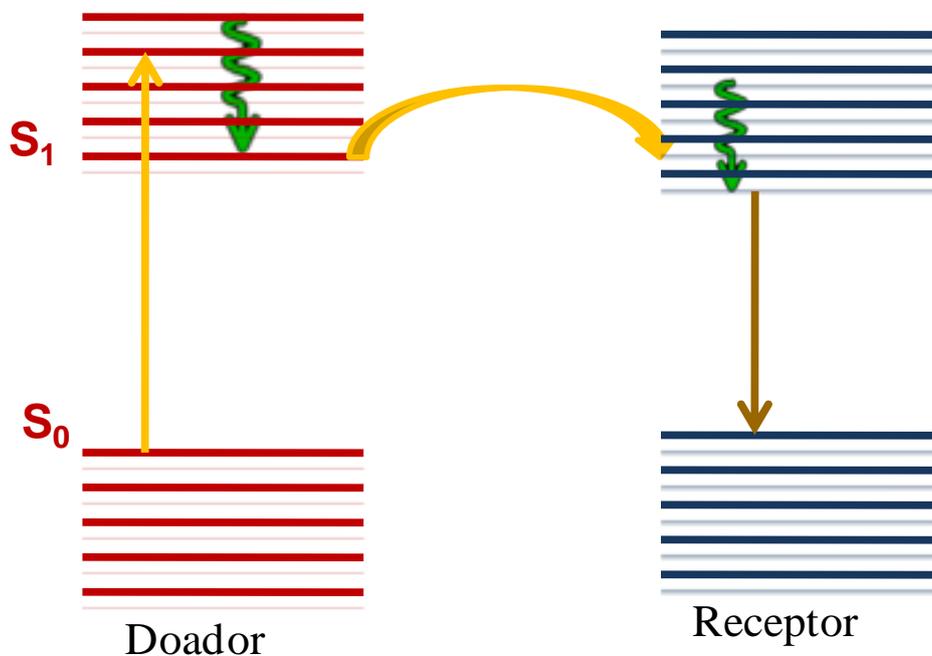


Figura 7 - Esquema de transferência de energia do estado excitado do doador para o estado excitado do receptor.

A eficiência do processo FRET é determinada por três parâmetros:

- 1 – a distância entre o doador e o receptor;
- 2 – a sobreposição espectral da emissão do doador com a absorção do receptor;
- 3 – a orientação relativa do momento de dipolo do doador e do momento de dipolo do receptor.

A distância na qual a eficiência de FRET é 50% é chamada de distância Förster; esta distância normalmente corresponde de 20 a 60 Angstroms, quando medida para moléculas [34]. Qualquer condição que afeta a distância entre o doador e o receptor, afetará a eficiência do processo de transferência, e esta mudança na distância entre doador e receptor, assim como a mudança na eficiência do processo de transferência de elétrons, pode ser quantificada. O uso desta técnica para medir a distância entre moléculas levou a técnica a ser chamada de “régua espectroscópica” [35,36].

O uso da eficiência do processo de transferência para se determinar a distância entre a molécula doadora e a molécula receptora indica uma característica muito importante do processo de transferência. Pode-se assumir que o processo de transferência de energia ocorre sempre que as moléculas do doador e do receptor estejam próximas à distância Förster e sempre que houver uma sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção das espécies [37]. A distância Förster pode ser obtida através das propriedades espectrais do doador e do receptor. A princípio, a orientação das moléculas do doador e do receptor pode impedir o processo de acontecer, mas isso é improvável.

O processo de transferência de energia ressonante não envolve processos de emissão ou absorção de fótons. De acordo com a teoria que explica a FRET, a transferência de energia ocorre através de um acoplamento dipolo-dipolo de longo alcance, o fluoróforo é um dipolo oscilante, que pode transferir seu momento para outro dipolo que tenha uma frequência ressonante similar [34]. De maneira diferente, a transferência de energia por radiação depende das propriedades ópticas que não estão diretamente relacionadas as moléculas, por exemplo a geometria do arranjo feito para a emissão e excitação, o percurso óptico e o tamanho do recipiente contendo a amostra.

A teoria que explica a FRET é relativamente complexa, as equações usadas para os cálculos do modelo são derivadas de considerações da mecânica clássica e quântica. As equações apresentadas a seguir são deduzidas de considerações para somente um par doador-receptor.

A Equação 2 mostra a integral da sobreposição ( $J$ ) do espectro de emissão do doador ( $F_D$ ) e do espectro de absorção do receptor ( $\epsilon_A$ ). Os espectros têm a intensidade normalizada. Os valores obtidos entre a sobreposição são empregados na Equação 2 para se determinar a distância Förster,  $R_0$ .

$$J = \int F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad \text{Equação 2}$$

A distância Förster, que é a distância na qual a transferência de energia apresenta 50% de eficiência, é dada pela Equação 3 onde  $k^2$  é o fator de orientação (assumido com sendo 2/3). Este valor é obtido quando ambos doadores e receptores têm rotação livre, podendo assim ser considerados isotropicamente orientados durante o tempo de vida do estado excitado. O fator orientacional leva em consideração o ângulo entre o dipolo de transição de emissão do doador e o dipolo de transição de absorção do receptor. Dependendo da orientação relativa do doador e do receptor o fator orientacional pode estar entre 0 e 4. O valor de 2/3 representa pares doador-receptor que tem orientação aleatória devido difusão rotacional que ocorre antes do processo de transferencia de energia.  $Q_d$  é o rendimento quântico do doador na ausência de receptor e  $n$  é o índice de refração do meio estudado. Se o corante é fixado não tendo rotação livre, assumir  $k^2$  sendo 2/3 seria errado. Na maioria dos casos, contudo, mesmo uma modesta reorientação das moléculas resulta em uma média orientacional onde  $k^2 = 2/3$  não resulta em um erro considerável.

$$R_0 = (8,785 \times 10^{-5} Q_d k^2 n^{-4} J)^{\frac{1}{6}} \quad \text{Equação 3}$$

A eficiência do processo de transferência é calculado através da Equação 4. Onde  $I_{DA}$  é a intensidade da emissão do doador na presença do receptor e  $I_D$  é a intensidade da emissão do doador na ausência do receptor.

$$E = 1 - I_{DA} / I_D \quad \text{Equação 4}$$

Através dos valores de  $E$  e  $R_0$  é possível calcular a distância entre o doador e o receptor, Equação 5.

$$r = R_0 (1/E - 1)^{\frac{1}{6}} \quad \text{Equação 5}$$

Como a distância é calculada como uma dependência da raiz sexta, o efeito do fator orientacional sobre a distância final calculada é pequeno. De acordo com a literatura, variação no fator orientacional das moléculas não leva a grandes erros no

cálculo da distância entre as moléculas. Na verdade, muitos doadores e receptores apresentam anisotropia fundamental menor que 0,4. Neste caso, erros na distância são menores que 10% [38]. Portanto, o fator orientacional assumido como  $2/3$  é apropriado para sistemas com pares doador-receptor aleatoriamente distribuídos.

A FRET é aplicada em microscopia de fluorescência e na microscopia de varredura de laser confocal fluorescente. A FRET é uma ferramenta muito útil para se quantificar dinâmicas moleculares em biofísica e bioquímica, como por exemplo interações proteína-proteína, interações proteína-DNA e mudanças na conformação de proteínas. Para se monitorar a formação de complexos entre duas moléculas, uma das moléculas é rotulada com um doador e a outra com um receptor, e então estas moléculas rotuladas são misturadas. Quando dissociadas, a emissão do doador é detectada sobre a excitação do receptor. Por outro lado, quando o doador e o receptor estão próximos um do outro, (distância entre 1 e 10 nm) a emissão do receptor é predominantemente observada devido à FRET intermolecular do doador para o receptor, em função da interação entre as duas moléculas.

A limitação da FRET é a necessidade de iluminação externa para iniciar o processo de transferência, a qual pode levar a presença de ruído nas medidas obtidas pela excitação direta do receptor, também chamada de *photobleaching*.

*Capítulo II*

*Objetivos*

“mais importante que o destino final é a jornada em si...”

**II – Objetivos Gerais**

O objetivo inicial deste trabalho foi fabricar um filme fino com propriedades ópticas tais que ele pudesse ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de luz os – OLEDs e este filme foi fabricado com polipirrol e Oxazina 720 que é um corante para laser.

O desenvolvimento de OLEDs com baixo custo, alta eficiência, fino controle de emissão e longo tempo de vida, tem sido o objetivo de muitos grupos de pesquisa. Como contribuição para esta linha de pesquisa, nós estudamos a capacidade que um polímero conjugado (polipirrol) apresenta em controlar a emissão de um corante para laser.

*Capítulo III*

*Síntese e Caracterização Eletroquímica e  
Estrutural dos filmes*

### **III – Caracterização Estrutural dos Filmes**

#### **III.1 – Introdução**

Durante o processo de dopagem, ocorre a incorporação de íons na matriz polimérica para que ocorra o balanceamento das cargas positivas geradas ao longo da cadeia. Os polímeros podem ser sintetizados por processo químico, eletroquímico, fotoquímico, etc. Durante a síntese química normalmente são utilizados agentes oxidantes, como  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ou  $\text{FeCl}_3$ , sendo freqüentemente usados para a preparação de polímeros conjugados como precipitados em solução (ou filmes aderidos a superfícies não condutoras), enquanto que a deposição eletroquímica é principalmente usada para a deposição de filmes de polímeros conjugados sobre substratos condutores. Algumas das vantagens deste último método estão relacionadas ao controle da espessura do filme, o que é feito pelo controle da carga que passa através da cela eletroquímica durante o crescimento do filme; também é possível controlar o nível de dopagem do polímero através do ajuste do potencial elétrico. Ao contrário, a dopagem química não proporciona a mesma facilidade de controle do nível de dopagem e da espessura dos filmes, resultando em filmes com pouca reprodutibilidade quantitativa. A possibilidade de se utilizar diferentes dopantes durante a síntese de um polímero conjugado permite o ajuste das propriedades do filme, possibilitando que ele seja aplicado em vários sensores/dispositivos químicos e biológicos.

#### **III.1.1 – Espectroscopia Raman**

A espectroscopia de espalhamento Raman é um processo onde fótons ganham e perdem energia para um modo vibracional de uma molécula. O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 [39] e descoberto experimentalmente por Raman e Krishnan em 1928 [40]. O efeito logo despertou interesse entre os físicos que procuraram explicar seu mecanismo. Em 1934, Placzek publicou sua obra fundamental sobre a teoria do efeito Raman [41].

Diferentemente do espalhamento Rayleigh [42] que muda somente a direção da luz espalhada, em espalhamento Raman a energia dos fótons espalhados também muda. O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide sobre uma molécula. Embora sendo resultado de mudanças de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação e

### **Capítulo III – Síntese e Caracterização Eletroquímica e Estrutural**

deve-se esperar que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas no infravermelho. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho onde se considera o momento dipolar extrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração. Classicamente, o vetor do momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de freqüências e pode ser escrito  $P=\alpha E$ , sendo  $\alpha$  a polarizabilidade da molécula e  $E$  o vetor campo elétrico da radiação incidente;  $\alpha$  pode ser descrito por um desenvolvimento em série da coordenada interna  $q$  (única coordenada normal do sistema em estudo) [43-45]:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad \text{Equação 6}$$

No efeito Raman, tanto moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois em ambos os casos ocorre variação da polarizabilidade com a vibração. No espectro, em relação a linha Rayleigh na banda do lado de freqüência mais baixo, teremos simetricamente a Stokes, e uma banda de freqüências mais altas, a anti-Stokes. Classicamente, as duas deveriam ter a mesma intensidade, mas observa-se que a Stokes é mais intensa do que a anti-Stokes. Para explicar este comportamento precisamos recorrer ao modelo quântico. No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia  $h\nu_0$  e passa para um estado intermediário (virtual), que não precisa ser um estado estacionário da molécula e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado de energia  $e_v$ ; o fóton espalhado,  $h\nu_0 - e_v$ , terá energia menor do que o incidente no espalhamento Rayleigh; após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de freqüência. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já em um estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia  $h\nu_0 + e_v$  [43-45].

Quando a energia é transferida do fóton espalhado para o modo de vibração, o processo é conhecido como espalhamento de Raman Stokes e quando ocorre a transferência de energia da vibração molecular para o fóton, este processo é conhecido como espalhamento de Raman anti-Stokes. Considerando que a molécula precisa estar

### Capítulo III – Síntese e Caracterização Eletroquímica e Estrutural

no estado vibracional excitado para haver o espalhamento de anti-Stokes, a probabilidade de que ocorra o espalhamento de Stokes é muito maior (Figura 8).

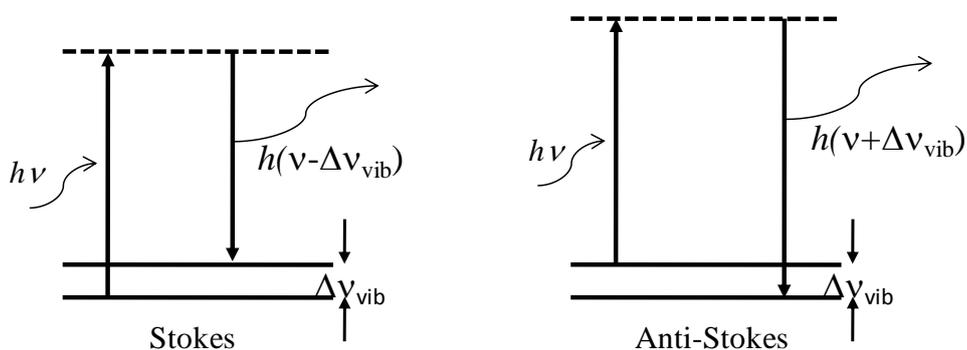


Figura 8 - Esquema mostrando os diagramas de nível de energia para espalhamento Raman.

A energia de interesse em espectroscopia Raman é a diferença entre a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado, chamado de deslocamento Raman, o qual geralmente é dado pelo inverso do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). A geração de espalhamento Raman resulta da interação entre o campo de luz incidente e a polarizabilidade da molécula a ser analisada. Esta interação é descrita pelas equações 7 e 8, sendo que um laser com frequência  $\nu_0$  produz um campo elétrico  $E$ .

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{Equação 7}$$

Este campo induz um momento de dipolo na molécula ( $P$ ), Equação 8, onde  $\alpha$  é a polarizabilidade da molécula.

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad \text{Equação 8}$$

A polarizabilidade da molécula é a função da relação entre as cargas positiva e negativa. No caso das vibrações moleculares, esta relação pode ser quantificada pelo deslocamento dos núcleos, ou por coordenadas normais,  $q$ . Uma molécula vibrando com frequência  $\nu_m$  têm deslocamento nuclear dada pela Equação 9, onde  $\delta_m$  representa a diferença de fase entre o campo de luz incidente e a vibração da molécula em tempo  $t$ .

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t + \delta_m) \quad \text{Equação 9}$$

**III.2 – Objetivos**

O objetivo desta etapa do trabalho foi caracterizar eletroquímica e estruturalmente os filmes de polipirrol puro e polipirrol contendo as moléculas de corante para laser oxazina 720. As propriedades ópticas e estruturais dos filmes foram estudadas em vários estados de oxidação com a finalidade de se monitorar a dependência estrutural com o estado de oxidação dos filmes. Finalmente, foi feita a caracterização estrutural comparativa dos filmes de polipirrol puro e polipirrol contendo moléculas de corante para confirmar a presença do corante na matriz polimérica.

### III.3 – Parte Experimental

#### III.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos

##### Materiais

Filmes de ouro depositados sobre substratos de vidro (lâminas de ouro) (EMF) foram usados como recebidos. A espessura do filme de ouro foi de 100 nm e uma camada de cromo de 5 nm foi depositada sobre o vidro para ajudar na adesão do ouro. Eletrodo de referência:  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ , diâmetro de 0,25 mm. Contra-eletrodo: fio de platina, Degussa S. A., diâmetro de 0,5 mm, pureza de 99,99%

##### Reagentes

Pirrol (Pi) (Aldrich, p.a.), destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera de nitrogênio a  $T \leq 4^\circ\text{C}$ .

(Perclorato de 9-Etilamina-5-etilimina-10-metil-5H-benzo(a) fenoxazonio) Oxazina 720 (Lambdachrome) (Figura 9). A oxazina 720 é um corante para laser que apresenta máximo de absorção em 620 nm e máximo de emissão em 650 nm (em etanol) [46].

Água deionizada (18,1 MΩ.cm, Barnstead) foi utilizada para a preparação das soluções, e  $\text{NaClO}_4$  (Aldrich, 99%) foi usado como eletrólito.

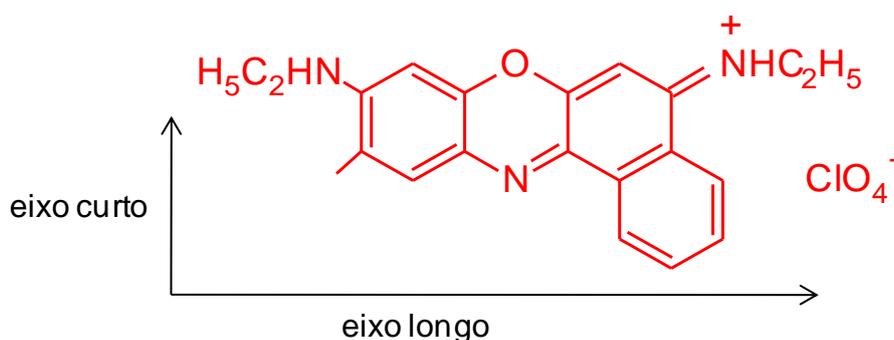


Figura 9 - Estrutura da Oxazina 720.

##### Equipamentos

Para a síntese dos filmes e investigações eletroquímicas utilizou-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT-30. Durante as medidas *in situ* foi utilizado um espectrofotômetro com fibra óptica miniaturizado USB2000

### **Capítulo III – Síntese e Caracterização Eletroquímica e Estrutural**

(Ocean Optics) e um microscópio Olympus BHSM. Para os espectros Raman utilizou-se um laser He-Ne (Melles Griot) com emissão em 632,8 nm. Uma lente de 50X com longa distância de trabalho e abertura numérica de 0,55 foi utilizada para focar a luz sobre a amostra. Trabalhou-se no modo reflexão, desta forma a mesma lente objetiva foi utilizada para incidir e coletar a radiação. Um filtro *notch* Kaiser foi utilizado para filtrar a luz espalhada. A radiação restante foi direcionada através de um espectrógrafo *Kaiser HoloSpec f/1,4* acoplado a um detector CCD Andor (modelo DV-401-BV). A resolução do detector Raman foi de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Uma cela eletroquímica de três eletrodos com uma janela de vidro com 0,2 mm de espessura foi utilizada durante os experimentos de Raman e UV-Vis. A luz incidente foi focada através da janela de vidro em direção ao filme de polipirrol para as medidas *in situ*. Durante as medidas de UV-Vis, uma fonte de halogênio foi utilizada. O equilíbrio elétrico do sistema foi alcançado com a estabilização da corrente correspondente a um potencial específico antes de cada espectro (Raman ou UV-Vis).

#### **III.3.2 – Síntese dos Filmes de Polipirrol e Polipirrol com Corante para Laser**

A eletropolimerização do polipirrol foi obtida galvanostaticamente pela aplicação de 0,1  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  por um tempo de 200 s em solução aquosa de 0,05  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de pirrol. Dois tipos de filmes foram sintetizados, no primeiro filme, a polimerização foi obtida em 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$ . Estes filmes serão chamados de filmes ppi. O outro tipo de filme foi sintetizado usando-se as mesmas condições, contudo 0,01  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de oxazina 720 foi adicionado a cela de síntese. Estes filmes serão chamados de ppi/oxa.

#### **III.3.3 – Caracterização Eletroquímica**

O estudo do comportamento eletroquímico dos filmes de ppi e ppi/oxa foi feito através de voltametria cíclica em um intervalo de potencial de -0,9 a +0,9 V. A solução eletrolítica utilizada foi 0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de solução aquosa de  $\text{NaClO}_4$ , a 20  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Utilizou-se uma cela eletroquímica de vidro tendo como eletrodo de trabalho (ET) ITO/vidro, como contra-eletrodo (CE) um fio de platina e como eletrodo de referência (ER)  $\text{Ag}|\text{AgCl}$ . O ET foi mantido a uma distância fixa do CE e o eletrodo de referência foi mantido a *ca.* 2 mm do ET. É importante que fique claro que o corante para laser é uma cátion e no intervalo de potencial que trabalhamos a dopagem é do tipo-p portanto o corante não é o dopante e sim o  $\text{ClO}_4^-$ .

#### III.4 – Resultados e Discussão

##### III.4.1 – Comportamento Eletroquímico do Filme de ppi

A Figura 10 mostra o voltamograma do filme de ppi sintetizado sobre um eletrodo de ouro. O filme foi analisado em um intervalo de potencial de  $-0,9$  a  $+0,9$  V em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de solução aquosa de  $\text{NaClO}_4$  a  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . O intervalo de potencial escolhido foi tal que poderia-se analisar o polímero em um estado quase que completamente oxidado e quase que completamente reduzido. A Figura 10 mostra um pico anódico em  $0,1$  V e um pico catódico em  $-0,28$  V. A voltametria cíclica é uma ferramenta muito útil para se determinar o intervalo de potencial no qual o polímero sofre os processos de oxidação e redução. Contudo, a formação do *bipolaron* não requer transferência extra de carga; envolve somente a combinação de dois estados *polarons*. Conseqüentemente, experimentos de voltametria cíclica não proporcionam informações sobre o intervalo de potencial no qual está ocorrendo a transição entre o *polaron* e o *bipolaron*. Na Figura 10 é observado que o processo de oxidação ocorre por um largo intervalo de potencial ( $-0,2$  V a  $+0,1$  V), e este comportamento é atribuído a não homogeneidade do polímero e a uma distribuição não uniforme de tamanho das cadeias.

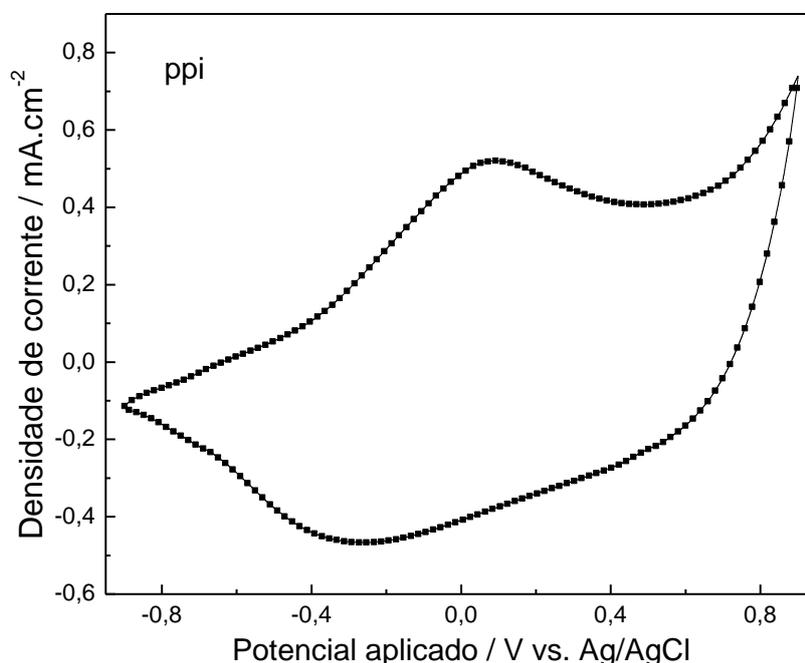


Figura 10 - Voltamograma do filme de ppi obtido após a síntese, em solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$ , velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

#### III.4.2 – Espectroeletróquímica UV-VIS *in situ* dos Filmes de ppi

A Figura 11 apresenta os espectros UV-Vis do filme de ppi obtidos em modo de refletância entre -0,9 e +0,9 V. A Absorbância na Figura 11 é dada pela Equação 10, onde  $R_{branco}$  é a refletividade da superfície do eletrodo de ouro em um dado potencial e  $R_{ppi}$  é a refletividade da superfície de ouro coberto pelo filme de polipirrol.

$$A = -\text{Log}\left(\frac{R_{ppi}}{R_{branco}}\right) \quad \text{Equação 10}$$

A Figura 11 mostra que o filme de polipirrol no estado reduzido (-0,9 V) apresenta uma banda de absorção em 544 nm atribuída a transição da banda de valência para o estado *polaron* antiligante. Esta banda se desloca para maiores comprimentos de onda a medida que potenciais anódicos são aplicados sobre o filme, chegando a 640 nm em +0,9 V. Este comportamento é esperado para semicondutores, já que o aumento do nível de oxidação do polímero leva a um aumento da densidade de estados intermediários de energia na região de *gap* [3], sendo característico do comportamento electrocrômico do polipirrol [47-50]. Além disso, como observado através da Figura 11 a intensidade de absorção no estado oxidado é maior que no estado reduzido. Este comportamento é atribuído a diferente absorptividade das espécies. Outra característica do filme é a banda de absorção atribuída ao estado reduzido ser mais estreita que a característica do estado oxidado. Este resultado é esperado, já que a maior dispersão de estados deveria estar presente em altos níveis de oxidação, levando a formação de largas bandas de absorção. A não homogeneidade do polímero também contribui para a dispersão de energia dos estados *polarons*, como pode ser observado pelo largo pico de oxidação (Figura 10). O intervalo de comprimento de onda estudado não cobre outras bandas de absorção que aparecem a altos níveis de oxidação, *e.g.* a 1,0 e 3,6 eV. Comparando os dados obtidos das medidas de espectroscopia UV-Vis *in situ* (Figura 11) com os resultados da voltametria cíclica (Figura 10), a figura mostra que o máximo de absorção muda mais acentuadamente no intervalo de potencial entre 0,1 e 0,4 V (em vermelho).

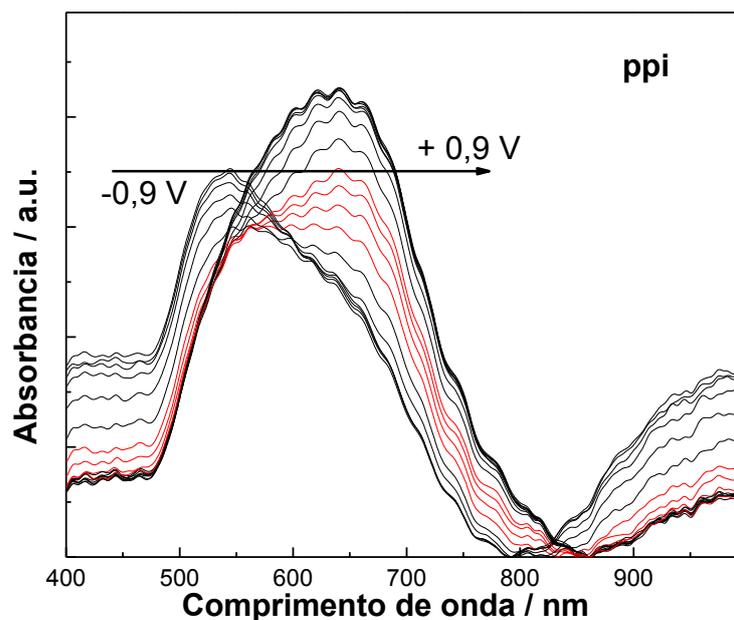


Figura 11 - Espectro de UV-Vis do filme de ppi obtido em modo de refletância *in situ* em solução aquosa  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$ , entre  $-0,9$  e  $+0,9 \text{ V}$ .

#### III.4.3 – Espectroeletróquímica Raman dos Filmes de ppi

A Figura 12 mostra os espectros Raman obtidos através de medidas eletroquímicas *in situ* do filme de ppi de  $-0,9$  a  $+0,9 \text{ V}$ , usando um laser de  $632,8 \text{ nm}$  como fonte de excitação. Os espectros Raman do filme de polipirrol mostram que o filme apresenta modos vibracionais característicos do estado oxidado e reduzido. A Figura 12 mostra claramente a presença de uma transição de fase entre o estado mais oxidado (estado *bipolaron*) e o estado mais reduzido. A fase intermediária entre estes dois extremos será a partir de agora examinada com mais detalhes.

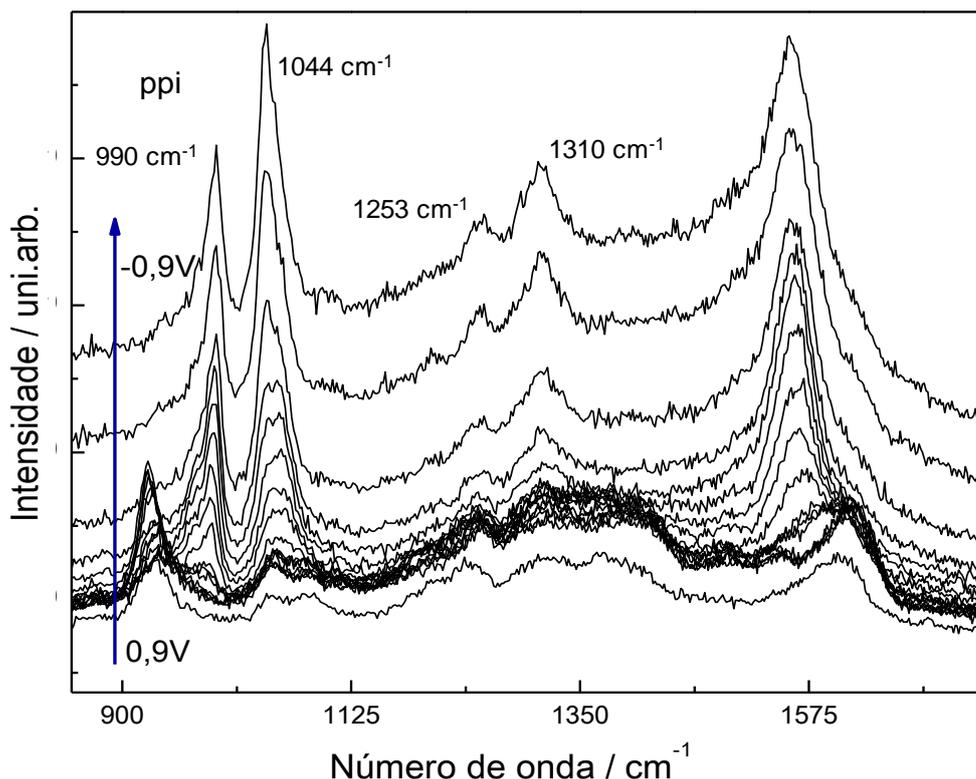


Figura 12 - Espectros Raman do filme de ppi, obtidos em solução aquosa de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ , entre  $-0,9$  e  $+0,9$  V. Fonte de excitação em  $632,8 \text{ nm}$  e tempo de acúmulo de  $60 \text{ s}$ .

Para a melhor observação deste comportamento os espectros dos filmes no estado oxidado e reduzido estão apresentados na Figura 13a e Figura 13b que mostram os espectros na região entre  $875$  e  $1100 \text{ cm}^{-1}$  e região entre  $1100$  e  $1650 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. O objetivo é identificar uma assinatura espectral para o estado *polaron*. Os espectros Raman (Figura 13a e b) do filme condicionado a  $-0,9 \text{ V}$  apresentam bandas vibracionais características do polipirrol no estado reduzido em  $1557 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído a um mistura de vibrações  $\nu\text{C}=\text{C}$  e  $\nu\text{C}-\text{C}$  inter-anel;  $1310$ ,  $1253$ ,  $1044$  e em  $990 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao modo de deformação do anel ( $\delta_{\text{ring}}$ ). Bandas características de polipirrol no estado oxidado são observadas para o filme condicionado a  $+0,9 \text{ V}$  em  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , sendo atribuído a mistura de vibrações  $\nu\text{C}=\text{C}$  e  $\nu\text{C}-\text{C}$  inter-anel de cadeia de curto comprimento de conjugação;  $1310$ ,  $1253$ ,  $1081 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao estado *bipolaron* por Furakawa et al. [52] e a banda em  $925 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação de C-H fora do plano (ver Tabela 1).

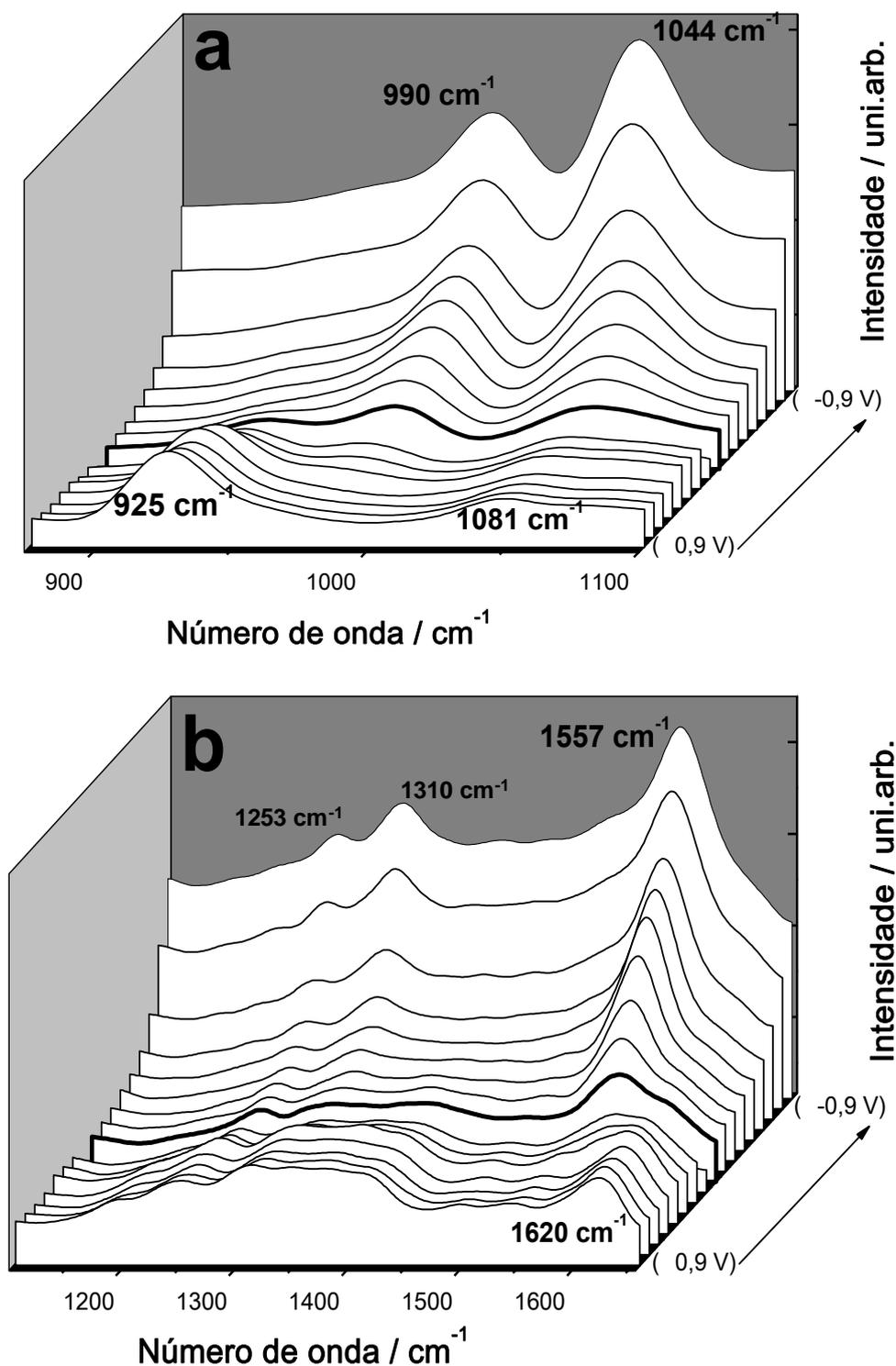


Figura 13 - Espectros Raman do filme de ppi, obtidos em solução aquosa de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$ , entre -0,9 e +0,9 V. Fonte de excitação 632,8 nm e tempo de acumulação de 60 s. a) região entre 875 e  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ; e b) região entre 1100 e  $1650 \text{ cm}^{-1}$ .

### Capítulo III – Síntese e Caracterização Eletroquímica e Estrutural

A Figura 13 também mostra algumas bandas menos intensas e ombros em 1550 e 980  $\text{cm}^{-1}$  os quais são atribuídos ao estado reduzido e que ainda estão presentes no estado oxidado. De acordo com Yakushi et al [51] a observação destas bandas está relacionada à presença de um intervalo de comprimentos de conjugação no filme de polipirrol. A presença de defeitos nas cadeias também leva o polímero a um processo redox incompleto.

Tabela 1 - Atribuição dos modos de vibração do polipirrol segundo Furukawa et al [52].

Potencial / V	Espécie	Atribuição das frequências de vibração (em $\text{cm}^{-1}$ )			
		$\nu_{\text{C=C}}$	$\delta_{\text{ring}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-C}}$
0,9	Dicátion	1620	-	925	1316
0,6	Dicátion	1617	-	927	1316
0,4	Dicátion	1613	-	929	1316
0,3	Cátion	1610-1590	976	930	1319
0,2	Cátion	1607-1585	979	933	1320
-0,4	Neutro	1560	986	-	1310
-0,6	Neutro	1560	990	-	1310
-0,9	Neutro	1557	990	-	1310

A Figura 14 é oriunda da Figura 13 e mostra somente o espectro Raman do filme nos potenciais de oxidação 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 V. O estado *polaron* deve estar presente neste intervalo de potencial, já que, de acordo com a Figura 10 estes potenciais correspondem ao início do processo de oxidação do polipirrol. A Figura 14a mostra a região entre 900  $\text{cm}^{-1}$  e 1000  $\text{cm}^{-1}$  e a Figura 14b mostra a região de 1525  $\text{cm}^{-1}$  a 1640  $\text{cm}^{-1}$ . A evolução dos espectros mostrada na Figura 13 indica que duas estruturas diferentes estão presentes neste intervalo de potencial e isto pode ser atribuído a um estado intermediário entre as formas mais oxidada e a forma mais reduzida do polipirrol. A banda em 990  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 14a) é atribuída a forma benzóide do pirrol [52], sendo mais intensa em 0,1 V. Nos estados de oxidação iniciais um elétron é removido da cadeia levando a uma deformação do arranjo, seguido pela difusão de um ânion vindo do eletrólito, para dentro das cadeias estabilizando o cátion formado. Esta nova estrutura é o estado *polaron*.

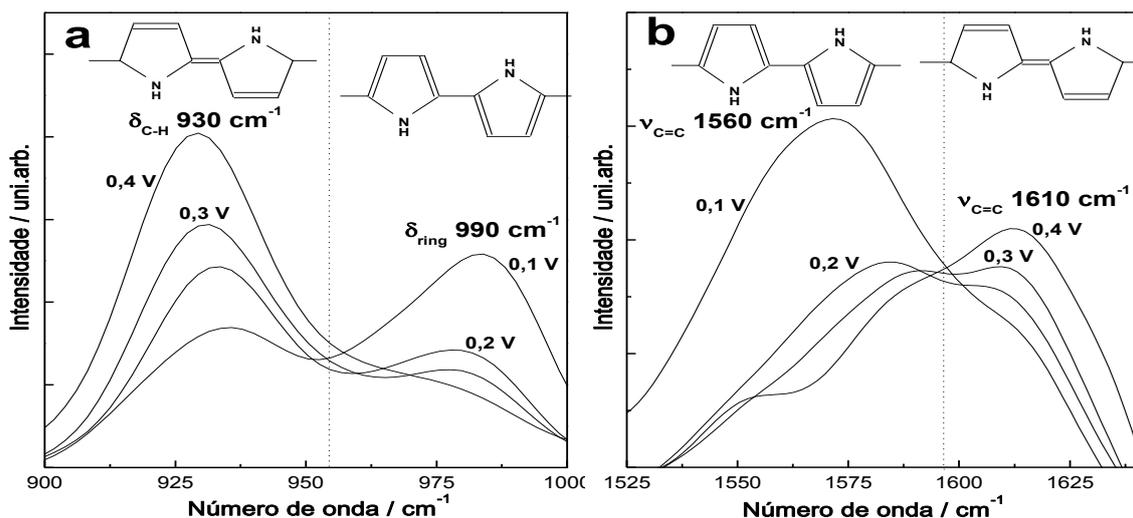


Figura 14 - Espectros Raman *in situ* do filme de ppi puro imerso em solução aquosa 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub> e aplicando potenciais de 0,0 a 0,4 V. Fonte de excitação em 632,8 nm e tempo de acumulação de 60 s. a) região entre 900 e 1000 cm<sup>-1</sup>; e b) região entre 1525 e 1645 cm<sup>-1</sup>.

A deformação do arranjo resulta na perda de planaridade das cadeias. Esta distorção geométrica, embora localizada, leva a mudanças na força das ligações e ângulos de torção, que afetam o modo de deformação do anel atribuído a banda em *ca.* 990 cm<sup>-1</sup>. De fato, a frequência de deformação do anel se desloca abruptamente para *ca.* 980 cm<sup>-1</sup> quando o potencial de 0,1 V é aplicado (Figura 14a). Este deslocamento é seguido por uma diminuição de intensidade da banda em 930 cm<sup>-1</sup> em cerca de 60%. O ponto importante destes resultados é a coexistência de duas bandas vibracionais dentro do intervalo de potencial entre 0,1 e 0,4 V. A banda em *ca.* 980 cm<sup>-1</sup> indica que existem certos sítios na cadeia polimérica que permanecem na forma benzóide (estado reduzido), enquanto a banda em 930 cm<sup>-1</sup> (deformação de C-H fora do plano) é atribuída a forma quinóide característica da forma oxidada. Esta fase intermediária, onde diferentes modos de vibração atribuídos às formas oxidada e reduzida coexistem, está sendo relacionada neste trabalho com a assinatura vibracional do estado *polaron* [53]. A banda em *ca.* 980 cm<sup>-1</sup> desaparece em potenciais mais positivos que 0,4 V e a forma quinóide alcança 929 cm<sup>-1</sup>. Neste potencial de oxidação a maioria dos anéis está na forma quinóide. Conseqüentemente, a frequência vibracional em *ca.* 929 cm<sup>-1</sup> não muda significativamente a medida que o potencial se torna mais positivo. Portanto, a presença somente da banda em 925 cm<sup>-1</sup> nesta região espectral é atribuída ao estado

### Capítulo III – Síntese e Caracterização Eletroquímica e Estrutural

*bipolaron*. Uma análise similar pode ser feita através da Figura 14b. Em 0,1 V a banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a forma benzóide e um pequeno ombro em  $1610\text{ cm}^{-1}$  são as indicações iniciais de deformação da estrutura devido ao processo de oxidação. Ambas as bandas são atribuídas a  $\nu\text{C}=\text{C}$ , como mostrado na Figura 13. Similarmente ao observado na Figura 14a, a intensidade da banda benzóide diminui abruptamente quando 0,2 V é aplicado, e um deslocamento significativo na energia vibracional (para  $1585\text{ cm}^{-1}$ ) é observado. A intensidade de  $\nu\text{C}=\text{C}$  da forma quinóide aumenta a medida que potenciais mais positivos são aplicados e esta banda (*ca.*  $1610\text{ cm}^{-1}$ ) torna-se a mais intensa em 0,4 V. Estas análises estão de acordo com estudos anteriores onde os estados *polaron* e *bipolaron* foram estudados por ESR (*Electron Spin Resonance*) [54] onde no estado reduzido, em  $-0,6\text{ V}$ , o sinal de ESR desaparece e o máximo de spin  $-1/2$  (estado *polaron*) foi obtido a  $0,0\text{ V}$ , e o estado *bipolaron* foi observado a partir de  $0,4\text{ V}$ .

A Figura 15 mostra o gráfico das intensidades das bandas vibracionais relativos às formas benzóide e quinóide, medidos a partir da Figura 14a. A Figura 15 demonstra claramente o intervalo de potencial onde o estado *polaron* é dominante. A diminuição de intensidade da banda benzóide (*ca.*  $990\text{ cm}^{-1}$ ) a  $-0,2\text{ V}$  coincide com o *onset* de corrente de oxidação observada no voltamograma da Figura 10. As bandas vibracionais relativas a forma quinóide (*ca.*  $925\text{ cm}^{-1}$ ) continuam visíveis em  $-0,2\text{ V}$ , sendo correlacionadas à falta de sensibilidade do método Raman para detectar pequenas quantidades de cátion formados neste potencial. A intensidade da banda quinóide é medida a partir de  $0\text{ V}$  e aumenta a medida que o potencial se torna mais positivo, alcançando um valor estável após  $0,4\text{ V}$ . A região entre  $0$  e  $0,3\text{ V}$ , destacada na Figura 15, corresponde ao intervalo de potencial onde as espécies *polaron* são dominantes.

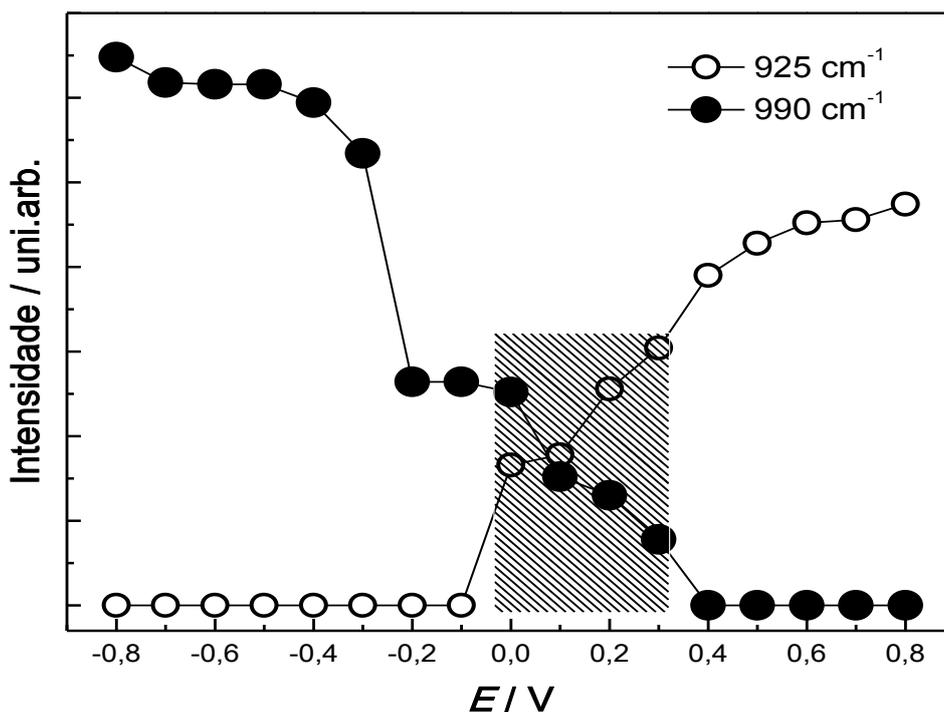


Figura 15 - Gráfico mostrando as intensidades da banda de Raman em *ca.* 990  $\text{cm}^{-1}$ -e *ca.* 925  $\text{cm}^{-1}$  para diferentes níveis de oxidação.

#### III.4.4 – Caracterização eletroquímica dos filmes de ppi/oxa

A Figura 16 mostra os voltamogramas dos filmes de ppi/oxa e ppi puro (para comparação) sintetizados sobre um filme de ouro. Os filmes poliméricos foram analisados em um intervalo de potencial de  $-0,9$  a  $+0,9$  V em  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  a  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Comparando os dois sistemas podemos observar um deslocamento no potencial redox do filme ppi/oxa que foi atribuído à presença de moléculas de corante. O filme de ppi apresenta picos anódico e catódico em cerca de  $0,1$  e  $-0,3$  V, respectivamente, enquanto que o filme de ppi/oxa em  $0,2$  e  $-0,1$  V, respectivamente. A principal informação que pode ser retirada dos voltamogramas é a ausência de processos de transferência de elétrons relativos ao corante no intervalo de potencial estudado. A diferença de carga observada nas voltametrias dos filmes de ppi e ppi/oxa é devido a diferentes espessuras dos filmes.

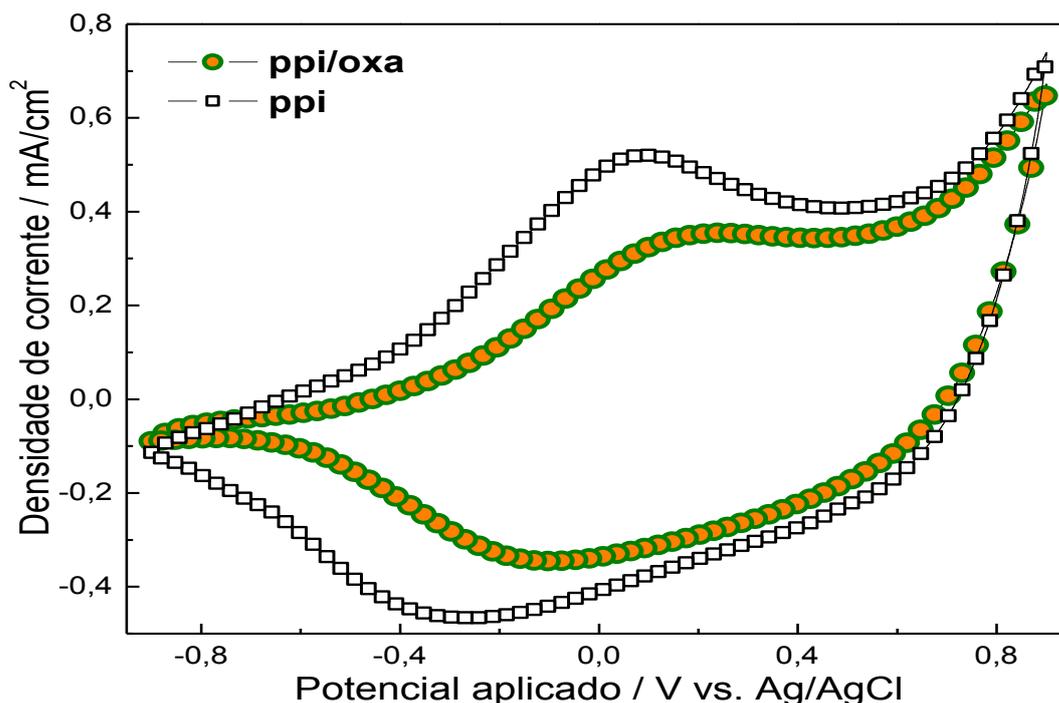


Figura 16 - Voltamogramas pós-síntese dos filmes de ppi/oxa e ppi puro em solução aquosa  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ , faixa de potencial  $-0,9$  a  $+0,9$  V.

#### III.4.5 – Espectroeletróquímica UV-Vis *in situ* dos filmes de ppi/oxa

As análises de UV-Vis com eletroquímica *in situ* durante os processos de dopagem e desdopagem foram feitas para se determinar o comportamento óptico de moléculas de oxazina 720 impregnadas no filme de polipirrol. A Figura 17 mostra os espectros de UV-Vis *in situ* do filme de ppi/oxa obtidos em modo de absorbância no intervalo de potencial entre  $-0,9$  e  $+0,9$  V. A absorbância da Figura 17 foi calculada através da Equação 11, onde  $R_{branco}$  é a refletividade da superfície do ouro a um dado potencial e  $R_{ppi}$  é a refletividade da superfície de ouro coberta com um filme de ppi, no mesmo potencial.

$$-Log = \frac{R_{ppi}}{R_{branco}} \quad \text{Equação 11}$$

De acordo com a Figura 17, o filme apresenta um máximo de absorção em  $566 \text{ nm}$  quando no estado reduzido. Esta banda é mais estreita que a banda de absorção

do ppi, no mesmo potencial de oxidação (Figura 11). A medida que potenciais mais anódicos são aplicados, ocorre o deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda. No estado oxidado o filme apresenta uma banda de absorção mais larga com um máximo de absorção em *ca.* 660 nm. De acordo com a literatura, o ppi no estado reduzido apresenta três bandas de absorção na região sub *gap*, em 0,7 eV (1771 nm), 1,4 eV (886 nm) e 2,1 eV (590 nm) e a transição de *gap* em 3,2 eV (387 nm), enquanto que no estado oxidado o polímero apresenta duas bandas de absorção em 1,0 eV (1240 nm) e 2,7 eV (959 nm).

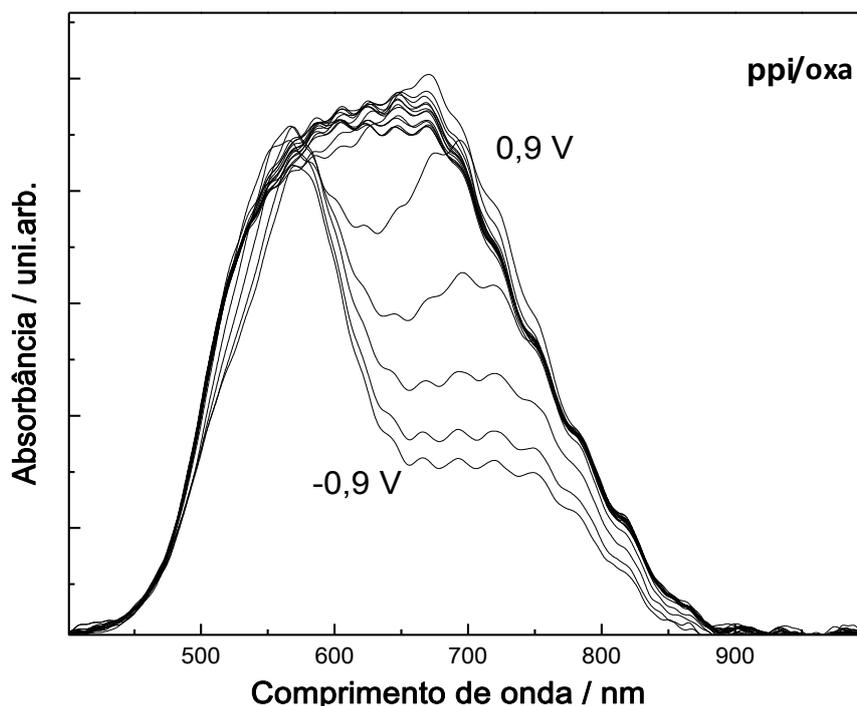


Figura 17 - Espectros de UV-Vis com eletroquímica *in situ* do filme de ppi/oxa em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub> obtidos em modo de refletância no intervalo de potencial entre +0,9 e -0,9 V.

#### III.4.6 – Espectroeletróquímica Raman *in situ* dos filmes de ppi/oxa

A Figura 18 apresenta os espectros Raman do filme de ppi/oxa. A caracterização estrutural do filme de ppi puro foi apresentada anteriormente (Figura 12). De acordo com os espectros Raman presentes na Figura 18a, o filme ppi/oxa condicionado entre -0,9 e 0,0 V apresenta bandas vibracionais características do ppi em 1556 cm<sup>-1</sup>, quando no estado reduzido a qual é atribuída a mistura de estiramentos C=C e C-C inter-anéis.

### Capítulo III – Síntese e Caracterização Eletroquímica e Estrutural

Contudo, o filme de ppi puro apresenta este modo de vibração em  $1565\text{ cm}^{-1}$  (ver inset), quando condicionado nestes mesmos estados de oxidação. Este deslocamento sugere a existência de uma interação direta entre as cadeias de ppi e as moléculas de oxazina 720. Ambos os filmes (ppi e ppi/oxa) apresentam outros modos de vibração característicos do ppi. Além disso, a oxazina 720 apresenta um modo vibracional em cerca de  $1230\text{ cm}^{-1}$ , o qual pode contribuir para a alta intensidade do modo em  $1253\text{ cm}^{-1}$ , observado para o filme de ppi/oxa, relativo ao filme de ppi [55].

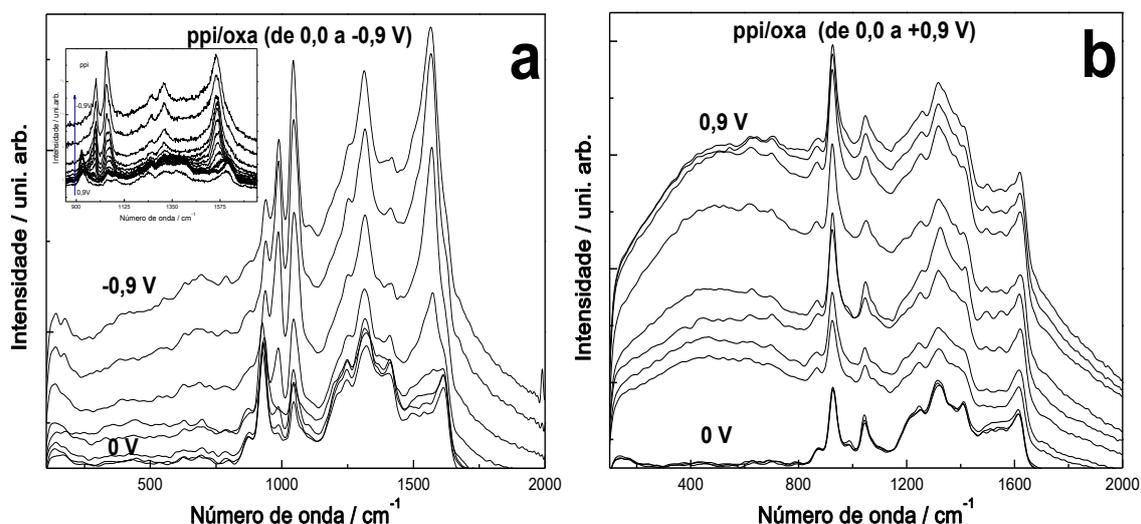


Figura 18 - Espectros Raman *in situ* do filme ppi/oxa em  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$ , fonte de excitação  $632,8\text{ nm}$  em um intervalo de potencial entre a)  $0,0$  e  $-0,9$  b)  $0,0$  e  $+0,9$  V.

A Figura 18b mostra os espectros para o filme de ppi/oxa condicionado entre  $0,0$  e  $+0,9$  V. Pode-se observar várias bandas características do polipirrol no estado oxidado, como em  $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1081$ ,  $1253$  e  $1310\text{ cm}^{-1}$  [56] e um ombro entre  $300$  e  $800\text{ nm}$  associado a fluorescência do filme. A Tabela 2 mostra os modos vibracionais do filme de ppi/oxa em vários níveis de oxidação de  $+0,9$  a  $-0,9$  V. Dois fatores são muito interessantes: 1) os filmes de ppi e ppi/oxa apresentam os mesmos modos vibracionais no estado oxidado, sem que ocorram deslocamentos devido a interação das cadeias de ppi com as moléculas de oxazina, diferentemente do que ocorre com os filmes no estado reduzido; 2) pode-se observar uma fluorescência quando o filme está condicionado no estado oxidado, que não aparece para o filme condicionado no estado reduzido. Além disso, esta fluorescência aumenta de intensidade a medida que o estado de oxidação do filme também aumenta, confirmado pela intensidade dos modos vibracionais

### Capítulo III – Síntese e Caracterização Eletroquímica e Estrutural

característicos de polipirrol oxidado. Esta aparente dependência da emissão do corante com o estado de oxidação do polímero será investigado no Capítulo V.

Tabela 2 - Atribuição dos modos de vibração do ppi, no filme ppi/oxa segundo Furukawa et al [57]. Energias vibracionais em  $\text{cm}^{-1}$ .

Potencial / V	Espécie	Atribuição das frequências de vibração			
		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\delta_{\text{ring}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-C}}$
0,9	Dicátion	1623	-	925	1314
0,6	Dicátion	1620	-	925	1314
0,4	Dicátion	1617	-	926	1312
0,3	Cátion	1607	986	926	1312
0,2	Cátion	1607	986	926	1314
-0,4	Neutral	1570	986	-	1314
-0,6	Neutral	1566	990	-	1314
-0,9	Neutral	1558	990	-	1311

Para confirmar a presença do corante na matriz de polipirrol e confirmar se o deslocamento dos modos vibracionais do ppi no filme ppi/oxa no estado reduzido é devido a presença do corante, seria preciso um espectro Raman da oxazina 720. Contudo, devido à alta eficiência quântica deste corante, não é possível a caracterização dos modos vibracionais através de Raman normal, pois os modos vibracionais da molécula ficam mascarados pela sua fotoluminescência. Para se obter o espectro de Raman da oxazina foi então desenvolvido um substrato para SERS através de nanofabricação. Estes resultados serão mostrados no próximo capítulo.

### III.5 – Conclusões Parciais

O filme de polipirrol puro quando condicionado nas formas oxidada e reduzida apresenta modos vibracionais característicos de cada estado. Contudo, durante o processo de oxidação, o polímero apresenta uma fase intermediária caracterizada por modos vibracionais da forma benzóide (estado reduzido) e da forma quinóide (estado oxidado). Esta fase intermediária foi relacionada a uma assinatura vibracional do estado *polaron*. Através de espectroscopia Raman do filme de ppi puro, foi possível a determinação do intervalo de potencial no qual as formas *polaron* e *bipolaron* estão presentes. Esta foi a primeira vez que a presença das formas *polaron* e *bipolaron* de um polímero conjugado foram descritas através de técnicas de análise estruturais. Estes resultados encontram-se publicados no artigo Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Girotto, E. M. *Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry*, *Electrochim. Acta*, (2007) 52, 6141.

*Fabricação e Aplicação de um Substrato  
para SERS (Surface Enhanced Raman  
Scattering)*

### IV – Raman Intensificado pela Superfície (SERS)

#### IV.1 – Introdução

Em 1977, Jeanmaire e Van Duyne [58] e Albrecht e Creighton [59], independentemente, publicaram trabalhos onde a piridina adsorvida sobre superfícies de prata produzia intensidades de modos vibracionais detectados por Raman de 5 a 6 ordens de magnitude maiores do que até então esperado. Este efeito foi então estudado para centenas de moléculas adsorvidas em várias superfícies metálicas, preparadas por várias técnicas [60-64]. A intensificação do sinal Raman pela superfície (SERS) criou um novo interesse na técnica de Raman e em espectroscopia de superfície em geral.

Os mecanismos responsáveis pela intensificação do sinal têm sido alvo de vários trabalhos e ainda existe controvérsia na explicação do fenômeno [43], contudo os dois mecanismos mais aceitos são: o mecanismo eletromagnético (EM) [65] e o mecanismo de transferência de carga (CT) [66]. Da intensificação total do sinal de Raman de  $10^6$  acredita-se que o mecanismo de EM é responsável por cerca de  $10^4$  enquanto CT é responsável pelo restante  $10^2$ .

O mecanismo EM é uma propriedade da superfície de adsorção, o que explica o fato de somente alguns metais (Ag, Cu, Au, Pt, etc.) e alguns tratamentos (ciclos de oxidação e redução, colóides com diâmetros controlados, deposição de vapor, etc.) serem capazes de criar superfícies ativas para SERS [67,68]. As características comuns destas superfícies são a alta refletividade no comprimento de onda incidente e a rugosidade em uma escala comparável a uma fração do comprimento de onda, sendo que ambos são muito importantes na intensificação do sinal.

A principal característica da intensificação do sinal por EM é a amplificação do campo elétrico localizado através da oscilação de elétrons livres na superfície do metal. Se esta oscilação, ou plasmons de superfície, ocorrem em ressonância com a superfície onde estão confinados, há então uma amplificação do campo em certos pontos. Este fenômeno é mostrado esquematicamente na Figura 19. Uma vez que a intensidade do sinal de Raman é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido, que por sua vez é proporcional ao campo elétrico (ver Equação 6), ocorrerá um aumento total do sinal de Raman em função da redistribuição do campo elétrico. Além da amplificação do campo incidente, o mecanismo EM também pode aumentar a intensidade do campo eletromagnético localizado. O processo básico por trás do mecanismo EM é bem

## Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS

fundamentado [65], contudo, a relação específica do mecanismo em SERS ainda continua sendo estudada, principalmente no desenvolvimento de substratos para a detecção de uma única molécula [69,70]. Considerando-se somente o mecanismo EM, não é possível explicar o comportamento observado em SERS, pois os fatores de intensificação são maiores do que o esperado, podendo-se obter sensibilidade próxima a de uma única molécula, além disso, a intensificação do sinal não é sempre uniforme e é dependente do potencial aplicado à superfície.

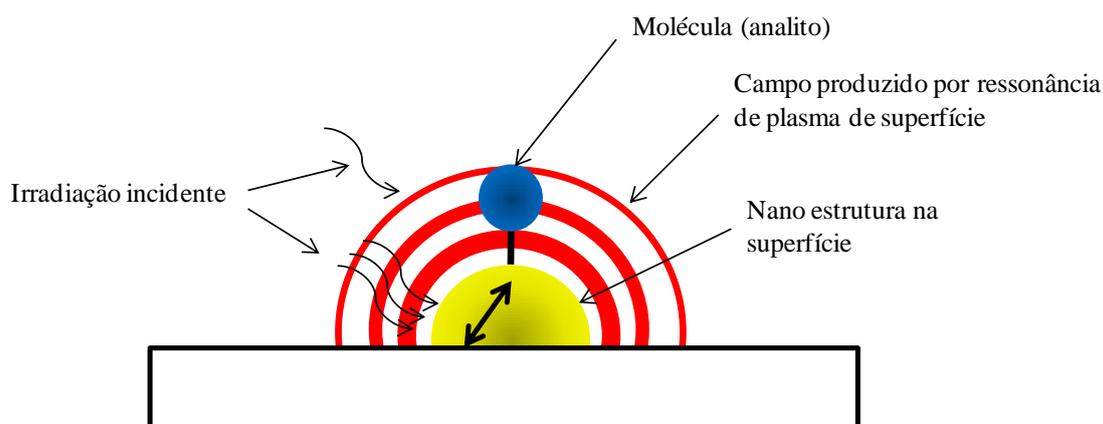


Figura 19 - O campo eletromagnético no analito é amplificado pelos plasmons de superfície. Este diagrama não está em escala, a nanoestrutura é na verdade uma fração do comprimento de onda da luz incidente e do analito que é uma única molécula, sendo portanto muito menor do que representando no diagrama.

Em 1980, Otto e Billmann [71] propuseram um mecanismo onde um processo de transferência de carga foi levado em consideração para se explicar os efeitos observados acima. A base deste modelo envolve a criação de um complexo entre a molécula estudada e um ponto da superfície na escala atômica (*adatom*).

A habilidade em transferir carga entre o analito e o *adatom* cria um canal de interação com o campo elétrico incidente, aumentando a seção transversal efetiva. Além disso, os requerimentos de combinação do momento das espécies são relaxados devido a graus de liberdade presentes no complexo. O modelo de transferência de carga do analito para o *adatom* é geralmente aceito, mas não completamente. O mecanismo leva em consideração um grande número de observações que ainda não são suportadas por uma única explicação, incluindo a dependência da intensificação de SERS com o potencial aplicado. Esta propriedade em particular, proporciona um método simples no

## **Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS**

qual o mecanismo CT e seus efeitos são estudados. Mesmo EM sendo um mecanismo geral para intensificação do campo localizado e, portanto, deve afetar todas as técnicas espectroscópicas de superfície que dependem da força do campo incidente, ele não é tão abrangente quanto o mecanismo CT, o qual pode então ser aplicado para a obtenção de informações sobre outras técnicas espectroscópicas.

O Raman intensificado por plasmon de superfície baseia-se na exploração dos plasmons obtidos através de nanoestruturas para a criação de campos eletromagnéticos altamente localizados. Desta forma, é possível aumentar o sinal Raman em várias ordens de magnitude a ponto de ser comparado à fluorescência, e podendo ser aplicado ao estudo de uma única molécula. A SERS tem atraído grande interesse em química, física e biologia devido à extrema sensibilidade somada à informação espectroscópica [72-76].

Os primeiros trabalhos que demonstraram o estudo de uma única molécula através de SERS, os quais geraram resultados até então inesperados tanto em termos de localização como em magnitude do campo eletromagnético, utilizaram superfícies com nanoestruturas aleatoriamente distribuídas. Desde então, várias nanoestruturas tem sido estudadas e os resultados mostram intensificações de sinal Raman [77-82].

Neste trabalho, desenvolvemos e demonstramos o uso de uma nanoestrutura composta de dois nanoburacos parcialmente acoplados, os quais são envoltos por anéis concêntricos formando uma espécie de antena, cujo princípio consiste na intensificação do sinal de SERS. Os buracos concêntricos acoplam a luz incidente em plasmons de superfície, sendo que o campo eletromagnético é direcionado para a interface entre os buracos devido à presença dos anéis concêntricos. Em consequência, obtém-se um campo eletromagnético de alta intensidade por estar extremamente localizado [83-85].

### **IV.1.1 – Nanofabricação por Feixe de Íons Focados**

A nanofabricação é o processo de se construir estruturas funcionais tendo dimensões definidas como sendo menores que 100 nm. Os avanços no desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos e na tecnologia de informação ocorrem em parte, devido aos processos de nanofabricação. A motivação para o estudo nesta área é a necessidade em se aumentar a densidade de componentes em menor espaço possível, diminuindo seu custo, ao mesmo tempo em que se aumenta a eficiência de cada dispositivo e de um circuito integrado de dispositivos. Neste trabalho foram utilizados nanoburacos para possibilitar medidas em modo de transmissão.

## **Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS**

O feixe de íons focados (FIB) é uma técnica relativamente nova, que tem características similares com um sistema de feixe de elétrons focado, como a microscopia eletrônica de varredura (SEM) ou a microscopia eletrônica por transmissão (TEM). Nesses sistemas o feixe de elétrons é direcionado para a amostra, sendo que esta interação gera sinais que são usados para criar imagens em alta magnificação. Características como o alto grau de controle do diâmetro e da posição do feixe e geração de sinal com alta intensidade e com pouco ruído, fazem desta técnica uma ferramenta muito eficiente na análise de amostras com uma grande descrição de detalhes em várias magnificações [86].

A maior diferença entre o feixe de íons focado e os sistemas com feixe de elétrons focado é o uso de diferentes partículas para criar o feixe que interage com a amostra. No caso do FIB, como o próprio nome indica, são usados íons ao invés de elétrons. Em MEV, os elétrons são acelerados e focados sobre a superfície da amostra. O feixe pode varrer a superfície da amostra para criar uma imagem, ou pode ser controlado de tal forma a desenhar uma estrutura na amostra como feito em litografia por feixe de elétrons. Estas mesmas funções básicas são encontradas no feixe de íons focados [86]. Como os íons são muito maiores que os elétrons, eles não podem penetrar facilmente dentro da amostra. Conseqüentemente, a interação entre os íons e a amostra leva a ionização atômica e quebra das ligações químicas dos átomos da superfície. Os íons que estão incidindo sobre a amostra não alcançam os elétrons em níveis internos de energia nos átomos, desta forma não há excitação dos elétrons em níveis internos de energia. Portanto, ao contrário de um feixe de elétrons que pode penetrar na nuvem eletrônica de uma molécula alvo, no FIB não há emissão de raios-X quando o feixe de íons incide sobre a amostra [86]. O tamanho do íon também indica que a probabilidade de interação dos mesmos com os átomos da amostra é grande, levando a rápida perda de energia dos íons. Como resultado, a profundidade de penetração dos íons é muito menor que a profundidade de penetração dos elétrons. Após a perda de energia os íons ficam presos na matriz do material, ao contrário dos elétrons que desaparecem na banda de condução do material. No caso do FIB onde gálio é usado para geração do feixe de íons, pode-se dizer que a amostra, onde o feixe incide, fica dopada com íons gálio por uma profundidade igual a profundidade de penetração dos íons [86].

Quando comparado aos elétrons, os íons são muito mais pesados, portanto, eles podem acumular momento. Considerando-se a mesma energia, o momento de um íon é

## Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS

cerca de 370 vezes maior que o momento de um elétron. Se um elétron colidir com um átomo ele pode penetrar na nuvem eletrônica e alcançar o núcleo. Devido a interação com o núcleo, o elétron será repellido. Como a massa do elétron é muito baixa comparada com a massa dos átomos na amostra, o átomo da amostra não se moverá devido ao impacto. Por outro lado, quando íons acertam um átomo sua massa é comparada com a massa do átomo da amostra e, conseqüentemente, o momento do íon será transferido para o átomo. O átomo começa então a se mover com velocidade e energia altas o suficiente para que este seja removido da amostra. A remoção de átomos de sua matriz é um fenômeno conhecido como *sputtering* ou *milling*. Este processo elementar funciona para todos os elementos da tabela periódica. A eficiência da remoção de átomos através de um feixe de íons é tipicamente da ordem de  $\mu\text{m}/\text{nC}$  (micrometros/ nano Coulombs). Esta taxa de remoção depende do material. Na verdade, a taxa depende da massa do átomo alvo, da sua energia de ligação à matriz e da orientação da matriz com relação ao feixe de íons incidente [86] (Figura 20).

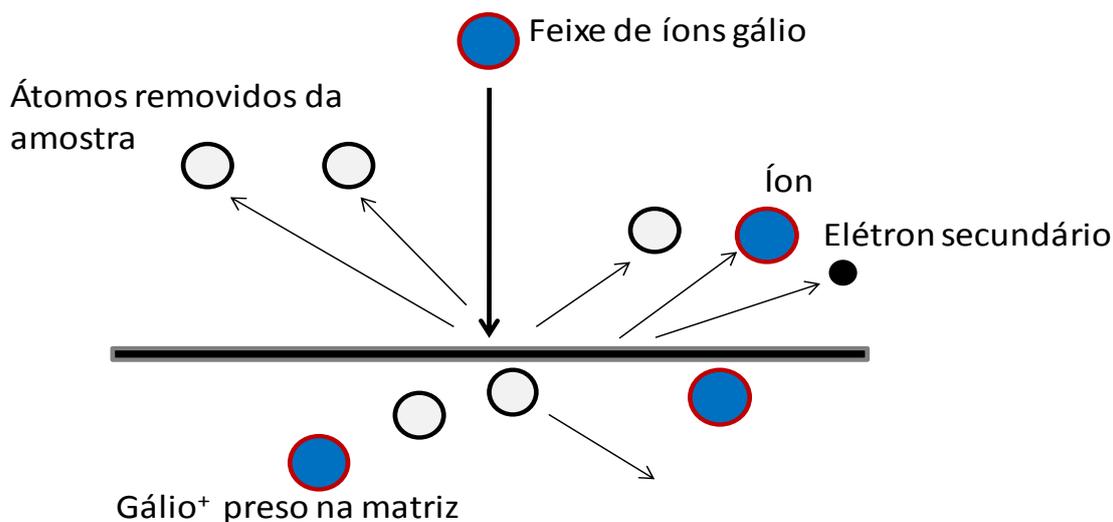


Figura 20 - Interação do feixe de íons com a amostra. O controle preciso do feixe proporciona a possibilidade de se fabricar nanoestruturas ou ainda de se obter imagens de alta resolução através dos elétrons secundários.

**IV.2 – Objetivos**

Nesta etapa do trabalho objetivou-se a obtenção de um espectro Raman do corante para laser oxazina 720. Buscando a intensificação dos sinais, que pudessem ser mais intensos que a à fluorescência da amostra, desenvolveu-se um substrato com alta eficiência para SERS.

### IV.3 – Parte Experimental

#### IV.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos

##### Materiais

Filmes de ouro depositados sobre substratos de vidro (lâminas de ouro) (EMF): a espessura do filme de ouro foi de 100 nm e uma camada de cromo de 5 nm foi depositada sobre o vidro para ajudar na adesão do ouro.

##### Reagentes

Oxazina 720 (Lambdachrome); rodamina 6G (Lambdachrome).

Água deionizada (18,1 MΩ.cm, Barnstead) foi utilizada para a preparação das soluções.

##### Equipamentos

A fabricação (através de FIB, *focused ion beam*) e as micrografias (através de MEV) dos arranjos de nanoburacos foram realizadas na *Simon Fraser University*, Vancouver, Canadá. As micrografias bem como o FIB foram realizadas utilizando um equipamento FEI Dualbeam Strata 235.

Para os espectros Raman utilizou-se um laser He-Ne (Melles Griot) com emissão em 632,8 nm. Uma lente de 50X com longa distância de trabalho e abertura numérica de 0,55 foi utilizada para focar a luz sobre a amostra. Trabalhou-se no modo reflexão, desta forma a mesma lente objetiva foi utilizada para incidir e coletar a radiação. Um filtro *notch* Kaiser foi utilizado para filtrar a luz espalhada. A radiação restante foi direcionada através de um espectrógrafo *Kaiser Holospec f/1,4* acoplado a um detector CCD Andor (modelo DV-401-BV).

#### IV.3.2 – Fabricação do Substrato para SERS

Com o objetivo de obtermos um substrato com alta eficiência na geração de SERS, foram fabricadas nanoestruturas baseadas na combinação de dois processos conhecidos na literatura de SERS, o efeito antena onde uma nanoestrutura capta toda a luz incidente e foca em um ponto central [87,88] e a fabricação de nanoburacos para geração de um ponto com altíssima concentração de campo eletromagnético [89].

A fabricação das nanoestruturas foi realizada através de um feixe de íons focado. O feixe de íons incidiu sobre o filme de ouro por 300 nanosegundos. A taxa de remoção

## Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS

do ouro foi de  $150 \text{ nm.ms}^{-1}$ , que foi calibrado através de medidas de energia dispersiva de raios-X. Os buracos duplos foram feitos através do filme de ouro de 100 nm, enquanto os anéis concêntricos foram fabricados através da remoção de uma camada de 50 nm de ouro (Figura 21). Foram fabricadas diversas estruturas com diferentes distâncias entre os anéis concêntricos e também diferentes distâncias entre os dois buracos acoplados e o anel mais próximo a eles. Cada estrutura consistiu de 5 anéis que funcionaram como antenas que captam a luz incidente e convertem em plasmons de superfície.



Figura 21 - Desenho mostrando a estrutura que será fabricada, onde anéis concêntricos circulam os dois buracos parcialmente sobrepostos (no centro).

Ao contrário de alguns fotônicos que usam anéis concêntricos para medidas de transmissão, neste projeto a função dos anéis, como mencionado anteriormente, é se comportar como uma antena e, portanto não é desejável que a luz passe através deles. Considerando que a profundidade de penetração do laser de HeNe, que emite em  $632,8 \text{ nm}$ , é cerca de  $30 \text{ nm}$  no filme de ouro, os  $50 \text{ nm}$  restantes abaixo dos anéis são suficientes para evitar a transmissão de luz, e ainda gerar plasmons deslocalizados sobre a estrutura.

### IV.3.3 – Preparação das Amostras

A eficiência do substrato foi verificada modificando-se a superfície da nanoestrutura com os corantes para laser oxazina 720 e rodamina 6G. Para a adsorção da oxazina sobre a amostra utilizou-se uma solução de  $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$  em metanol. A amostra foi colocada em contato com a solução de corante e em seguida o solvente foi evaporado, posteriormente, enxaguou-se a superfície da amostra com excesso de água ultra pura. (Após a evaporação do solvente, não existe uma distribuição homogênea do corante sobre o substrato, já que devido a um processo de evaporação rápido as

## ***Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS***

moléculas do corante se aglomeraram em pontos sobre a superfície). O mesmo procedimento foi realizado para o corante rodamina, no entanto, para este caso utilizou-se uma solução de concentração  $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$  e o procedimento foi repetido três vezes, para se certificar que houvesse moléculas adsorvidas sobre a estrutura nanométrica.

#### **IV.4 – Resultados e Discussão**

A função dos dois nanoburacos acoplados é captar os plasmons gerados pelos anéis concêntricos e localizar o campo eletromagnético no centro da estrutura (Figura 22). Cada buraco teve um diâmetro de 220 nm e a distância centro a centro entre eles foi de 210 nm.

A Figura 22 mostra uma imagem da nanoestrutura fabricada para geração de SERS, que foi obtida através de MEV.

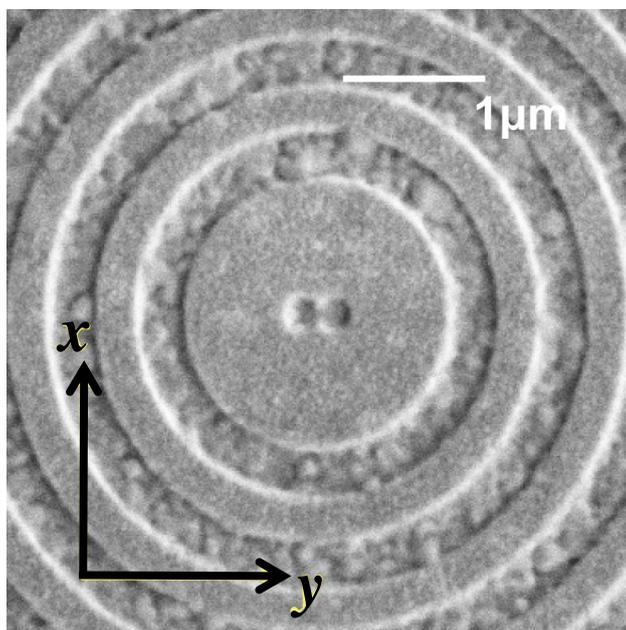


Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura da estrutura de dois buracos acoplados no centro de anéis concêntricos, obtidos através de um filme de ouro de 100 nm de espessura. Nesta imagem a distância entre a estrutura no centro da figura e o primeiro anel (do centro para a borda) é de 900 nm, sendo que a periodicidade dos anéis é de 600 nm.

##### **IV.4.1 – Espectroscopia SERS**

Obteve-se Raman intensificado por ressonância de plasmon de superfície (SERS) altamente localizado em regiões muito menores que o comprimento de onda da luz incidente. Uma grande intensificação de SERS foi observada para os dois corantes para laser, oxazina 720 e rodamina 6G. A intensificação do SERS é dependente da polarização da luz incidente e este efeito é devido a simetria biaxial da estrutura dos

## Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS

dois buracos acoplados onde o campo elétrico altamente localizado é criado (ápice). Este ápice de energia é responsável pela localização do campo eletromagnético que é menor que o comprimento de onda da luz incidente. Os dois buracos acoplados formam um ápice de energia (ver Figura 22) onde os buracos se sobrepõem, esta estrutura tem a habilidade de concentrar o campo eletromagnético em uma região menor que 30 nm [81]. Devido a esta extrema localização dos plasmons de superfície, obteve-se sinal Raman dos corantes para laser oxazina 720 e rodamina 6G que foram intensificados pela superfície. A intensificação foi controlada pela polarização da luz incidente [90,91].

A Figura 23 mostra o espectro de SERS, com diferentes polarizações do campo elétrico, para a oxazina 720 adsorvida sobre a nanoestrutura onde os anéis concentricos têm periodicidade de 600 nm e distância entre o centro (entre os dois buracos) e o anel mais próximo é de 900 nm (como mostrado na Figura 22). Como fonte de excitação foi utilizado um laser de He-Ne de 35 mW (emissão em 632,8 nm). As medidas foram repetidas três vezes para eliminar os efeitos de fotodegradação do corante. A amostra foi rotacionada para se obter medidas em polarizações diferentes (os eixos na Figura 22, foram definidos pela orientação da amostra). O modo de vibração observado em  $598\text{ cm}^{-1}$  para ambas as polarizações corresponde ao anel de fenoxazina da oxazina [55].

A intensidade do sinal Raman obtido com o laser polarizado na direção x é cerca de 60% maior que aquele obtido quando a luz foi polarizada na direção y. Considerando que a única parte não simétrica da nanoestrutura é aquela onde os dois buracos se sobrepõem, esta deve ser a fonte da maior intensidade obtida em polarizações diferentes. A dependência da intensidade do sinal em função da polarização da luz incidente foi explorada através de cálculos do campo eletromagnético utilizando o método de Medidas Finitas no Domínio do Tempo (*FDTD-Finite Difference Time Domain*) [90]. Quando a luz é polarizada na direção y também é observado intensificação do sinal de Raman devido a presença da estrutura na forma de antena.

Usando as mesmas condições descritas acima, mas utilizando uma superfície de ouro sem nenhuma nanoestruturada (filme liso), não se obteve nenhum sinal de Raman normal ou Raman intensificado por ressonância, mesmo utilizando oxazina 720, cuja absorção ocorre em 620 nm.

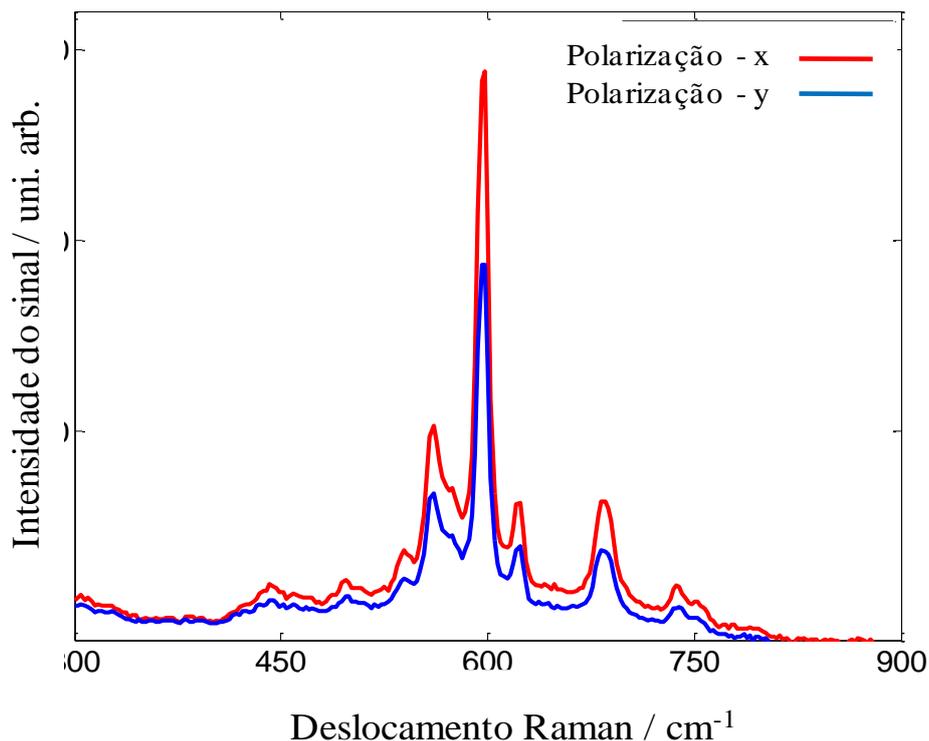


Figura 23 - Espectro de SERS da molécula de oxazina 720 adsorvida sobre a nanoestrutura constituída de anéis concêntricos com dois buracos no centro, formando um ápice de energia (900 nm raio central e 600 nm de distância entre os anéis) (ver Figura 22). Durante as medidas o campo elétrico foi polarizado em duas direções x e y (ver Figura 22).

A oxazina 720 absorve em 620 nm (em etanol) [92], e utilizou-se um laser He-Ne, cuja fonte de excitação ocorre em 632,8 nm. Para isolarmos a intensificação do sinal gerado pelo substrato (SERS) da intensificação do sinal gerado pelo efeito de ressonância, investigou-se também o substrato modificado com rodamina 6G, que absorve em 530 nm (em etanol) [92] e não é entra em ressonância com o comprimento de onda de excitação utilizado pelo laser He-Ne.

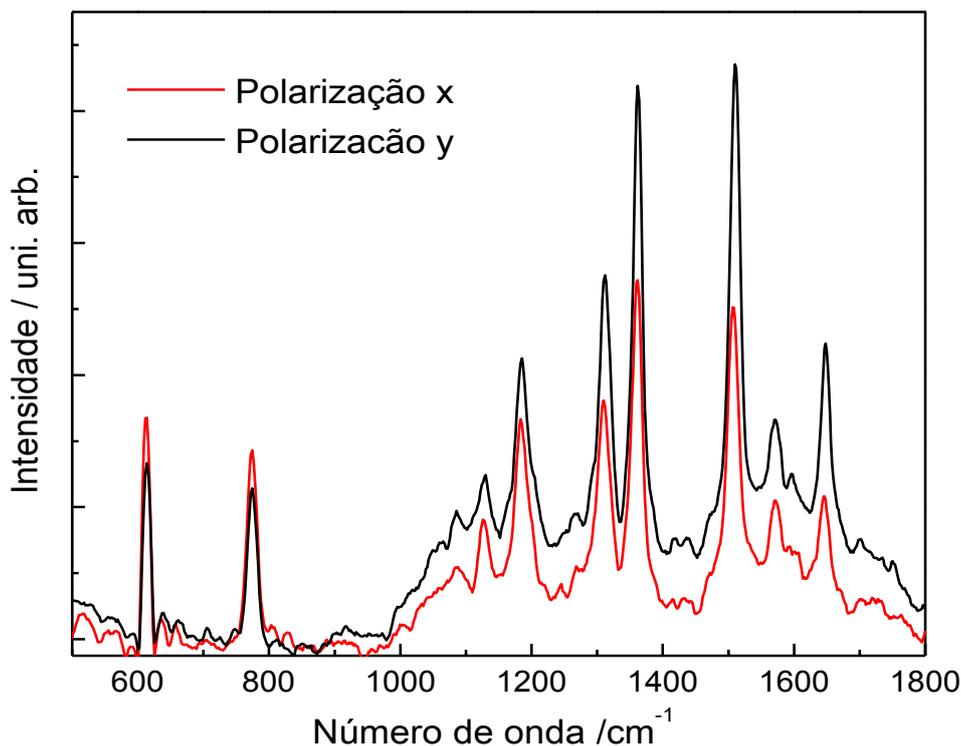


Figura 24 - Espectro de SERS da rodamina 6G adsorvida sobre a nanoestrutura constituída de anéis concêntricos com dois buracos no centro, formando um ápice de energia (900 nm raio central e 600 nm de distância entre os anéis) (ver Figura 22). Laser polarizado nas direções x e y (ver Figura 22).

Os resultados confirmaram a eficiência do substrato em gerar um intenso sinal de SERS da rodamina 6G (Figura 24). A dependência da intensidade do sinal Raman com a polarização da luz incidente, previamente observado para oxazina 720, foi também observada para rodamina 6G e o aumento de intensidade foi da mesma ordem de magnitude.

A Figura 25 mostra a dependência da intensidade do pico em  $598 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 23) com o raio interno, ou seja, a distância entre os dois buracos acoplados com o primeiro anel (do centro para a borda). A maior intensidade é obtida da estrutura com raio interno de 600 e 900 nm. Os experimentos foram repetidos para a estrutura onde a periodicidades dos anéis é de 500 e 700 nm e os resultados mostraram uma intensificação do sinal menor do que para as periodicidades de 600 e 900 nm, contudo a mesma dependência da intensidade do sinal com a polarização da luz incidente foi observada.

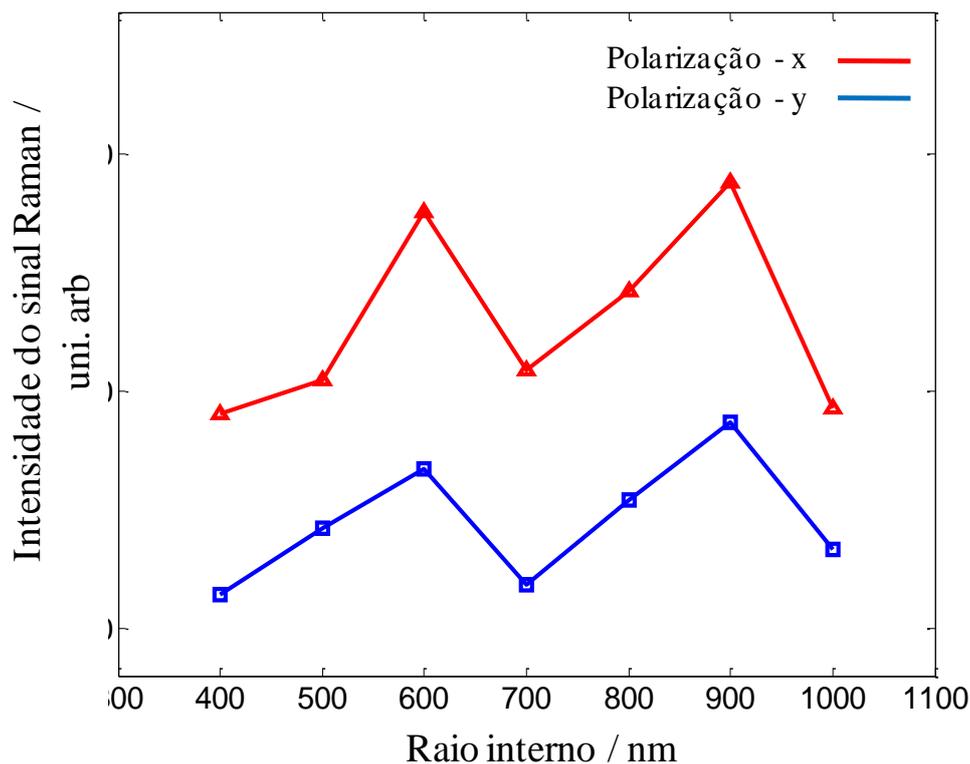


Figura 25 - Dependência da intensidade da banda SERS em  $598\text{ cm}^{-1}$  com o raio interno das estruturas.

#### IV.4.2 – Cálculo de Diferenças Finitas no Domínio do Tempo (FDTD)

Através de cálculos de FDTD pode-se simular a distribuição do campo eletromagnético em uma nanoestrutura. Foram feitos cálculos de FDTD para se determinar o mecanismo de intensificação do campo eletromagnético, dependente da polarização da luz incidente [93]. Para os cálculos utilizou-se uma área de 5 nm, uma área suficiente para capturar os plasmon de superfície gerados pela estrutura. A escolha desta área foi confirmada por cálculos pelo método FDTD, sendo realizados para diferentes áreas sensíveis (2, 4, 5, 6 e 7 nm). Para se reproduzir as condições experimentais, utilizou-se uma fonte de onda Gaussian de 632,8 nm (banda espectral de 500 a 900 nm). Um monitor de campo próximo foi usado para a obtenção da distribuição do campo elétrico na superfície da nanoestrutura. Condições limite foram usadas para delimitar as extremidades do campo, exceto abaixo da superfície do ouro, o qual foi escolhido por ser um excelente condutor elétrico (ou seja, o campo eletromagnético não penetra muito no filme de ouro).

## Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS

A Figura 26 mostra o resultado dos cálculos de FDTD para o componente z do campo elétrico sobre a superfície da nanoestrutura, considerando a luz polarizada nas direções x e y (veja Fig. 20). O componente z foi escolhido para visualização porque é característico da excitação de plasmons de superfície e não está presente na fonte de excitação). A amostra usada nos cálculos tem periodicidade de 600 nm e distância do raio interno de 900 nm; esta amostra apresentou a maior intensificação de sinal Raman (ver Figura 23).

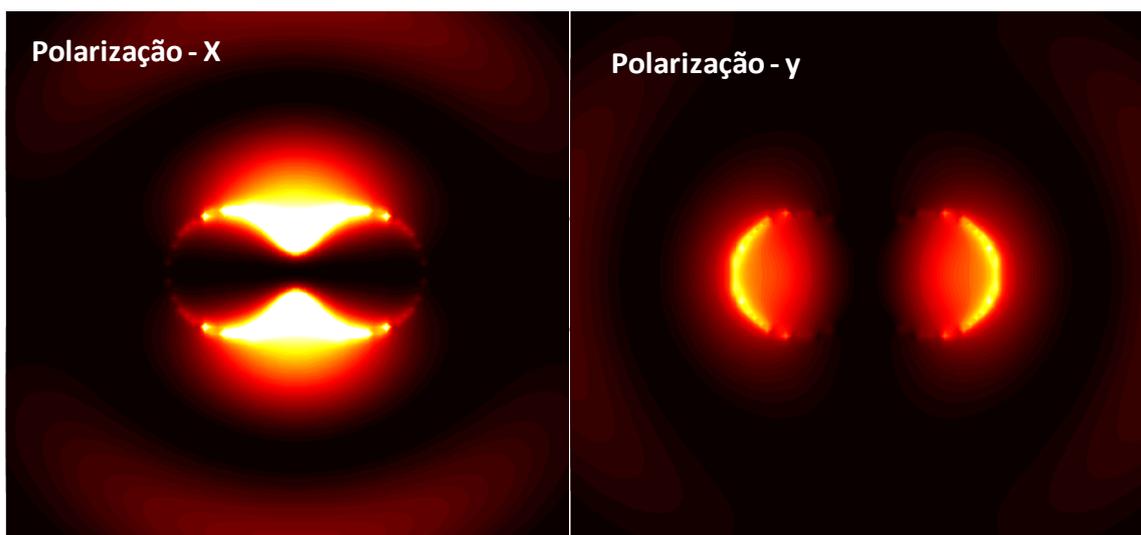


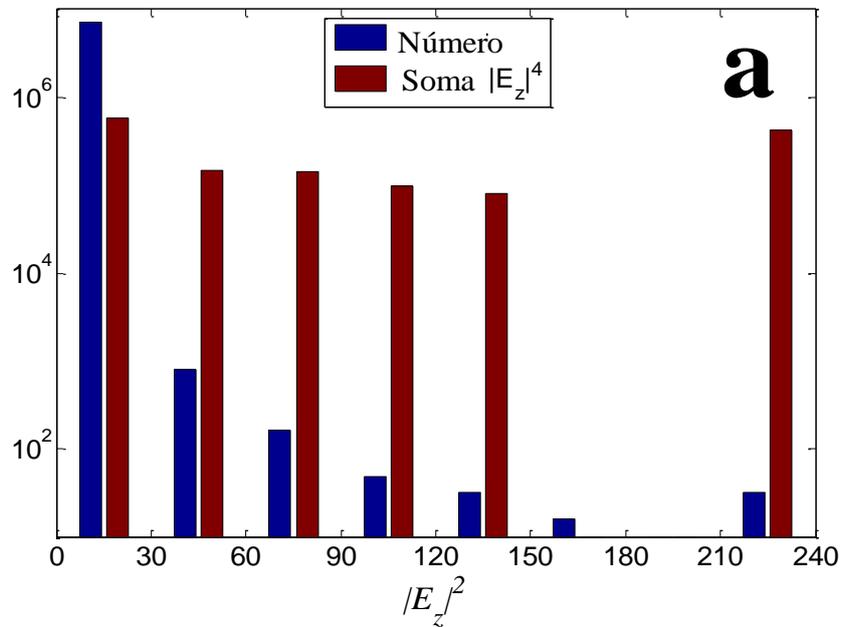
Figura 26 - Intensidade do campo elétrico na superfície dos buracos duplos, na região do ápice de energia calculado por FDTD, usando um laser com excitação em 632,8 nm. O campo elétrico está representado pelo componente z (somente para o centro da estrutura) quando a luz esta polarizada na direção x e y. A parte mais clara da figura representa o local de maior intensidade do campo.

Através da Figura 26 é demonstrado claramente que a região onde a luz é concentrada é dependente da polarização. Além disso, quando a luz é polarizada na direção x, o campo elétrico se concentra sobre o ápice de energia da amostra. Para a luz polarizada na direção y, o campo elétrico foi intensificado cerca de 7 vezes menos que na direção x, sendo o campo elétrico localizado nas bordas externas dos nanoburacos. Levando-se em consideração a amplitude dos cálculos numéricos, parece que o ápice entre os dois buracos leva a uma localização do campo eletromagnético em uma distância menor do que a do comprimento de onda da luz incidente, que é responsável

## Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS

pela intensificação do sinal Raman observado nos resultados experimentais discutidos anteriormente [93].

Para quantificar a intensificação do sinal em termos de número de moléculas que contribuem para a resposta de SERS, foram construídos histogramas baseados na área obtida da simulação numérica por FDTD (Figura 27). As barras em azul mostram a intensidade do campo elétrico calculado em função de  $|E_z|^2$  para a luz polarizada nas direções x e y. As barras em vermelho mostram o número de pixels multiplicado por  $|E_z|^4$  como fator de comparação. A princípio não deveria haver diferença entre  $|E_z|^2$ , observada entre as Figuras a e b. Uma das informações mais importantes desta figura é que somente 32 pixels (em volta do ápice do dois buracos acoplados), proporcionam mais do que um terço da contribuição da luz polarizada na direção x para  $|E_z|^4$ .



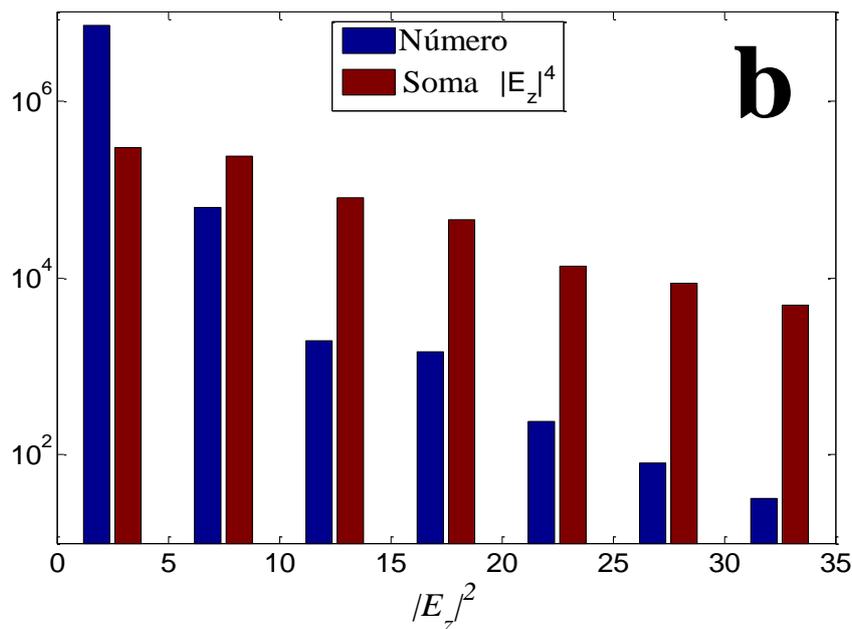


Figura 27 - Histograma mostrando a intensidade do campo elétrico (a) luz polarizada na direção x e (b) luz polarizada na direção y.

Através destes resultados, estimou-se o número de moléculas que contribuíram para o aumento de 60% no sinal de SERS, quando a luz polarizada é incidida na direção x. A contribuição eletromagnética para a intensificação do sinal de SERS é geralmente considerada como sendo proporcional a quarta ordem do fator de intensificação do campo elétrico [92].

$$R = \frac{|E_{loc}|^4}{|E_0|^4} \quad \text{Equação 12}$$

Usando a Equação 12 e através das barras vermelhas na Figura 27, pode-se observar que um aumento de 113% pode ser esperado quando a luz incidente é polarizada na direção x quando comparada a luz polarizada na direção y. Esta intensificação maior que os 60% observados pelas medidas experimentais é devido à imperfeições geométricas da nanoestrutura obtida por FIB. Além disso, mais de 1/3 do sinal, quando a luz é polarizada na direção x, é gerado por somente 32 dos pixels com intensidade entre 210 e 240 (normalizado para o campo incidente). Considerando que cada pico representa uma área de 25 nm<sup>2</sup> e que cada molécula possui cerca de 0,6 nm<sup>2</sup> de área, pode-se estimar a quantidade de molécula detectada, presente no *hot-spot*. O cálculo da área da molécula foi realizado levando em consideração seu diâmetro (1,2 nm x 0,9 nm) e o fato de ser uma estrutura quase plana, sendo adsorvida longitudinalmente sobre o filme de ouro

(átomos de N localizados). Desta forma, assumindo-se que cada molécula ocupa uma área de cerca de  $0,6 \text{ nm}^2$ , estimou-se um número de moléculas no *hot-spot* como sendo de 1300 moléculas. Estas moléculas são responsáveis pelos 60% maior na intensidade obtida quando a luz é polarizada em diferentes direções.

### IV.4.3 – Caracterização Estrutural da Oxazina 720

A Figura 28 mostra o espectro SERS da oxazina 720 onde as bandas em 555, 594,  $678 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas as vibrações do anel de fenoxazina do corante [55]. Comparando o espectro da Figura 28 com o espectro de ppi/oxa mostrado na Figura 18 pode-se observar que a maior intensidade do modo vibracional em  $1413 \text{ cm}^{-1}$  é devido ao modo de vibração do corante.

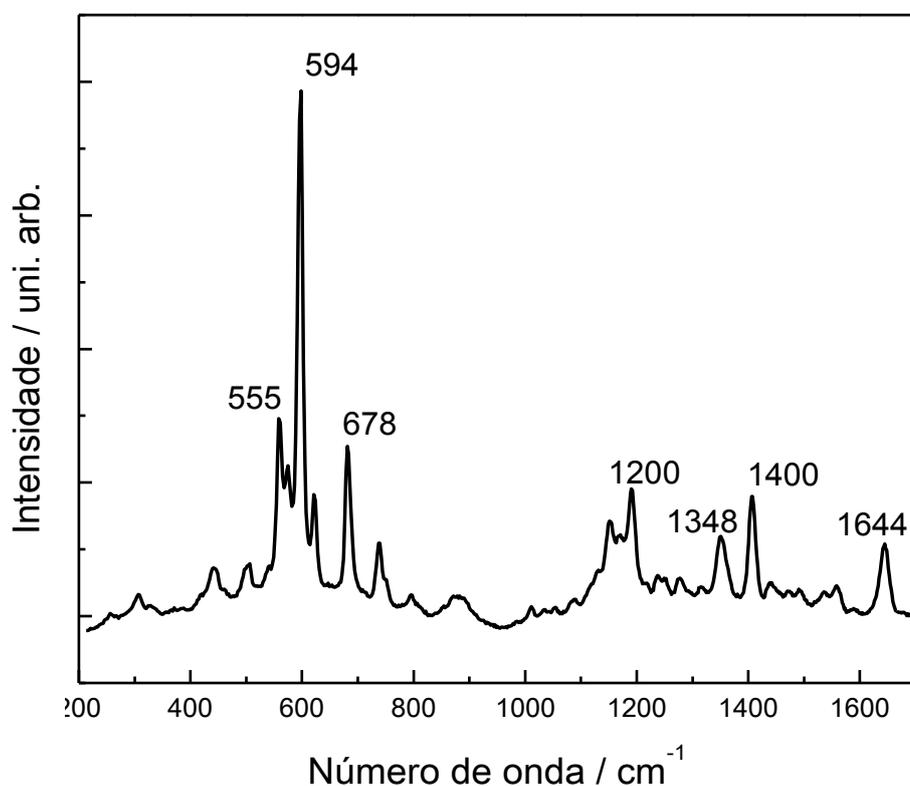


Figura 28 - Espectro de SERS da molécula de oxazina 720 adsorvida sobre a nanoestrutura com anéis concêntricos e um buraco duplo no centro formando um ápice de energia (900 nm raio central e 600 nm de distância entre os anéis) (ver Figura 22). O laser foi polarizado em duas direções.

Como mencionado anteriormente, o deslocamento da banda vibracional de  $1556 \text{ cm}^{-1}$  (ppi no estado reduzido) para  $1565 \text{ cm}^{-1}$  (ppi, no filme de ppi/oxa),

## **Capítulo VI – Fabricação e Aplicação de um Substrato para SERS**

relacionada à mistura de estiramento de C=C e de C-C inter-anéis, pode ser devido a interação entre as moléculas de corante e a cadeia polimérica. O pico característico do anel de fenoxazina não foi observado anteriormente na Figura 18, porque os modos vibracionais do corante oxazina não podem ser obtidos por Raman normal, mas somente por SERS ou SERRS.

### IV.5 – Conclusões Parciais

Nesta parte do trabalho foi fabricada uma nanoestrutura em um filme fino metálico, para aplicação na intensificação de bandas Raman (SERS). A estrutura obtida apresenta excelente capacidade de focar o campo eletromagnético no ponto onde os buracos se sobrepõem devido ao efeito antena dos anéis concêntricos, que converte a luz incidente em plasmons de superfície somada a estrutura central, que é consistida de dois buracos acoplados. Como resultado, obteve-se um grande aumento da intensidade do sinal de SERS que é dependente da polarização da luz incidente. Através de cálculos de FDTD da nanoestrutura, observou-se que sob certa polarização da luz incidente o campo eletromagnético é extremamente localizado no ápice de energia (região onde os dois buracos se sobrepõem). Baseado nestes cálculos foi estimado que somente 1300 moléculas proporcionassem 60% do aumento do sinal de SERS quando a polarização da luz incidente é mudada da direção  $y$  para a direção  $x$ . Estes resultados mostraram que a estrutura central, composta por dois buracos parcialmente sobrepostos tem grande potencial de aplicação para o desenvolvimento de substratos para SERS. A otimização desta estrutura pode proporcionar uma intensificação ainda maior do sinal de SERS. Desta forma, este trabalho foi uma contribuição importante para o estudo e desenvolvimento de nanoestruturas aplicadas para a detecção em nível de uma única molécula através de SERS. Estes resultados encontram-se publicados no artigo *Min, Q.; Santos, M. J. L.; Girotto, E. M.; Brolo, A. G.; Reuven, G. Localized Raman Enhancement from a Double-Hole Nanostructure in a Metal Film. J. Phys. Chem. C, (2008) 112, 15098.*

*Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado*

*Capítulo V*

*Estudo do Processo de Supressão da  
Fluorescência Controlado pelo Potencial  
Aplicado sobre o Polímero Conjugado*

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

### **V – Elucidação do Controle da Emissão do Corante para Laser Através do Nível de Oxidação do Polímero Conjugado**

#### **V.1 – Introdução**

Os espectros Raman do filme de ppi/oxa mostrados no Capítulo III, revelaram a existência de um processo de emissão do corante que é aparentemente controlado pelo nível de oxidação do polímero (Figura 18). Para elucidar e descrever o mecanismo que governa este processo controlado de emissão é necessário um entendimento básico de fluorescência e supressão de fluorescência. As seções a seguir têm como objetivo fornecer informações básicas de fotoquímica que auxiliarão no entendimento do processo de emissão observado neste trabalho.

##### **V.1.1 – Fenômeno da Fluorescência**

Como explicado em mais detalhes no Capítulo I, a luminescência é a luz emitida por uma substância que apresenta um elétron em um estado eletrônico excitado que ao relaxar para um nível eletrônico de menor energia, gera a emissão de um fóton. A luminescência é dividida em fluorescência e fosforescência dependendo da natureza do estado excitado. Durante o processo de fluorescência, inicialmente um elétron absorve energia e é transferido para um orbital no estado singlete excitado; este elétron permanece emparelhado com um elétron de *spin* oposto que se encontra no orbital do estado fundamental. Ao relaxar este elétron retorna para o estado fundamental emitindo um fóton. Para o processo de fluorescência, a taxa de emissão é tipicamente da ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , portanto o tempo de vida da fluorescência é cerca de 10 nanossegundos [94]. Muitos fluoróforos apresentam tempo de vida de fluorescência menor do que 1 nanossegundo. Devido a estes tempos de vida tão curtos, para se fazer medidas de emissão resolvidas no tempo, são necessários equipamentos ópticos e eletrônicos sofisticados.

A fosforescência é a emissão de luz de um estado triplete excitado; neste processo o elétron no orbital do estado excitado tem o mesmo *spin* que o elétron no orbital do estado fundamental. Portanto a transição para o estado fundamental não é permitida pela regra de seleção da “manutenção da multiplicidade de *spin*” e, conseqüentemente a taxa de emissão é muito lenta, da ordem de  $10^3$  a  $10^0 \text{ s}^{-1}$  e, deste modo, o tempo de vida é longo (geralmente da ordem de milissegundos).

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

O diagrama de Jablonski demonstra esquematicamente o processo que ocorre entre a absorção de luz por um cromóforo e a emissão do fóton pelos processos de fluorescência e fosforescência [95].

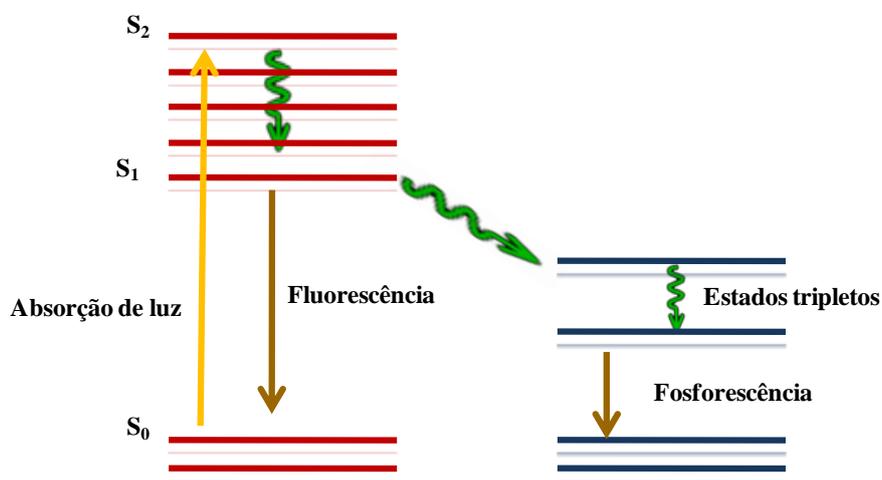


Figura 29 - Uma forma do diagrama de Jablonski.

Os diagramas de Jablonski são usados em várias formas, mas sempre ilustram processos moleculares que ocorrem em estados excitados. Estes diagramas são assim chamados em homenagem ao Prof. Alexander Jablonski, que é considerado o “pai” da espectroscopia de fluorescência devido a sua grande contribuição para a área, incluindo o estudo da anisotropia [95]. As análises do diagrama de Jablonski revelam que a energia de emissão é geralmente menor que a energia de absorção, ou seja, a fluorescência ocorre em menores energias ou comprimentos de onda mais longos que o processo de absorção. Este fenômeno foi descrito por G. C. Stokes em 1952 [96].

As informações contidas neste trabalho são focadas no processo de fluorescência, já que o corante oxazina 720, que é o material luminescente usado neste trabalho, apresenta um processo de emissão fluorescente. Durante as medidas de emissão a fluorescência é geralmente apresentada na forma de espectro de emissão que mostra a intensidade da emissão *versus* o comprimento de onda (nm) ou número de onda (cm<sup>-1</sup>). O espectro de emissão de um fluoróforo depende da sua estrutura química assim como do solvente ou do ambiente onde este se encontra [118]. Uma característica importante da espectroscopia de emissão é a sua alta sensibilidade de detecção. Em 1877 medidas de emissão foram feitas para se provar que os rios Danúbio e Reno eram ligados

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

subterraneamente [97]. Neste experimento a fluoresceína foi colocada no rio Danúbio e posteriormente foram encontrados traços da molécula no rio Rino [37].

### **V.1.2 – Tempo de Vida da Fluorescência e Eficiência Quântica Fluorescente**

O tempo de vida da fluorescência e a eficiência quântica fluorescente são talvez as características mais importantes de um fluoróforo. O rendimento quântico é o número de fótons emitidos relativo ao número de fótons absorvidos. A fração de fluoróforos que relaxam através de emissão de fótons é dada pela Equação 13, onde  $\Gamma$  é a taxa de emissão do fluoróforo e  $(k_{nr})$  é a taxa de decaimento não radiativa. Por conveniência todos os processos de relaxamento não radiativos estão representados pela constante  $(k_{nr})$ .

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad \text{Equação 13}$$

O tempo de vida é muito importante porque mostra o tempo que o estado excitado tem disponível para interagir com o ambiente. O tempo de vida do estado excitado ( $\tau$ ) é o tempo médio entre a excitação e o retorno do elétron para o estado fundamental, ou seja, é o tempo médio que a molécula fica no estado excitado antes do relaxamento. É necessário manter em mente que a emissão fluorescente é um processo aleatório, portanto poucas moléculas emitem seus fótons em tempo igual a  $\tau$ . Por exemplo, considerando-se um decaimento exponencial simples, onde todos os fluoróforos relaxam no mesmo tempo médio, observa-se que 63% das moléculas relaxam em um tempo menor que  $\tau$  e 37% relaxam depois de  $\tau$  [94]. Para se entender melhor o significado de  $\tau$ , pode-se imaginar uma molécula excitada através de um laser pulsado. Esta excitação resulta na geração de uma população inicial de fluoróforos no estado excitado ( $n_0$ ). A população de estados excitados relaxa a uma taxa de  $\Gamma + k_{nr}$ , de acordo com a Equação 14, onde  $n(t)$  é o número de estados excitados no tempo  $t$  (logo após a excitação),  $\Gamma$  é a taxa de emissão e  $k_{nr}$  é a taxa de relaxamento por processos não radiativos.

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{nr})n(t) \quad \text{Equação 14}$$

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

A emissão é um processo randômico e cada estado excitado tem a mesma probabilidade de emitir um fóton em um dado intervalo de tempo. Isto resulta em um decaimento exponencial da população de estados excitados que é matematicamente representado pela Equação 15.

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau) \quad \text{Equação 15}$$

Durante as medidas de fluorescência não se mede o número de estados excitados, mas sim a intensidade de emissão que é proporcional a  $n(t)$ . Conseqüentemente, a Equação 15 também pode ser escrita em termos da dependência da intensidade de emissão com o tempo  $I(t)$ . Após tratamento matemático, a partir da Equação 15, onde o número de moléculas é substituído pela intensidade da emissão ( $I$ ), obtêm-se a Equação 16, onde  $I_0$  é a intensidade de emissão em tempo zero. O tempo de vida  $\tau$  é o inverso da taxa total de relaxamento do estado excitado.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad \text{Equação 16}$$

Pode se considerar que o inverso de  $\tau$  equivale a soma das taxas de despovoamento do estado excitado. O tempo de vida do estado excitado pode ser determinado através de um gráfico de  $I(t)$  versus  $(t)$ . Contudo, o método mais comum é fazer um ajuste dos dados experimentais usando modelos de decaimento.

### **V.1.3 - Efeito dos fônons**

Fônon é um movimento vibracional que ocorre em um arranjo cristalino rígido. A interação entre elétrons e fônons é um fator importante para o entendimento das propriedades ópticas de materiais, e também relevante para determinar a dinâmica de portadores em dispositivos semicondutores e para o estudo das transições radiativas em dispositivos fotônicos.

As bandas de absorção e de emissão podem apresentar estrutura vibrônica, que reflete a forma com que os modos vibracionais se acoplam com os estados eletrônicos para participar da transição. O acoplamento vibrônico em polímeros orgânicos conjugados segue as mesmas regras de seleção que as de moléculas orgânicas luminescentes [98]. Isto quer dizer que serão acoplados os modos normais que apresentam simetria que leve a uma representação irredutível totalmente simétrica do

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

integrando do operador no momento de dipolo de transição. Em muitos casos, os modos normais que se acoplam envolvem estiramentos das ligações conjugadas do cromóforo emissor. A relação observada de intensidades entre as bandas vibrônicas relaciona-se diretamente com os acoplamentos vibrônicos, mostrando que a probabilidade de transição entre os níveis ocorre de acordo com o Princípio de Franck-Condon [99].

O parâmetro que quantifica a probabilidade de transição entre os níveis vibrônicos e relaciona a energia de relaxação entre estados vibrônicos a uma dada temperatura com a frequência de acoplamento elétron-fônon é o de Huang-Rhys [100,101].

Embora este trabalho não tenha sido desenvolvido em regime de baixa temperatura onde praticamente não existem fônons reais presentes no sistema, as medidas foram feitas em temperatura constante e controlada, portanto a variação no espectro de emissão e corante e absorção do polímero não deve ser atribuída a diferentes modos fônons.

### **V.1.4 – Supressão da Fluorescência**

A intensidade da fluorescência pode ser diminuída através de vários mecanismos. Alguns modos de interação molecular podem resultar na supressão da emissão de um fluoróforo, como por exemplo, transferência de energia, rearranjos moleculares, formação de complexos não fluorescentes e supressão colisional. A supressão colisional ocorre quando o fluoróforo no estado excitado é desativado através de contato com outra molécula em solução, sendo esta molécula chamada de supressor de fluorescência. Neste processo o fluoróforo volta para o estado fundamental de energia quando entra em contato com o supressor, contudo as moléculas não são alteradas quimicamente. Além da supressão colisional, a emissão pode ser diminuída ou interrompida por supressores que formam complexos não fluorescentes com o fluoróforo. Este processo é chamado de supressão estática, já que ocorre no estado fundamental e não há necessidade de difusão das espécies no meio ou de colisões moleculares. A supressão pode também ocorrer por outros mecanismos, como por exemplo, mecanismos não moleculares, como a atenuação da luz incidente pelo próprio fluoróforo ou outras espécies absorventes. Várias moléculas agem como supressores de fluorescência, sendo o oxigênio molecular um dos supressores mais conhecidos [94,102]. Os processos de supressão de fluorescência têm sido muito investigados com objetivo de se entender o

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

fenômeno propriamente dito e também porque medidas de supressão da fluorescência fornecem informações sobre interações moleculares [103-106].

Devido a limitações da técnica de absorção, as medidas de interação entre as moléculas podem ser somente analisadas através de medidas de emissão ou supressão do emissor. A absorção de luz por uma espécie ocorre instantaneamente. De acordo com o princípio de Franck-Condon a absorção acontece tão rapidamente que não há tempo para que a molécula se mova durante o processo de absorção [37]. Portanto, medidas de absorção são limitadas a proporcionar informações sobre o estado fundamental das moléculas absorvedoras. Somente moléculas de solvente que estiverem imediatamente próximas às moléculas absorvedoras podem afetar o espectro de absorção. Devido a esta limitação os espectros de absorção não são sensíveis para o estudo de processos dinâmicos. Por outro lado, a emissão de luz é um processo que ocorre por um longo período e o fluoróforo excitado tem tempo para interagir com outras moléculas.

Os modos de supressão de fluorescência apresentados nesta seção mostram processos que dependem do contato entre o fluoróforo e o supressor, ou seja, é necessário que ocorra a sobreposição das nuvens eletrônicas das duas espécies. Devido à limitação da distância necessária para que ocorra a supressão por contato, a eficiência do processo é dependente de fatores moleculares que afetem a velocidade e probabilidade de contato entre as espécies, incluindo o impedimento estérico. Na próxima seção será apresentado um mecanismo de transferência de energia ressonante que acontece através do espaço. Este mecanismo permite que transferência da energia do estado excitado ocorra por maiores distâncias e, portanto, não é afetado pelos fatores moleculares.

### **V.1.5 – Supressão da Fluorescência por Transferência de Energia**

A supressão da fluorescência leva à dissipação da energia do estado eletrônico do fluoróforo na forma de calor. Durante o processo de transferência de energia ressonante de Förster (FRET) a energia do estado excitado do fluoróforo é transferida para um receptor através de um processo não radiativo. Uma descrição do mecanismo FRET pode ser feita considerando-se inicialmente que o fluoróforo possui dois elétrons no orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). Após absorção de luz, um dos elétrons é excitado para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO). Considerando-se que as moléculas do fluoróforo e do receptor estejam a uma distância

**Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

não maior que 90 nm, o elétron no estado excitado do fluoróforo entra em ressonância com o elétron no estado fundamental do receptor, então o momento de dipolo do elétron do fluoróforo é transferido para o elétron do receptor que está em um orbital no estado fundamental de energia, promovendo assim a sua excitação. Após o processo de transferência, o elétron do doador que estava no estado excitado sofre relaxamento para o estado fundamental sem emitir luz. A Figura 29 mostra um esquema com os orbitais moleculares que auxilia na visualização do mecanismo.

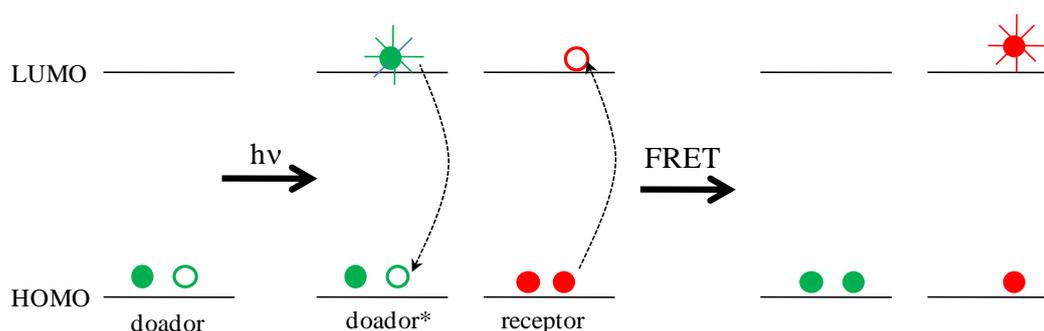


Figura 30 - Esquema com orbitais moleculares mostrando o mecanismo FRET.

Após a transferência de energia, no caso de um receptor fluorescente, ele pode também emitir luz ou, se o receptor for não fluorescente, a energia é dissipada na forma de calor [94]. Ainda, se o receptor for um semiconductor, como o polipirrol, a energia pode ser dissipada na forma de movimento de cargas (condutividade).

Ao contrário dos modos de supressão por contato onde é necessário que ocorra uma interação direta entre as nuvens eletrônicas das moléculas, o processo FRET é permitido mesmo para moléculas separadas por grandes distâncias (muito maiores que o tamanho das moléculas). Estudos mostram que a FRET pode ocorrer em distâncias de até 100 nm [94]. Esta é a principal razão pela qual os fatores estéricos e a interação eletrostática não afetam o mecanismo. A densidade eletrônica de uma molécula diminui muito rapidamente à medida que a distância relativa a superfície da molécula aumenta. Por esta razão, a interação entre o fluoróforo e o supressor se torna insignificante depois de alguns angstroms. Contudo, como descrito no Capítulo I, a eficiência do processo de transferência de energia por FRET é dependente da distância entre o doador e o receptor, além de outros fatores [118].

***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

**V.1.6 – Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado Resolvido no Tempo**

As medidas de fluorescência podem ser classificadas em dois grupos, medidas de fluorescência estática e, aquelas resolvidas no tempo. As medidas de fluorescência estática são as mais comumente praticadas. Nestas medidas a amostra é iluminada com um feixe de luz constante e o espectro de emissão é registrado. Devido ao curto tempo de vida da fluorescência, da ordem de nanosegundos, a maioria das medidas de fluorescência é feita em modo estático. O segundo tipo de medida de fluorescência é a resolvida no tempo, onde os decaimentos dos estados excitados ou decaimento anisotrópico é medido. Para este tipo de medida a fonte de excitação é uma luz pulsada, sendo que o tempo do pulso é geralmente menor que o tempo de vida da fluorescência. É importante ressaltar que as medidas de fluorescência estática são simplesmente uma média do fenômeno observado por medidas resolvidas no tempo dividido pela intensidade de decaimento dos estados excitados na amostra [94]. A grande vantagem das medidas de fluorescência resolvidas no tempo é a possibilidade de se obter informações moleculares que são perdidas ao se fazer a média do fenômeno, como ocorre no caso da medida estática. Por exemplo, processos de transferência de energia em sistemas amorfos geralmente apresentam vários tempos de decaimento, sendo representados por uma equação multiexponencial [94]; neste caso a medida estática fornece somente uma média dos vários tempos de vida. Além disso, através de medidas resolvidas no tempo em um sistema governado por transferência de energia ressonante, pode-se determinar as mudanças na distância entre o doador e o receptor monitorando-se as mudanças no tempo de vida dos estados excitados.

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

### **V.2 – Objetivos**

Na tentativa de elucidar e descrever o mecanismo que governa este processo controlado de emissão foram feitas medidas de fluorescência estática e medidas de fluorescência resolvida no tempo. Cálculos de eficiência de transferência de energia ressonante de Förster foram feitos para se determinar a distância entre as moléculas do corante e as cadeias de polipirrol ao ser condicionado em diferentes estados de oxidação.

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

### **V.3 – Parte Experimental**

#### **V.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos**

##### *Materiais*

Filmes de ouro depositados sobre substratos de vidro (lâminas de ouro) (EMF) foram usados como recebidos. A espessura do filme de ouro foi de 100 nm e uma camada de cromo de 5 nm foi depositada sobre o vidro para ajudar na adesão do ouro. Eletrodo de referência:  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ , diâmetro de 0,25 mm, contra-eletrodo: fio de platina, Degussa S. A., diâmetro de 0,5 mm, pureza de 99,99%.

##### *Reagentes*

Perclorato de 9-Etilamina-5-etilimina-10-metil-5H-benzo(a)fenoxazonio (oxazina 720, Lambdachrome,(Figura 9).

Água deionizada (18,1 MΩ.cm, Barnstead) foi utilizada para a preparação das soluções. Como eletrólito foi utilizado o  $\text{NaClO}_4$  (Aldrich, 99%)

##### *Equipamentos*

As medidas de fotoluminescência resolvidas no tempo foram feitas em um fluorímetro Edinburgh Instruments' FLS 920 acoplado a um laser sintonizável Vibrant (Modelo 355 II). Um laser pulsado de nanosegundos Quantel Nd:YAG foi a fonte de excitação e o detector usado foi um Hamamatsu R5509 NIR PMT. O espectro de decaimento de fluorescência foi registrado em um osciloscópio TDS 3032. As medidas de fotoluminescência estática foram obtidas usando-se o mesmo aparato para as medidas Raman (III.3.1), contudo, substituiu-se a grade de difração do detector por uma grade de fluorescência de baixa resolução e alta dispersão.

#### **V.3.2 – Medidas Eletroquímicas**

Uma cela eletroquímica simples foi usada para as sínteses, para as medidas eletroquímicas e espectroeletroquímicas. Uma lâmina de ouro foi usada como eletrodo de trabalho e como contra-eletrodo um fio de platina. O eletrodo de referência usado foi  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ . A eletropolimerização e todas as medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30.

***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

**V.3.3 – Medidas de Decaimento de Fluorescência e Tempo de Vida com Eletroquímica *in situ***

As curvas de decaimento dos filmes de ppi/oxa foram obtidas usando-se um laser com pulso de 5 ns e frequência de 10 Hz com emissão em 620 nm. Uma cela eletroquímica com uma janela de vidro de 1,0 mm de espessura foi montada dentro da câmara de exposição. Durante as medidas o filme de ppi/oxa foi condicionado em diferentes estados de oxidação através da aplicação de voltagem até corrente constante.

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

### **V.4 – Resultados e Discussão**

#### **V.4.1 – Medidas de Fluorescência com Eletroquímica *in situ***

Como observado na Figura 18 o filme de ppi/oxa apresenta emissão de fluorescência aparentemente dependente do potencial aplicado sobre o filme. Para confirmar este comportamento foram feitas medidas de fluorescência usando-se o mesmo sistema de detecção utilizado para as medidas de espectroscopia Raman, contudo, substituiu-se a grade de difração do detector por uma grade de fluorescência de baixa resolução e alta dispersão. A Figura 31 mostra os espectros de fluorescência obtidos com eletroquímica *in situ* de -0,9 a +0,9 V. Para se observar uma alta intensidade de emissão utilizou-se, neste experimento, uma alta concentração de corante ( $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Devido a esta alta concentração os modos de vibração do polipirrol ficam mascarados pela fluorescência do corante e através destas medidas pôde-se confirmar que a emissão do corante é realmente alterada pelo potencial aplicado.

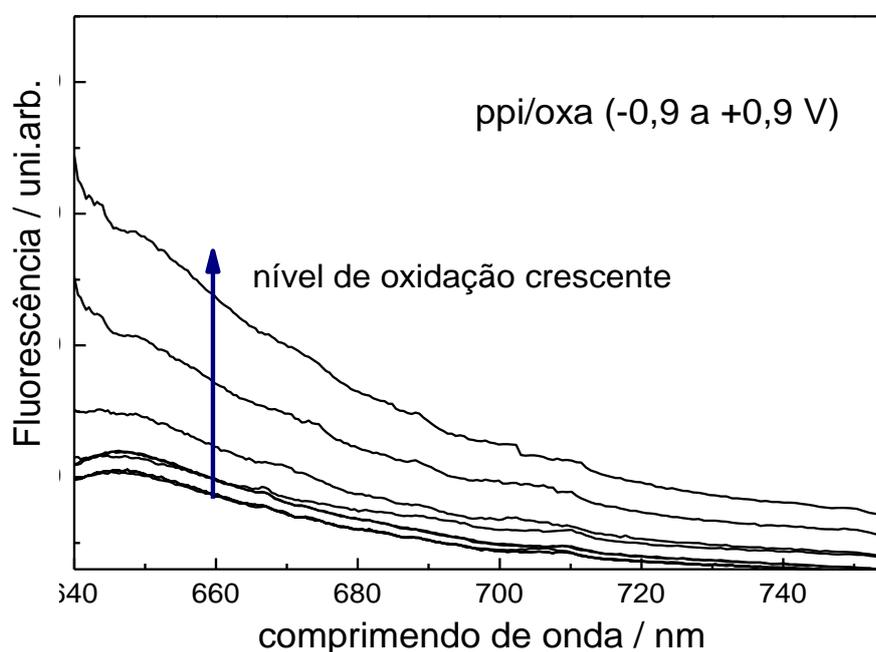


Figura 31 - Espectro de fluorescência do filme de ppi/oxa obtido entre -0,9 V e +0,9 V.

A Figura 32 mostra um gráfico onde a intensidade de emissão dos filmes de ppi e ppi/oxa está apresentada em função do potencial aplicado sobre os filmes. A Figura 32a mostra a dependência da emissão de ppi/oxa em um intervalo de potencial entre -0,9 e

**Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

+0,9 V. Pode ser observado que para potenciais negativos que (de 0,0 até -0,9 V) a emissão possui intensidade muito baixa. Contudo, de 0,0 a +0,8 V é observado um aumento constante na intensidade de emissão, que se torna estável após +0,8 V. A Figura 32b mostra a emissão do filme de ppi, onde de 0,0 até -0,9 V um constante mas pequeno aumento da intensidade de emissão é observado. A emissão de fluorescência por polímeros conjugados condicionados no estado reduzido é conhecida e já foi discutida na literatura [107,108].

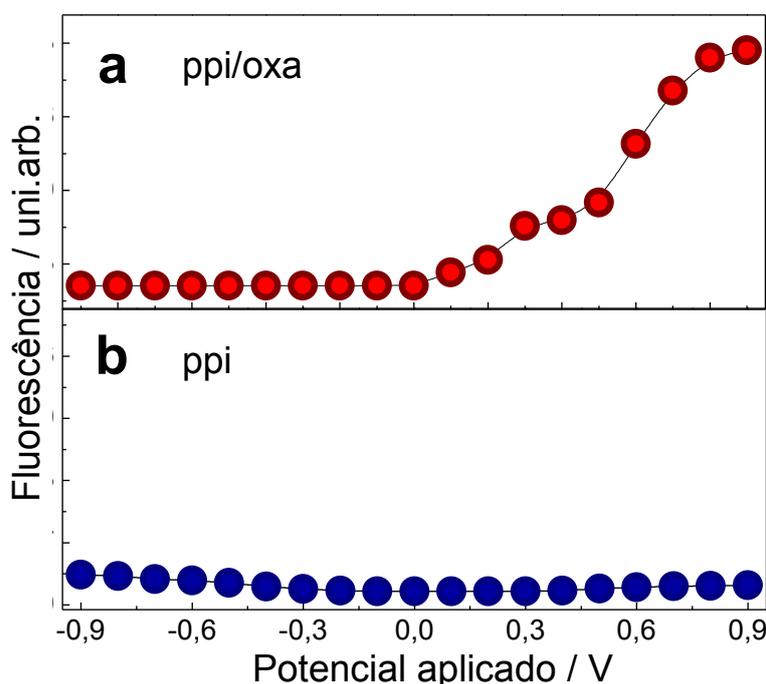


Figura 32 - Dependência da fotoluminescência dos filmes de ppi e ppi/oxa em função do potencial aplicado. As emissões foram registradas em 650 nm e os experimentos foram realizados *in situ* em  $\text{NaClO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  usando um laser He-Ne em 632,8 nm como fonte de excitação.

A Figura 32b mostra claramente que o polipirrol apresenta alguma fotoluminescência somente nos estados reduzidos. Portanto, a emissão obtida do filme de ppi/oxa, que é observada somente quando o polipirrol esta na forma oxidada, deve ser resultante da excitação das moléculas de oxazina 720 presas na matriz polimérica. Estes resultados sugerem que existe um mecanismo dependente do estado de oxidação do polipirrol e que controla a emissão do corante. O processo é altamente reversível,

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

indicando que o nível de emissão fotoluminescente pode ser controlado simplesmente mudando-se o potencial aplicado. Este mecanismo de controle da fotoluminescência foi investigado e será discutido nas próximas seções.

### **V.4.2 – Possíveis Mecanismos de Supressão da Emissão do Corante**

#### **V.4.2.1 – Agregação do Corante**

Vários mecanismos podem ser responsáveis pela supressão da intensidade de emissão do corante preso na matriz do polipirrol. Um dos processos que deve ser primeiramente considerados é o de agregação do corante, que é favorecido quando o filme está no estado reduzido. Quando o filme polimérico está condicionado no estado reduzido as cadeias tendem a alcançar a eletroneutralidade e os contra-íons ( $\text{ClO}_4^-$ ) que estabilizavam os cátions e dicátions (*polarons* e *bipolarons*) formados durante o processo de oxidação já não são mais necessários, portanto, eles se afastam da cadeia polimérica sendo que alguns migram para o eletrólito e outro são simplesmente neutralizados com íon  $\text{Na}^+$  provenientes da solução eletrolítica. Além disso, o corante é um cátion e, portanto, considerando-se as propriedades eletrônicas do filme no estado reduzido, é mais provável que o corante tenha uma maior interação com a cadeia polimérica do que com outro corante. Deste modo, não há nenhum indício de que um mecanismo de agregação seja responsável pela diminuição da intensidade de emissão do corante preso no filme de polipirrol.

#### **V.4.2.2 – Oxidação do Corante Formando Espécies não Fluorescentes**

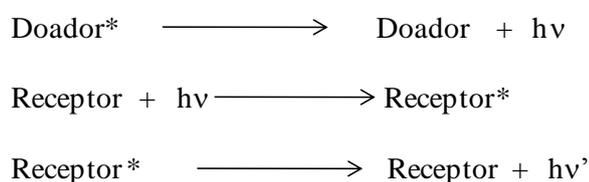
Outro processo que deve ser considerado é a formação de uma espécie não fluorescente através da oxidação da oxazina. De acordo com a voltametria cíclica do filme de ppi/oxa (Figura 16, Capítulo III), o corante não sofre processos de transferência de elétrons no intervalo de potencial entre -0,9 e +0,9 V. Contudo, dados da literatura mostram que o corante sofre oxidação em -0,4 V e redução em -0,6 V [109] em solução 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de KCl usando  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$  com eletrodo referência. Sugere-se que a ausência de sinais de oxidação característicos da oxazina (Figura 16) é devida a baixa concentração de oxazina comparada ao ppi e, portanto, os sinais relativos ao processo redox do corante devem estar mascarados pelos sinais redox do ppi. Contudo, a hipótese de supressão por formação de espécies não fluorescentes através de processos de oxidação é facilmente descartada ao se observar a Figura 32 onde a intensidade de

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

emissão começa a aumentar em 0,1 V, que coincide com o potencial de formação dos *polarons* no filme de ppi (ver Figura 10) e não em -0,4 V como seria esperado devido a formação de uma espécie não fluorescente quando o potencial de -0,9 V foi aplicado no início das medidas [109].

### **V.4.2.3 – Mecanismo Trivial de Supressão da Emissão**

O mecanismo trivial é um processo de transferência radiativa de energia que ocorre entre o doador e o receptor após a excitação do doador. Neste processo o doador emite fluorescência que é diretamente absorvida pelo receptor, de acordo com o mecanismo apresentado a seguir [110-112]:



Este mecanismo foi eliminado após uma rápida análise do comportamento óptico de filmes de polímeros conjugados, onde durante o processo de oxidação do polímero se observa um deslocamento da absorção para maiores comprimentos de onda. Portanto, existe uma melhor sobreposição entre o espectro de emissão do corante e o espectro de absorção do polipirrol quando o polímero está na sua forma oxidada. Portanto, considerando-se que a eficiência da transferência de energia por FRET depende da sobreposição espectral da emissão do doador e da absorção do receptor, se este mecanismo fosse dominante, não deveria se observar uma diminuição da intensidade de emissão do corante quando o filme estivesse oxidado, já que a sobreposição espectral aumenta com o nível de oxidação do polímero. É importante manter em mente que o processo de transferência trivial requer sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do receptor [113,114].

Mesmo tendo descartado este processo através da análise da Figura 33, foram feitas medidas da emissão do corante na presença do filme de polipirrol, contudo as moléculas não estavam presas na matriz do filme. Para estas medidas, foi utilizada uma cela eletroquímica de dois compartimentos onde, em um compartimento foi colocado o filme de ppi na presença de eletrólito e no outro foi colocado o corante solubilizado em

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

etanol. Desta maneira, se o mecanismo trivial estivesse operando sobre o sistema, se observaria uma supressão da emissão do corante que seria absorvida pelo ppi. É importante deixar claro que a emissão do corante ocorre em todas as direções e que a geometria da cela possibilita que somente cerca de 40 % de toda irradiação (da emissão do corante) incida sobre o filme de ppi. Contudo, considerando-se a grande sensibilidade das medidas de emissão, espera-se que em tal sistema se observe a diminuição da intensidade de emissão, caso um mecanismo de supressão ocorra [94,97]. Este mecanismo foi descartado após a excitação do corante e o condicionamento do filme em diferentes estados de oxidação e não foi observado o processo de supressão da emissão.

### **V.4.2.4 – Mecanismo de Troca de Elétrons (Mecanismo de Dexter)**

O mecanismo de troca de elétrons (mecanismo de Dexter) requer que deva existir uma distância muito pequena entre o doador e o receptor e, ainda, que deva ocorrer uma sobreposição de orbitais [94]. O corante preso na matriz polimérica é um cátion e não apresenta uma interação com a cadeia polimérica que seja forte o suficiente para permitir que o mecanismo Dexter seja responsável pelo fenômeno observado. Além disso, em um sistema onde o doador e o receptor não são ligados covalentemente, o mecanismo Dexter só ocorre quando a densidade de doadores e receptores é muito grande, levando a distâncias muito próximas entre eles [94]. Portanto, foi investigada a influência da concentração do corante sobre a intensidade da emissão, variando-se também o potencial aplicado. O sistema estudado aqui é composto de um par doador-receptor que não estão ligados covalentemente, portanto, a concentração do corante na matriz polimérica deve influenciar na intensidade da emissão. Utilizando-se diferentes concentrações do corante na matriz polimérica ( $2 \times 10^{-7}$  a  $2 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), os resultados mostraram que o fenômeno (controle da emissão do corante pelo polímero) é mais evidente quando a concentração do corante no filme é maior, contudo observou-se emissão mesmo com concentração muito baixa do corante ( $2 \times 10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>) o que prova que o mecanismo Dexter não pode estar ocorrendo para nosso sistema.

### **V.4.2.5 – Mecanismo de Transferência de Energia Ressonante de Förster**

Finalmente o processo de FRET foi considerado para explicar o fenômeno de controle de emissão observado para o filme ppi/oxa. Neste caso, além da sobreposição

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

espectral, observou-se que o espaço ocupado pelos contra-íons entre as cadeias poliméricas estão de acordo com as distâncias Förster [115-117]. Este mecanismo é compatível com a mudança da conformação da cadeia polimérica em função do nível de oxidação do polipirrol e com a falta de mobilidade do corante. Além disso, existe uma interação dipolo-dipolo entre o doador e receptor no filme ppi/oxa [118]. Portanto, depois de eliminar outras possibilidades e verificar que as condições necessárias para que ocorra a FRET são satisfeitas pelo sistema ppi/oxa, acredita-se que o processo de FRET é o mecanismo que melhor explica o fenômeno de emissão controlada observada neste trabalho.

### **V.4.3 – Aplicação do Modelo FRET**

Sabe-se que o ppi, no estado oxidado, apresenta um sistema cadeias/contra-íons que obedece ao princípio da eletroneutralidade e apresenta conformação não planar dos anéis pirrólicos. Além disso, sabe-se também que no estado reduzido as cadeias se tornam mais densamente localizadas ou mais empacotadas [119]. Assim, o arranjo geométrico das cadeias de polipirrol no estado reduzido faz com que a distância entre as cadeias poliméricas seja pequena. Através dos espectros Raman (Figura 18), mostrou-se que as moléculas do corante estão presentes no filme polimérico, portanto, pode-se também inferir que a diminuição da distância entre as cadeias poliméricas no estado reduzido pode levar a uma diminuição da distância entre as moléculas do corante. As moléculas de corante absorvem a irradiação incidente do laser e emitem em um comprimento de onda dentro da faixa de comprimento de onda que os cromóforos do filme de polipirrol absorvem. Assim, a energia do estado excitado do corante pode ser transferida diretamente para o polipirrol que atua como receptor, diminuindo-se assim a fotoluminescência do corante, em um processo parecido àqueles governados por transferência de energia ressonante (FRET).

Durante o processo de oxidação, para que ocorra uma estabilização das cargas formadas na cadeia polimérica (cátions e dicátions), além das distorções geométricas, ocorre também um aumento na interação entre as cadeias do polímero e os contra-íons (neste caso o  $\text{ClO}_4^-$ ). No estado oxidado, as distâncias corante-corante e corante-ppi devem aumentar devido a repulsão Coulômbica entre espécies de mesma carga elétrica. Além disso, as distorções geométricas que também estabilizam os cátions e dicátions nas cadeias de polipirrol também levam a um aumento da distância entre as cadeias

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

[51]. Portanto, a interação entre as moléculas do corante e os grupos cromóforos do polímero serão muito fracas [120,121] quando o polipirrol (ppi/oxa) estiver no estado oxidado. Esta fraca interação leva a uma diminuição da eficiência do processo de transferência de energia que tem como fator limitante a distância entre o doador e o receptor. De fato, a habilidade dos polímeros conjugados em sofrerem deformação estrutural dependente do potencial aplicado, encolhendo durante a redução e expandindo durante a oxidação (este é um aspecto que tem sido amplamente estudado e aplicada na fabricação de dispositivos eletromecânicos como, por exemplo, em músculos artificiais) [122-124]. Portanto trabalhando no intervalo de potencial entre -0,9 e +0,9 V onde o filme se apresenta na forma reduzida e oxidada respectivamente (como observado através dos resultados de Raman), deve-se observar um comportamento de contração e relaxação das cadeias de ppi.

A Figura 33 mostra os espectros de absorção do polipirrol condicionado em um intervalo de potencial de -0,9 a +0,9 V e mostra também o espectro de emissão da oxazina 720. De acordo com a literatura [94], se houver sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do receptor, e as interações entre as espécies forem interações fracas tipo dipolo-dipolo, o mecanismo de transferência de energia do tipo FRET ocorrerá [37]. Como observado na Figura 33, há de fato uma sobreposição espectral e, portanto, a condição para que ocorra a FRET está satisfeita. Também é observado na Figura 33 que o polipirrol apresenta o máximo de absorção dependente do nível de oxidação. Deste modo, deve-se levar em consideração a sobreposição entre os espectros de emissão da oxazina 720 e de absorção do polipirrol para todos os níveis de oxidação estudados no intervalo de potencial entre -0,9 e +0,9 V, desta forma serão obtidas informações entre a interação corante-polipirrol em vários níveis de oxidação do polímero.

Como demonstrado na literatura [3] o polipirrol em estados intermediários de oxidação apresenta uma banda de absorção relativa ao *gap* e três bandas relativas a transições dentro do *gap*. Neste trabalho foi estudada a banda de absorção relativa a transição da banda de valência para a banda *polaron* antiligante, porque o corante oxazina 720 apresenta emissão máxima de fluorescência em 650 nm, sobrepondo-se assim com esta banda de absorção do ppi.

O mecanismo de FRET é bem conhecido e têm sido amplamente usado em biologia para se estudar interações entre moléculas biológicas que ocorram em uma

**Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

distância entre 10 e 100 Å [94]. Recentemente, sensores biológicos baseados em FRET têm sido utilizados para a detecção de DNA [125-127]. A teoria que explica a FRET tem sido amplamente estudada e discutida, e através de uma avaliação quantitativa do processo é possível se obter informações fundamentais sobre a dinâmica de processos biológicos. Esta característica rendeu ao FRET o apelido de “régua biológica” [128,129].

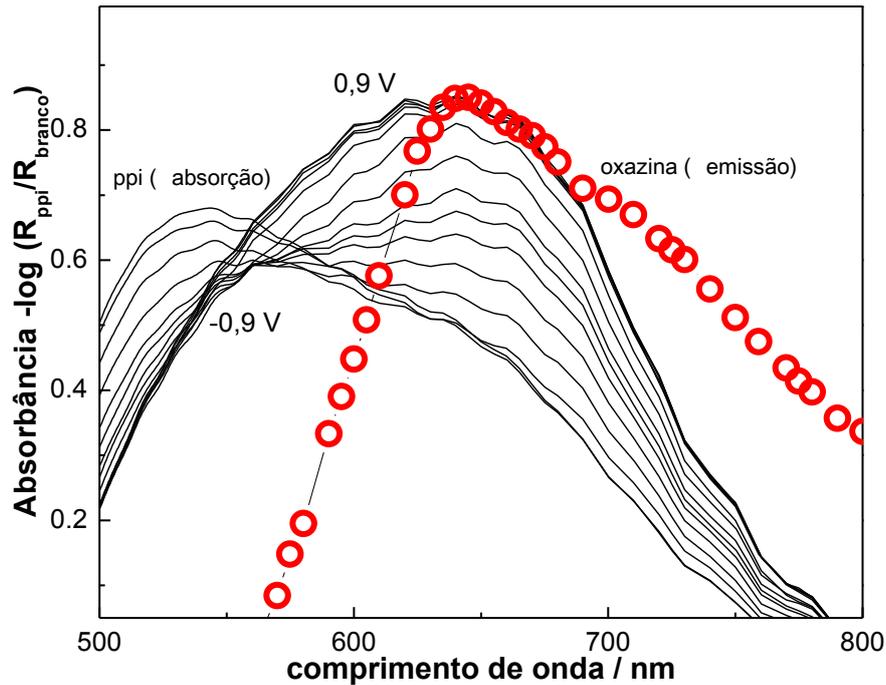


Figura 33 - Espectro de absorção UV-Vis *in situ* do filme de ppi entre -0,9 e +0,9 V (linhas) depositado sobre substrato de um filme de ouro polido e espectro de emissão da oxazina 720 (círculos vermelhos).

Neste trabalho utilizou-se o formalismo de FRET para se determinar a distância entre as moléculas de corante para laser e as cadeias de polipirrol quando diferentes potenciais são aplicados sobre o filme. Como mencionado na introdução do Capítulo I, a eficiência de FRET é dependente i) da distância entre o doador e o receptor, ii) da sobreposição espectral entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do receptor e iii) da orientação relativa entre o momento de dipolo do doador e o momento de dipolo do receptor.

Uma vez que o espectro de absorção do ppi depende do nível de oxidação do polímero (Figura 33), a sobreposição entre o espectro de emissão da oxazina 720 e o espectro de absorção do ppi deve ser calculada para cada potencial no intervalo de

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

potencial de trabalho. Para este cálculo utilizamos a Equação 2 que faz a integração da sobreposição entre o espectro de emissão do doador ( $F_D$ ) e o espectro de absorção do receptor ( $\epsilon_A$ ). Os valores obtidos de integração da sobreposição espectral foram aplicados na Equação 3 para se calcular a distância Förster ( $R_0$ ) definida como a distância na qual a energia de transferência tem eficiência de 50%. O parâmetro  $k^2$  é o fator orientacional (assumido como sendo  $2/3$  para sistemas isotrópicos),  $Q_d$  é a eficiência quântica do doador na ausência de receptor ( $Q_d = 0,60$  para oxazina 720 em etanol) [130],  $n$  é o índice de refração do filme (1,423) [131].

Considerando-se o filme de polipirrol no estado oxidado, onde a proximidade das cadeias é causada pelo empacotamento, pode-se sugerir que não é apropriado usar o fator de orientação como sendo  $2/3$ , já que existe uma orientação preferencial. Contudo, mesmo em estados muito reduzidos como em  $-0,9$  V, nem todas as cadeias ou mesmo anéis nas cadeias estão na forma benzóide, ou seja, com orientação face-a-face. Do mesmo modo, em altos níveis de oxidação ( $+0,9$  V) não significa que todas as cadeias ou todos os anéis estão na forma quinóide. De fato, para o sistema estudado neste trabalho, não é possível determinar o efeito do fator orientacional na eficiência do processo por FRET como foi feito em outros trabalhos [132-135]. O importante neste trabalho é elucidar o mecanismo pelo qual a emissão do corante é controlada pelo nível de oxidação do polímero.

As diferentes geometrias de interações entre o corante e diferentes partes da cadeia polimérica podem, de certa forma, afetar o processo de supressão da emissão sob diferentes potenciais aplicados. Para estudar este possível efeito, medidas de anisotropia de fluorescência sob diferentes potenciais aplicados poderiam fornecer informações sobre o efeito da geometria no fenômeno observado. Contudo, estes experimentos não puderam ser realizados, pois geralmente, este tipo de experimento é feito com espécies em solução. Além disso, de acordo com a literatura, a variação do fator orientacional não resulta em erros significativos para os cálculos de distância entre o doador e o receptor. Devido à sobreposição das transições eletrônicas, muitos doadores e receptores têm anisotropia fundamental menor que 0,4 e nestes casos os erros na distância são menores que 10% [136]. Portanto, usar o fator orientacional como sendo  $2/3$  é uma média apropriada para expressar um sistema randomicamente distribuído entre o doador e o receptor.

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

A Tabela 3 mostra os valores de  $R_0$  calculados para os filmes de ppi/oxa, em todo intervalo de potencial estudado neste trabalho. Observa-se que no estado oxidado a sobreposição entre o espectro de emissão da oxazina 720 e o espectro de absorção do polipirrol é mais eficiente (Figura 33). Esta sobreposição permite que o sistema no estado oxidado apresente eficiência de 50% quando o doador e o receptor estão cerca de 24 Å distantes um do outro. Por outro lado, no estado reduzido, para se obter o mesmo 50% de eficiência o doador e o receptor devem estar a uma distância de somente 20,9 Å.

A eficiência do processo de transferência de energia  $E$  foi calculada através da Equação 4, usando-se os dados obtidos da Figura 31. onde  $I_{DA}$  é a intensidade da emissão do doador (oxazina 720) na presença do receptor (ppi) e  $I_D$  é a intensidade do doador da presença de receptor (corante em solução). A eficiência de energia de conversão  $E$  foi calculada para os filmes de ppi/oxa condicionados entre +0,9 e -0,9 V. Através dos valores obtidos de  $E$  e  $R_0$  foi calculado (através da Equação 5) a distância média ( $r$ ) entre o doador e o receptor que muda a medida que o polímero foi condicionado do estado reduzido para o estado oxidado.

A eficiência foi calculada depois de se normalizar  $I_{DA}$  e  $I_D$  pelo número de moléculas de oxazina 720 (concentração) analisadas. Para a normalização da quantidade de moléculas na medida de  $I_{DA}$  e  $I_D$ , foi medida a concentração de moléculas de oxazina dentro da cadeia polimérica. O corante foi extraído do filme usando-se etanol, o número de moléculas de corante foi calculado através de medidas de fluorescência da solução e comparando-se a uma curva de calibração. No estado reduzido a intensidade de fotoluminescência do corante é muito baixa e, portanto, a eficiência calculada para o processo de transferência de energia ( $E$ ) é alta. A distância entre as moléculas do corante e as cadeias do polímero foram calculadas a partir da Equação 5, como observado pelos dados da Tabela 3, esta distância não muda significativamente de -0,9 a +0,2 V.

**Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

Tabela 3 - Distância Förster ( $R_0$ ), eficiência de transferência de energia ( $E$ ) e distância média ( $r$ ) entre o doador (oxazina 720) e o receptor (polipirrol) entre -0,9 e 0,9V.

Potencial aplicado / V	$R_0$ (Å)	$E$ (%)	$r$ (Å)
-0,9	20,9	79	16,8
-0,8	22,2	79	17,8
-0,7	22,4	79	18,0
-0,6	22,5	80	17,9
-0,5	22,9	80	18,2
-0,4	23,5	80	18,7
-0,3	23,8	80	18,9
-0,2	23,8	80	18,9
-0,1	23,8	81	18,7
0	23,8	82	18,5
0,1	23,8	82	18,5
0,2	23,8	82	18,5
0,3	23,9	79	19,3
0,4	24,0	67	21,3
0,5	24,0	60	22,4
0,6	24,0	56	23,1
0,7	24,0	42	25,3
0,8	24,0	42	25,3
0,9	24,0	40	25,7

A Figura 34 mostra a dependência de  $R_0$  com o nível de oxidação do polipirrol. De acordo com a Equação 3, as mudanças em  $R_0$  são principalmente relacionadas a sobreposição das bandas de emissão e absorção das espécies. Durante o processo de oxidação, o aumento do número de estados intermediários de energia leva a uma diminuição da energia de *gap* entre o topo da banda de valência e a banda *polaron* antiligante, levando ao deslocamento da banda de absorção do polímero para maiores comprimentos de onda, conseqüentemente, ocorre uma maior sobreposição entre a emissão do corante a absorção do polipirrol.

## **Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

Analisando a Figura 34 observa-se uma variação acentuada de  $R_0$  de -0,9 a -0,3 V, que se torna quase constante em potenciais positivos. Comparando-se a Figura 34 com a Figura 10 é observado que as maiores mudanças em  $R_0$  ocorrem no mesmo intervalo de potencial que as mudanças em absorção devido a oxidação do polipirrol.

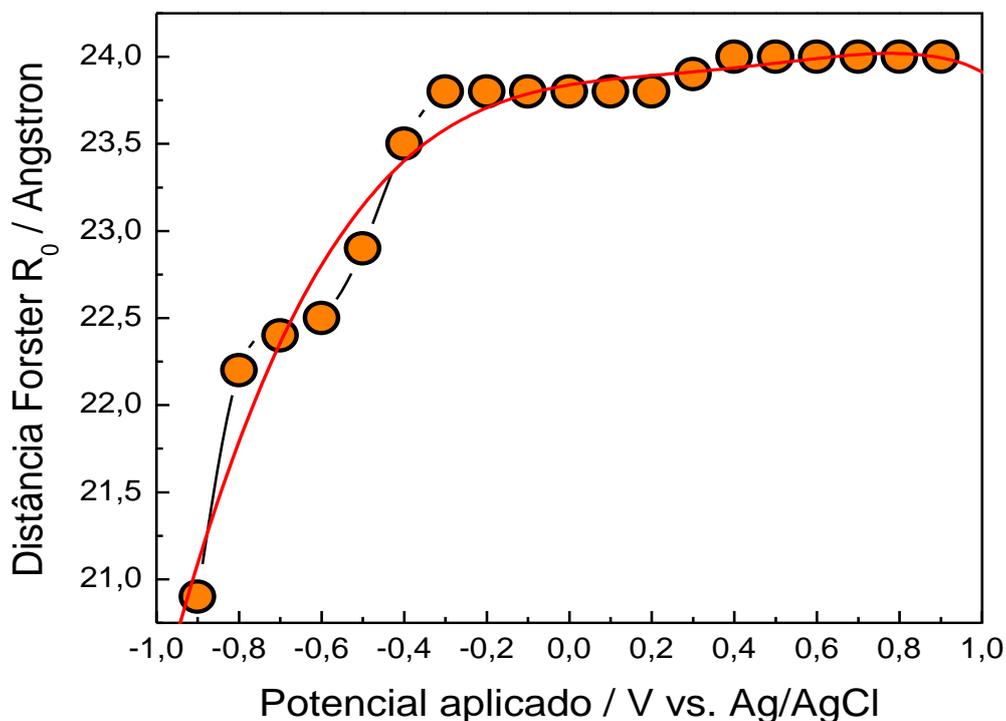


Figura 34 - Dependência de  $R_0$  com o potencial de oxidação do polipirrol.

A Figura 35 mostra a dependência de  $r$  (a distância média estimada entre a molécula de corante e a cadeia polimérica) em função do potencial aplicado. Os valores de  $r$  podem ser considerados constantes entre -0,9 e 0,1 V e então aumenta gradualmente a partir de 0,2 V. As distâncias calculadas entre as moléculas de corante e as cadeias de polipirrol são próximas às respectivas distâncias Förster (Tabela 3), portanto, a sensibilidade do sistema em detectar variações de distância é bastante alta [94].

Os valores de  $r$  são dependentes da eficiência de transferência de energia  $E$ , que é aproximadamente constante de -0,9 a 0,1 V (Tabela 3). A eficiência de transferência de energia (cerca de 80% dentro do intervalo de potencial estudado) é responsável pela diminuição da fotoluminescência do corante quando o polímero está condicionado no

**Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

estado oxidado. Devido à oxidação do polímero, a distância entre o doador e o receptor aumenta constantemente após a aplicação de potenciais mais anódicos que 0,2 V. Este aumento da fotoluminescência está de acordo com os dados de voltametria cíclica (Figura 10), que mostra que o pico anódico relacionado à formação do *polaron* é observado em 0,2 V [137]. O *polaron* é deslocalizado e se move livremente pela cadeia polimérica, e o processo de relaxação das cadeias resulta em um aumento na distância inter-cadeia [138].

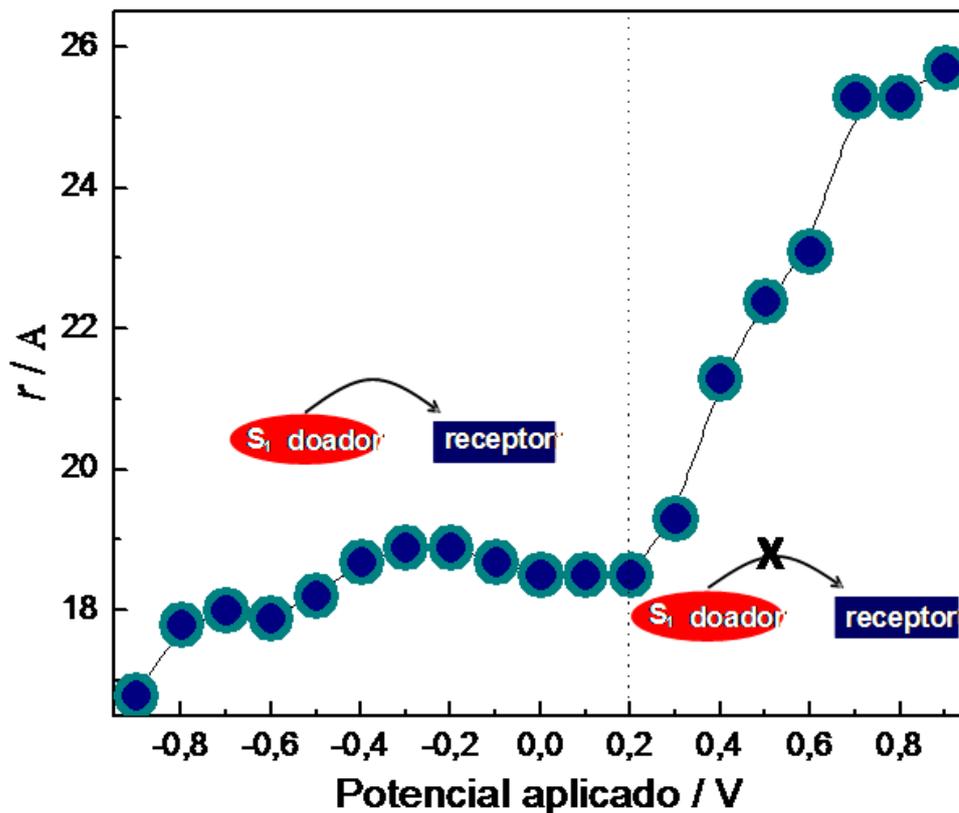


Figura 35 - Dependência da distância entre o doador e o receptor com o potencial aplicado.

O valor  $r$  depende da eficiência de transferência de energia  $E$ , como observado através da Tabela 3 sendo praticamente constante entre -0,9 e 1,0 V. Neste intervalo de potencial o polipirrol apresenta alta eficiência de supressão da emissão do corante e, por isso, emissão de baixa intensidade foi medida. O salto na distância entre o doador e o receptor quando o polímero foi condicionado a 0,2 V é devido à formação do estado *polaron*. À medida que o processo de oxidação ocorre, o cátion deslocalizado move-se

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

livremente pela cadeia, deixando-a com caráter positivamente carregado e então ocorre um processo de relaxação entre as cadeias. De acordo com os resultados obtidos, no potencial onde o máximo de anéis está sendo oxidado, a 0,2 V, as moléculas de corante e as cadeias de polipirrol começam a se afastar umas das outras até o potencial de 0,7 V onde então a distância se torna constante. Estes resultados estão de acordo com um estudo anterior, onde a distância entre as cadeias de um polímero condutor foi medida, durante o processo de dopagem. Os resultados mostraram que nos estados iniciais de oxidação as cadeias se afastam umas das outras até certo potencial e depois deste a distância se torna constante [139,140].

O processo de diminuição/aumento da intensidade de emissão do corante é atribuído a um processo de transferência de energia entre o corante e o polipirrol. Este processo é dependente do potencial aplicado ao polímero e da distância entre o doador e o receptor, que varia devido às deformações estruturais sofridas pelo polímero durante os processos de oxidação e de redução. Contudo este processo pode, no máximo, levar a uma mudança na distância de cerca de 1,0 nm [3,141], o que está de acordo com os resultados que observamos, onde a variação na distância quando o filme está no estado mais oxidado para o estado mais reduzido é de 8,9 Å (Tabela 3).

Já foi publicado na literatura que a distância entre as cadeias aumenta com o nível de dopagem do polímero [142,143] e estudos anteriores também mostraram que a distância entre as cadeias de polipirrol no estado reduzido (sem a presença do contra-íon) é cerca de 7,3 Å [141,144]. Já foi mostrado também que a distância entre as cadeias é dependente do tamanho do contra-íon (inserido na matriz polimérica durante o processo de oxidação). Contudo, a distância face-a-face dos anéis pirrólicos não é afetada, uma vez que os contra-íons permanecem no espaço lateral (lado-a-lado) entre as cadeias [141]. Para contra-íons de cerca de 12 Å, foram encontradas distâncias inter-cadeias de *ca.* 20 Å [144]. A molécula de oxazina 720 apresenta comprimento de 12 Å (eixo longo e 9,0 Å (eixo curto), (Figura 9). Considerando nossos resultados e baseando-se em estudos anteriores [146], podemos sugerir que as moléculas do corante estão localizadas no espaço lateral, lado-a-lado, existente entre cadeias adjacentes do polipirrol (Figura 36).

**Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

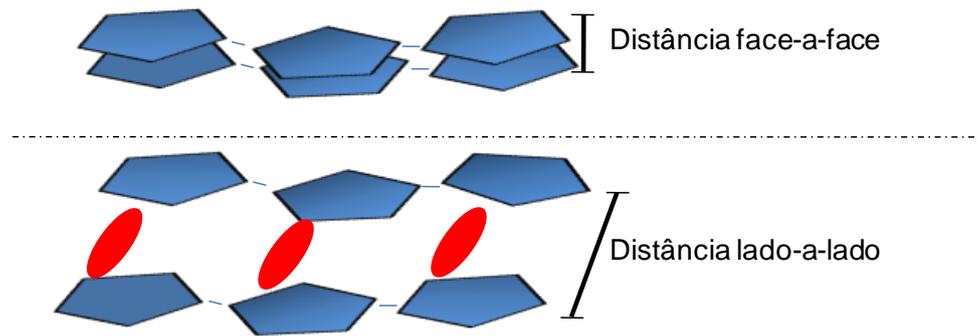


Figura 36 – Esquema ilustrativo mostrando como as cadeias de polipirrol estariam espacialmente orientadas: face-a-face e lado-a-lado. Os círculos vermelhos representam as moléculas de oxazina 720 e os anéis de cinco membros azuis representam os anéis pirrólicos.

**V.4.4 – Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado**

Para confirmar que o modelo FRET é o melhor modelo para explicar nosso sistema, foram efetuadas medidas de tempo de vida do estado excitado. A medida de decaimento da fluorescência do corante preso na matriz polimérica, condicionada em +0,9 V, é muito similar ao seu tempo de vida em etanol (Figura 37) [147]. O decaimento radiativo pode ser ajustado por uma exponencial simples com um tempo de vida de cerca de 5,5 ns.

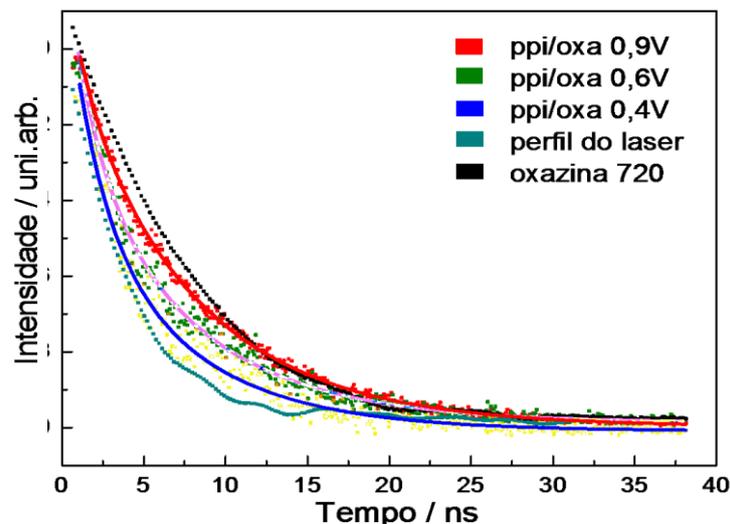


Figura 37 - Decaimento da intensidade de emissão da oxazina 720 ao longo do tempo, durante condicionamento do filme em 0,9 V, 0,6 V e 0,4 V.

**Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado**

O tempo de vida diminui em níveis de oxidação intermediários (entre +0,6 V e +0,4 V), indicando a diminuição da fotoluminescência do corante em potenciais negativos. O decaimento da fotoluminescência em potenciais mais catódicos que +0,4 V se sobrepõe com a função resposta do instrumento, apresentado na Figura 37. O decaimento entre +0,6 V e +0,4 V foi ajustado a uma exponencial dupla com tempo de vida médio de 3,9 e 3,6 ns, respectivamente.

A Tabela 4 mostra os parâmetros de ajuste das curvas de decaimento onde se pode observar que para o filme condicionado no potencial +0,9 V o corante apresentou somente um tempo de decaimento. Contudo, à medida que o filme vai sendo reduzido, é necessário uma equação multiexponencial para ajustar os tempos de decaimento do estado excitado. Este comportamento é esperado, já que a medida que o filme vai sendo reduzido algumas espécies ficam mais próximas das cadeias em pontos onde os anéis já passaram da forma quinóide para a forma benzóide e onde as cadeias já se apresentam na forma planar, ou seja, sem as distorções geométricas causadas pela geração de cátions durante o processo de oxidação.

Tabela 4 - Parâmetros de ajuste usados nos decaimentos de emissão.

Potencial aplicado / V	Parâmetros de ajuste
+0,9	$y = 1,0 e^{-\left(\frac{t}{5,41}\right)}$
+0,6	$y = 0,522 e^{-\left(\frac{t_1}{5,43}\right)} + 0,478 e^{-\left(\frac{t_2}{2,12}\right)}$
+0,4	$y = 0,482 e^{-\left(\frac{t_1}{5,41}\right)} + 0,518 e^{-\left(\frac{t_2}{2,01}\right)}$

A distorção geométrica das cadeias que acomodam o cátion e o dicátion formados durante o processo de oxidação, e a relaxação entre as cadeias, tem um papel muito importante na supressão da emissão do corante [148]. No estado reduzido, devido à conformação planar do polipirrol, a distância cadeia-cadeia é menor que no estado oxidado e, conseqüentemente, a distância cadeia-corante também será menor. Além disso, devido ao caráter catiônico do corante, estes sofrem repulsão Coulombica com as cadeias no estado oxidado, aumentando assim a distância cadeia-corante. Contudo, na forma reduzida, esta repulsão não ocorre. Estes dois fatores contribuem para uma curta

***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

distância entre o doador e o receptor, favorecendo a eficiência do processo FRET. A medida que o polímero é oxidado, a interação entre o polímero e o contra-íon (neste caso o  $\text{ClO}_4^-$ ) aumenta drasticamente com a finalidade de estabilizar os cátions e dicátions formados. Ao mesmo tempo, a medida que as moléculas do contra-íon se aproximam das cadeias positivamente carregadas, as moléculas do corante catiônico se afastam das cadeias, perdendo interação e levando a uma diminuição da eficiência do processo por FRET.

## ***Capítulo V – Estudo do processo de supressão da fluorescência controlado pelo potencial aplicado sobre o polímero conjugado***

### **V.5 – Conclusões Parciais**

A interação entre as moléculas de corante e as cadeias do polipirrol é dependente do nível de oxidação do polímero. Este comportamento é muito interessante uma vez que o polímero pode ser usado para controlar a fluorescência do corante e, além disso, o corante pode ser usado para intensificar as propriedades ópticas e eletrônicas do polímero. Usou-se o modelo baseado em FRET para estimar como a distância entre o doador e o receptor muda durante o processo de redução e oxidação do polímero. Esta fotoluminescência controlada pelo potencial apresenta um comportamento do tipo diodo que pode ser usado no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos. Estes resultados foram submetidos para publicação e o artigo encontra-se aceito em *Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Girotto, E. M.; J. Am. Chem. Soc.*

*Comportamento Óptico do Filme de  
ppi/oxa Depositado Sobre um Substrato  
Ativado por Plasmons de Superfície*

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

### **VI – Comportamento Óptico do Filme de ppi/oxa Depositado Sobre um Substrato Ativado por Plasmons de Superfície**

#### **VI.1 – Introdução**

##### **VI.1.1 – Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR)**

O fenômeno da difração em grades devido à excitação de plasmons de superfície (SP) foi primeiramente descrito no início do século XX por R. W. Wood [149]. No final dos anos 60, a excitação óptica dos plasmons de superfície foi demonstrada por Kretschmann [150] e Otto [151]. Desde então, os SP têm sido extensivamente investigados [152,153].

A ressonância de plasmon de superfície (SPR) é a oscilação de densidade de carga que pode existir na interface entre dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, por exemplo, um metal e um dielétrico. A densidade de carga é associada a uma onda eletromagnética, cujo vetor de campo é máximo na interface e decai exponencialmente com a distância (campo evanescente). Desta forma, o SPR pode ser afetado e afetar as regiões próximas à interface. De acordo com Hanken et al. [154] o vetor de onda do campo evanescente é dado pela Equação 17, onde  $k_{para}$  é o vetor de onda do fóton paralelo ao plano de incidência,  $n_p$  é o índice de refração do dielétrico,  $\theta$  é o ângulo de incidência do prisma,  $\omega$  é a frequência da luz incidente e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

$$k_{para} = n_p \left( \frac{\omega}{c} \right) \text{sen}\theta \quad \text{Equação 17}$$

A constante de propagação do plasmon de superfície na interface metal|dielétrico é dada pela Equação 18, onde  $k_{sp}$  é o vetor de onda do fóton que excita os elétrons livres na superfície (induz plasmons) e  $\epsilon_m$  e  $\epsilon_a$  são as constantes dielétricas do metal e do meio dielétrico (ar ou água), respectivamente.

$$\omega = c k_{sp} \sqrt{\left( \frac{1}{\epsilon_m} \right) + \left( \frac{1}{\epsilon_a} \right)} \quad \text{Equação 18}$$

É importante ressaltar a necessidade dos dois meios da interface ter constantes dielétricas ( $\epsilon$ ) de sinais opostos (como o ouro de sinal negativo e a água de sinal

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

positivo) para que ocorra a ressonância plasmônica. Quando  $k_{para}$  se iguala a  $k_{sp}$ , o campo elétrico entra em ressonância com os elétrons livres da superfície metálica (por isso o nome ressonância) e plasmons de superfície são criados, aumentando a intensidade do campo evanescente.

Geralmente, utiliza-se ouro como metal devido à sua grande resistência à oxidação e boa condutividade elétrica. A incidência de uma fonte luminosa com certo ângulo de incidência faz com que os elétrons livres do metal oscilem, absorvendo energia luminosa, gerando ondas evanescentes que se propagam paralelamente à interface metal|dielétrico. Nesta situação, tem-se a ressonância de plasmon de superfície, que é detectada com a diminuição na intensidade da luz refletida (portanto, com máximo de condição ressonante). O ângulo de incidência no qual ocorre este fenômeno é denominado ângulo de SPR ( $\theta_{SPR}$ ) e é utilizado para quantificar a variação no índice de refração causado pela presença de diferentes moléculas na superfície metálica.

Como mencionado anteriormente, a intensidade da onda evanescente decai exponencialmente com a distância da superfície do ouro, sendo que a extensão do decaimento varia conforme a espécie que está sendo analisada, correspondendo a cerca de 25 a 50% do comprimento de onda da luz utilizada [155] que, em equipamentos comerciais, varia de 600 a 850 nm.

O decaimento é obtido em nanômetros, utilizando a Equação 19, [156] onde  $\lambda$  é o comprimento de onda utilizado pelo equipamento,  $n_{eff}$  é o valor do índice de refração monitorado pelo equipamento de SPR e  $\epsilon$  é a constante dielétrica do ouro (-23,124) [157] ou de outro metal utilizado. O valor do decaimento pode também ser estimado em  $0,37 \pm 0,13$  (ou aproximadamente 25 a 50%) do comprimento de onda [158].

$$I_d = \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right) / \left[ \frac{-n_{eff}^4}{(n_{eff}^2 + \epsilon_{metal})} \right]^{1/2} \quad \text{Equação 19}$$

A posição do ângulo em que ocorre o máximo de ressonância depende do índice de refração do meio que está em contato com o metal e varia proporcionalmente com a concentração de moléculas na região de propagação da onda evanescente. É, portanto, uma ferramenta de extrema utilidade para detectar a associação e dissociação de biomoléculas em tempo real. Contudo, a técnica de SPR convencional apresenta uma

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

grande desvantagem: trabalhar com o modo de aquisição por reflexão experimentalmente é muito difícil, principalmente devido à dificuldade de se alinhar o sistema óptico para encontrar o ângulo apropriado de incidência de luz. Por isso, apesar da grande sensibilidade dos sensores baseados em SPR, a dificuldade experimental da análise é um grande inconveniente que tem que ser levado em consideração.

### **VI.1.1.1 – SPR Gerado Através de Nanoburacos**

O aumento no interesse em SP é também devido aos avanços nos métodos de nanofabricação, que têm permitido estruturar e caracterizar metais em escala nanométrica, resultando em materiais com propriedades químicas e físicas incomuns. Estes materiais podem controlar as propriedades do SP, possibilitando sua aplicação em óptica, microscopia, células solares, assim como em sensores para marcadores biológicos [159].

No século XX iniciou-se o interesse pela tecnologia envolvendo buracos de sub-comprimento de onda (diâmetro nanométrico). Com o aumento da importância da tecnologia de microondas nos anos 40, H. A. Bethe [160] fez um estudo teórico das propriedades de difração de um buraco (ou abertura) que ele idealizou como tendo diâmetro de sub-comprimento de onda, em um filme metálico perfeitamente condutor com espessura próxima de zero. Através destas observações ele concluiu que a transmissão de luz através deste buraco seria mínima. Com estas considerações, ele chegou a uma equação simples para expressar a eficiência de transmissão  $\eta_B$  (normalizada para a área de abertura), Equação 20, onde  $k = 2\pi/\lambda$  seria o comprimento do vetor de onda da luz incidente de comprimento de onda  $\lambda$  e  $r$  o raio do buraco.

$$\eta_B = \frac{64(kr)^4}{27\pi^2} \quad \text{Equação 20}$$

De acordo com esta equação, seria esperado que a transmissão óptica diminuísse rapidamente conforme  $\lambda$  se torna maior que  $r$ , como mostrado na Figura 38.

**Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

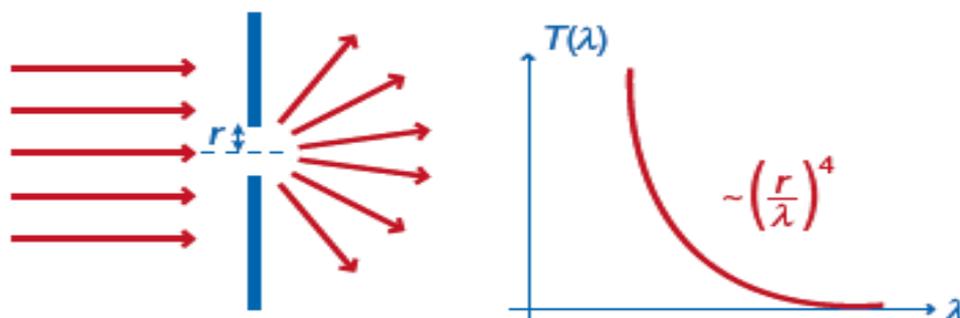


Figura 38 - Difração e espectro de transmissão típico de luz visível através de um buraco nanométrico em um filme metálico infinitamente fino [161].

No entanto, a luz transmitida pode ter um comportamento completamente inesperado [162]. Através de alguns experimentos, Ebbesen [161] mostrou que uma abertura circular simples apresenta um espectro de transmissão com uma banda que não era prevista pela teoria de Bethe [163]. Este comportamento revela a presença de um fenômeno ressonante, o qual melhora a transmissão de luz através do nanoburaco, ou seja, a geração de plasmons de superfície ligada às propriedades físicas do nanoburaco aumenta muito a quantidade de luz transmitida. Esta transmissão pode ser definida como extraordinária (EOT – *Extraordinary Optical Transmission*) quando a eficiência de transmissão é maior que 1, em outras palavras, quando o fluxo de fótons transmitidos por unidade de área é maior do que o fluxo de fótons incidente.

A teoria de Bethe é muito idealizada para tratar de situações onde são envolvidos modos de superfícies e onde modos evanescentes e de propagação podem ser excitados dentro da abertura [164]. Uma abertura (buraco) real é caracterizada por uma profundidade  $e$ , portanto, possui propriedades de um guia de ondas. A transmissão de luz através deste guia de ondas é bem diferente da propagação da luz em um espaço vazio. O espaço confinado modifica a dispersão do campo eletromagnético. As dimensões laterais do guia de ondas definem o comprimento de onda no qual a luz não se propaga através do buraco, conhecido como comprimento de onda de corte  $\lambda_c$ . Quando o comprimento de onda da luz incidente for maior que o comprimento de onda de corte ( $\lambda > \lambda_c$ ), a transmissão é exponencialmente pequena, caracterizando o regime de não propagação como mostrado na Figura 39. Com metais reais, o comprimento de onda de corte não pode ser exatamente definido, pois com o aumento do comprimento de onda ocorre a contínua conversão do regime de propagação para o regime evanescente.

**Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

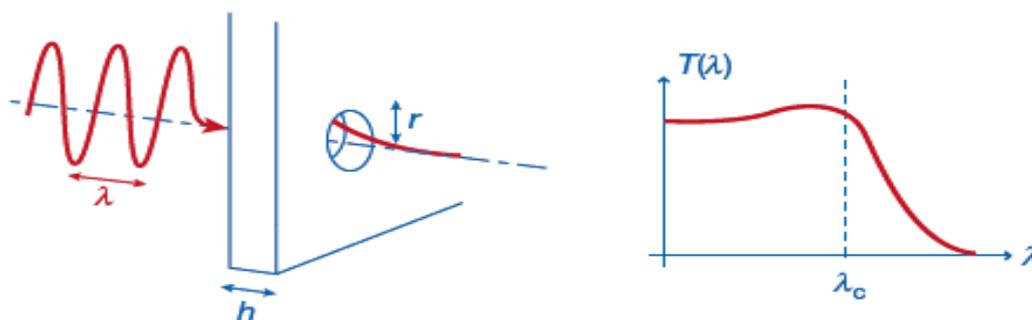


Figura 39 - Guia de ondas cilíndrico com raio  $r$  muito menor que o comprimento de onda  $\lambda$  do campo eletromagnético incidente, perfurado em um filme metálico de espessura  $h$ . A diminuição exponencial representa a atenuação do regime de sub-comprimento de onda [161].

O espectro de transmissão de luz através de um único buraco é definido somente pelo diâmetro do buraco e pela espessura do filme metálico. Contudo, ao preparar-se um filme metálico com um arranjo de buracos periodicamente ordenados, pode-se controlar o espectro de luz transmitida através do controle da periodicidade dos buracos (distância centro-centro). Entre outras aplicações, estes arranjos podem atuar como filtros de luz, onde os arranjos de nanoburacos estão sendo irradiados por trás com uma fonte de luz branca. O espectro é dominado pelos modos de SP devido à periodicidade dos arranjos como mostrado na Figura 40. O formato e dimensões dos buracos no arranjo também influenciam o espectro de transmissão [165,166].

Os arranjos de nanoburacos têm sido caracterizados tanto teoricamente [167-177] quanto experimentalmente [178-183]. O conjunto de nanoburacos age como uma grade de difração bidimensional que converte os fótons incidentes em plasmons de superfície. Embora os mecanismos de como a luz é transmitida através dos nanoburacos ainda não sejam completamente conhecidos, geralmente se aceita a idéia de que os fótons incidentes acoplam com os elétrons da superfície metálica [184]. Esta interação resulta em plasmons de superfície, que acoplam através do filme metálico, sendo re-irradiados do lado oposto ao incidente. Em outras palavras, a luz incidente é espalhada pelos conjuntos de nanoburacos produzindo ondas evanescentes que tunelam através dos nanoburacos. O plasmon de superfície intensifica o campo eletromagnético associado com as ondas evanescentes, resultando em um aumento da transmissão [167].

**Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

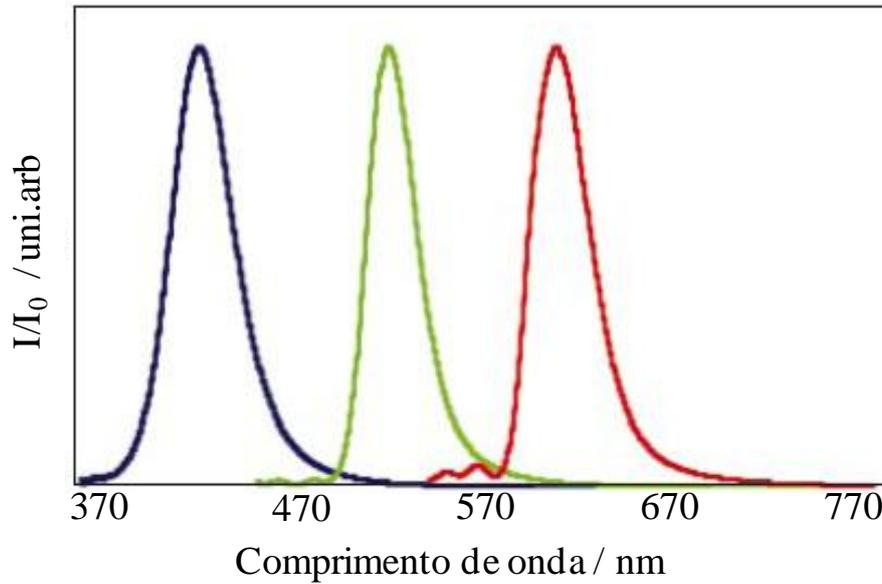


Figura 40 - Espectros de transmissão com incidência normal de luz branca através de arranjos quadrados contendo nanoburacos. Para os arranjos azul, verde e vermelho, foram utilizadas periodicidades de 300, 450 e 550 nm, respectivamente, os diâmetros dos buracos são 155, 180 e 225 nm, respectivamente.

A posição  $\lambda_{max}$  das bandas de transmissão (Figura 40) para um ângulo normal de incidência pode ser estimada pela Equação 21, onde P é a periodicidade do arranjo,  $\epsilon_m$  e  $\epsilon_d$  são, respectivamente, as constantes dielétricas do metal e do material dielétrico em contato com o metal e i,j são os coeficientes de difração do arranjo geométrico. Como esta equação não leva em consideração a presença dos buracos e as perdas associadas com a difração, ela negligencia a interferência que origina o deslocamento do pico de ressonância [165].

$$\lambda_{max} = \frac{P}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad \text{Equação 21}$$

As condições de ressonância definidas pela Equação 21 são relacionadas à simetria do arranjo. Portanto, os SPs gerados nos arranjos se propagarão nos eixos de simetria definidos com sua própria polarização dependendo de (i,j). Isto resulta em um comportamento fortemente dependente da polarização [185]. As superfícies dos dois lados do buraco podem sustentar os modos de SP de forma independente devido à

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

diferença na constante dielétrica do material próximo à superfície metálica (normalmente vidro e ar), como previsto pela Equação 21. Assim, o espectro de transmissão das estruturas assimétricas contém dois picos de ressonância onde, cada pico pertence a uma interface. Quando as constantes dielétricas entram em ressonância, obtém-se um pico de transmissão mais intenso. Em muitas aplicações, arranjos de buracos de tamanho finito são usados por razões práticas. Se o arranjo possui uma pequena quantidade de buracos, então a periodicidade não é bem definida e a contribuição das extremidades se torna significativa, mudando o espectro e levando a re-emissões não usuais [186]. Como o efeito da transmissão ressonante ocorre através da excitação e propagação de SPs próximo à interface metal|dielétrico, este efeito é sensível a mudanças no índice de refração próximo à interface, da mesma forma que ocorre em sensores SPR convencionais baseados em um prisma [187,188].

### **VI.1.1.2 – SPR Aplicado em Dispositivos tipo OLED**

A excitação de plasmons de superfície em filmes finos metálicos tem sido empregada para aumentar a absorção de luz por moléculas próximas à superfície [189]. O fenômeno tem sido aplicado em fotoluminescência [190], espectroscopia Raman [191] e, mais recentemente, no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos com alta eficiência de fotoconversão [192,193].

O campo eletromagnético associado com os plasmons de superfície é evanescente dentro de materiais dielétricos até uma certa distância. Embora nos metais o campo eletromagnético se estenda por somente alguns nanômetros, em polímeros conjugados este campo se estende por mais de 100 nm. Em contrapartida a literatura mostra que filmes finos de polímero conjugado como polipirrol e politiofeno com 100 nm de espessura são absorvedores de luz eficientes. A propriedade evanescente associada ao fenômeno de plasmon de superfície, somada à capacidade de filmes finos de polímeros conjugados em absorver luz, faz com que estes materiais, quando usados em conjunto, sejam eficientemente empregados na geração de éxcitons, melhorando a eficiência de dispositivos fotovoltaicos [194]. O aumento de absorção de luz através da excitação de plasmons de superfície tem sido sugerido através de medidas experimentais e cálculos teóricos [189,195].

O efeito de superfícies metálicas sobre a fluorescência foi primeiramente descrito em 1970 por K. H. Drexhage [196,197]. Os resultados de estudos envolvendo

## ***Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.***

fluoróforos depositados sobre filmes de prata mostraram que o tempo de vida de um fluoróforo depende da distância entre esta espécie e a superfície metálica. Este comportamento foi explicado em termos da radiação do fluoróforo sendo refletido pela superfície do metal de volta para o próprio fluoróforo [196,197]. Quando o campo refletido se opunha ao campo do fluoróforo o tempo de vida aumentava. Este comportamento foi observado para distâncias maiores que 20 nm. Quando o fluoróforo estava localizado a uma distância menor que 20 nm o tempo de vida do estado excitado diminuía muito e a emissão era suprimida pelo metal. Este efeito de supressão foi atribuído a dissipação não radiativa da energia dentro do filme metálico [198-202]. Um comportamento inesperado foi obtido em estudos onde, ao invés de um filme polido de metal, foi usado um filme contendo nanopartículas de prata. Neste estudo observou-se um aumento na intensidade de emissão e uma diminuição do tempo de vida do fluoróforo localizado a uma distância de 10 nm do filme formado por nanopartículas de prata [203,204]. Desde então vários trabalhos descreveram estudos de fluoróforos depositados sobre nanopartículas e sobre filmes de prata e ouro excitados pelo método de ressonância de plasmons de superfície convencional, onde se observa um aumento da emissão excitada pelos plasmons de superfície [205-208].

Como base nestes dados, espera-se que usando um substrato ativado por plasmons de superfície, a intensidade de absorção do polipirrol no filme ppi/oxa seja aumentada. Este processo resultaria em uma maior eficiência de transferência de energia do estado excitado do corante para o filme no estado reduzido.

## ***Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.***

### **VI.2 – Objetivos**

O objetivo nesta etapa do trabalho foi estudar o comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície, gerados através de nanoburacos fabricados em um filme fino de ouro. Através do fenômeno de transmissão óptica extraordinária, resultante da ressonância de plasmons de superfície, foi investigado se a presença dos plasmons afetaria o processo de transferência de energia ressonante que governa a emissão do corante controlada pelo nível de oxidação do polipirrol.

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

### **VI.3 – Parte experimental**

#### **VI.3.1 – Materiais, Reagentes e Equipamentos**

##### Materiais

Filmes de ouro depositados sobre substratos de vidro (lâminas de ouro) (EMF) foram usados como recebidos. A espessura do filme de ouro foi de 100 nm e uma camada de cromo de 5 nm foi depositada sobre o vidro para ajudar na adesão do ouro. Como eletrodo de referência foi usado o  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ , e como contra-eletrodo um fio de platina, Degussa S. A., diâmetro de 0,5 mm, pureza de 99,99%.

##### Reagentes

Pirrol (Pi) (Aldrich, p.a.), destilado sob vácuo e armazenado em atmosfera de nitrogênio a  $T \leq 4^\circ\text{C}$ .

(Perclorato de 9-etilamina-5-etilimina-10-metil-5H-benzo(a) fenoxazonio) (oxazina 720, Lambdachrome).

Água deionizada (18,1  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ , Barnstead) foi utilizada para a preparação das soluções, e  $\text{NaClO}_4$  (Aldrich, 99%) foi usado como eletrólito.

##### Equipamentos

A fabricação (através de FIB, *focused ion beam*) e as micrografias (através de MEV) dos arranjos de nanoburacos foram realizadas na *Simon Fraser University*, Vancouver, Canadá. As micrografias bem como o FIB foram realizadas utilizando um equipamento FEI Dualbeam Strata 235. Para o FIB, o feixe de íons gálio foi programado para 30 keV com uma taxa de remoção de ouro de 1,6 nm/ $\mu\text{s}$  e a corrente do feixe foi de 300 nA. As medidas de fotoluminescência foram feitas em um fluorímetro Edinburgh Instruments FLS 920 acoplado a um laser sintonizável Vibrant 355 II. Um laser pulsado de nanosegundos Quantel Nd:YAG foi a fonte de excitação e o detector usado foi um Hamamatsu R5509 NIR PMT. O espectro de decaimento de fluorescência foi registrado em um osciloscópio TDS 3032. As curvas de decaimento dos filmes de ppi/oxa foram medidas usando-se um laser com pulso de 5 ns e frequência de 10 Hz com emissão em 620 nm. Uma cela eletroquímica com uma janela de vidro de 1,0 mm de espessura foi montada dentro da câmara de exposição. Uma cela

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

eletroquímica de 3 eletrodos com uma janela de vidro com 0,2 mm de espessura foi utilizada durante o experimento. A luz incidente foi focada através da janela de vidro em direção ao filme de polipirrol para as medidas *in situ*. O equilíbrio do sistema foi alcançado com a estabilização da corrente correspondente a um potencial específico antes do registro de cada espectro.

### **VI.3.2 – Fabricação do Substrato com Nanoburacos**

Os arranjos de nanoburacos foram fabricados usando um filme de ouro de 100 nm de espessura depositado sobre uma lâmina de vidro. Os nanoburacos foram fabricados com aproximadamente 200 nm de diâmetro. Cada conjunto foi fabricado com aproximadamente 400 nanoburacos e as dimensões do arranjo foram aproximadamente 8  $\mu\text{m}$  x 8  $\mu\text{m}$ . A amostra utilizada neste trabalho tem 20 conjuntos de nanoburacos, cobrindo uma área de cerca de 200 x 200  $\mu\text{m}^2$ .

### **VI.3.3 – Deposição do Filme de ppi/oxa Sobre o Substrato**

A eletropolimerização do polipirrol foi obtida galvanostaticamente utilizando uma densidade de corrente de 0,1 mA.cm<sup>-2</sup> por 200 s em solução aquosa de 0,05 mol.L<sup>-1</sup> de pirrol, 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaClO<sub>4</sub>, e 0,01 mmol.L<sup>-1</sup> de oxazina 720.

### **VI.3.4 – Caracterização Óptica das Amostras Contendo Nanoburacos**

Espectros UV-Vis em modo transmissão foram utilizados para se determinar em qual intervalo de comprimento de onda as amostras geram modos plasmônicos. A geração de plasmons deve coincidir com o espectro de absorção do polipirrol para que ocorra a excitação do modo de absorção.

### **VI.3.5 – Medidas de Decaimento de Fluorescência e Tempo de Vida com Eletroquímica *in situ***

As medidas foram realizadas como descrito na seção (V.3.3).

## Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.

### VI.4 – Resultados e Discussão

#### VI.4.1 – Caracterização Óptica do Substrato Contendo Nanoburacos

A Figura 41 mostra as micrografias de um dos conjuntos de nanoburacos, obtida através de MEV. Sobre estas estruturas será depositado o filme de polipirrol que vai cobrir o conjunto de nanoburacos e preencher os buracos.

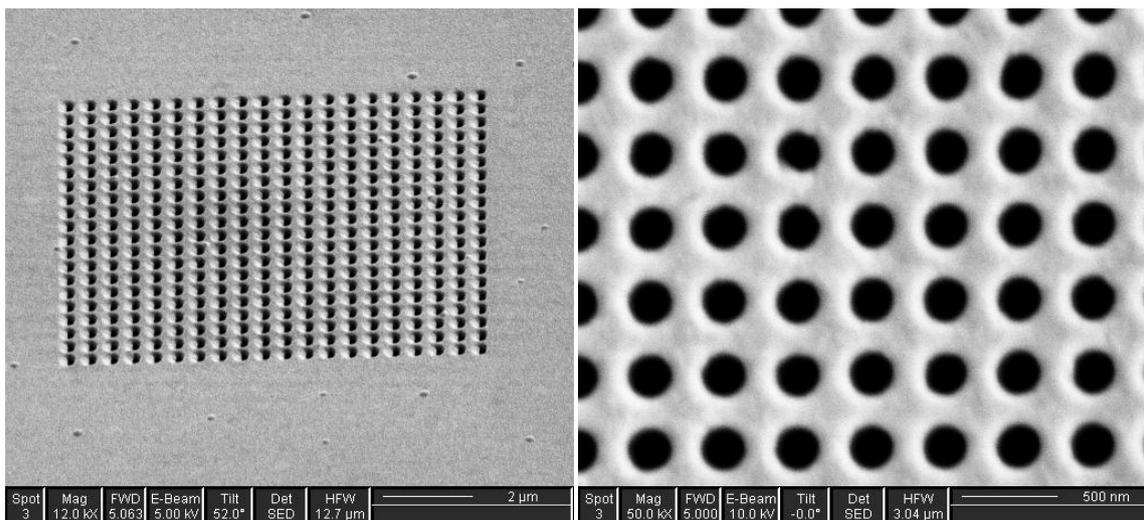


Figura 41 - Micrografias do arranjo de nanoburacos periodicamente ordenados, fabricados em um filme de ouro de 100 nm de espessura com buracos de *ca.*200 nm de diâmetro e espaçados (periodicidade) por 500 nm (distância buraco-buraco considerando o centro do mesmo).

A Figura 42 mostra os espectros de transmissão de luz branca através dos conjuntos de nanoburacos com periodicidades de 400, 500 e 600 nm. Através da Figura 42 fica claro que o máximo de transmissão é dependente da periodicidade dos nanoburacos. O filme de polipirrol apresenta uma banda de absorção em torno de 550 nm (Figura 11), relativa à transição da banda de valência para a banda *polaron* ligante. Portanto, usando o substrato com periodicidade dos buracos de 400 nm (ver Figura 42), espera-se que ocorra um aumento na intensidade de absorção do polímero na forma reduzida. Com base em dados da literatura, espera-se que este processo de absorção intensificado pelos plasmons de superfície aumentaria a supressão da emissão do corante deslocando o potencial onde o aumento da emissão começa a ser observada (p. ex., deslocamento do *onset* na Figura 32a) para potenciais mais positivos. É

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

importante ressaltar que a escolha do substrato com banda plasmônica com periodicidade de 400 nm foi atribuída a dois fatores: 1) como já foi mencionado o polímero absorve no mesmo intervalo de comprimento de onda e 2) o corante absorve fora deste intervalo de comprimento de onda (em 620 nm), portanto, usando este substrato pretende-se excitar a absorção do polímero e não a emissão do corante para laser.

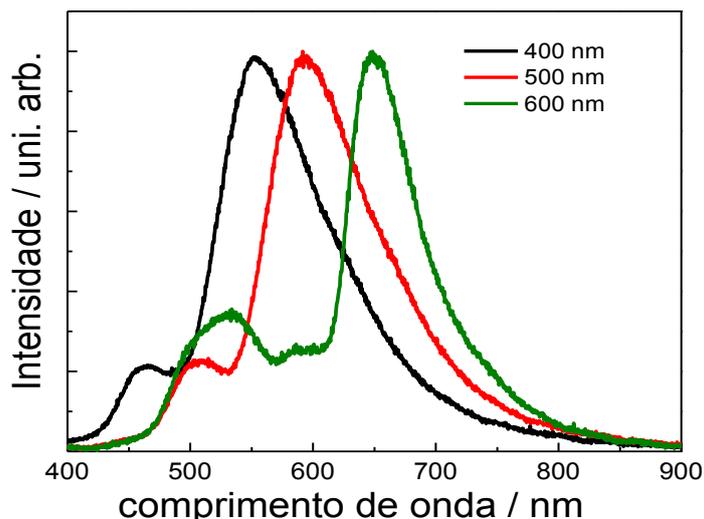


Figura 42 - Espectros de transmissão de nanoburacos com diâmetro de 200 nm e periodicidade de 400, 500 e 600 nm.

### **VI.4.2 – Aplicação do Modelo FRET**

Assim como descrito na seção V.4.3 o formalismo FRET foi empregado para se calcular as variações de eficiência de transferência de energia entre o corante e as cadeias poliméricas em função das mudanças nas distâncias entre as moléculas.

A Figura 43 mostra o espectro de absorção do polipirrol condicionado entre -0,9 e +0,9 V e ainda mostra o espectro de emissão da oxazina. Este resultado é bastante parecido com aquele mostrado na Figura 33 (com substrato de ouro sem nanoburacos), que mostra a dependência do máximo de absorção com o potencial aplicado. Comparando-se a absorção dos filmes de ppi depositado sobre o filme de ouro (Figura 33) com aquela do filme depositado sobre o substrato contendo os nanoburacos (Figura 43), pode-se observar um aumento na intensidade de absorção. Contudo, mesmo considerando que os filmes foram obtidos sob as mesmas condições de síntese, pode-se somente sugerir, mas não se pode afirmar, que este aumento de intensidade é devido a

**Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

presença dos plasmons de superfície. Além disso, pode-se observar que a sobreposição espectral da emissão do corante e a absorção do polipirrol seguem praticamente o mesmo comportamento demonstrado na Figura 33.

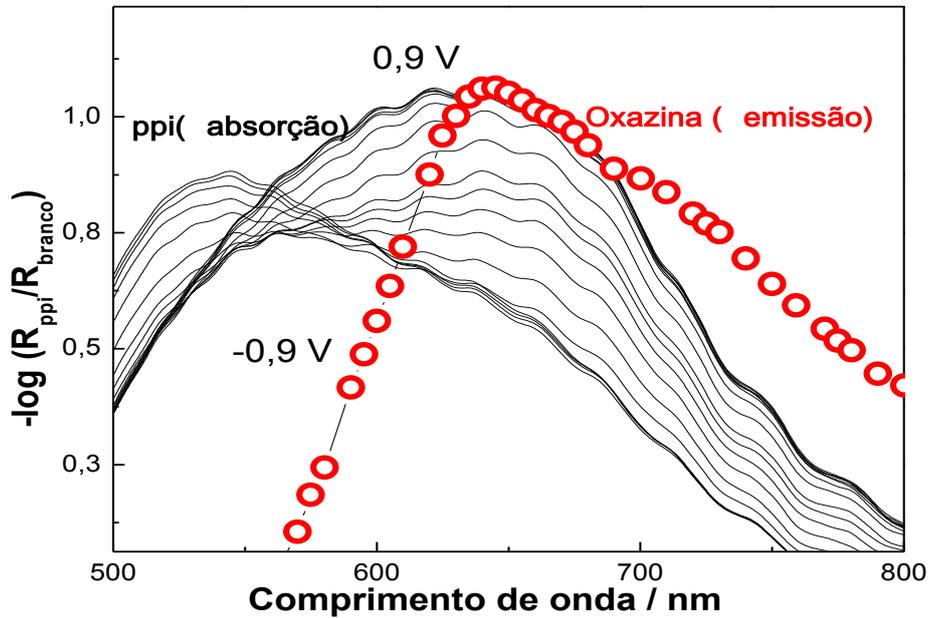


Figura 43 - Espectros de absorção UV-Vis *in situ* do filme de ppi entre -0,9 e +0,9 V (linhas) depositado sobre um substrato de ouro com nanoburacos e espectro de emissão da oxazina 720 (círculos vermelhos).

A partir dos dados da Figura 43 e utilizando a Equação 2, foi feita a integração da sobreposição entre o espectro de emissão do doador ( $F_D$ ) e do espectro de absorção do receptor ( $\epsilon_A$ ). Os valores obtidos de integração da sobreposição espectral foram aplicados na Equação 3 para se calcular a distância Förster,  $R_0$ . A eficiência do processo de transferência de energia  $E$  foi calculada através da Equação 4 e utilizando os dados obtidos da Figura 44.

**Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

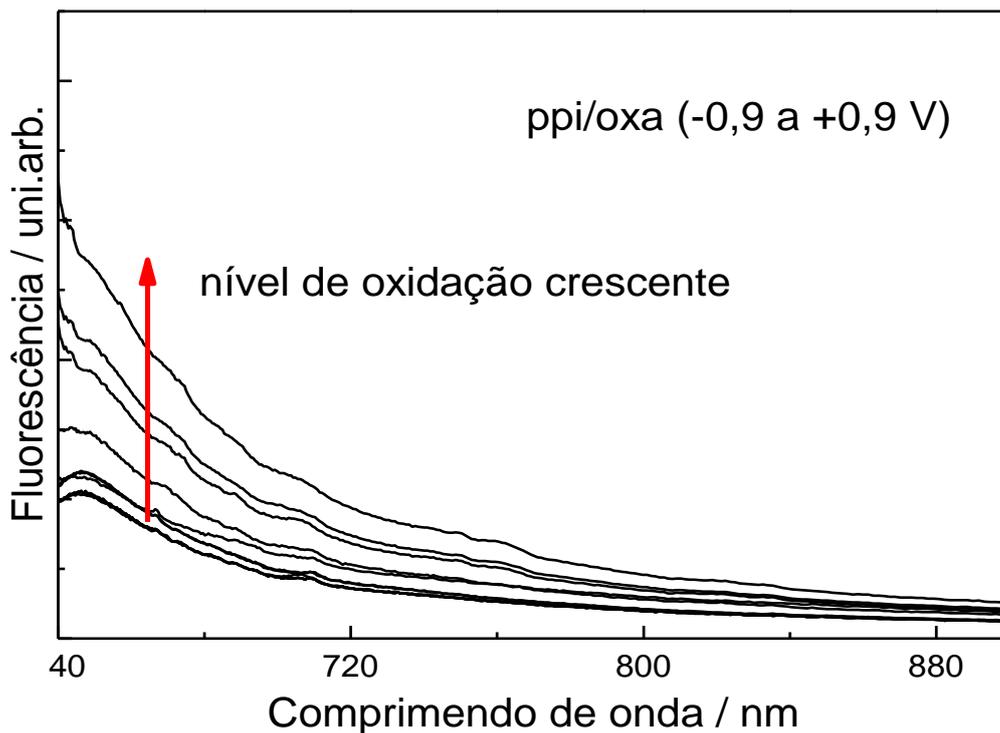


Figura 44 - Espectro de fluorescência do filme de ppi/oxa obtido em diferentes potenciais aplicados.

A Tabela 5 mostra os valores obtidos para a distância Förster ( $R_0$ ), a eficiência de transferência de energia ( $E$ ), a distância média entre o doador (oxazina 720) e o receptor (ppi) ( $r$ ) quando o filme é condicionado no intervalo de potencial entre -0,9 e +0,9 V. No estado reduzido entre -0,9 V e 0,1 V a intensidade de fotoluminescência do corante é muito baixa e, portanto, a eficiência do processo de transferência de energia é alto, como observado pelos dados da Tabela 5. A distância entre as moléculas do corante e as cadeias do polímero foram calculadas a partir da Equação 5, sendo que a distância não muda muito no intervalo de potencial entre -0,9 e 0,1 V.

Comparando-se os dados da Tabela 5 com os dados da Tabela 3 pode-se observar que o filme de ppi/oxa depositado sobre o substrato contendo nanoburacos apresenta um pequeno aumento de sobreposição entre o espectro de emissão do corante e o espectro de absorção do polímero. Este aumento é refletido nos maiores valores de  $R_0$  obtidos entre +0,9 e 0 V. Além disso, um pequeno aumento na distância em  $r$  também foi observado para o filme em estado oxidado. Contudo, este comportamento não pode ser

**Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

atribuído a presença dos nanoburacos, já que o polipirrol deveria ter a absorção excitada somente para o filme em estado reduzido.

Tabela 5 - Distância Förster ( $R_0$ ), eficiência de transferência de Energia ( $E$ ) e distância ( $r$ ) entre o doador (oxazina 720) e o receptor (polipirrol) em função do potencial aplicado.

Potencial aplicado /V	$R_0$ (Å)	$E$ (%)	$r$ (Å)
-0,9	20,9	79	16,8
-0,8	22,2	79	17,8
-0,7	22,4	79	18,0
-0,6	22,5	80	17,9
-0,5	22,9	80	18,2
-0,4	23,5	80	18,7
-0,3	23,8	80	18,9
-0,2	23,8	80	18,9
-0,1	23,8	81	18,7
0	23,8	82	18,5
0,1	23,8	82	18,5
0,2	23,8	82	18,5
0,3	23,8	79	19,3
0,4	24,6	67	21,8
0,5	24,7	60	23,0
0,6	24,7	57	23,6
0,7	24,7	43	26,0
0,8	24,7	43	26,0
0,9	24,7	41	26,3

A Figura 42 mostra que o substrato usado nas medidas apresenta um modo plasmônico em cerca de 550 nm. Portanto, este aumento na absorção do filme no estado oxidado (de 650 a 700 nm), não pode ser atribuído à presença dos plasmons. É válido ressaltar que os plasmons de superfície são afetados pelo índice de refração do material próximo à superfície [154,157,166]. Como o espectro de transmissão apresentado na

## **Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

Figura 42 foi obtido na interface ouro|ar, após a deposição do filme de polipirrol, que tem maior índice de refração, espera-se que a banda se desloque para a região do vermelho (maior  $\lambda$ ), contudo, não se espera que este deslocamento ocorra por mais de 20-30 nanômetros [209].

### **VI.4.3 – Medidas de Tempo de Vida do Estado Excitado**

A literatura descreve trabalhos onde fluoróforos próximos à superfícies ativadas por plasmons apresentam maior intensidade de emissão e menor tempo de vida do estado excitado [205-208]. Como explicado anteriormente, o substrato usado neste trabalho tem como objetivo excitar a absorção do polipirrol e não a emissão do corante. Contudo, devido aos maiores valores de  $R_0$  obtidos, foram feitas medidas de decaimento do corante preso na matriz polimérica.

Assim como observado na Figura 37 o decaimento radiativo do corante quando o filme está condicionado no potencial +0,9 V pode ser ajustado por uma exponencial simples com um tempo de vida de cerca de 5,5 ns (Figura 45), sendo este tempo de vida muito próximo ao tempo de vida do corante em etanol [147]. Foi observado também que o decaimento da fotoluminescência em +0,4 V é o mesmo obtido para o filme depositado sobre a superfície polida de ouro.

Existem alguns fatores que devem ser levados em consideração na tentativa de se explicar porque não foi observado nenhum aumento no efeito de supressão, em virtude da presença dos plasmons de superfície. Um dos fatores está relacionado à proporção entre a áreas de medida e a área excitada por plasmons de superfície: a área irradiada durante as medidas de tempo de vida foi de  $1,0 \text{ cm}^2$  mas a área coberta pelos nanoburacos é de somente  $200 \times 200 \text{ }\mu\text{m}^2$  (ou  $4,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ), portanto, a contribuição dos nanoburacos para o efeito de supressão como um todo é muito pequeno. Além disso, como a distância entre o doador e o receptor é determinante para a eficiência de transferência de energia por FRET, este fator pode predominar sobre o efeito causado pelos plasmons de superfície.

**Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.**

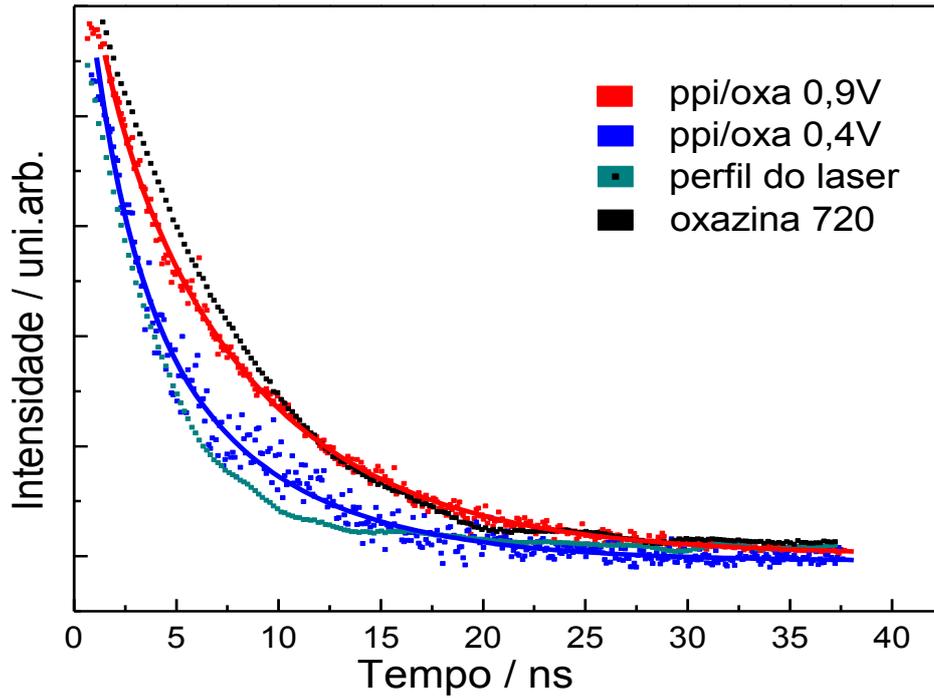


Figura 45 - Decaimento da intensidade de emissão da oxazina 720 em função do tempo durante condicionamento do filme em 0,9 V e 0,4 V. O filme foi depositado sobre um substrato contendo nanoburacos.

## ***Capítulo VI – Comportamento óptico do filme de ppi/oxa depositado sobre um substrato ativado por plasmons de superfície.***

### **VI.5 – Conclusões Parciais**

Considerando as amostras utilizadas nesse trabalho, os resultados indicam que a presença de plasmons de superfície parece não afetar o processo de transferência de energia entre o corante para laser e o polímero condutor. Uma sugestão seria que a área do substrato que está efetivamente coberta pelos nanoburacos, por ser muito pequena, não afetaria de maneira significativa o comportamento do filme como um todo. No caso de processos controlados por FRET os resultados aqui apresentados mostram que o fator limitante é a distância entre as moléculas do doador e do receptor e este aspecto predomina sobre a intensificação da absorção do receptor.

*Capítulo VII*

*Conclusão Geral*

“longo e difícil é o caminho que da  
ignorância leva ao conhecimento”

### VII – Conclusão Geral

Raman é uma técnica muito eficiente que obteve grande destaque após a descoberta do efeito SERS, atualmente há vários grupos de pesquisa estudando o fundamento e a aplicação da técnica. Usando Raman como ferramenta neste trabalho, nós pudemos contribuir o campo de polímeros conjugados, mostrando o intervalo de potencial no qual a forma *polaron* está presente no polímero. Trabalhos publicados destacam a existência de modos vibracionais característicos da forma *bipolaron* para o polipirrol, contudo, esta foi a primeira vez que a presença da forma *polaron* de um polímero conjugado foi observada através de medidas estruturais.

Coletar SERS de um substrato é uma técnica analítica capaz de detectar quantidades muito pequenas de moléculas ou mesmo uma única molécula. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para detecção do corante na matriz do polímero. O substrato para SERS que foi desenvolvido apresentou excelente capacidade de detecção. Desta forma, este trabalho trouxe uma contribuição importante no sentido do estudo e desenvolvimento de nanoestruturas aplicadas na detecção, em nível de uma única molécula (*single molecule*) através de SERS.

Foi mostrado também que os polímeros conjugados podem ser usados para um controle eficiente da fotoluminescência de um corante para laser, pois a interação entre as moléculas de corante e as cadeias de polipirrol é dependente do nível de oxidação do polímero. Este comportamento é muito interessante uma vez que um polímero conjugado poderia então ser aplicado para controlar a fluorescência do corante; Em contrapartida, o corante pode ser usado para intensificar as propriedades ópticas e eletrônicas de um polímero conjugado. Através do formalismo FRET foi possível estimar como a distância entre o doador e o receptor muda durante o processo de redução e oxidação do polímero. Esta fotoluminescência controlada pelo potencial apresenta um comportamento do tipo diodo que pode ser usado no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos.

Finalmente, considerando as condições experimentais utilizadas neste trabalho foi mostrado que presença de plasmons de superfície parece não afetar o processo de transferência de energia entre o corante e o polímero condutor. Neste caso, a área do substrato que está efetivamente coberta pelos nanoburacos, por ser muito pequena não afeta de maneira significativa o comportamento do filme como um todo. Uma maneira

de se avaliar esta hipótese seria utilizar um substrato com uma maior área contendo nanoburacos.

VIII – Referências Bibliográficas

---

- [1] De Paoli, M.-A.; Menescal, R. K.; *Quím. Nova*, (1986) 9,133.
- [2] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Luis, E. J.; Gau, S. C.; McDiarmid, A. J.; *Phys. Rev. Lett.*, (1977) 33, 1098.
- [3] Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B.; *Phys. Rev.*, (1984) 30, 1023.
- [4] Kumar, D. E.; Sharma, R. C.; *Eur. Polym. J.*, (1998) 34, 1053.
- [5] Segundo palestra proferida pelo Prof. Alan Heeger na Johannes Kepler University of Linz, Áustria: [http://www.ipc.uni-linz.ac.at/os/index\\_os.html](http://www.ipc.uni-linz.ac.at/os/index_os.html) (20 de março de 2009)
- [6] Borsenberger, P. M.; O'Regan, M. B.; *Chem. Phys.*, (1995) 200, 257.
- [7] Basol, B. M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, (1988) 23, 69.
- [8] Mitchell, K. W.; Eberspacher, C.; Cohen, F.; Avery, J.; Duran, G. G.; Bottenberg, W.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (1988) 23, 69
- [9] Mayer, P. V.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* (1988) 23, 59
- [10] Michelson, R. A.; Stanbery, B. J.; Avery, J. E.; Chen, W. S.; Devaney, W. E.; "Proc. 19th IEEE PV Specialist Conf." New Orleans, PA, p. 744, (1987).
- [11] Peter, L. M.; *J. Electroanal. Chem.*, (1979) 98, 49.
- [12] Fatas, E.; Duo, R.; Herrastic, P.; Argona, F.; Garcia-Camarero, *J. Electrochem. Soc.*, (1984) 131, 2243.
- [13] Power, G. P.; Peggis, D. R.; Parker, A. J.; *Electrochem. Acta* (1981) 26, 681.
- [14] Baranski, A. S.; Fawcett, W. R.; McDonald, A. C.; De Norbriga, R. M.; *J. Electrochem. Soc.*, (1981) 128, 963.
- [15] Baransk, A. S.; Bennett, M. S.; Fawcett, W. R.; *J. Appl. Phys.*, (1983) 54, 6390.
- [16] Mondon, F.; *J. Electrochem. Soc.*, (1985) 132, 2, 319.
- [17] Badoz-Lambling, J.; Bonaterre, R.; Cauquiz, G.; Delamar, M.; Demange, G.; *Electrochim. Acta* (1976) 21, 119.
- [18] Marrony, G.; *J. Chim. Phys.*, (1959) 59, 140.
- [19] Nascimento, G.M; Pereira da Silva J. E; Cordoba de Torresi S. I.; Temperini, M.L.A.; *Macromolecules* (2002) 35, 121.
- [20] <http://invention.smithsonian.org/centerpieces/quartz/inventors/biard.html> (15 de Abril de 2009).

- [21] [http://www.technology.gov/Medal/2002/bios/Holonyak\\_Craford\\_Dupuis.pdf](http://www.technology.gov/Medal/2002/bios/Holonyak_Craford_Dupuis.pdf) (20 de abril de 2009)
- [22] Tang, C. W.; Van Slyke, S. A.; *Appl. Phys. Lett.*, (1987) 51, 913.
- [23] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P.L.; Holmes, A. B.; *Nature* (1990) 374, 539.
- [24] Greenham, N. C.; Friend, R. H.; *Solid State Physics* (1992) 49, 2.
- [25] May, P.; *Physics World* (1995) 52.
- [26] Heeger, A. J.; *Solid State Commun.*, (1998) 107, 673.
- [27] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R.; *Nature*, (1999) 397, 121.
- [28] Weill, A.; Springer Proceedinds in Physics, Vol. 13 (Eds: M.J. Kelly, C. Weisbuch), Springer, Berlin (1986) 51-58.
- [29] Sakakibara, Y.; Lijima, M.; Tsukagoshi, K.; Takahashi, Y.; *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1993) 32, L332.
- [30] Sheats, J. R.; Antoniadis, M.; Hueschen, M.; Leonard, W.; Miller, J.; Moon, R.; Roitman, D.; Stocking, A.; *Science* (1996) 273, 884.
- [31] Stokes, G. C.; *Phil. Trans. R. Soc.*, (1845) 142, 463.
- [32] Planck, M.; *Annalen der Physik*, (1901) 4 553.
- [33] King, C. N.; *J. Vac. Sci. Technol. A.* (1996) 14, 1729.
- [34] Förster Th.; 1948. Intermolecular energy migration and fluorescence. *Ann Phys* 2:55 – 75 [Translated by RS Knox, Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, Rochester, NY 14627.]
- [35] Streyer I.; 1978. Fluorescence energy transfer as a spectroscopy ruler. *Annu. Rev. Biochem.*, 47:819 – 846.
- [36] Steinberg, I. Z.; 1971. Long-range nonradiative transfer of electronic excitation energy in proteins and polypeptides. *Ann. Rev. Biochem.*, 40:83 – 114.
- [37] Lakowicz, J. R.; Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd edition, springer, 2006.
- [38] Hass, E.; Katchalski-Katzir, E.; Steinberg, I. Z.; *Biochem.*, (1978) 17, 5064.
- [39] Smekal, A.; “Zur quantentheorie der dispersion” *Naturwiss.*,(1923), 11, 43,873.

- [40] Raman, C. V.; Krishnan, K. S.; “A new type of secondary radiation” *Nature* (1928) 121, 521.
- [41] Placzek.; *Handbuch der Radiology* (1935) 2, 321.
- [42] Lord Rayleigh; “On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension” *Phil. Mag.*, (1871) 41, 447.
- [43] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; *Introductory Raman Spectroscopy*, San Diego, Academic Press, 1994.
- [44] Creery, M. C.; *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley and Sons, 2000.
- [45] Brolo, A. G.; *Surface-Raman Scattering (SERS) Studies of Pyrazine Adsorbed on Polycrystalline and Single Crystal Electrodes*. Ph.D. thesis, University of Waterloo, Waterloo, Canadá, 1998.
- [46] Frank, A. J.; Otvos, J. W.; Calvin, M.; *J. Phys. Chem.* (1979) 83, 716.
- [47] Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; Matos, R.; Ferreira, O. P.; Rubira, A. F.; Girotto, E. M.; *J. Electroanal. Chem.*, (2006) 591, 27.
- [48] De Paoli, M.-A.; Casalbore-Miceli, G.; Girotto, E. M.; Gazotti, W. A.; *Electrochim. Acta*, (1999) 44 2983.
- [49] Fernandez, I.; Trueba, M.; Nunez, C. A.; Rieumont, J.; *Surf. Coat. Technol.*, (2005) 191, 134.
- [50] Shibata, M.; Kawashita, K-I.; Yosomiya, R.; Gongzheng, Z.; *Eur. Polym. J.*, (2001) 37, 915.
- [51] Yakushi, K.; Lauchlan, L. J.; Clarke, T. C.; Street, G. B.; *J. Chem. Phys.*, (1983) 79 4774.
- [52] Furukawa, Y.; Tazawa, S.; Fujii, Y.; Harada, I.; *Synth. Met.*, (1988) 24, 329.
- [53] Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Girotto, E. M.; *Electrochimica Acta*, (2007) 52 6141 – 6145.
- [54] Genoud, F.; Guglielmi, M.; Nechtschein, M.; Genies, Salmon, E. M.; *Phys. Rev. Lett.*, (1985) 55, 118.
- [55] Brolo, A. G.; Sanderson, A. C. *Can. J. Chem.*, (2004) 82, 1474.
- [56] Furukawa, Y.; Tazawa, S.; Fujii, Y.; Harada, I. *Synth. Met.*, (1988) 24, 329.
- [57] Furukawa, Y.; Tazawa, S.; Fujii, Y.; Harada, I.; *Synth. Met.*, (1988) 24, 329.
- [58] Jeanmarie, D. L.; Van Duyne, R P.; *J. Electroanal. Chem.*, (1977) 84, 1.

- [59] Albrecht, M. G.; Creighton, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1977) 99, 5215.
- [60] Creighton, J. A.; Albrecht, M. G.; Hester, R. E.; Matthew, J. A. D.; *Chem. Phys. Lett.*, (1978) 55, 55.
- [61] Seki, H.; Philpott, M. R.; *J. Chem. Phys.*, (1980) 73, 5376.
- [62] Otto, A.; *Surf. Sci.*, (1978) 75, L392.
- [63] Smardzewski, R. R.; Cotton, R. J.; Murday, J. S.; *Chem. Phys. Lett.*, (1979) 68, 53.
- [64] Tsang, J. C.; Kirtley, J. R.; Bradley, J. A.; *Phys. Rev. Lett.*, (1980) 70, 49.
- [65] Moskovits, M.; *Rev. Mod. Phys.*, (1985) 57, 783.
- [66] Otto, A.; *J. Raman Spectrosc.*, (1991) 22, 743.
- [67] Moskovitz, M.; *Rev. Mod. Phys.*, (1985) 57, 783.
- [68] Kerker, M.; *Acc. Chem. Res.* (1984) 17, 271.
- [69] Zhang, Z. L.; Yin, Y. F.; Jiang, J. W.; Mo, Y. J.; *Journal of Molecular Structure* (2009) 920, 297.
- [70] Rodriguez-Lorenzo, L.; Alvarez-Puebla, R. A.; Pastoriza-Santos, *J. Am. Chem. Soc.*, (2009) 131, 13.
- [71] Otto, A.; Billmann, J.; Eickmans, J.; Ertürk, U.; Pettenkofer, C.; *Surf. Sci.*, (1984) 138, 319.
- [72] Nie, S. M.; Emery, S. R.; *Science* (1997) 275, 1102.
- [73] Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.*, (1997) 78, (9), 1667.
- [74] Xu, H. X.; Bjerneld, E. J.; Kall, M.; Borjesson, L.; *Phys. Rev. Lett.*, (1999) 83, (21), 4357.
- [75] Campión, A.; Kambhampati, P.; *Chem. Soc. Rev.*, (1998) 27, (4), 241.
- [76] Zhang, W. H.; Cui, X. D.; Yeo, B. S.; Schmid, T.; Hafner, C.; Zenobi, R. *Nano Letters* (2007) 7, (5), 1401.
- [77] Lu, Y.; Liu, G. L.; Kim, J.; Mejia, Y. X.; Lee, L. P.; *Nano Letters* (2005), 5, (1), 119.
- [78] Genov, D. A.; Sarychev, A. K.; Shalaev, V. M.; Wei, A. *Nano Letters* (2004), 4, (1), 153.
- [79] Hartschuh, A.; Anderson, N.; Novotny, L.; *Journal of Microscopy-Oxford* (2003) 210, 234.

- [80] Pettinger, B.; Picardi, G.; Schuster, R.; Ertl, G. *Single Molecules* (2002) 3, (5-6), 285.
- [81] Brolo, A. G.; Arctander, E.; Gordon, R.; Leathem, B.; Kavanagh, K. L. *Nano Letters* (2004) 4, (10), 2015.
- [82] Lesuffleur, A.; Kumar, L. K. S.; Brolo, A. G.; Kavanagh, K. L.; Gordon, R. *J. Phys. Chem. C* (2007) 111, (6), 2347.
- [83] Degiron, A.; Ebbesen, T. W.; *Optics Express* (2004) 12, (16), 3694.
- [84] Radloff, C.; Halas, N. J.; *Nano Letters* (2004) 4, (7), 1323.
- [85] Lian, J.; Wang, L. M.; Sun, X. C.; Yu, Q. K.; Ewing, R. C.; *Nano Letters* (2006) 6, (5), 1047.
- [86] Informações sobre FIB. FEI Company – Tools for Nanotech (Focused ion beam technology, capabilities and applications) [www.feicompany.com](http://www.feicompany.com).
- [87] Qiao, M.; Santos, M. J. L.; Giroto, E. M.; Brolo A.G.; Gordon, R.; *J. Phys. Chem. C*, (2008) 112, 15098.
- [88] Elizabeth J. S.; Michael, D. D.; Jiming, B.; George, M. W.; Federico, C.; *Nano letters* (2009) 9, 1132.
- [89] Reilly, T. H.; Chang, S. H.; Corbman, J. D.; Schatz, G. C.; Rowlen, K. L.; *J. Phys. Chem. C* (2007) 111, 1689.
- [90] McLellan, J. M.; Li, Z. Y.; Siekkinen, A. R.; Xia, Y. N. *Nano Letters* (2007) 7, 1013017.
- [91] Baumberg, J. J.; Kelf, T. A.; Sugawara, Y.; Cintra, S.; Abdelsalam, M. E.; Bartlett, P. N.; Russell, A. E.; *Nano Letters* (2005) 5, (11), 2262.
- [92] Brackmann, U.; *Lambdachrome Laser Dyes*, *Lambda Physik GmbH*, Goettingen, (1986).
- [93] Lumerical Solutions, Inc., <http://www.lumerical.com>.
- [94] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, (2006) 3rd Ed, Springer.
- [95] Jablonski, A.; *Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren*, *Z. Phys.* (1935) 94, 38.
- [96] Stokes, G. C.; *Phil Trans. R. Soc.* (1852) 142, 463.
- [97] Berlman, I. B.; *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd Ed. Academic Press, New York (1971).

- [98] Schaller, R. D.; Lee, L. F.; Johnson, J. C.; Haber, L. H.; Saykally, R. J.; Vieceli, J.; Benjamin, I.; Nguyen, T.; Schwartz, B. J.; *J. Phys. Chem. B* (2002), 74, 10.
- [99] Blatchford, J. W.; Jessen, S. W.; Lin, L. B.; Gustafson, T. L.; Fu, D. K.; Wang, H. L.; Swager, T. M.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Matter. Phys.* (1996), 54, 9180.
- [100] Beljonne, D.; Cornil, J.; Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Shkunov, M.; Friend, R. H.; Brédas, J. L.; *Adv. Funct. Mater.* (2001), 11, 229.
- [101] Halls, J. J. M.; Baigent, D. R.; Cacialli, F.; Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; *Thin. Solid Films* (1996), 276, 13.
- [102] Kautsky, H.; Quenching of Luminescence by oxygen. *Trans Faraday Soc.* (1939) 35, 216.
- [103] Zhang, J.; Roek, D. P.; Chateaufneuf J. E.; Brennecke J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1997) 119, 9980.
- [104] Lessard, G.; Durocher G.; *J. Phys. Chem. C* (1978) 82, 2812.
- [105] Berlman I. B.; *J. Phys. Chem* (1973) 77, 562.
- [106] Mac, M.; *J Luminesc.* (1995) 65, 143.
- [107] Son, Y.; Patterson, H. H.; Carlin, C. M.; *Chem. Phys. Lett.* (1989) 162, 461.
- [108] Moses, D.; *Appl. Phys. Lett.* (1992) 60, 3215.
- [109] Brolo, A. G.; Sanderson, A. C. *Can. J. Chem.* (2004) 82, 1474.
- [110] Rohatgi-Mukherjee, K. K.; *Fundamentals of Photochemistry*, revised edition, New Age International Limited: New Delhi, 1978.
- [111] Birks, J. B.; *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1970.
- [112] Adam, W.; Cilento, G.; *Chemical and Biological Generation of Excited States*; Academic Press: New York, 1982.
- [113] Scaiano, J. C.; *Handbook of Organic Photochemistry*, CRC Press: Boca Raton, 1989, vols. I e II.
- [114] Gilbert, A.; Baggott, J.; *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1991.
- [115] Ferreira, J.; Santos, M. J. L.; Matos, R.; Ferreira, O. P.; Rubira, A. F.; Girotto, E. M.; *J. Electroanal. Chem.*, (2006) 591, 27.
- [116] Yamaura, M.; Hagiwara, T.; Iwata, K.; *Synth. Met.*, (1988) 26, 209.

- [117] Nogami, Y.; Pouget, J-P.; Ishiguro, T.; *Synth. Met.*, (1994) 62, 257.
- [118] Förster, Th.; Intermolecular energy migration and fluorescence (Transl RS Knox).  
*Ann Phys (Leipzig)* 2:55-75 (1948).
- [119] Otero, T.F.; Grande, H.; Rodriguez, J.; *J. Phys. Chem. B* (1997)101, 8525.
- [120] Knolock, K. M.; Silvestri, C. J.; Collard, D. M.; *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 13680.
- [121] Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R.; *Phys. Rev. B* (1982) 26, 5843.
- [122] Baughman, R. H.; *Synth. Met.* (1996) 78, 339.
- [123] Hara, S.; Zama, T.; Takashima, W.; Kanetoet, K. *J. Mater. Chem.* (2004) 14, 1516
- [124] Baughman, R. H.; *Science* (2005) 308, 63.
- [125] Wang, S. B.; Gaylord, S.; Bazan, G. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, (2004) 126, 5446.
- [126] Peng, H.; Zhang, L. J.; Kjallman, T. H. M.; Soeller, C.; Travas-Sejdic, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) 129, 3048.
- [127] Goldman, E. R.; Medintz, I. L.; Whitley, J. L.; Hayhurst, A.; Clapp, A. R.; Uyeda, H. T.; Deschamps, J. R.; Lassman, M. E.; Mattoussi, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, (2005) 127, 6744.
- [128] Stryer. L.; *Annu. Rev. Biochem.* (1971) 47, 819.
- [129] Steinberg, I. Z.; *Annu. Rev. Biochem.* (1971) 40, 83.
- [130] Sens, R.; Drexhaga, K. H.; *J. Lumin.*, (1981) 24/25, 709.
- [131] Yu, J. C. C.; Lai, E. P. C.; *Synth. Met.*, (2004) 143, 253.
- [132] Dale, R. E.; Eisinger, J.; Blumberg, W. E.; *Biophys J* (1979) 26, 161; *Errata* (1980) 30, 365.
- [133] Dale, R. E.; Eisinger, J.; Polarized excitation energy transfer. *In Biochemical fluorescence, concepts*, Vol. 1. Pp. 115-284. Ed RF Chen, H Edelhoch. Marcel Dekker, New York. (1975).
- [134] Dale, R. E.; Eisinger, J.; *Biopolymers* (1974) 13, 1573.
- [135] Cheung, H. C.; Resonance energy transfer. *In topics in fluorescence spectroscopy*, Vol. 2: *Principles*, pp. 127-176. Ed. JR Lakowicz. Plenum Press, New York. (1991).
- [136] Hass, E.; Katchalski-Katzir, E.; Steinberg, I. Z. *Biochemistry* (1978) 17, 5064.
- [137] Santos, M. J. L.; Brolo, A. G.; Girotto, E. M.; *Electrochim. Acta* (2007) 52, 6141.

- [138] Bredas, J. L.; Street, G. B.; *Acc. Chem. Res.*, (1985) 18, 309.
- [139] Kawai, T.; Nakazono, M.; Yochino, K.; *J. Mater. Chem.* (1992) 9, 903.
- [140] Kunugi, Y.; Harima, Y.; Yamashita, K.; Ohta, N.; Ito, S.; *J. Mater. Chem.*, (2000) 10, 2673
- [141] Geiss, R. H.; Street, G. B.; Volksen W.; Economy, J.; *IBM J. Res. Develop.* (1983) 27, 321.
- [142] Kawai, T.; Nakazono, M.; Yochino, K.; *J. Mater. Chem.*, (1992) 9, 903.
- [143] Kunugi, Y.; Harima, Y.; Yamashita, K.; Ohta, N.; Ito, S.; *J. Mater. Chem.*, (2000) 10, 2673.
- [144] Yamaura, M.; Hagiwara, T.; Iwata, K.; *Synth. Met.*, (1988) 26, 209.
- [145] Kawai, T.; Nakazono, M.; Yochino, K.; *J. Mater. Chem.*, (1992) 9, 903.
- [146] Kunugi, Y.; Harima, Y.; Yamashita, K.; Ohta, N.; Ito, S.; *J. Mater. Chem.*, (2000) 10 2673.
- [147] Dutt, G. B.; Doraiswamy, S.; Periasamy, N.; Venkataraman, B.; *J. Chem. Phys.*, (1990) 93, 8498.
- [148] Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R.; *Phys. Rev. B* (1982) 26 5843.
- [149] Wood, R.W.; *Phil. Magm.*, (1902) 4, 396.
- [150] Kretschmann, E.; Raether, H.; *Z. Naturforsch.*, (1968) 23A, 2135.
- [151] Otto, A.; *Z. Physik*, (1968) 216, 398.
- [152] Raether, H.; *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [153] Boardman, A. D.; (Ed.), *Electromagnetic surface modes*, John Wiley and Sons, 1982.
- [154] Hanken, D. G.; Jordan, C. E.; Frey, B. L.; Corn, R. M. *Electroanal. Chem.*, (1998) 20, 142.
- [155] Liedberg, B.; Lundstrom, I.; Stenberg, E.; *Sens. Actuators B*, (1993) 11, 63.
- [156] Jung, L. S.; Campbell, C. T.; Chinowsky, T. M.; Mar, M. N.; Yee, S. S.; *Langmuir*, (1998) 14, 5636.
- [157] Kukanskis, K.; Elkind, J.; Melendez, J.; Murphy, T.; Miller, G.; Garner, H.; *Anal. Biochem.*, (1999) 274, 7.
- [158] Garcia-Vidal, F. J.; Moreno, E.; Porto, J.A.; Martin-Moreno P.; *Phys. Rev. Lett.*, (2005), 95, 103901.

- [159] Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W.; *Nature*, (2003) 424, 824.
- [160] Bethe, H. A.; *Phys. Rev.*, (1944) 66, 163.
- [161] Genet, C.; Ebbesen, T. W.; *Nature*, (2007) 445, 39.
- [162] Degiron, A.; Lezec, H. J.; Yamamoto, N.; Ebbesen, T. W.; *Opt. Commun.*, (2004) 239,61.
- [163] Porto, J. A.; Garcia-Vidal, F. J.; Pendry, J. B.; *Phys. Rev. Lett.*, (1999) 83, 2845.
- [164] Garcia-Vidal, F. J.; Moreno, E.; Porto, J. A.; Martin-Moreno, L.; *Phys. Rev. Lett.*, (2005) 95, 103901.
- [165] Koerkamp, K. J. K.; Enoch, S.; Segerink, F. B.; van Hulst, N. F.; Kuipers, L.; *Phys. Rev. Lett.*, (2004) 92, 183901.
- [166] Degiron, A.; Ebbesen, T. W.; *J. Opt. Pure Appl. Opt.*, (2005) 7, S90.
- [167] Bravo-Abad, J. Degiron, A.; Przybilla, F.; Genet, C.; Vidal-Garcia, F. J.; Martín-Moreno, L.; Ebbesen, T. W.; *Nature Phys.*, (2006) 2, 120.
- [168] Porto, J. A.; Garcia-Vidal, F. J.; Pendry, J. B.; *Phys. Rev. Lett.*, (1999) 83, 2845.
- [169] Streltner, Y. M.; Bergman, D. J.; *Phys. Rev. B* (1999) 59, R12763.
- [170] Martin-Moreno, L.; Garcia-Vidal, F. J.; Lezec, H. J.; Pellerin, K. M.; Thio, T.; Pendry, J. B.; Ebbesen, T. W.; *Phys. Rev. Lett.*, (2001) 86, 1114.
- [171] Popov, E.; Neviere, M.; Enoch, S.; Reinisch, R.; *Phys. Rev. B* (2000) 62, 16100.
- [172] Barbara, A.; Quemerais, P.; Bustarret, E.; Lopez-Rios, T.; *Phys. Rev. B*, (2002) 66, 161403(R).
- [173] Baida, F. I.; Van Labeke, D.; *Opt. Commun.*, (2002) 209, 17.
- [174] Sarrazin, M.; Vigneron, J.P.; Vigoureux, J.-M.; *Phys. Rev. B*, (2003) 67, 085415.
- [175] Genet, C.; van Exter, M. P.; Woerdman, J. P.; *Opt. Commun.*, (2003) 225, 331.
- [176] Chang, S. -H.; Gray, S. K.; Schatz, G. C.; *Opt. Express*, (2005) 13, 3150.
- [177] Bravo-Abad, J.; Garcia-Vidal, F. J.; Martin-Moreno, J.; *Phys. Rev. Lett.*, (2005) 93, 227401.
- [178] Ghaemi, H. F.; Thio, T.; Grupp, D.; Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J. *Phys. Rev. B*, (1998) 58, 6779.
- [179] Barnes, W. L.; Murray, W. A.; Dintinger, J.; Devaux, E.; Ebbesen, T. W. *Phys. Rev. Lett.*, (2004) 92, 107401.
- [180] Prikulis, J.; Hanarp, P.; Olofsson, L.; Sutherland, D.; Kall, M.; *Nano Lett.*, (2004) 4, 1003.

- [181] Koerkamp, K. J. K.; Enoch, S.; Segerink, F. B.; van Hulst, N. F.; Kuipers, L.; *Phys. Rev. Lett.*, (2004) 92, 183901.
- [182] Ye, Y. -H.; Zhang, J. -Y.; *Opt. Lett.*, (2005) 30, 1521.
- [183] Wang, Q. -J.; Li, J. Q.; Huang, C. -P.; Zhang, C.; Zhu, Y. Y.; *Appl. Phys. Lett.*, (2005) 87, 091105.
- [184] Brolo, A. G.; Kwok, S. C.; Moffitt, M. G.; Gordon, R.; Riordan, J.; Kavanagh, K. L.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (2005) 127, 14936.
- [185] Altewischer, E.; van Exter, M. P.; Woerdman, J. P.; *J. Opt. Soc. Am. B* (2003) 20, 1927.
- [186] Degiron, A.; Lezec, H. J.; Barnes, W. L.; Ebbesen, T. W.; *Appl. Phys. Lett.*, (2002) 81, 4327.
- [187] Lesuffleur, A.; Im, H.; Lindquist, N. C.; Lim, K. S.; Oh, S.-H.; *Opt. Express*, (2008) 16, 220.
- [188] Lesuffleur, A.; Im, H.; Lindquist, N. C.; Lim, K. S.; Oh, S. -H.; *Opt. Express*, (2008) 16, 219.
- [189] Schaadt, D. M.; Feng, B.; Yu, E. T.; *Appl. Phys. Lett.* (2005) 86, 063106.
- [190] Lakowicz, J. R.; *Anal. Biochem.* (2005) 337, 171.
- [191] Min, Q.; Santos, M. J. L.; Giroto, E. M.; Brolo, A. G.; Gordon, R.; *Journal of Physics Chemistry C*, (2008) 12, 15098.
- [192] Morfa, A. J.; Rowlen, K. L.; Reilly III, T. H.; Romero, M. J.; Lagemaat, J. V.; *Appl. Phys. Lett.* (2008) 92, 013504.
- [193] Lindquist, N. C.; Luhman, W. A.; Oh, S-H.; Holmes, R. J.; *App. Phys. Lett.* (2008) 93, 123308.
- [194] Kristofer, T.; Nils-Krister, P.; Olle, I.; Aliaksandr, R.; Igor, V.; Zozoulenko *Appl. Phys. Lett.* (2007) 91, 113514.
- [195] Derkacs, D.; Lim, S. H.; Matheu, P.; Mar, W.; Yu, E. T.; *Appl. Phys. Lett.* (2006) 89, 093103.
- [196] Drexhage, K.H.; *J. Luminesc.* (1970) 12, 693.
- [197] Drexhage, K.H.; in: E. Wolf (Ed.), *Progress in Optics XII*, North-Holland, Amsterdam, 1974, p. 165.
- [198] Ford, G.W.; Weber, W.H.; *Surface Sci.* 109 (1981) 451–481.
- [199] Barnes, W. L.; *J. Mod. Opt.* (1998) 45, 661.

- [200] Adams, A.; Rendell, R.W.; Garnett, R.W.; Hansma, P.K.; Metiu, H.; *Opt. Commun.* 34 (3) (1980) 417.
- [201] DeSaja-Gonzalez, J.; Aroca, R.; Nagao, Y.; DeSaja, J. A.; *Spectrochim. Acta A* (1997) 53, 173.
- [202] Ruppin, R.; *J. Chem. Phys.* (1982) 76 (4) 1681.
- [203] Lakowicz, J. R.; Shen, Y.; Auria, S. D.; Malicka, J.; Fang, J.; Gryczynski, Z.; Gryczynski, I.; *Anal. Biochem.* (2002) 301, 261.
- [204] Malicka, J.; Gryczynski, I.; Fang, J.; Lakowicz, J. R.; *Anal. Biochem.* (2003) 317, 136.
- [205] Gryczynski, I.; Malicka, J.; Gryczynski, Z.; Lakowicz, J. R.; *Anal. Biochem.* (2004) 324, 170.
- [206] Lakowicz, J. R.; Malicka, J.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; *Biochem. Biophys. Res. Commun.* (2003) 307, 435.
- [207] Malicka, J.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; Lakowicz, J. R.; *Anal. Chem.* (2003) 75, 6629.
- [208] Gryczynski, I.; Malicka, J.; Gryczynski, Z.; Lakowicz, J. R.; *J. Phys. Chem. B* (2004) 108, 12568.
- [209] Barnes, W. L.; Murray, W. A.; Dintinger, J.; Devaux, E.; Ebbesen T. W.; *Phys. Rev. Lett.* (2004) 92, 1074011