

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

SAMYLLA BOAZEGEVSKI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DE POLÍMEROS CONJUGADOS
DERIVADOS DE FLUORENOS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA LINEAR A
NÃO-LINEAR ULTRARRÁPIDA**

CURITIBA

2023

SAMYLLA BOAZEGEVSKI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DE POLÍMEROS CONJUGADOS
DERIVADOS DE FLUORENOS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA LINEAR A
NÃO-LINEAR ULTRARRÁPIDA**

**STUDY OF THE PHOTOPHYSICAL BEHAVIOR CONJUGATED POLYMERS
FROM FLUORENES BY ULTRA-FAST LINEAR TO NON-LINEAR
SPECTROSCOPY**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para a aquisição de título de mestra.

Orientador: Jeferson Ferreira de Deus.

Coorientador: Ismael André Heisler.

CURITIBA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



SAMYLLA BOAZEGEVSKI

ESTUDO DO COMPORTAMENTO FOTOFÍSICO DE POLÍMEROS CONJUGADOS DERIVADOS DE FLUORENOS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA LINEAR A NÃO-LINEAR ULTRARRÁPIDA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Física.

Data de aprovação: 18 de Janeiro de 2023

Dr. Jeferson Ferreira De Deus, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Jose Pedro Mansueto Serbena, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Dra. Keli Fabiana Seidel, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 19/01/2023.

Dedico este trabalho à minha família,
pelos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu filho Pedro B. Zamariolli, que me deu durante todo esse tempo apoio para a conclusão do meu mestrado e seu amor incondicional mesmo quando eu tive de lhe roubar tanto de nosso tempo juntos. Eu não sei se iria querer chegar à algum lugar se não fosse por você meu menino.

Agradeço também aos meus orientadores Ismael A. Heisler (UFRGS) e Jeferson F. De Deus (UTFPR), por toda orientação, amizade e apoio incondicional para que o trabalho dessa dissertação acontecesse. Ismael A. Heisler de forma intensa me orientou, durante toda a pesquisa deste trabalho, me guiou nos momentos mais difíceis, teve a gentileza de sempre me ouvir com um “ouvir” aberto sem pré-julgamentos assim me conduzindo ao melhor caminho e, também me proporcionou momentos muito caros de discussões muito ricas no processo da construção deste trabalho. Da mesma forma o professor Jeferson que contribui com minha caminhada acadêmica, já há muitos anos, sempre paciente e contribuindo para meu crescimento e por toda sua contribuição de maneira ativa no meu trabalho.

Agradeço também a professora Keli Fabiana Seidel e ao professor José Pedro Mansueto Serbena por terem aceitado fazer parte de minha banca examinadora de defesa do mestrado.

Agradeço a todos os professores do departamento de Física da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelos ensinamentos ao longo do programa da pós graduação.

Agradeço ao Programa de Pós Graduação em Física e Astronomia, pelo financiamento das passagens para minha ida ao Politécnico di Milano.

Agradeço aos meus familiares e amigos que estiveram junto a mim. Eu simplesmente não teria chegado até aqui sem vocês.

Também agradeço ao amigo e professor Marcus Vinicius S. Kucharski por sua amizade durante toda minha trajetória acadêmica.

Agradeço imensamente a oportunidade disponibilizada de aprendizado e possibilidade de resultados obtidas para esta dissertação, também pelo financiamento de minha acomodação cedida pelo professor Giulio Cerullo e Franco Valduga de Almeida Camargo em seu grupo Ultrafast spectroscopy group no Politécnico di Milano (POLIMI) e a todos do grupo que me auxiliaram em minha estadia.

Um agradecimento a professora Ana Maria de Paula da (UFMG), que esteve no Politécnico di Milano durante minha estadia, por toda sua amizade e apoio.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a minha amiga Juliana de Fátima Prestes Souza por ter me colocado nesta caminhada da Física, sem ter tido o privilégio de trabalhar com você certamente eu não teria escolhido este caminho. E obrigada professora Leni Akcelrud (UFPR) e Denis Turchetti (UFPR) por terem doado as moléculas para os estudos dessa dissertação.

Obrigada a todos.

Seu foco determina a sua realidade.
(Qui-Gon Jin a Anakin (Jake Lloyd), 1999).

RESUMO

Um estudo detalhado das propriedades fotofísicas dos polímeros baseados em derivados de fluoreno foi realizado através de espectroscopia não linear ultrarrápida. As cadeias poliméricas foram estudadas em solução, onde a absorção e emissão ocorrem a partir de uma distribuição desordenada de cadeias isoladas, e no estado sólido como um filme, onde as interações intercadeias promovem uma eficiente transferência de energia. A fotoexcitação coerente produz éxcitons delocalizados, que relaxam e se localizam nos cromóforos de menor energia nas cadeias poliméricas em uma escala de tempo de 100 fs. Isso é revelado pela evolução espectral de absorção transiente ultrarrápida, relaxamento de anisotropia e espectroscopia de fluorescência de alta resolução específica de estado excitado. O comportamento fotofísico do polímero em solução e em filme são significativamente diferentes, indicando que não há uma quantidade significativa de conformações de cadeia autocolapsada em solução. Comparado à solução, no filme, o estado excitado relaxa uma ordem de magnitude mais rápido, indicando que as interações intercadeias são fortes, promovendo uma transferência eficiente de energia. As escalas de tempo da dinâmica do éxciton reveladas neste estudo são importantes para a modelagem teórica adicional dessas estruturas poliméricas e ao projetar misturas para uso em dispositivos optoeletrônicos e eletro-ópticos

Palavras-chave: espectroscopia ultrarrápida não linear; polímeros conjugados; fotofísica.

ABSTRACT

A detailed study of the photo physical properties of polymers based on fluorine's derivative is performed through ultrafast nonlinear spectroscopy. The polymer chains are studied in solution, where absorption and emission occur from a disordered distribution of isolated chains, and in solid state as a film, where interchain interactions promote efficient energy transfer. Coherent photoexcitation produces delocalized excitons, which relax and localize on the lowest energy chromophores on the polymer chains on a 100 fs timescale. This is revealed by ultrafast transient absorption spectral evolution, anisotropy relaxation and excited state specific high time resolution fluorescence spectroscopy. The photophysical behavior of the polymer in solution and as a film is significantly different indicating that there is not a significant amount of self-collapsed chain conformations in solution. Compared to solution, in the film, the excited state relaxes an order of magnitude faster, indicating that interchain interactions are strong, promoting efficient energy transfer. The timescales of exciton dynamics revealed in this study are important for further theoretical modeling of these polymer structures and when designing blends for use in optoelectronic and electro-optical devices.

Keywords: ultrafast nonlinear spectroscopy; conjugated polymers; photophysical.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Orbitais híbridos formando as ligações σ e π no átomo de carbono. .	19
Figura 2- A degenerescência dos níveis de energia resultando dois novos orbitais de dois níveis energéticos cada: $\sigma - \sigma^*$ e $\pi - \pi^*$	19
Figura 3- Esquema ilustrando os diferentes níveis de energia, onde uma molécula pode se encontrar.	20
Figura 4-Diagrama de Jablonski	21
Figura 5-Diferentes níveis energéticos, incluindo níveis vibracionais (internos ao poço). A absorção é representada por uma linha vertical.	22
Figura 6-Figura esquemática da sobreposição espectral (área hachurada) entre o espectro de emissão de um doador e o espectro de absorção de um aceitador.	26
Figura 7- Representação esquemática da transferência de energia do tipo Förster demonstrada entre duas espécies, uma doadora (D) e uma aceitadora (A). As linhas tracejadas representam que na troca os elétrons permanecem na mesma espécie.	28
Figura 8- Ilustração da dependência do fator de orientação em função das direções dos dipolos de transição do doador D e do aceitador R.	29
Figura 9-Representação esquemática da transferência de energia do tipo Dexter demonstrada entre duas espécies, uma doadora (D) e uma aceitadora (A). A linha tracejada para direita representa que na troca, o elétron em D* permanece no estado excitado, mas, em espécie diferente, enquanto a linha tracejada para esquerda, indica a permuta do elétron em A no estado fundamental, mas, também, em espécie diferente.	31
Figura 10 - Processo óptico não-linear, onde $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 + \omega_5$ e $k_0 = k_1 + k_2 + k_3 - k_4 + k_5$	39
Figura 11- (a) Geometria de geração de segundo harmônico e (b) diagrama de nível de energia.	41
Figura 12-Geração da soma de frequências: (a) geometria de interação e (b) diagrama de nível de energia.	42
Figura 13-Geração da diferença de frequências: (a) geometria de interação e (b) diagrama de nível de energia.	42
Figura 14-Representação esquemática do tempo em uma escala logarítmica.	43
Figura 15-Diagrama de escala de tempo do movimento de moléculas.	44
Figura 16-Esquema ilustrando os 3 processos que podem ser sondados com a TA.	48
Figura 17-Esquema ilustrativo técnica de absorção transiente.	48
Figura 18-Representação esquemática de uma curva potencial de um sistema molecular.	49
Figura 19-Mapa bidimensional gerado por medidas de espectroscopia de absorção transiente.	50
Figura 20-Representação esquemática dos diferentes tempos de emissão em intensidade de fluorescência e fluorescência resolvida no tempo (TRF).	52
Figura 21- Esquema ilustrativo espectrofotômetro.	54
Figura 22- (a) Setup de bombeio-prova, (b) Amostra no suporte para medida de bombeio-prova.	56
Figura 23- Ilustração metodologia de análise global.	57

Figura 24- Ilustração dos dados no software Glotoran, na parte superior temos a representação estimativa(C,D) DADS e EADS, na parte inferior observamos (E,F) os espectros normalizados.	58
Figura 25-Esquema de absorção transiente.	59
Figura 26 – (a) Estrutura molecular LaPPS 16. (b) Absorção linear normalizada (linha azul) e espectro de fluorescência (linha vermelha).	61
Figura 27- Espectro de absorção transiente do LaPPS 16. A amplitude é dada pela escala de cores.	62
Figura 28 – LaPPS 16 (a) espectros de mudança de transmissão para tempos de população variando de 0,1 até 2 em. (b) Curvas resolvidas no tempo para comprimentos de onda específicos juntamente com o melhor ajuste obtido pela análise de ajuste global.	63
Figura 29 – Espectros de diferença associados ao decaimento (DADS).	64
Figura 30- Medição do decaimento da fluorescência por meio de TCSPC (contagem de fóton único correlacionada com o tempo).	65
Figura 31- A anisotropia LaPPS 16 obtida pela média da região espectral SE..	66
Figura 32 – Medições de fluorescência resolvidas no tempo. (a) Curvas em comprimentos de onda de emissão 452 nm (preto) e 547 (nm) azul e ajuste (vermelho). (b) Fatores pré-exponenciais em função de	67
Figura 33-Conjunto completo de comprimentos de onda de emissão que foram medidos.....	68
Figura 34- Amplitude de fluorescência rápida com os TA DADS.	69
Figura 35- (a) Espectros transitórios para tempos populacionais variando.....	70
Figura 36-Fluorescência resolvida no tempo, comparada a relaxação em dois comprimentos de onda de emissão para LaPPS 16 em solução e filme.....	71
Figura 37-Estrutura molecular LaPPS 10.	85
Figura 38- Na parte superior da ilustração, temos a absorção linear do LaPPS 10, na parte inferior o mapa 2D gerado pela medida de TA.....	85
Figura 39 – Estrutura do LaPPS 59.....	86
Figura 40- Parte superior da figura mostra a absorção linear do LaPPS 59, na parte	86
Figura 41 – Estrutura do LaPPS 81.....	87
Figura 42- Na parte superior do mapa 2D observamos a absorção linear do LaPPS 81, e	87
Figura 43 – Estrutura do LaPPS 8.....	88
Figura 44- Na parte superior é mostrada a absorção linear do LaPPS 8, na parte	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CI	Cruzamento Interno (<i>“Internal Crossing”</i>).
CIS	Cruzamento InterSistema (<i>“InterSystem Crossing”</i>).
CPA	Amplificador de pulsos (<i>Chirped Pulse Amplification</i>)
DO	Densidade óptica
FROG	(<i>Frequency Resolved Optical Gating</i>)
Gap	Banda de energia proibida.
HOMO	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (<i>“High Occupied Molecular Orbital”</i>)
IRF	Função resposta
LED	Diodo Emissor de Luz (<i>“Light-Emitting Diodes”</i>)
LUMO	Orbital Molecular Mais Baixo Não Ocupado (<i>“Low Unoccupied Molecular Orbital”</i>).
MIR	Infravermelho médio
NLO	Fenômenos ópticos não-lineares (<i>Nonlinear Optics</i>)
OPA	Amplificação paramétrica óptica (<i>Optical Parametric Amplifier</i>)
SHG	Geração segundo harmônico (<i>Second Harmonic Generation</i>)
TA	Absorção transiente (<i>Transient Absorption</i>)
TRF	Fluorescência resolvida no tempo
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Motivação	16
1.2	Objetivos	17
2	POLÍMEROS CONJUGADOS	17
3	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA	20
3.1	Processos Fotofísicos	21
3.1.1	Espectroscopia eletrônica de Absorção	22
3.1.2	Espectroscopia eletrônica de emissão	23
3.1.2.1	Processos Intramoleculares	23
3.1.2.2	Processos intermoleculares	24
3.1.2.3	Agregados	25
3.2	Transferência de energia	25
3.2.1	Mecanismo de Transferência de Energia	26
3.2.1.1	Transferência Não Radiativa de Energia	26
3.2.1.1.1	<i>Transferência de energia tipo Förster</i>	27
3.2.1.1.2	<i>Transferência de energia tipo Dexter</i>	30
4	ESPECTROSCOPIA NÃO LINEAR	32
4.1	Geração de pulsos ultracurtos	32
4.1.1	Descrição do pulso laser	34
4.2	Óptica não-linear	37
4.2.1	Algumas observações gerais sobre óptica não-linear	39
4.2.2	Descrição dos processos NLO	40
4.2.2.1	Geração de Segundo Harmônico (SHG)	40
4.2.2.2	Geração de diferença de frequências.....	42
4.3	Escalas de tempo para investigação da dinâmica das moléculas ... 43	
4.4	FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA RESOLVIDA NO TEMPO	45
4.4.1	Espectroscopia de absorção transiente.....	46
4.4.2	Fluorescência resolvida no tempo (TRF).....	51
5	EXPERIMENTAL	54
5.1	Preparação de amostras	54
5.2	Metodologia	55
5.2.1	Fluorescência resolvida no tempo	55
5.3	Setup pump-probe	55
5.3.1	Tratamento de dados	56

5.4	Compreendendo o espectro de absorção transiente.....	58
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
7	CONCLUSÕES	74
8	TRABALHOS FUTUROS.....	75
9	TRABALHOS PUBLICADOS FRUTOS DA PESQUISA.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77
	APÊNDICE.....	85

1 INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas a nanotecnologia tem possibilitado uma revolução na ciência e na tecnologia, a síntese de novas estruturas criando novos materiais e a inovação dos procedimentos possibilitaram amplificar a capacidade de manipular átomos e moléculas nas quantidades e combinações desejadas. Os semicondutores orgânicos tem despertado grande interesse nas pesquisas que envolvem a nanotecnologia, devido às diversas possibilidades de aplicações, por exemplo células solares, diodos orgânicos emissores de luz, transistores de efeito de campo, sensores de gás, etc [1-5]. O desenvolvimento de novas fontes de energia limpa e sustentáveis é necessário para contribuir com o futuro do planeta, assim como outros dispositivos. E por isso, os semicondutores orgânicos tem despertado grande interesse, pois possibilitam a construção desses dispositivos de maneira promissora, por sua versatilidade e seu baixo custo.

Assim uma descrição mais rigorosa da natureza física dos estados foto-excitados em materiais orgânicos deve levar em conta os mecanismos fundamentais e, uma compreensão completa de suas implicações pode ser essencial para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos mais eficientes, promovendo sua otimização, além de dar suporte a uma gama de aplicações tecnológicas em diversas áreas. E é aqui que a pesquisa baseada em espectroscopia ultrarrápida pode contribuir substancialmente e, pode-se encontrar na literatura, muitas dessas aplicações bem-sucedidas a diversos sistemas naturais e sintéticos [21-27].

Para entender os mecanismos físicos que determinam a uma dada estrutura molecular é necessário descrever e quantificar os seus estados eletrônicos e vibracionais, as suas interações e a dinâmica de excitações. Desde a absorção da energia solar na fotossíntese aos dispositivos baseados em semicondutores, a dinâmica de excitações se desenrola em escalas de tempo de femtosegundos a picosegundos e, os mecanismos que determinam essas escalas desempenham um papel crucial em seu funcionamento, ou melhor, na eficiência de operação adquirida nestes dispositivos. O desenvolvimento de lasers de femtosegundo permitiu o surgimento de uma série de técnicas de espectroscopia ultrarrápida cada vez mais complexas que estão sendo aplicadas com sucesso em problemas físicos, químicos e biológicos muito importantes nas últimas duas décadas.

O desejo de se compreender os processos fotofísicos subjacentes à colheita de luz gerou um enorme impacto acadêmico nas duas últimas décadas [39]. Isso estimulou o desenvolvimento de novos métodos experimentais. Portanto, essa proposta visa contribuir de forma significativa para a compreensão da fotofísica de estruturas poliméricas projetadas com a capacidade de realizar a absorção da luz de forma eficiente. A compreensão dos acoplamentos excitônicos e vibrônicos de estado excitado requer uma combinação de análise de dados experimentais com modelos teóricos.

O entendimento fotofísico básico subjacente à atividade óptica e eletrônica de materiais optoeletrônicos é uma área de pesquisa muito ativa devido à complexidade dos estados excitados de tais estruturas.

1.1 Motivação

A motivação para o desenvolvimento deste projeto foi a necessidade de compreender a natureza e os mecanismos das transições ópticas que ocorrem nos polímeros conjugados quando estão sob a incidência de luz e ou quando estão sob a ação de campos elétricos. Esta compreensão é de grande importância, pois permite a otimização dos dispositivos que possam ser desenvolvidos.

Na construção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, os polímeros conjugados apresentam vantagens quando comparados com os semicondutores inorgânicos. Eles possibilitam construção de dispositivos em substratos flexíveis, permitem formação de filmes em grandes áreas e em temperatura ambiente com uso de técnicas simples para deposição das soluções poliméricas sobre os substratos [6-11].

As pesquisas para elucidar a natureza e os mecanismos das transições ópticas que ocorrem nestes materiais tem sido abordadas tanto na indústria quanto no meio acadêmico científico. Em diversos dispositivos é necessário ter materiais que apresentem grande capacidade de absorção da radiação incidente para conversão de fótons em pares elétrons-buracos e alta capacidade de dissociação desses pares [68]. Por essas razões, é desejável um material com alto coeficiente de absorção em toda a faixa espectral correspondente ao visível. A morfologia dos filmes e a mobilidade dos portadores de cargas são importantes parâmetros na caracterização elétrica do semicondutor orgânico e conseqüentemente na eficiência de um dispositivo.

Os processos fotofísicos nos polímeros conjugados têm sido exaustivamente estudados, mas ainda há questões interessantes a serem resolvidas. Por exemplo, como controlar as propriedades emissoras de luz em diferentes ambientes, também é importante que as propriedades no estado sólido sejam bem compreendidas, pois o comportamento fotofísico pode ser alterado fortemente ao passar da análise da solução para o estado sólido [3].

1.2 Objetivos

O objetivo principal é compreender o experimento (*setup*) de espectroscopia ultrarrápida multidimensional para aplicação ao estudo de novos e promissores materiais energeticamente eficientes e aplicar este conhecimento para descrever detalhadamente o comportamento fotofísico de polímeros conjugados.

Especificamente:

- Realizar um estudo detalhado do comportamento fotofísico do polímero Poly[(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl)-1,2-ethenediyl-1,4-phenylene-1,2-ethenediyl] denominado de LaPPS16 através da espectroscopia linear e não-linear ultrarrápida;
- Aplicar a técnica da espectroscopia linear e não-linear ultrarrápida em outros polímeros, como o LaPPS 10, LaPPS 81, LaPPS 8 e LaPPS 59;
- Estudar as propriedades fotofísicas dos polifluorenos.

2 POLÍMEROS CONJUGADOS

Feynman descreve um modelo simplificado, baseado no formalismo dependente do tempo, para uma ligação química entre dois átomos de hidrogênio e para um arranjo unidimensional de átomos do mesmo elemento [65].

Este modelo pode ser estendido para ligações químicas entre outros átomos, assim ocorre o levantamento da degenerescência quando ocorre a ligação entre dois átomos. Para os estados moleculares oriundos desta abertura da degenerescência dá-se o nome de orbitais ligante (σ) e antiligante (σ^*) da molécula. Este nome tem origem na natureza estável do primeiro orbital e instável do segundo

orbital. Para o arranjo com maior número de átomos, o número de novos orbitais é o mesmo que o de átomos ligados.

Na ligação química entre muitos átomos agrupados unidimensionalmente, o número de estados chega a ser imenso, sendo que a diferença de energia entre estes níveis sequentes pode ser desprezível e deste modo há uma banda de energia. Foi através de modelos de bandas de energia que se conseguiu a explicação unificada sobre as naturezas isolante, condutora e semicondutora elétrica dos materiais.

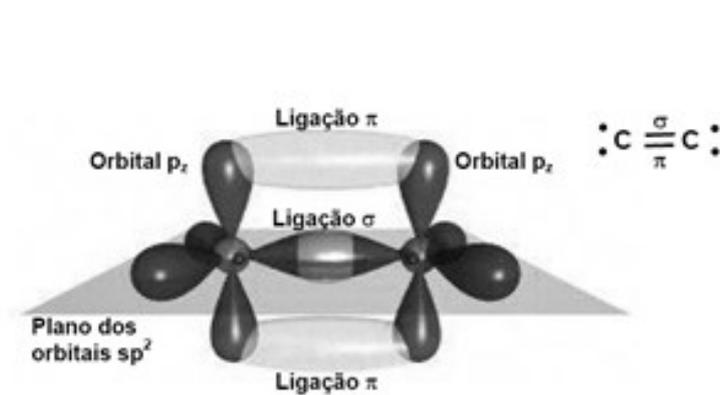
Nos polímeros, a sua propriedade de isolamento elétrico tem origem na completa saturação dos átomos de carbono na cadeia polimérica, ou seja, cada um dos átomos está ligado a quatro outros átomos.

A consequência desta saturação dos átomos de carbono, as ligações químicas são do tipo σ (*frontal*). Isso implica em uma banda de valência completamente preenchida e em uma banda de condução completamente vazia com uma banda de energia proibida (*gap*) entre estas bandas da molécula superior a 6 eV, o que se caracteriza tais materiais como isolantes. Para que ocorra uma transição eletrônica entre estas bandas, seria necessária uma grande quantidade de energia, o que resultaria em uma permanente degradação das moléculas, aniquilando irreversivelmente as ligações que garantem sua coesão [66].

Os polímeros conjugados são materiais que podem apresentar características eletroativas e fotoativas. O uso destes polímeros com um sistema de elétrons π delocalizados em dispositivos optoeletrônicos, apresentam um futuro promissor em vários campos. Os materiais orgânicos tem como elemento fundamental o carbono. O átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, onde dois ocupam o orbital s e os outros dois ocupam um orbital p cada um. O átomo de carbono tem a capacidade de hibridizar seus orbitais permitindo que ocorram ligações simples, duplas e triplas com outros átomos.

Os orbitais sp^2 derivam da hibridização entre um orbital s e dois p que formam uma configuração mais estável para o átomo de carbono, acomodando três elétrons. As ligações carbono-carbono podem então ocorrer pela sobreposição entre orbitais sp^2 (ligações σ) e pela sobreposição entre orbitais p_z (ligações π) conforme a Figura 1 [12-14].

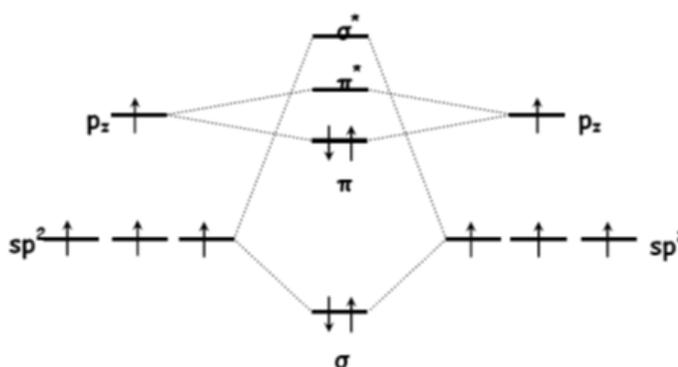
Figura 1-Orbitais híbridos formando as ligações σ e π no átomo de carbono.



Fonte: Adaptada referência 12.

Cada átomo de carbono pode efetuar ligações duplas com os átomos adjacentes, sendo uma ligação σ e uma ligação π . A sobreposição de dois orbitais leva a um desdobramento da degenerescência energética gerando alternância de ligações simples e duplas ao longo de uma cadeia de átomos de carbono e conseqüentemente a formação de uma banda energética onde certos valores de energia são proibidos. Entre dois carbonos adjacentes são formados quatro orbitais, os orbitais ligantes σ e π e os orbitais antiligantes σ^* e π^* . No estado fundamental (menor energia) cada orbital ligante pode comportar dois elétrons com spins opostos, enquanto que os orbitais antiligantes estão vazios, apresentando uma configuração mais estável [67].

Figura 2- A degenerescência dos níveis de energia resultando dois novos orbitais de dois níveis energéticos cada: $\sigma - \sigma^*$ e $\pi - \pi^*$.



Fonte: Referência 15

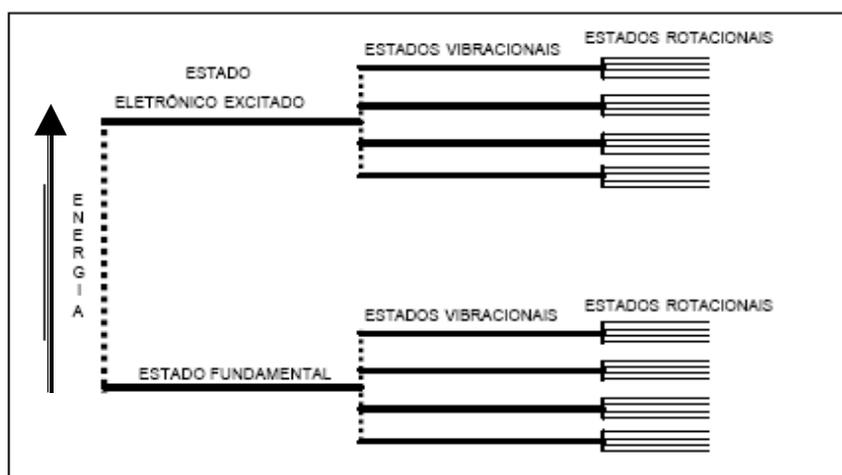
A Figura 2 ilustra a diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia σ , e o orbital molecular desocupado de menor energia σ^* e a diferença de energia entre o orbital π e π^* , observa-se que esta diferença de energia é bem menor [12]. A diferença de energia entre os orbitais π e π^* para o átomo de carbono, normalmente encontra-se em uma faixa que permite à absorção ótica na região visível do espectro eletromagnético [66-67]. Aplicando a teoria de orbitais ligantes e antiligantes para uma cadeia com um número infinito de carbonos, a interação entre os orbitais π permitirá que elétrons fiquem delocalizados na cadeia polimérica, surgindo assim uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos assemelhando-se a uma distribuição de bandas de energia.

O perfil das bandas de energia depende das distâncias Inter atômicas e da natureza da ligação química. A maior parte dos polímeros conjugados possui uma lacuna de energia entre as bandas de valência e condução denominada de “gap” de energia com valores entre 1,5 eV e 3,5 eV e assim são denominados de semicondutores orgânicos [15-17].

3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

A interação da radiação eletromagnética com a matéria e os conceitos da mecânica quântica possibilitam uma melhor compreensão das estruturas moleculares.

Figura 3- Esquema ilustrando os diferentes níveis de energia, onde uma molécula pode se encontrar.



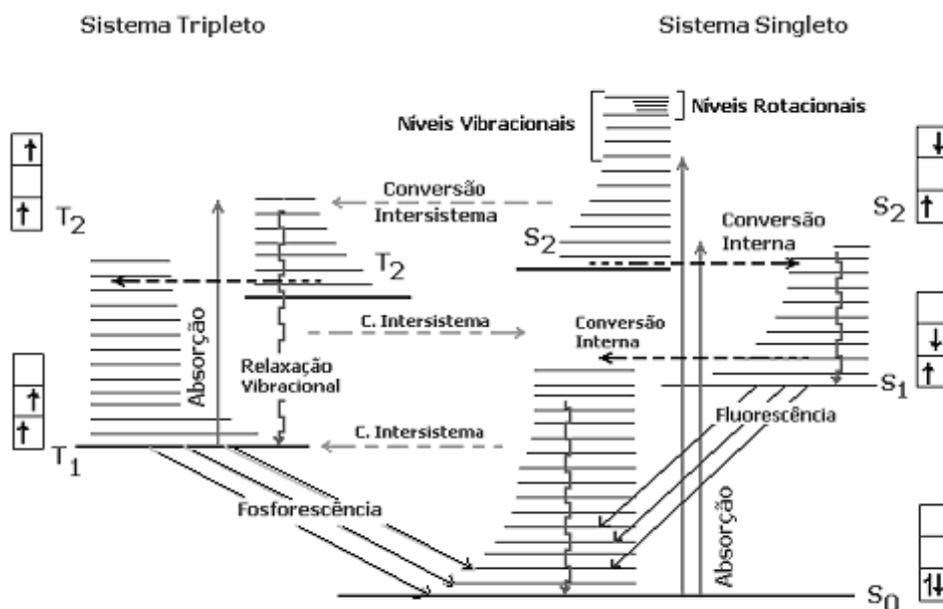
Fonte: Autoria Própria.

A Figura 3 representa um esquema da energia total de uma molécula a qual é a somatória das energias de ligação eletrônica, vibracional e rotacional [69-70]. Um estado eletrônico é dividido em uma série de níveis vibracionais e um nível vibracional é dividido em uma série de níveis rotacionais.

3.1 Processos Fotofísicos

Um processo fotofísico resulta da excitação eletrônica de uma molécula através radiação eletromagnética não ionizante. Para ocorrer a interação entre o fóton incidente e a molécula há a necessidade de ressonância entre a energia do fóton e os níveis energéticos envolvidos na transição. Na Figura 4, o diagrama de Jablonski representa as possíveis transições que uma molécula pode sofrer entre os diversos estados eletrônicos [18,19]. Os símbolos S_0 , S_1 , T_2 , etc., referem-se ao estado eletrônico fundamental (S_0), primeiro estado singlete excitado (S_1), primeiro estado tripleto excitado (T_1) e assim por diante. As linhas horizontais representam os níveis vibracionais de cada estado eletrônico. Setas cheias indicam transições radiativas e setas pontilhadas indicam transições não radiativas. As caixas detalham os spins eletrônicos em cada orbital [19].

Figura 4-Diagrama de Jablonski



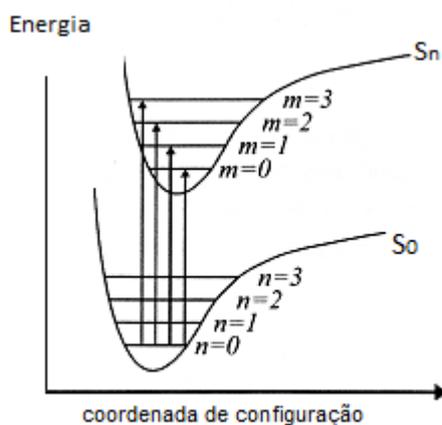
Fonte: Referência 19.

3.1.1 Espectroscopia eletrônica de Absorção

Quando uma molécula absorve uma radiação eletromagnética podem ocorrer transições eletrônicas, elétrons são excitados do estado fundamental S_0 para estados excitados de maior energia. Quanto maior a energia da radiação incidente, estados de maior energia serão excitados, energia maiores podem produzir quebra de ligações e dissociação do material. As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são de menor energia, que em geral são alcançadas por espectroscopia UV-Vis, isso pode ser visto na figura 2. A Figura 5 representa a absorção de uma molécula orgânica, onde os estados energéticos dos estados excitado e fundamental estão em função da coordenada da configuração, a qual representa a posição dos núcleos atômicos.

As linhas horizontais representam os diferentes modos vibracionais, cada qual com uma energia [19].

Figura 5-Diferentes níveis energéticos, incluindo níveis vibracionais (internos ao poço). A absorção é representada por uma linha vertical.



Fonte: Adaptada da referência 20.

Normalmente a configuração de equilíbrio no estado excitado não é a mesma do estado fundamental, isto implica que a distância entre os átomos da ligação seja diferente nos dois estados. A intensidade da transição entre os dois estados depende da sobreposição das funções de onda dos modos vibracionais envolvidos [20,21].

3.1.2 Espectroscopia eletrônica de emissão

Quando uma molécula é excitada a um estado eletrônico com maior energia, diversos mecanismos de desativação podem ocorrer até que a mesma volte ao estado eletrônico de menor energia, denominado de estado eletrônico fundamental. O excesso de energia da molécula excitada pode ser dissipado através de processos intramoleculares e intermoleculares, que podem ser vistos conforme figura 4. A predominância relativa destes processos depende das estruturas moleculares e da vizinhança das moléculas.

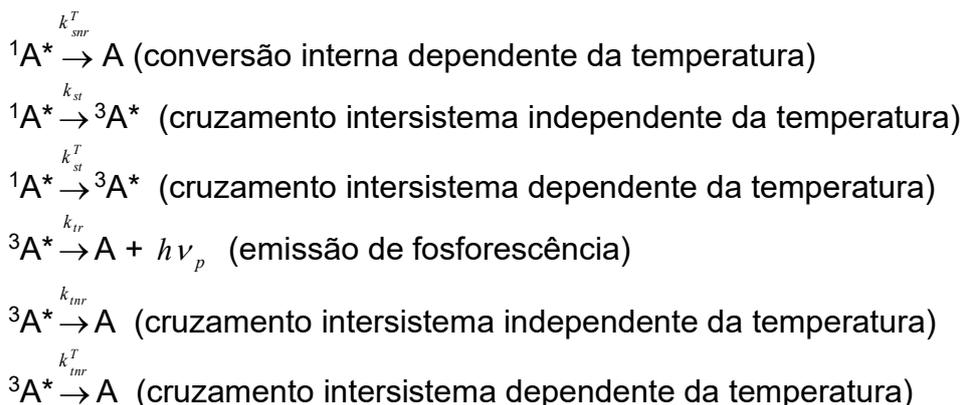
3.1.2.1 Processos Intramoleculares

Quando uma molécula absorve um fóton, ocorrendo a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$, a molécula vai para um estado eletrônico mais energético S_n ($n > 1$), processos não radiativos extremamente rápidos (0,1 ps) podem atuar na relaxação energética dos portadores fotoexcitados caindo para o estado singleto excitado de menor energia S_1 este processo é denominado de conversão interna (CI), produzindo um estado de mais baixa energia, porém de mesma multiplicidade de spin. Pode ocorrer um outro processo denominado de cruzamento intersistema (CIS) que faz o elétron decair para um estado de menor energia tripleto excitado T_n . Neste caso a multiplicidade de spin é diferente, degradando parcialmente a energia através da inversão de spin.

Além dos processos não radiativos, podem ocorrer processos radiativos, que a transição na qual ocorre a emissão de um fóton quando a molécula decai de um estado de maior energia para um estado de menor energia. Os processos radiativos de emissão são a fluorescência e a fosforescência. Quando os processos de emissão envolvem estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins é denominado de fluorescência e ocorre em uma escala temporal de nano-segundos (10^{-9} segundos). Quando envolve estados eletrônicos de multiplicidades de spins diferentes é a fosforescência, muito mais lenta (na escala de milisegundos a segundos) [22].

Considerando apenas os processos unimoleculares pode - se definir:





onde:

A = molécula no estado eletrônico fundamental

${}^1A^*$ = molécula no estado eletrônico singleto excitado

${}^3A^*$ = molécula no estado eletrônico tripleto excitado

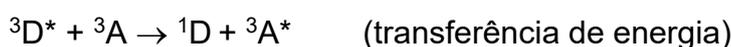
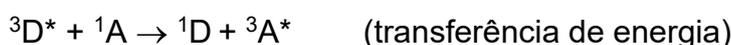
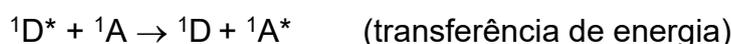
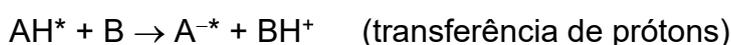
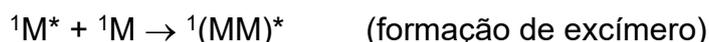
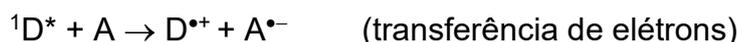
k = constantes de velocidade para as transições radiativas e não radiativas (nr).

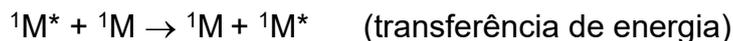
3.1.2.2 Processos intermoleculares

Processos intermoleculares podem ocorrer em sistemas concentrados ou agregados, devido às interações entre duas ou mais moléculas de mesma espécie ou de espécies diferentes. O processo é denominado de homopolar se a interação ocorre entre duas moléculas de mesma espécie e é heteropolar se a interação for entre duas moléculas de espécies diferentes [71]. Concentrações maiores favorecem os processos intermoleculares, mas não inibem totalmente os processos intramoleculares.

Os principais processos fotofísicos intermoleculares responsáveis pela extinção da fluorescência em moléculas excitadas são:

$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{calor}$ (colisão com átomos pesados ou espécies paramagnéticas)





Os sobrescritos representam 1 para singleto, 3 para tripleto e (*) para espécie excitada. As letras indicam: D (doador), A (receptor), H (próton), B (base de Lewis), M (espécie emissora) e Q (espécie extintora).

Observamos pelo diagrama acima que a maioria envolve um processo rápido de transferência de um doador para um receptor: transferência de elétrons, transferência de prótons ou transferência de energia [23].

3.1.2.3 Agregados

Soluções muito concentradas possibilitam a formação de agregados no estado fundamental. Agregados no estado fundamental alteram o espectro de absorção e o espectro de fluorescência, e normalmente o espectro de emissão é deslocado para regiões de maiores comprimentos de onda [72]. Os agregados são formados devido à interação entre unidades cromóforicas paralelas, quando a interação é muito forte, pode formar novas espécies no estado fundamental, sendo possível a interação entre mais de um par de moléculas, formando excímeros. [24].

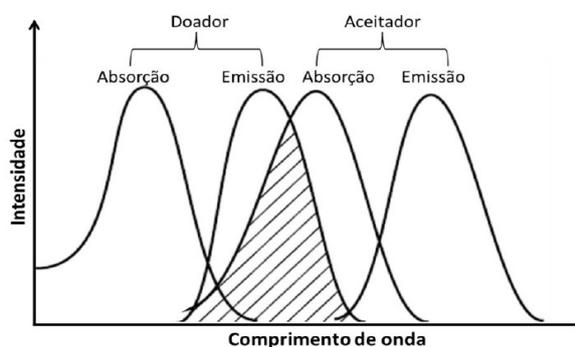
3.2 Transferência de energia

Segundo Birks [25,26], o transporte de energia entre moléculas pode ser descrito como transferência de energia, se ocorrer entre moléculas de diferentes espécies, e migração de energia se as moléculas são da mesma espécie [27,28]. O transporte de energia pode ocorrer por processos radiativos e não radiativos.

Processos radiativos acarretam na emissão de um fóton por uma molécula doadora e sua reabsorção, isto é, sua subsequente absorção por uma molécula aceitadora. Já nos processos não radiativos, não há emissão de fótons, isto é, a transferência de energia se dá por um acoplamento dipolo-dipolo [29]. Nos dois casos, duas espécies, uma doadora e outra aceitadora, será adotado doador (D) e aceitador (A), interagem provocando a transferência da excitação.

A sobreposição espectral da emissão da molécula doadora com o espectro de absorção da molécula aceitadora é fundamental para que haja transferência de energia, Figura 6. Dependendo da distância entre as espécies envolvidas e do caráter da transferência de energia, diferentes mecanismos podem ser observados, quanto maior a sobreposição, maior é a taxa de transferência [27].

Figura 6-Figura esquemática da sobreposição espectral (área hachurada) entre o espectro de emissão de um doador e o espectro de absorção de um aceitador.



Fonte: Autoria Própria.

3.2.1 Mecanismo de Transferência de Energia

A transferência radiativa pode ser observada entre os estados singleto-singleto, e entre os estados tripleto-singleto, levando-se em consideração o caráter da transição eletrônica [30,31]. Processos de transferência radiativa envolvem a emissão de um fóton, por uma molécula doadora, e subseqüentemente, a absorção desse fóton pela molécula aceitadora.

A transferência radiativa é um processo que ocorre em duas etapas: um fóton emitido por um doador (D): $D^* \rightarrow D + h\nu$; e a absorção por um aceitador quimicamente diferente (A) ou idêntico (D): $h\nu + A \rightarrow A^*$ ou $h\nu + D \rightarrow D^*$.

Esse tipo de transferência precisa, especificamente, de emissão e absorção eficientes, devido a inexistência da interação direta entre as moléculas doadora (D) e aceitadora (A), uma vez que o tempo de decaimento do doador não é perturbado pelo processo ou pela concentração de moléculas aceitadoras. Dessa forma, a eficiência da transferência de energia é regida pela quantidade de sobreposição entre os espectros, o de fluorescência do doador e o de absorção do aceitador. Na proporção em que a concentração do aceitador é aumentada, é diminuída a intensidade da fluorescência do doador, sem que haja alteração no tempo de decaimento da fluorescência do mesmo [32]. Geralmente, a transferência radiativa de energia ocorre em líquidos menos densos impedindo, assim a sua interação por meios não radiativos.

3.2.1.1 Transferência Não Radiativa de Energia

Outra forma de transferência de energia consiste em uma única etapa envolvendo o decaimento do doador e a excitação do aceitador simultaneamente, isto

é: $D^* + A \rightarrow D + A^*$. A transferência não radiativa apresenta, justamente, ao contrário da radiativa, uma interação entre as moléculas doadoras e aceitadoras, onde o tempo de decaimento das moléculas doadoras são afetadas pela presença das moléculas aceitadoras, acontecendo sem a emissão do fóton, e podendo ocorrer devido a diferentes mecanismos de interação; tanto quanto por interações de Coulomb, conhecida como transferência de energia tipo Förster, que consiste a partir de interações dipolares (dipolo elétrico do aceitador com o dipolo elétrico do doador) de longo alcance, tanto como por troca direta de carga, conhecida como transferência de energia tipo Dexter, na qual há interações devido à sobreposição dos orbitais moleculares, há troca direta de elétrons entre o doador e o aceitador. Este tipo de processo de transferência de energia é mais lento que as relaxações vibracionais, irreversível, possui fraco acoplamento entre as moléculas relacionadas e ainda pode ser descrito pela teoria da perturbação [28].

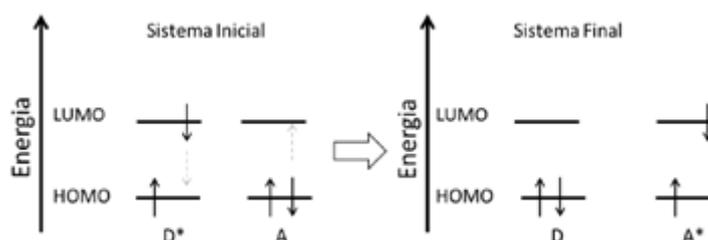
3.2.1.1.1 Transferência de energia tipo Förster

Explicada teoricamente pela primeira vez por *Theodor Förster*, no final da década de 1940, a transferência de energia tipo *Förster* é comumente conhecida por FRET (do inglês, *Förster Resonance Energy Transfer*) [33]. Esse tipo de processo ocorre de modo não radiativo pelo qual um estado excitado de uma molécula doadora transfere energia para uma molécula aceitadora de estado fundamental próxima, através do acoplamento dipolo- dipolo não radiativo de longo alcance (interação pelo acoplamento coulombiano entre os dipolos de transição). Sendo assim, o FRET consiste na interação entre o doador e o aceitador pela ressonância dipolo-dipolo dos envolvidos [34-36].

Neste tipo, o elétron que está inicialmente excitado no doador (D^*) regressa ao orbital do estado fundamental (D), enquanto que simultaneamente um elétron no aceitador (A) é promovido ao estado excitado (A^*). Na Figura 7 estão representados de forma esquematizada os níveis de energia HOMO e LUMO das espécies doadora (D) e aceitadora (A). Inicialmente, a espécie doadora está com um elétron no estado excitado (D^*), enquanto a molécula aceitadora está com um elétron no estado fundamental (A). O retorno do primeiro elétron para o estado fundamental (D) provoca uma excitação simultânea no outro elétron, deixando-o no estado excitado (A^*). Após a transferência, o aceitador está eletronicamente no estado excitado, enquanto o

doador no fundamental. Desse modo, através de troca eletrônica, ocorreu a transferência de excitação (energia) de forma não radiativa entre os relacionados [28,29].

Figura 7– Representação esquemática da transferência de energia do tipo Förster demonstrada entre duas espécies, uma doadora (D) e uma aceitadora (A). As linhas tracejadas representam que na troca os elétrons permanecem na mesma espécie.



Fonte: Autoria Própria.

Devido a conservação da energia, a molécula aceitadora deve ter estados de energia disponíveis de tal forma que o ganho de energia do aceitador seja igual à perda de energia da molécula doadora. A taxa da transferência de energia (K_{FRET}) é inversamente proporcional à sexta potência da distância entre os momentos de dipolo de transição das espécies doadora e aceitadora (r), e diretamente proporcional ao fator de alinhamento dos dipolos (k), sendo assim a taxa de transferência de energia, K_{FRET} determinada por:

$$K_{FRET} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1)$$

onde τ_D é o tempo de vida do estado excitado do doador na ausência do aceitador (fluorescência do éxciton), r é a distância entre doador e aceitador e R_0 é o raio de Förster. Quando $r = R_0$, a taxa de transferência de energia equivale à taxa de decaimento da molécula doadora na ausência da aceitadora, isto é, $K_{FRET} = \frac{1}{\tau_D}$. Observa-se, também, a clara dependência da taxa de transferência de energia em função da sexta potência da distância entre o doador e o receptor [10]. A expressão completa para a taxa da transferência de energia Förster é dada por:

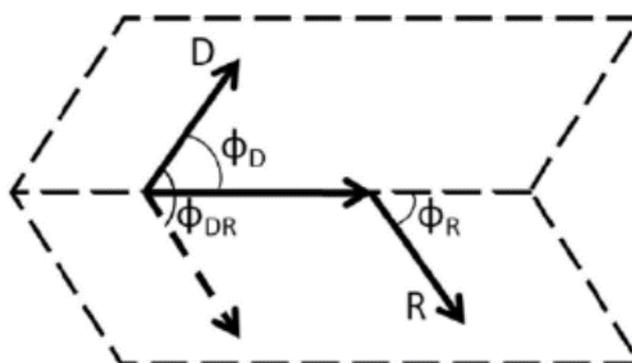
$$K_{FRET} = \frac{k^2 Q_D}{\tau_D r^6} \left(\frac{9000 \ln 10}{128 \pi^5 N n^4} \right)^6 \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_R(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2)$$

onde k^2 é o fator de orientação dos momentos de dipolo de transição entre doador e aceitador, dada por

$$k^2 = (\cos\phi_{DR} - 3\cos\phi_D\cos\phi_R)^2 \quad (3)$$

na qual $\cos\phi_{DR}$ é o ângulo entre os momentos de dipolo de transição do doador e aceitador, $\cos\phi_D$ é o ângulo entre o momento de dipolo do doador e o vetor que o une ao aceitador e $\cos\phi_R$ é o ângulo entre o momento de dipolo do aceitador e o vetor que o une ao doador, conforme ilustrado na Figura 8, dado que o momento de dipolo da molécula é maior no estado excitado do que no estado fundamental.

Figura 8– Ilustração da dependência do fator de orientação em função das direções dos dipolos de transição do doador D e do aceitador R.



Fonte: Adaptada da ref. 10.

Ainda, na equação 2, Q_D é a eficiência quântica de fotoluminescência do doador, n é o índice de refração, ϵ_R é o coeficiente de extinção molar do aceitador e F_D é o espectro de emissão do doador. A integral refere-se as sobreposições entre os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador e quantifica a interação dipolo-dipolo entre ambos.

Assim, o raio de *Förster* é definido como a distância limite de separação das espécies, onde a probabilidade de transferência não radiativa é igual à probabilidade do decaimento radiativo do doador. O raio de *Förster* é a distância crítica

em angströms entre a molécula doadora e a aceitadora em que a probabilidade de transferência de energia de ressonância entre as moléculas é de 50%. Podemos encontrar o raio de *Förster* utilizando a equação 2, ou a equação 4:

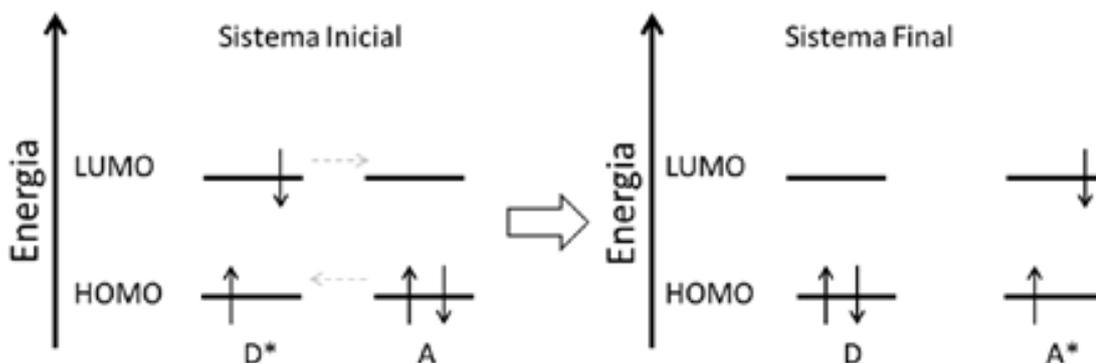
$$R_0 = 9,78 \times 10^2 \left[\frac{k^2 Q_D}{n^4} \int_0^\infty F_D(\lambda) \epsilon_R(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{\frac{1}{6}}, \quad (4)$$

Por ser um mecanismo de natureza não radiativa, esta transferência de energia implica em uma queda na intensidade na emissão e no tempo de vida do estado eletrônico excitado do doador. O FRET é frequentemente observado em células solares e diretamente relacionada com o aumento de eficiência de conversão de potência, pois ela tem se demonstrada como um meio eficaz de melhoria no desempenho de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, possuindo um papel importante no transporte, extração e dissociação do éxciton [10].

3.2.1.1.2 Transferência de energia tipo Dexter

Formulada no início da década de 1950, a transferência de energia do tipo *Dexter*, compreende uma comutação de elétrons na qual há uma troca simultânea de dois elétrons entre o doador e o aceitador, denominada, assim, como uma super-troca [37]. Tal processo se dá quando o elétron que está no estado excitado do doador (D^*) desloca-se para o estado excitado do aceitador (A^*), ao mesmo tempo que o elétron que está no estado fundamental do aceitador (A) muda-se para o estado fundamental do doador (D). A Figura 9 representa esquematicamente os níveis de energia HOMO e LUMO das espécies doadora (D) e aceitadora (A). Observa-se que, no Sistema Inicial, a molécula doadora está com um elétron no estado excitado (D^*), enquanto a espécie aceitadora está com um elétron no estado fundamental (A). Em razão da sobreposição das funções de onda, um elétron passa para o estado excitado do aceitador (A^*), e um outro elétron passa para o estado fundamental do doador (D). Após a transferência, o aceitador está eletronicamente no estado excitado, enquanto o doador no fundamental. Desse modo, através de troca eletrônica, ocorreu a transferência de excitação (energia) de forma não radiativa entre os relacionados [28,29,37].

Figura 9-Representação esquemática da transferência de energia do tipo Dexter demonstrada entre duas espécies, uma doadora (D) e uma aceitadora (A). A linha tracejada para direita representa que na troca, o elétron em D* permanece no estado excitado, mas, em espécie diferente, enquanto a linha tracejada para esquerda, indica a permuta do elétron em A no estado fundamental, mas, também, em espécie diferente.



Fonte: Autoria Própria.

Para que ocorra a troca de elétrons é fundamental a sobreposição entre as funções de ondas das espécies envolvidas. Dessa maneira, para que haja ocorrência da transferência, a distância entre as espécies deve ser na ordem do tamanho molecular, diferentemente do observado para a FRET.

As interações multipolares são de alcance mais curto que as interações dipolo-dipolo porque elas diminuem com a maior potência inversa da distância intermolecular. Por causa do tempo de vida dos estados tripletos serem maiores que os singletos, a transferência do tipo Dexter, de forma geral, é observada quando a transição é proibida, ou seja, o mecanismo de Dexter, eventualmente, ocorrerá em processos com transições de spin proibidas.

A taxa de transferência K_{Dexter} é dependente da sobreposição espectral J , mas diferente da FRET, independe dos momentos de transição [28]. Assim, a taxa de transferência K_{Dexter} pode ser representada como:

$$K_{Dexter} = B e^{-2\frac{r}{L}J}, \quad (5)$$

onde B é uma constante de acoplamento que não está ligada diretamente às propriedades ópticas, L está relacionado ao raio do orbital dos estados das espécies envolvidas e r é a distância entre o doador e o aceitador.

Recentemente, a teoria acerca desse mecanismo de transferência está sendo amplamente estudada no desenvolvimento de OLEDs (diodos orgânicos

emissores de luz, do inglês *Organic Light Emitting Diode*) [88] e de WOLED (diodos orgânicos emissores de luz branca, do inglês *White Organic Light Emitting Diode*) [89].

4 ESPECTROSCOPIA NÃO LINEAR

A óptica não linear pode ser evidenciada no ano de 1875 com as experiências iniciais de John Kerr. Este físico escocês observou no dissulfureto de carbono (CS_2) mudanças em seu índice de refração, quando a amostra foi submetida a um campo elétrico intenso. Somente em 1960 que os fenômenos da óptica não linear tiveram maiores avanços, isso se deu pelo trabalho de Maiman com o desenvolvimento do laser. Observou-se pela primeira vez as mudanças provocadas pela presença de uma alta intensidade de luz nas propriedades ópticas dos meios. Quando ocorre essas alterações nas propriedades dos materiais, a luz que produz tal mudança também é afetada de uma maneira não linear [38].

4.1 Geração de pulsos ultracurtos

No início da década de 1990, a consolidação de sistemas laser de pulsos ultracurtos (femtosegundos) impulsionou uma nova e importante área de pesquisa, conhecida por vários nomes tais como femtociência ou femtoquímica, espectroscopia de femtossegundos, fenômenos ultrarrápidos, etc [39-73]. Esta nova ciência envolvendo estudos da dinâmica de processos resolvidos no tempo (numa escala ultrarrápida) encontrou aplicação em química, física, biologia e ciência dos materiais, dentre outras.

Atualmente, pulsos laser ultracurtos tornaram-se uma ferramenta fundamental para estudo de diversos processos microscópicos ultrarrápidos. Como, por exemplo, dinâmica de reações químicas ultrarrápidas (sendo possível determinar estados intermediários) [79-80], processos de transferência de energia e carga tanto em sistemas naturais (membrana fotossintética) quanto sintéticos (semicondutores e materiais orgânicos) [81-82]; coerências quânticas vibracionais e eletrônicas (pacotes de onda em movimento oscilatório devido a interferência entre estados excitados coerentes) tanto no estado fundamental quanto nos estados excitados [83-84]; correlações de multipartículas e efeitos de muitos corpos em nanoestruturas de

semicondutores, propriedades fundamentais de materiais 2D atômicamente finos e assim por diante.

Os sistemas de laser de pulsos ultracurtos mais usados são baseados no meio ativo Titânio-Safira (Ti:Safira) com acoplamento e travamento de modos por lente Kerr (*Kerr lens mode locking*), sendo capazes de gerar pulsos abaixo de 10 femtossegundos e com emissão centrada em 800 nm. A energia por pulso típica destes sistemas é de nanojoules. Para aumentar esta energia, o método mais comum utilizado atualmente é pelo processo CPA (do inglês, "*chirped pulse amplification*") o qual possui capacidade para gerar pulsos de milijoules até kilojoules de energia por pulso (a descoberta do processo CPA rendeu o prêmio Nobel de Física de 2018 a Gerard Mourou e Donna Strickland).

Nesta técnica inicialmente os pulsos produzidos são alongados temporalmente, depois amplificados e, por sua vez, recomprimidos para uma duração limitada, pela transformada de Fourier. A CPA nos permite chegar a picos de potência muito altos e, desta maneira, desencadear uma gama de processos ópticos não lineares [39]. A descrição técnica detalhada de tais sistemas se encontra bem estabelecida na literatura e não será abordada neste texto.

A espectroscopia óptica ultrarrápida faz referência a um conjunto de técnicas experimentais que utilizam sequências de pulsos ultracurtos de luz, com duração em femto à attosegundos, para estudar processos dinâmicos fotoinduzidos em átomos, moléculas com estrutura em escala nano e sólidos é necessário um sistema laser ultrarrápido, o ponto de partida é necessariamente então um oscilador de *mode locking*. Os osciladores normalmente geram energia numa ordem de nJ de energia. A energia gerada no pulso pode ser amplificada, e uma técnica que permite isso é a *chirped pulse amplification* (CPA), ou seja, técnica de amplificação dos pulsos.

As duas principais fontes primárias para os pulsos ultracurtos disponíveis no mercado são, lasers Ti: safira e/ou com cristal dopado com YB.

O laser utilizado neste trabalho foi o Ti:safira, que opera em torno de 800 nm e fornece pulsos com duração de até ~5 fs. Essas fontes são referências já neste processo, pois são estáveis e confiáveis, porém operam em comprimentos de onda fixos e com uma limitada capacidade de ajuste. É possível utilizar fontes secundárias e favorecer com efeitos ópticos não lineares para modificar frequências, ampliar a largura de banda e diminuir a duração dos pulsos de saída [39].

Utiliza-se de efeitos não lineares de 3ª ordem, como modulação da fase e geração contínua de luz branca, para ampliar o espectro do pulso e assim gerar novas frequências. A amplificação paramétrica óptica, que é um efeito não linear de segunda ordem, fornece a geração de pulso totalmente ajustável, com um potencial de geração mais curto do que pulsos de condução.

Os pulsos ultracurtos com comprimento de onda consideravelmente mais curtos, até alguns nanômetros, podem ser obtidos pela geração de altos harmônicos (HHG), com origem nos átomos de gases nobres.

4.1.1 Descrição do pulso laser

Como qualquer onda de luz, o pulso pode ser definido e medido pelo seu campo elétrico em função do espaço e do tempo - $\mathcal{E}(x, y, z, t)$. A fim de simplificar, será definido o campo elétrico como polarizado linearmente e será ignorado seu caráter vetorial. Assim, apenas a dependência temporal [74-75] (uma vez que este é o principal interesse, as características temporais do pulso), podendo, então, escrevê-lo como:

$$\mathcal{E}(t) = \frac{1}{2} \sqrt{I(t)} \exp i[\omega_0 t - \phi(t)] + c. c \quad (6)$$

$$\mathcal{E}(t) = \text{Re}[\sqrt{I(t)} \exp i[\omega_0 t - \phi(t)]] \quad (7)$$

Onde t é o tempo no referencial do pulso, I é a intensidade dependente do tempo, ϕ a fase do pulso (que contém informações da frequência em função do tempo) e ω_0 é a frequência principal (uma frequência angular de ordem de 10^{15} s^{-1}). A frequência angular instantânea do pulso é definida como:

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{d\phi}{dt} \quad (8)$$

Percebe-se, portanto, que uma fase constante não causa variação de frequência, mas, se tiver uma variação linear reterá uma inclinação linear de frequência. Tem-se que um *chirp* são variações mais complexas na frequência do

pulso, como eventuais aumentos ou diminuições na frequência, que podem ocorrer devido a variações de ordem maior na fase.

Quanto a amplitude complexa do pulso, ela pode ser escrita como:

$$E(t) \equiv \sqrt{I(t)} \exp[-i\phi(t)] \quad (9)$$

A intensidade dependente do tempo que será importante apenas com a forma e, portanto, omitindo constantes como a permissividade e a velocidade da luz é:

$$I(t) = |E(t)|^2 \quad (10)$$

E a fase:

$$\phi(t) = -\arctan \left\{ \frac{\text{Im}[E(t)]}{\text{Re}[E(t)]} \right\} \quad (11)$$

Ou,

$$\phi(t) = -\text{Im}\{\ln[E(t)]\} \quad (12)$$

O campo elétrico em função do comprimento de onda é a transformada de Fourier do campo elétrico em função do tempo, $\tilde{\mathcal{E}}(t)$:

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{E}(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (13)$$

Com a transformada inversa de Fourier sendo:

$$\mathcal{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathcal{E}}(\omega) \exp(i\omega t) d\omega \quad (14)$$

Assim:

$$\tilde{\mathcal{E}}(\omega) = \sqrt{S(\omega)} \exp[-i\varphi(\omega)] \quad (15)$$

Onde $S(\omega)$ é o espectro e $\varphi(\omega)$ é a fase espectral.

O espectro $S(\omega)$ pode ser escrito como:

$$S(\omega) = |\tilde{E}(\omega)|^2 \quad (16)$$

E a fase espectral, de forma análoga a da fase temporal:

$$\varphi(\omega) = -\arctan \left\{ \frac{Im[\tilde{E}(\omega)]}{Re[\tilde{E}(\omega)]} \right\} \quad (17)$$

Ou, ainda:

$$\varphi(\omega) = -Im\{\ln[\tilde{E}(\omega)]\} \quad (18)$$

Uma vez que, a fase espectral contém informações de tempo em função da frequência pode-se definir, então, o atraso do grupo (*group delay*) versus a frequência, $t_{grupo}(\omega)$, como sendo:

$$t_{grupo}(\omega) = \frac{d\varphi}{d\omega} \quad (19)$$

O propósito principal é conseguir medir a intensidade e a fase em cada um dos domínios, isto é, caracterizar totalmente o campo $E(t)$ (ou $\tilde{E}(t)$). Usualmente se procede a realização de medições temporais através do método de autocorrelação, que promove informação indireta da duração temporal do pulso, porém não permite a medição da fase [76-77]. A determinação da fase espectral e temporal requer a aplicação de métodos mais avançados. Como é necessário utilizar o próprio pulso de laser para medir a si próprio (já que não existe nenhum evento físico mais curto no tempo), deve-se trabalhar com óptica não-linear. Atualmente o método mais comum utilizado para se caracterizar um pulso laser de femtossegundos de forma completa é a técnica FROG (do inglês, *Frequency Resolved Optical Gating*) [78].

Este método foi criado por Rick Trebino e Daniel J. Kane em 1991. O FROG mede um "auto-espectrograma" num esquema no qual duas réplicas do pulso de femtossegundos, retardadas temporalmente uma em relação a outra, incidem em um meio óptico não-linear. Este meio não-linear produz um novo pulso (segundo harmônico, por exemplo), sendo este então espectralmente resolvido em função do

atraso entre os dois pulsos incidentes. A recuperação da informação do pulso original a partir do traço FROG medido é realizada usando-se um algoritmo de recuperação de fase bidimensional [78].

4.2 Óptica não-linear

Fenômenos ópticos não-lineares (NLO, do inglês *Nonlinear Optics*) surgem em regimes de alta intensidade (tipicamente para intensidades acima de $\sim 10^{12}$ W/cm²). Como exemplo, tem-se a geração de segundo harmônico (SHG, do inglês *Second Harmonic Generation*), na qual dobra-se a frequência da luz incidente em um material, sendo este também o primeiro efeito de óptica não-linear a ser descoberto nos anos 1960. O ponto de partida para se descrever efeitos de óptica não-linear é a equação de onda dada por:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial z^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial t^2} \quad (20)$$

na qual μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, c_0 é a velocidade da luz no vácuo, \mathcal{E} é o campo elétrico real e \mathcal{P} é a polarização real induzida, esta última possui os efeitos da luz no meio e o efeito do meio na onda de luz.

Em regimes de alta intensidade, a polarização induzida deixa de ser uma função linear simples do campo elétrico $\mathcal{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathcal{E}$ (onde ε_0 é a permissividade elétrica do espaço livre, e a susceptibilidade linear, $\chi^{(1)}$, descreve os efeitos ópticos lineares) e passa-se a considerar termos de maior ordem, isto é

$$\mathcal{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \mathcal{E} + \chi^{(2)} \mathcal{E}^2 + \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 + \dots + \chi^{(n)}] \quad (21)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são chamados de susceptibilidades de segunda e terceira ordem, e $\chi^{(n)}$ é a susceptibilidade de ordem n . Aqui será assumido meios isotrópicos nos quais $\chi^{(n)}$ é uma quantidade escalar (e não tensorial).

Pode-se escrever:

$$\mathcal{E}(t) = \frac{1}{2} E(t) \exp(i\omega t) + \frac{1}{2} E^*(t) \exp(-i\omega t) \quad (22)$$

Assim, efeitos não-lineares de segunda ordem, $\mathcal{P} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathcal{E}^2$, são proporcionais ao campo ao quadrado:

$$\mathcal{E}^2(t) = \frac{1}{4} E^2(t) \exp(2i\omega t) + \frac{1}{2} E(t) E^*(t) + \frac{1}{4} E^{*2}(t) \exp(-2i\omega t) \quad (23)$$

Nota-se o surgimento de termos que oscilam em 2ω nessa nova expressão, tais termos norteiam a equação da onda para geração de luz nessa nova frequência, conhecida por Geração de Segundo Harmônico, processo muito importante e muito útil para medir pulsos de laser ultracurtos. A Equação 23 apresenta, também, um termo de frequência zero, chamado de retificação óptica, que é estático e, portanto, não nos interessa.

Considerando, agora, a dependência espacial na presença de dois feixes, o campo elétrico será, então,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\vec{r}, t) = & \frac{1}{2} E_1(\vec{r}, t) \exp[i(\omega_1 t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})] \\ & + \frac{1}{2} E_2(\vec{r}, t) \exp[i(\omega_2 t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})] + c. c. \end{aligned} \quad (24)$$

Elevando-o ao quadrado, dessa vez, terá como anteriormente os termos de retificação óptica e de SHG (para os campos individuais), e surgirão termos da forma $\omega_1 + \omega_2$, Geração de Soma de Frequência (SFG, do inglês *Sum-Frequency Generation*) e luz na frequência, $\omega_1 - \omega_2$, Geração de Diferença de Frequência (DFG, do inglês *Difference-Frequency Generation*). Ambos os processos têm suas devidas importâncias nas técnicas de medição de pulso, bem como, desempenham um papel fundamental nessa área. Oscilações de frequência 3ω , conhecidas como Geração de Terceiro Harmônico (THG, do inglês *Third Harmonic Generation*), surgem, de forma análoga, ao se elevar o campo ao cubo.

Outra coisa que pode ser observada nessa mistura de feixes, são suas novas direções no espaço, i. é, $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$ e $\vec{k}_1 - \vec{k}_2$, algo que pode ser explorado, pois permite que se separe espacialmente os novos feixes fracos em relação aos feixes intensos de entrada que os criaram.

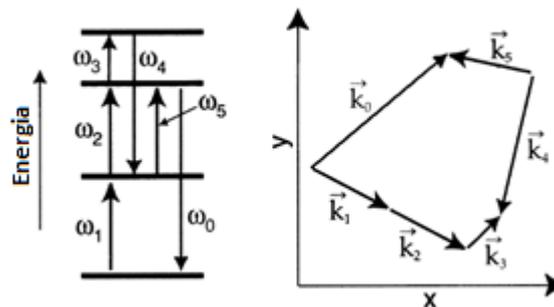
4.2.1 Algumas observações gerais sobre óptica não-linear

Na Figura 10 é apresentado um exemplo de diagrama de efeitos ópticos não-lineares. As setas com direção para cima indicam campos sem complexos conjugados e com frequência e contribuições do vetor k com sinais positivos. As setas direcionadas para baixo demonstram campos conjugados complexos na polarização e sinais de menos nas contribuições para frequência e vetor k da luz criada. Normalmente, ω_0 e \vec{k}_0 representam, respectivamente, a saída ou a frequência do sinal e o vetor k , exceto quando especificado de outra maneira.[38]

Onde:

$$\omega_0 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 + \omega_5 \quad \text{e} \quad \vec{k}_0 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4 + \vec{k}_5$$

Figura 10 - Processo óptico não-linear, onde $\omega_0 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 + \omega_5$ e $\vec{k}_0 = \vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 - \vec{k}_4 + \vec{k}_5$.



Fonte: Adaptada ref. 38

Nota-se que, nesses processos NLO, a polarização se propaga através do meio, tal como a onda de luz, o qual possui uma frequência e um vetor k . Ele tem uma frequência e um vetor k . Assim, para um dado processo de n -ésima ordem, a frequência do sinal, ω_0 , será:[38]

$$\omega_0 = \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \dots \pm \omega_N \quad (25)$$

E, analogamente, a polarização terá um vetor k com uma expressão:

$$\vec{k}_0 = \pm \vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 \pm \dots \pm \vec{k}_N \quad (26)$$

onde os sinais obedecem à convenção de complexo-conjugado acima Figura 10, ou seja, os sinais são dados pela contribuição de cada campo.

Os termos com produtos dos envoltórios complexos do campo E (tais como, E_1^2 , E_2^*), criados em todos esses processos NLO, são o que possibilitam medir os pulsos de laser ultracurtos. Por exemplo, o que se faz é considerar os processos com o produto, $E_1(t)E_2(t - \tau)$, onde τ é o atraso advindos do uso do atraso de dois feixes (pulsos) em relação ao outro. Dessa forma, a multiplicação dos campos elétricos possibilitará no cancelamento de uma parte temporal de um pulso pelo outro.

4.2.2 Descrição dos processos NLO

4.2.2.1 Geração de Segundo Harmônico (SHG)

Considerando o processo de geração de segundo harmônico, há um feixe de laser incidindo sobre um material – que possui susceptibilidade de segunda ordem $\chi^{(2)}$ diferente de zero, com a intensidade do campo elétrico dada por

$$\tilde{E}(t) = E(t) \exp(-i\omega t) + c. c. \quad (27)$$

A polarização não-linear gerada em tal material é dada segundo a Equação 21, ou seja, $\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t)$ ou, de forma explícita:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)} E(t) E^*(t) + [\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \exp(-i2\omega t)] + c. c. \quad (28)$$

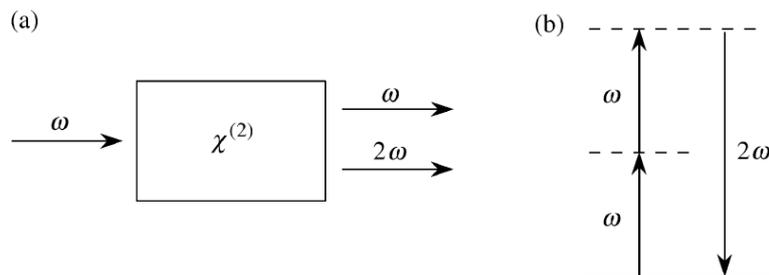
Nota-se duas contribuições consistentes na polarização de segunda ordem, uma no primeiro termo, frequência zero e, uma outra no segundo termo, frequência 2ω . Segundo a Equação 20, a contribuição na frequência 2ω possibilitará geração de radiação na frequência do segundo harmônico. Percebe-se, também, que, devido ao desaparecimento da derivada de segunda ordem na primeira contribuição na Equação 28 não há chances de geração de radiação eletromagnética, mas sim a um processo denominado retificação óptica, onde um campo elétrico estático é gerado através do cristal não-linear.

A SHG, em condições experimentais razoáveis, pode ser tão satisfatória ao ponto de quase dobrar toda a potência do feixe incidente na frequência ω para radiação na frequência 2ω . Frequentemente, é utilizada para conversão na saída de

um laser de frequência fixa em uma região espectral diferente, como exemplo, de forma rotineira, o processo de SHG converte para $0,53 \mu\text{m}$ no meio do espectro visível um comprimento de onda de $1,06 \mu\text{m}$ de um laser Nd: YAG operando no infravermelho próximo.

Na Figura 11(a), é representada de forma esquemática o processo de SHG. Esse fenômeno óptico não-linear poder ser visto considerando a interação em partes da troca de fótons entre os inúmeros componentes de frequência de campo. Em específico, na Figura 11(b) ilustra-se a destruição de dois fótons de frequência ω e a criação simultânea de um fóton de frequência 2ω em um só processo de mecânica quântica. Nessa figura 11, o estado fundamental atômico é representado pela linha sólida e os níveis virtuais que representam a energia combinada de um dos estados próprios de energia do átomo de um ou mais fótons do campo de radiação, eles não são níveis próprios de energia do átomo, são representados pelas linhas tracejadas.

Figura 11- (a) Geometria de geração de segundo harmônico e (b) diagrama de nível de energia.



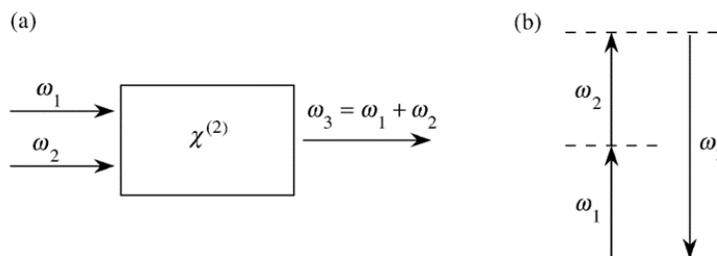
Fonte: Autoria Própria.Geração da soma de frequências

A amplitude complexa da polarização não linear que descreve a Geração da soma de frequências pode ser escrita como:

$$P(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E_1(t)E_2(t) \quad (29)$$

Este processo representado na Figura 12, por inúmeras perspectivas, é análogo ao de SHG, salvo que no procedimento de geração de frequência de soma as duas ondas de entrada possuem frequências diferentes. Como exemplo de aplicação, é usada na produção de radiação sintonizável na região espectral UV, optando por uma das ondas de entrada para ser a saída de um laser visível de frequência e a outra por ser a saída de um laser visível sintonizável em frequência.

Figura 12-Geração da soma de frequências: (a) geometria de interação e (b) diagrama de nível de energia.



Fonte: Autoria Própria.

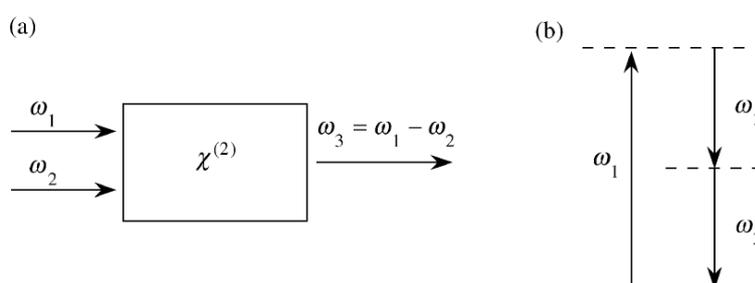
4.2.2.2 Geração de diferença de frequências

A polarização não linear do processo de geração de diferença de frequência, Figura 13 é dada por:

$$P(\omega_1 - \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E_1(t)E_2^*(t) \quad (30)$$

Neste, a diferença das frequências dos campos aplicados resulta na frequência da onda gerada. Usualmente, é utilizada para produzir radiação infravermelha sintonizável mesclando a saída de um laser visível sintonizável em frequência com a de um laser visível de frequência fixa.

Figura 13-Geração da diferença de frequências: (a) geometria de interação e (b) diagrama de nível de energia.



Fonte: Autoria Própria.

De forma superficial, os processos de geração de frequência de soma e de diferença aparenta certa similaridade. Porém, o que os difere pode ser extraído em termos de um diagrama de nível de energia de fóton a partir da descrição da geração

de diferença de frequência, vide Figura 13(b). Observa-se que para manter o princípio de conservação de energia é necessário que para cada fóton gerado na diferença de frequência $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, um fóton na frequência de entrada mais baixa ω_2 criado à medida que um fóton na frequência de entrada mais alta ω_1 é destruído.

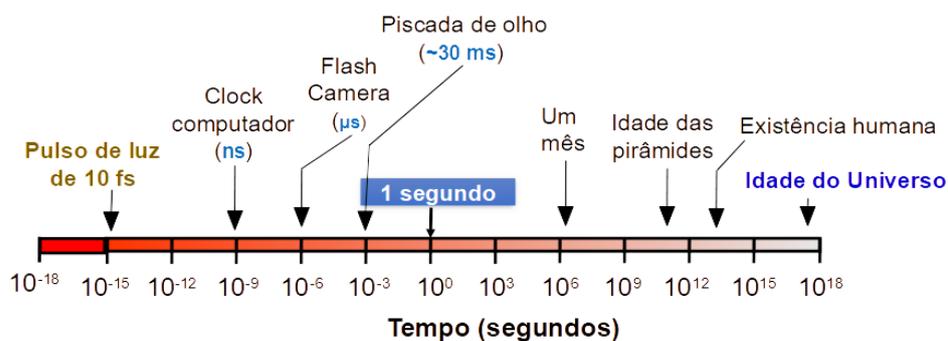
Dessa forma, pelo processo de geração de diferença de frequências, a frequência mais baixa do campo de entrada é amplificada – processo também chamado de amplificação paramétrica óptica (OPA, do inglês *Optical Parametric Amplifier*). Conforme a descrição do nível de energia do fóton da geração de diferença de frequências, o átomo para saltar para o nível virtual mais alto, ele primeiro absorve um fóton de frequência ω_1 , tal nível decai por um processo de emissão de dois fótons que é estimulado pela presença do campo ω_2 , que já está presente, a ocorrência da emissão de dois fótons será independente da aplicação do campo ω_2 .

Em tal caso, os campos gerados são muito mais fracos, devido serem criados por emissão espontânea de dois fótons de um nível virtual – processo que já foi observado experimentalmente e chamado de fluorescência paramétrica [85-86].

4.3 Escalas de tempo para investigação da dinâmica das moléculas

Para estimar a resolução temporal necessária para seguir um processo molecular em tempo real, deve-se repassar algumas informações sobre as escalas de tempo. Isso permitirá um melhor entendimento das técnicas experimentais que serão discutidas a seguir e que permitirão determinar dinâmica resolvida no tempo de sistemas moleculares.

Figura 14-Representação esquemática do tempo em uma escala logarítmica.

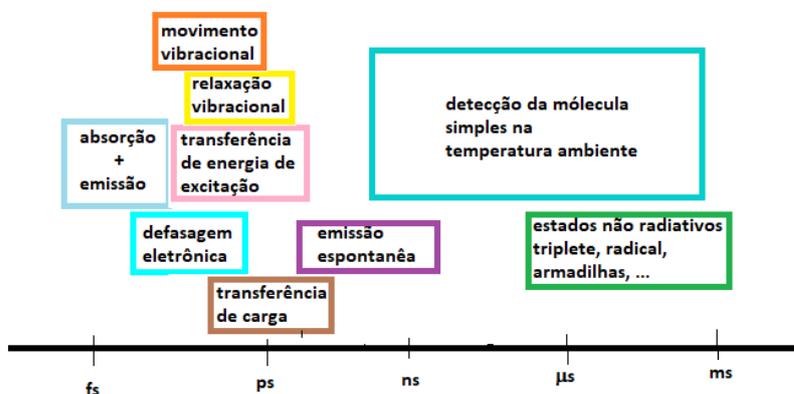


Fonte: Autoria própria.

Se tomar como referência o meio da régua acima, no meio 1 segundo, pode-se observar à direita desta régua tempos mais longos, passa de 10^6 um mês e vai até a idade do universo. Se olhar agora para a esquerda dessa escala ilustrada acima, são tempos mais curtos e este é o interesse neste trabalho, tempos curtos da ordem de Femtosegundos (10^{-15} s). Na escala observa-se o tempo de uma piscada do olho que é um processo relativamente bem compreendido, ao chegar até o *clock* do computador na ordem de 10^{-9} , que é até onde a atual tecnologia de equipamentos eletrônicos pode chegar. Se desejar entender processos mais rápidos ainda, precisa-se descer mais nesta escala e a ferramenta que deverá ser usada permitirá aplicar aos processos que envolvem a Luz. E os lasers são equipamentos que permitem, gerar esses pulsos ultracurtos, para a investigação destas dinâmicas numa escala de tempo, onde de fato ocorrem esses fenômenos.

Para entender as escalas de tempo primeiramente dos eventos estruturais de movimentos que ocorrem nas moléculas. As rotações e translações das moléculas ocorrem em uma escala de nanosegundos (10^{-9} s), isso pode variar claro de acordo com o tamanho da estrutura, por exemplo cadeias poliméricas grandes, isso pode variar chegando a uma ordem de picosegundos. Nos movimentos internos dos átomos, como as vibrações, a escala temporal deste evento é da ordem de picosegundos para escalas menores, podendo ir a femtosegundos (10^{-15} s) [91]. A densidade eletrônica, ou seja, o movimento do elétron ocorre em uma escala de femtosegundos para escalas temporais mais baixas chegando a attosegundos (10^{-18} s). Esta escala temporal está ilustrada na figura 15.

Figura 15-Diagrama de escala de tempo do movimento de moléculas.



Fonte: Autoria própria

Então para que seja possível medir esse tipo de movimento, é necessário utilizar espectroscopia resolvida no tempo.

Nas próximas seções será explicado como esses pulsos ultracurtos são gerados e as técnicas para medir essas dinâmicas dos materiais a serem estudados.

4.4 FUNDAMENTOS ESPECTROSCOPIA RESOLVIDA NO TEMPO

Para o estudo da dinâmica molecular do estado excitado ou processos moleculares onde envolvam cargas e transferência de energia, arranjos e rearranjos conformacionais, utilizamos como ferramenta de investigação a espectroscopia resolvida no tempo, com a metodologia de bombeio e prova, também chamada de absorção transiente (TA).

O princípio geral é gerar um bombeio, ou seja, excitar uma molécula, fazendo com que ela passe a um estado excitado, em um momento definido no tempo. A dinâmica do estado excitado é testada em diferentes tempos de atraso T entre o bombeio e o evento de sondagem que é realizado pelo prova [39].

Uma grande variedade de diferentes realizações experimentais para preparar estados excitados populações ou intermediários reativos e métodos de sondagem adequados podem ser empregados. O evento de bombeio que aciona a população do estado excitado no sistema de amostra, pode ser a irradiação da amostra com um pulso de laser ou radionuclídeos (por exemplo, partículas α) ou um súbito mudança de temperatura ou pressão para transferir energia para o sistema de equilíbrio inicial.

Lasers pulsados são intrinsecamente adequados para experimentos resolvidos no tempo. Desde o desenvolvimento de fontes de laser de femtosegundo há quase 40 anos, processos moleculares ultrarrápidos podem ser estudados com técnicas de laser pulsado [39].

Para excitações ópticas ultrarrápidas com pulsos de laser, diferentes observáveis podem ser detectados como os sinais observados pelo pulso do prova. Por exemplo, em experimentos em fase gasosa, fragmentos carregados de moléculas ou fotoelétrons podem ser detectados após a dissociação da molécula-mãe pelo bombeio ou pelo pulso de prova. Na fase líquida, uma mudança na absorção pode ser medida ou a fluorescência emitida pela amostra após a excitação pode ser coletada.

Para esta dissertação, a espectroscopia de absorção transiente (TA) foi aplicada para estudar a dinâmica molecular induzida pela luz, para moléculas de polímeros conjugados. O espectro do pulso de prova é ajustado para determinar o evento molecular a ser estudado. Espectros do pulso de prova no regime ultravioleta (UV) e visível (Vis) são usados para estudar transições eletrônicas e absorções de foto produtos.

Além disso, pulsos de prova no infravermelho médio (MIR) podem ser usados para examinar as vibrações moleculares, o que é especialmente útil quando estruturas reativas intermediárias estruturalmente diferentes devem ser distinguidas umas das outras. Como as bandas de absorção na região MIR são espectralmente mais estreitas do que no visível e específicas da estrutura, as atribuições a possíveis estruturas químicas podem ser feitas mais facilmente.

Independentemente do regime espectral, na espectroscopia de absorção transiente, um pulso de bombeio ultracurto excita um subconjunto de uma amostra molecular e um segundo pulso de laser (prova) produz a absorção em função do comprimento de onda do pulso de prova, λ , e o tempo de retardo T .

O tempo de atraso T pode ser ajustado alterando o comprimento do caminho óptico do pulso. Um equipamento mecânico ajustável como uma linha de atraso é normalmente utilizado para medições de atraso entre femtossegundos até alguns nanossegundos.

4.4.1 Espectroscopia de absorção transiente

Essa técnica foi publicada pela primeira vez em 1950 por George Porter e Ronald G. W. Norrish, o qual descobriram que tubos de flash de alta intensidade usados na Segunda Guerra Mundial para fotografia aérea poderiam ser utilizados para iniciar uma reação ativada por luz [90].

Os estudos lhe renderam uma parte do Prêmio Nobel de Química de 1967, notadamente “por seus estudos de reações químicas extremamente rápidas, efetuadas pela perturbação do equilíbrio por meio de pulsos de energia muito curtos” [90]. A medida de TA ou bombeio e prova é um experimento não linear de terceira ordem. Ele pode ser utilizado para investigar muitos processos de relaxamento dependentes do tempo, dinâmicas químicas, amplamente utilizado para acompanhar relaxação de uma população, cinética química, a dinâmica de pacotes de onda e batimentos quânticos.

Antes disso, a cinética da reação era limitada a escalas de tempo de centenas de milissegundos usando a técnica de fluxo interrompido, mas a absorção transiente permitia medições na faixa de microssegundos. Seu trabalho pioneiro abriu um novo campo, pois permitiu o estudo de reações fotoquímicas rápidas. A absorção transiente continuou a se desenvolver desde sua descoberta com resolução de tempo, e atingiu a escala de femtossegundos na década de 90, graças aos avanços do cientista egípcio Ahmed Zewail que, ganhou o prêmio nobel de química em 1999 por seu trabalho na femtoquímica.

A técnica de absorção transiente bombeio-sonda (*pump-probe*) consiste na excitação de uma espécie química por um intenso pulso de luz proveniente do laser (bombeio), que tem como função criar espécies foto excitadas com tempos de vida curtos (espécies transientes), tais espécies podem ser observadas ao passar um segundo feixe de luz contínua (sonda) através da amostra, dessa maneira é possível realizar a medida das diferenças na absorção óptica da espécie transiente [87].

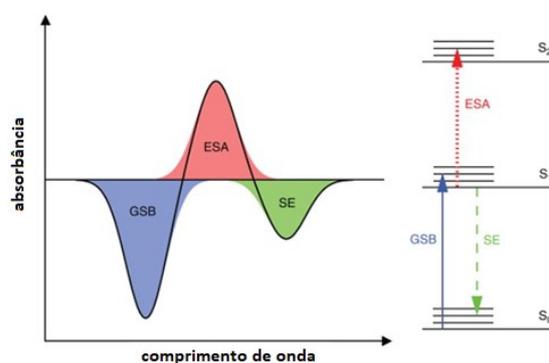
Assim, alterando o intervalo entre o primeiro e o segundo pulso, podemos reconstruir a evolução da excitação ao longo do tempo e “filmá-la” em femtosegundo. A detecção precisa é difícil em amostras que produzem sinais fracos, como soluções diluídas. Em algumas amostras, a absorção do estado excitado se sobrepõe fortemente aos sinais de transição do estado fundamental, tornando as contribuições difíceis de separar. Todos os problemas mencionados podem ser superados mudando a detecção de um sinal coerente para um incoerente, como fluorescência.

A fluorescência pode ser facilmente separada do feixe de excitação, espacialmente ou espectralmente. Como uma técnica de espectroscopia não-linear, a TA sonda a resposta do sistema perturbado pelo pulso de bombeio e prova. Essa resposta pode ser descrita pela evolução de sua matriz densidade no espaço de Liouville. O ‘caminho’ seguido pelo sistema é comumente representado por diagramas de Feynman *double-sided*.

Inicialmente, assume-se que o sistema está em seu estado fundamental, o sistema então evolui para o tempo de retardo T até interagir com o pulso de prova. Isso produz uma coerência óptica que leva a uma resposta de polarização coerente. Dependendo do estado evoluindo durante o atraso T , existem três tipos de processos que podem ser sondados: esvaziamento do estado fundamental (*Ground state bleach* -GSB), emissão estimulada (*Stimulated Emission* - SE) e absorção do estado excitado (*Excited State absorption* - ESA) [91].

O GSE e SE levam ao aumento da intensidade do prova detectado, já a ESA à sua diminuição. Aqui a convenção de sinais de absorção transiente para o qual GSB e SE são negativos (ou seja, menos luz absorvida pela amostra) e ESA como positivo. Como apresentado na Figura 16:

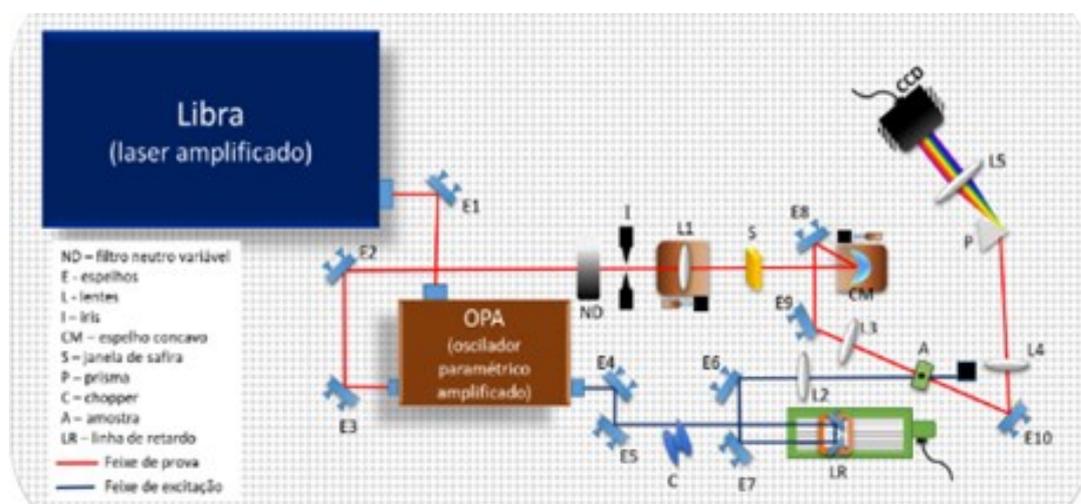
Figura 16-Esquema ilustrando os 3 processos que podem ser sondados com a TA.



Fonte: Adaptada ref. 43.

Um primeiro pulso de laser (bombeio) excita a amostra no tempo $t=0$. Um segundo pulso de laser (prova), cujo atraso ΔT , pode ser ajustado em relação ao pulso de bombeio, registra a evolução do sistema em uma determinada configuração. O esquema da técnica é apresentado abaixo:

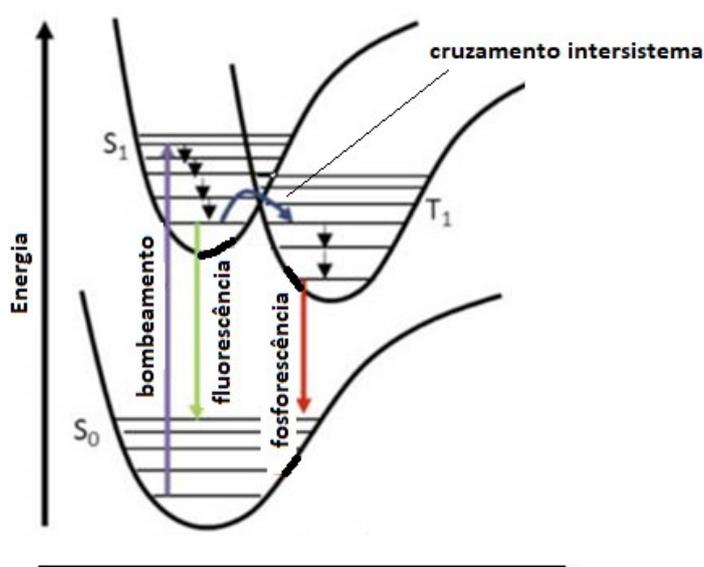
Figura 17-Esquema ilustrativo técnica de absorção transiente



Fonte: Adaptada da ref. 64.

Dois pulsos separados por um atraso são cruzados em uma amostra, um pulso de bombeio e um de prova. O pulso de bombeio E cria um estado de não equilíbrio, e as mudanças que ocorrem dependentes do tempo na amostra, são caracterizadas pelo próximo pulso o de prova E , através da mudança de intensidade induzida pelo bombeio na transmissão do prova. Na Figura 18 observa-se uma curva de potencial de um sistema molecular.

Figura 18-Representação esquemática de uma curva potencial de um sistema molecular.



Fonte: Autoria Própria.

O pulso de bombeio excita o sistema do estado fundamental S_0 em sua configuração inicial, para o primeiro estado excitado S_1 . O pulso de prova mostra a evolução do pacote de onda criado na superfície potencial, induzindo uma transição de S_0 para S_1 . Diferentes comprimentos de onda do prova permitem sondar diferentes configurações. A transição do prova dá origem a um sinal que pode ser a absorção dos fótons do prova ou uma emissão após a absorção.

Em suma, o bombeio (*pump*) que foi usado para excitar opticamente a amostra, na verdade induz espécies que vão do estado fundamental para o estado excitado. Agora o trabalho da prova é monitorar as características espectrais dessa amostra no estado excitado, antes que elas decaiam novamente. Então tem-se um pulso de bombeio que excita instantaneamente a amostra e então um pulso de prova

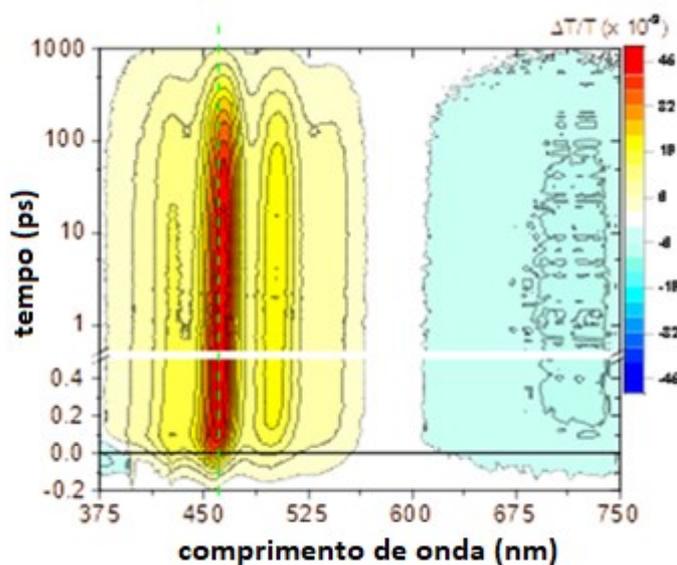
que vem depois dela, depois de algum período de tempo, como se fosse uma foto espectral da dinâmica exata dessas espécies excitadas [43].

O prova abrange praticamente toda a região do espectro visível, até o infravermelho próximo. Isso permite obter informações espectrais sobre essa faixa da banda mais ampla. Assim mapeando a evolução do espectro de absorção do estado excitado em função do tempo.

Então, o sistema é configurado para poder medir os espectros em uma série de atrasos diferentes e devem ser capazes de obter um gráfico bidimensional. Em um eixo estará o tempo, e o outro será o espectro. Todo o sistema é automatizado, então o que se precisa fazer antes de iniciar a medida é especificar onde será feito o bombeio e prova começando um em relação ao outro. Com todas essas informações, ao iniciar a medida pode-se mapear a evolução do espectro de absorção do estado excitado. Pode-se observar na Figura 19, este mapa bidimensional, gerado com a medida com todas as informações da absorção transiente, ou seja, apresenta o decaimento da absorção transiente [43].

Por convenção os picos vermelhos são positivos e, a região azul é negativa.

Figura 19-Mapa bidimensional gerado por medidas de espectroscopia de absorção transiente.



Fonte: Autoria Própria.

Assim, observando a figura 19, o eixo x representa o comprimento de onda e no eixo y representa o tempo de atraso da população. A evolução do sinal em função do tempo de atraso. Isso mostra como a cinética nesse comprimento de onda específico evolui. Obtem-se do experimento *pump-probe*, então é uma matriz bidimensional, do tempo x comprimento de onda, nos dando milhares de pontos de dados disponíveis. A região vermelha e amarela representa valores positivos, indicam o *ground state bleach* (GSB) e SE. E utilizando softwares, para realizar o tratamento de dados, a metodologia de análise global que permite analisar a cinética em um determinado comprimento de onda específico. E fazendo esse avanço em termos dos atrasos, pode-se então acompanhar a dinâmica, ou seja, obter o espectro de evolução ao longo do tempo até o final da varredura.

4.4.2 Fluorescência resolvida no tempo (TRF)

Na medida de fluorescência resolvida no tempo, mede-se as intensidades e tempos de decaimento de fluorescência. Para esta medida a amostra é exposta a um pulso de luz, onde a largura do pulso é tipicamente mais curta que o tempo de decaimento da amostra [40]. O espectro de fluorescência no estado estacionário representa a intensidade da fluorescência integrada ao longo do tempo (para fins de discussão, será assumido que a amostra é excitada por um pulso de laser curto chegando em $t = 0$):

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} F(\omega, t) dt \quad (31)$$

O detector soma todos os fótons emitidos pelas moléculas da amostra, começando com a instância de excitação e terminando com o momento em que a última molécula excitada decaiu para o estado fundamental. A eq. (31) apresenta que uma medição de fluorescência em estado estacionário não traz informações sobre como e quando o estado excitado de uma molécula foi desativado. Por exemplo, duas moléculas podem ter intensidade de fluorescência idêntica, mesmo que um deles esteja irradiando fortemente por um curto período de tempo, enquanto o outro brilha fracamente por um longo tempo. Da mesma forma, não há como interpretar medições de estado estacionário, a fim de estabelecer o que está acontecendo com a molécula no estado excitado ou como o estado excitado é desativado.

A espectroscopia resolvida no tempo não integra o sinal no tempo e, portanto, carrega as informações sobre os processos moleculares no estado excitado. Esses processos podem envolver:

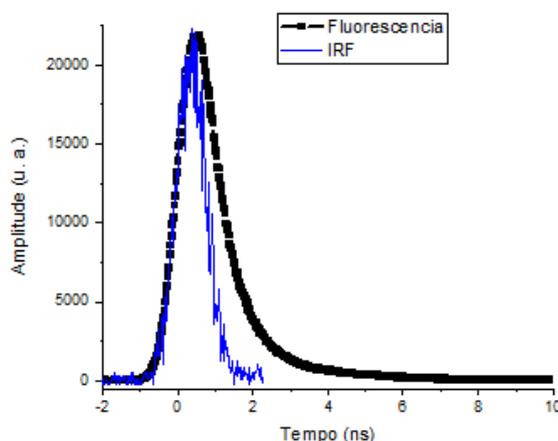
- ✓ Relaxamento radiativo (molécula emite um fóton e retorna ao estado fundamental);
- ✓ Conversão interna ou relaxamento não radiativo;
- ✓ Cruzamento intersistemas (molécula entra em estado tripleto);
- ✓ Mudança conformacional (por exemplo, isomerização trans-cis);

Todos esses processos mencionados influenciam o estado da molécula e, portanto, seu espectro de fluorescência. Essas influências podem, portanto, ser estudadas usando fluorescência resolvida no tempo. Na espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo, as moléculas são geralmente excitadas usando um pulso de laser e seu espectro de fluorescência é registrado em função do tempo, ou seja, o sinal medido pode ser gravado do seguinte modo:

$$F = F(\lambda, t) \quad (32)$$

Aqui a variável espectral é escolhida como o comprimento de onda, mas a frequência pode igualmente ser usada. Com a medida do TRF, pode-se obter com os dados coletados da medida um gráfico como apresentado na figura abaixo, da intensidade x tempo.

Figura 20-Representação esquemática dos diferentes tempos de emissão em intensidade de fluorescência e fluorescência resolvida no tempo (TRF).



Fonte: Autoria Própria.

Um conjunto de moléculas excitadas por um pulso de laser gaussiano $I(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\tau}} e^{-\frac{t^2}{2\tau^2}}$ e o único canal para a molécula perder seu estado excitado é a fluorescência (emissão de um fóton). Assumindo que o pulso de excitação não é tão intenso a ponto de saturar a população do estado excitado via emissão estimulada. Neste caso, o número de moléculas no estado excitado é descrito pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{A}{\sqrt{2\pi\tau}} e^{-\frac{t^2}{2\tau^2}} - \frac{1}{\tau_{fl}} n \quad (33)$$

onde A é a amplitude do pulso de excitação, τ_{fl} – é o tempo de vida da fluorescência do estado excitado (o recíproco da taxa de fluorescência).

A solução da equação homogênea correspondente à eq. (33) é o expoente decrescente $C e^{-\frac{t}{\tau_{fl}}}$. Uma possível solução geral é representada na Figura 18 por uma linha preta. É o produto de dois fatores:

$$n(t) = G(t) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{fl}}} \quad (34)$$

$G(t)$ não tem expressão em funções elementares, no entanto, é proporcional a uma integral de um envolto gaussiano do pulso na faixa de $-\infty$ a t .

Assim que o número de estados excitados na amostra variar, se o tempo de vida de fluorescência τ_{fl} for infinitamente longo (tornando assim a função exponencial na eq. (34) igual a um). Naturalmente, o número de estados excitados na amostra é então proporcional ao número de fótons que entraram na amostra até o tempo t , ou seja, a integral do pulso envelope no intervalo de $-\infty$ a t .

A intensidade de fluorescência observável em cada momento é proporcional ao número de moléculas no estado excitado.

5 EXPERIMENTAL

5.1 Preparação de amostras

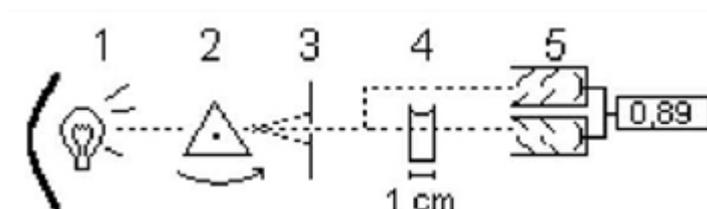
A amostra do LaPPs16 foi preparada em solução e filme. A solução foi preparada em Tolueno, com concentração na ordem de 10^{-5} mol/L, e o filme foi obtido pela técnica de *spin coating* sobre um substrato de vidro.

O LaPPS 16 é um polímero conjugado com nome genérico PDHFPPV, é relatado na literatura que o pico de absorção encontra-se na faixa de 412 nm e seu pico de emissão na região próxima à 460 nm [92]. Este polímero foi escolhido para este estudo por que apresenta intensa fluorescência e foi estudado em blendas com outros materiais no grupo de pesquisa, é um material promissor para gerar de forma eficiente luz branca em dispositivos RGB (WOLEDs). Esses WOLEDs atraem atenção para sua aplicação como luz de fundo para monitores e como fontes de iluminação [92].

Os outros polímeros também foram preparados em solução com Tolueno, e filmes pela técnica de *spin coating*, com concentração na ordem de 10^{-5} mol/L.

A absorção linear dos polímeros foi realizada antes da medida de *pump-probe*, como caracterização de OD, caracterização essa necessária para a medida do pump-probe. Na Figura 21 é mostrado um esquema de um espectrofotômetro, com os seus principais componentes numerados de 1 a 5, sendo (1) fonte, (2) prisma para seleção do λ , (3) fenda, (4) cubeta com a amostra e (5) detector produzindo o resultado final.

Figura 21- Esquema ilustrativo espectrofotômetro.



Fonte: Autoria Própria.

Os espectrofotômetros modernos geralmente utilizam feixes duplos produzidos através de espelhos semitransparentes, sendo que um feixe passa através da amostra enquanto o outro feixe não, e a comparação entre a intensidade destes

dois feixes produz a leitura final do equipamento. Isto elimina problemas como flutuações na fonte, diferente detecção para diferentes luzes, etc.

5.2 Metodologia

5.2.1 Fluorescência resolvida no tempo

A espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo (TRF) investiga a mudança na fluorescência ao longo do tempo de uma amostra quando irradiada com luz UV, visível ou infravermelho próximo.

Esse decaimento da fluorescência pode ser medido em uma ampla faixa de tempo: de picossegundos a milissegundos e além. As medições de fluorescência resolvidas no tempo foram realizadas usando um laser de Ti: safira (*Chameleon Ultra II, Coherent*, taxa de repetição de 80 MHz e largura de pulso de 140 fs). Um cristal de borato de β -bário (BBO) foi usado para duplicar a frequência da saída do laser de 720 nm para gerar o comprimento de onda de excitação de 360 nm.

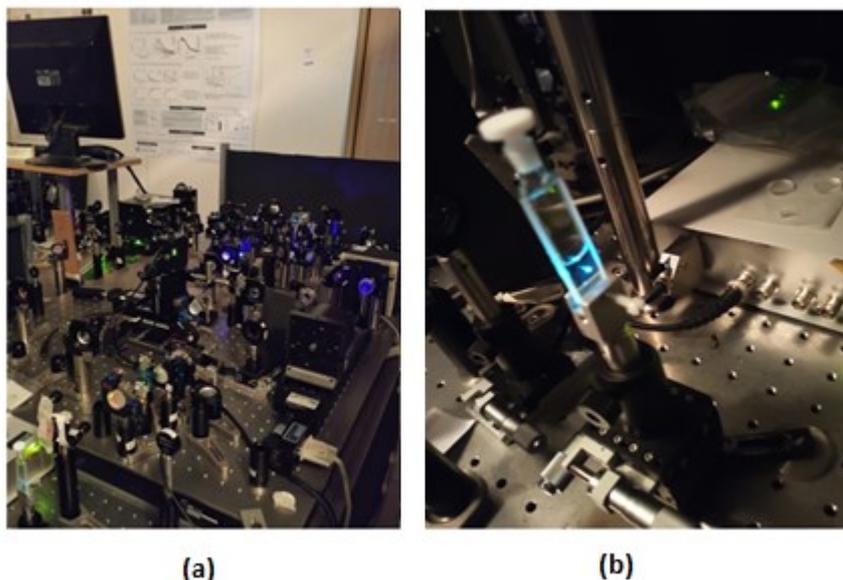
O sinal de fluorescência da amostra foi focalizado na fenda de entrada de um espectrógrafo (*Acton SP2300i, Princeton Instrument*). Uma câmera de raios (C5680, Hamamatsu), equipada com o módulo de varredura *Synchroscan*, que fornece matrizes espectrais-temporais com resoluções espectrais e temporais de ~ 1 nm e ~ 20 em, respectivamente, para a janela temporal de 2 ns. Um CCD (Hamamatsu ORCA-R2 C10600) gravou a imagem do traço. As medições foram realizadas em cubetas com caminho óptico de 10 mm.

5.3 Setup pump-probe

A técnica de *pump-probe* também conhecida como absorção transiente nos permite medir fenômenos ultrarrápidos dentro da matéria, como o movimento de átomos ou excitação de elétrons, graças a pulsos de laser muito curtos.

Nas Figura 22 é apresentado o setup do experimento real, onde foram realizadas as medidas de TA, o aparato está montado no laboratório Clark localizado no Politécnico di Milano. Na imagem (a) temos o experimento e, na imagem (b) podemos ver uma das amostras no momento exato de medida, onde o polímero em solução está em uma cubeta sendo atravessado pelo pulso do *probe* (prova), a luz azul que vemos é a fluorescência da amostra durante a medida.

Figura 22- (a) Setup de bombeio-prova, (b) Amostra no suporte para medida de bombeio-prova.



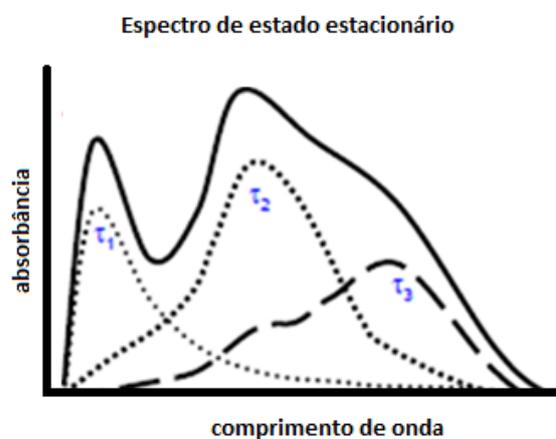
Fonte: Autoria Própria.

Para a espectroscopia de absorção transiente (TA), foi utilizado como fonte de luz um laser amplificado de Ti:safira (Libra, Coherent), gerando pulsos com duração de 100 fs a 800 nm e com taxa de repetição de 1 KHz, com duração de pulso de ~100 fs.

5.3.1 Tratamento de dados

O método de ajuste global ou ainda análise global assumindo um alvo, é uma metodologia utilizada para o tratamento dos dados de espectroscopia em geral. A denominação de análise global originalmente representa a análise simultânea das curvas de decaimento constituintes de uma superfície de decaimento de absorção e fluorescência. Nestes a combinação de comprimento de onda de excitação, concentração e emissão, pode ser descrita por uma soma ponderada de decaimentos exponenciais, como mostrado na Figura 23.

Figura 23– Ilustração metodologia de análise global.



Fonte: Adaptada ref. 43.

Na espectroscopia TA – femto, as medições normalmente são realizadas para todos os comprimentos de onda, para um determinado atraso de tempo do *pump-probe*. Os valores de dados de espectroscopia de absorção resolvido no tempo consistem em uma série de tais espectros limitados no tempo. Os espectros são organizados em uma matriz, onde cada linha corresponde a um espectro completo gravado em um determinado atraso temporal e cada coluna à variação da absorvância em um determinado comprimento de onda como uma função do tempo de atraso.

A função resposta (IRF) desse sistema experimental pode ser ajustada ao sinal da correlação cruzada do bombeio-prova (*pump-probe*), obtida colocando-se na cubeta somente o solvente. Este sinal é curto quando comparado ao tempo de decaimento da amostra, e apenas observável em torno do tempo zero e afetará o experimento em qualquer situação em que a menor escala de tempo investigada não é uma ordem de grandeza maior que a largura do tempo desta IRF.

Conhecer a IRF é necessária para a análise de dados, pois irá permitir incorporar convolução na modelagem da cinética medida, próxima ao tempo zero. A descrição dos dados da TA, é um modelo bilinear, onde temos a separação das propriedades do tempo e comprimento de onda.

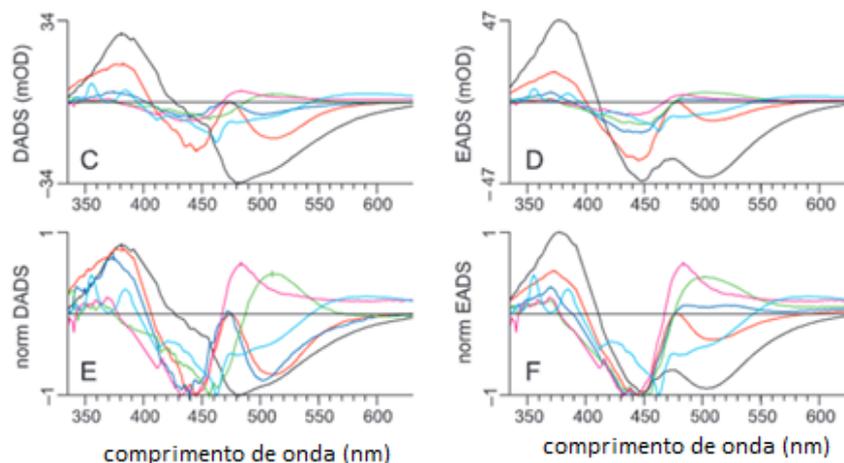
Para a análise de dados é utilizado uma ferramenta computacional. O uso do software é fundamental para a obtenção dos espectros dinâmicos e mapas 2D, ou seja, mapas de tempo x comprimento de onda. No software é possível subtrair a base

e remover o forte *chirp* induzido pela geração da luz branca. Isso é possível sem que haja a perda da resolução temporal. Também é possível suavizar os dados, fazendo uma média entre vários pontos do tempo adjacentes do espectrômetro, com a intenção de reduzir o ruído geral.

A partir de uma função exponencial conhecida, podendo ser mono, bi ou tri exponencial, por múltiplas interações é possível obter as constantes que identificam o tempo de vida de diferentes estados excitados da molécula, após a excitação pelo pulso de bombeio.

Depois do conjunto de dados coletados no laboratório, no software *Glortan*, pode-se realizar uma análise iterativa, tendo como parâmetros as constantes de tempo de vida ou de forma alternativa, a taxa de transição, e esclarecendo que tipo de decaimento exponencial ocorre no processo. É importante escolher as constantes corretas para obter uma análise convergente do *Glortan*, no final da análise no software ele irá fornecer uma constante de vida única para todos os comprimentos de onda do prova envolvido.

Figura 24- Ilustração dos dados no software *Glortan*, na parte superior temos a representação estimativa(C,D) DADS e EADS, na parte inferior observamos (E,F) os espectros normalizados.



Fonte: Autoria Própria.

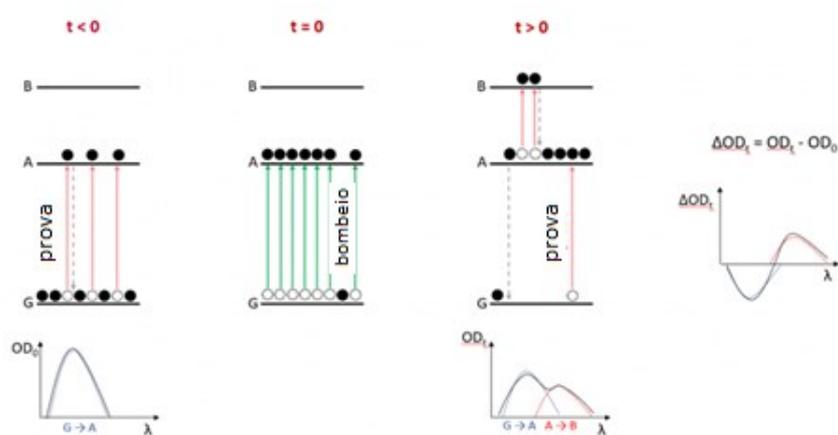
5.4 Compreendendo o espectro de absorção transiente

Primeiramente, uma transição eletrônica consiste na passagem de um elétron de um orbital molecular no estado fundamental para um orbital não ocupado

pela absorção de um fóton. Na Figura 25 é ilustrado um exemplo de uma amostra com um estado fundamental (G) e estados excitados (A e B).

Na ausência de fotoexcitação, a maioria das espécies está no estado fundamental (G). Em $t < 0$, antes que o laser de bombeio excite a amostra e o feixe da prova incida sobre a amostra, o detector observa a intensidade da absorção do estado fundamental (G) resultando no espectro OD_0 .

Figura 25-Esquema de absorção transiente.



Fonte: Autoria Própria.

O pulso de bombeio atinge a amostra em $t = 0$ e cria uma grande população fora do equilíbrio no estado excitado A. Em $t > 0$, o prova detecta a absorção de $A \rightarrow B$ assim como $G \rightarrow A$. Um novo componente devido à absorção do estado excitado aparece no espectro em OD_t , assim como uma redução na absorção do estado fundamental. A diminuição de $G \rightarrow A$ ocorre porque o pulso do bombeio esgotou o estado fundamental e esse processo é conhecido como o esvaziamento do estado fundamental.

O espectro de absorção transiente ΔOD_t mede a diferença entre OD_t e OD_0 e representa a mudança na absorção efetuada pelo pulso do laser de bombeio. À medida que ocorre a relaxação da população da amostra, ocorre a volta ao estado G, a mudança com o tempo do espectro de ΔOD muda com o tempo, chegando a zero.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A espectroscopia de absorção transiente (TA) usou um laser de Ti:safira amplificado (Libra, Coherent) [42,43]. Os pulsos tiveram duração em torno de 100 fs a 800 nm e com taxa de repetição de 1 KHz. Uma fração da energia do pulso foi usada para bombear um amplificador paramétrico óptico não colinear (NOPA) construído em casa, que gera pulsos na região visível. Outra fração dos pulsos do bombeio de 800 nm é usada para gerar uma luz branca contínua em uma placa de safira como pulsos de prova. As medidas foram feitas em cubetas com caminho óptico de 1 mm.

Um esquema geral da estrutura molecular do LaPPS 16 é mostrado na Figura 26a. Os espectros de absorção em estado estacionário normalizados (linha azul) e os espectros de fluorescência (linha vermelha) para o polímero dissolvido em tolueno são mostrados na Figura 26b.

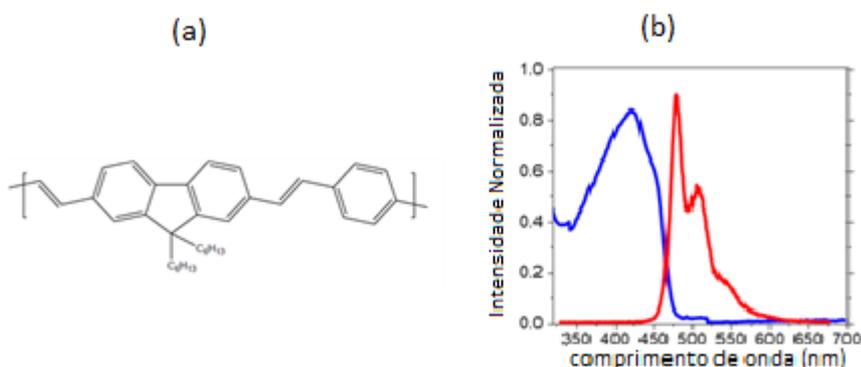
A baixa concentração (tipicamente μM) dissolvida em um bom solvente garante que as cadeias poliméricas sejam totalmente solvatadas e, portanto, não são esperadas interações entre as cadeias vizinhas. O espectro de absorção é amplo (cerca de 100 nm), com pico em 422 nm. O espectro de fluorescência é mais estreito e com picos característicos em 481 nm, 508 nm e 550 nm.

Essas transições podem estar associadas a vibrações acopladas à transição eletrônica, também conhecidas como transições vibrônicas [44].

O espaçamento de energia em torno de 1300 cm^{-1} indica que se trata de uma progressão vibrônica relacionada às vibrações de alongamento CC.

Como mostra a Figura 26 b, os espectros de absorção e fluorescência não são imagens especulares um do outro. Isso indica que há algum relaxamento do estado excitado de Franck-Condon em direção a energias mais baixas de onde a fluorescência se origina [45].

Figura 26 – (a) Estrutura molecular LaPPS 16. (b) Absorção linear normalizada (linha azul) e espectro de fluorescência (linha vermelha).



Fonte: Autoria Própria.

O LaPPS 16 é um polímero conjugado com uma cadeia que possui ligações simples e duplas alternadas, resultando em conjugação π por sobreposição de orbitais π . Isso pode levar a uma deslocalização significativa do éxciton ao longo da cadeia.

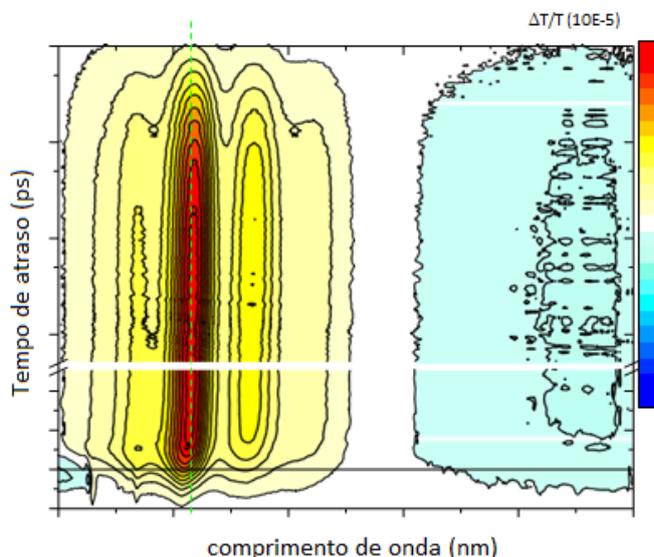
No entanto, devido ao distúrbio conformacional (conforme discutido na literatura), distorções na conformação do polímero podem quebrar a cadeia em pedaços menores, denominados de cromóforos ou subunidades absorventes [46,47]. Como as energias de excitação desses cromóforos podem apresentar uma ampla distribuição, o espectro de absorção do polímero pode ser amplo.

O acoplamento entre os cromóforos do polímero pode levar a que a excitação eletrônica seja transferida principalmente para os cromóforos de energia mais baixa. Assumindo a descrição mais simples possível em termos de um modelo de partícula em uma caixa, os cromóforos mais longos dentro da cadeia do polímero corresponderão às energias de excitação mais baixas.

Na Figura 26b, os espectros mostram que a distribuição das energias de emissão é mais estreita quando comparada à largura de banda de absorção. Para entender melhor a estrutura e a fotofísica do LaPPS 16 em solução, espectroscopia não linear foi aplicada à amostra.

A Figura 27 apresenta uma visão geral da medição de espectroscopia de absorção transiente (dada pela mudança de transmissão $\Delta T/T$) realizada no LaPPS 16 em solução de tolueno.

Figura 27- Espectro de absorção transiente do LaPPS 16. A amplitude é dada pela escala de cores.



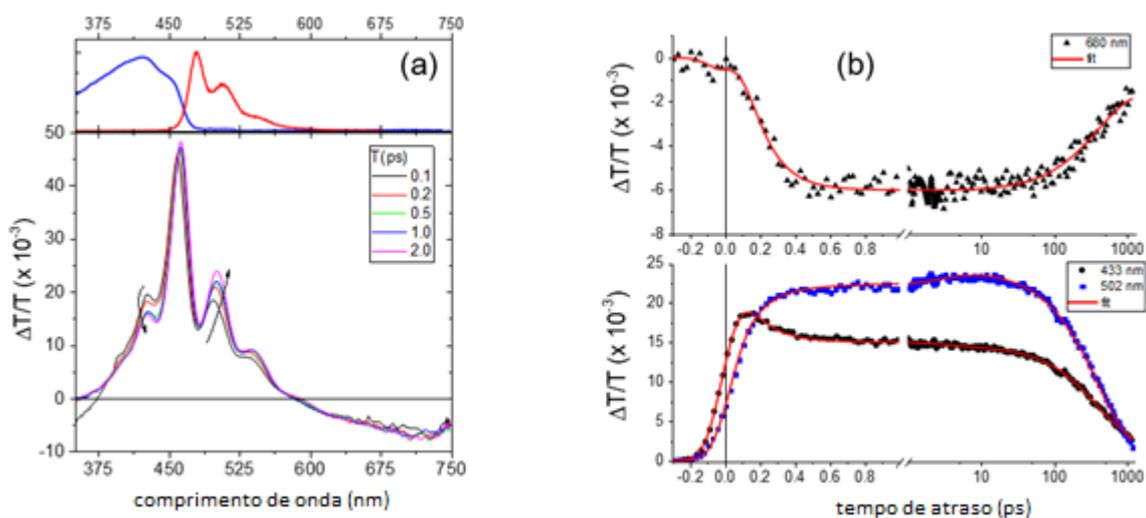
Fonte: Autoria Própria

O feixe do bombeio foi centrado em 400 nm e com uma duração típica em torno de 100 fs. O feixe do prova consistia em um espectro de luz branca cobrindo uma região de 330 nm a 750 nm. Na Figura 27, o eixo y corresponde ao tempo de atraso da população. O primeiro picossegundo é mostrado em uma escala linear, enquanto de 1 a 1000 em a escala é logarítmica.

A mudança de transmissão, que aparece como uma escala de cores que vai do azul ao vermelho, é caracterizada por duas regiões distintas. De 375 até 550 nm a mudança de transmissão é positiva, indicando branqueamento do estado fundamental (GSB) e/ou emissão estimulada (SE). De 600 até 750 nm, uma mudança de transmissão negativa indica uma nova contribuição de absorção (ESA) devido a transições do primeiro estado singlete excitado para estados excitados superiores. Além das mudanças de intensidade, um notável deslocamento para o vermelho do sinal é visível, conforme destacado pela linha tracejada verde na Figura 27.

Análises adicionais dos dados resolvidos no tempo são melhor executadas para tempos de atraso de população específicos, como mostrado na Figura 28. Observa-se que a mudança de transmissão tem pouca amplitude acima do comprimento de onda de excitação da bomba de 400 nm. Mesmo em um tempo de atraso inicial de 100 fs, o espectro transitório tem uma forma significativamente diferente do que seria esperado do espectro de absorção linear [58].

Figura 28 – LaPPS 16 (a) espectros de mudança de transmissão para tempos de população variando de 0,1 até 2 em. (b) Curvas resolvidas no tempo para comprimentos de onda específicos juntamente com o melhor ajuste obtido pela análise de ajuste global.



Fonte: Autoria Própria.

Esta é uma indicação de que a população do estado fundamental é ampliada de forma não homogênea, de acordo com o distúrbio conformacional discutido anteriormente [57].

Outra característica evidente é que em atrasos iniciais, há uma rápida evolução dinâmica resultando em uma diminuição da amplitude da mudança de transmissão, conforme indicado por uma seta para baixo em torno de 430 nm na Figura 28a. Concomitantemente, os picos em 480, 509 e 550 nm aumentam em amplitude, bem como no desvio para o vermelho. Isso é indicado na Figura 28a por uma seta para cima.

Além disso, embora não seja tão perceptível, a mudança de transmissão negativa acima de 600 nm torna-se mais negativa durante esta rápida evolução populacional inicial. Essas dinâmicas são melhor capturadas observando a mudança de transmissão em função do tempo para comprimentos de onda específicos do prova, conforme mostrado na Figura 28b.

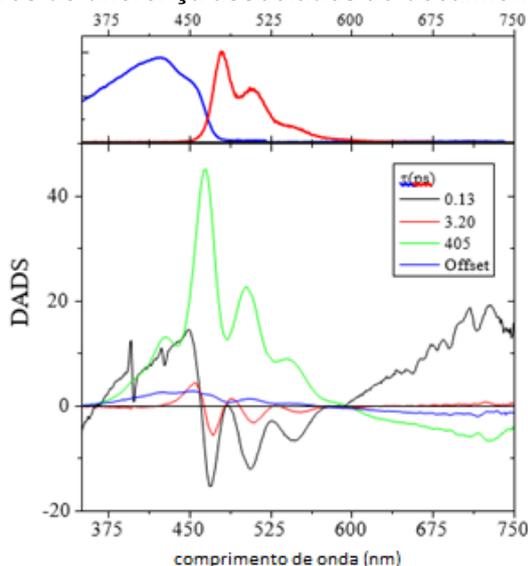
Três comprimentos de onda específicos foram escolhidos, correspondendo à dinâmica dentro de GSB (433 nm), SE (502 nm) e ESA (680 nm). Pode-se observar uma correspondência completa da evolução da amplitude de mudança de transmissão para esses três comprimentos de onda nos tempos de retardo inicial e longo.

A fim de descartar a dinâmica rápida devido à formação de múltiplos éxcitons nas unidades de absorção pela energia excessiva do bombeio, um conjunto de medições de dependência de energia do bombeio foi realizado.

Para altas energias de bombeio, há uma probabilidade de que mais de um éxciton possa ser gerado na mesma cadeia polimérica [58]. Quando vários éxcitons estão próximos espacialmente, eles podem se aniquilar, promovendo uma rápida recuperação de GSB e decaimento da população do estado excitado. A Figura 28 mostra a mudança de transmissão resolvida no tempo em 426 nm para quatro diferentes energias de bombeamento.

Na Figura 28, observa-se que a amplitude da alteração da transmissão aumenta com a energia de bombeio, mas nenhum relaxamento rápido adicional é perceptível. Na Figura 28b, os dados são plotados em uma escala logarítmica linear, onde as curvas foram multiplicadas por um fator para que todas correspondessem à curva de energia mais baixa para tempos de atraso da população acima de 1 ps. Como pode ser visto, apenas para a energia do bombeio mais alta, um pequeno relaxamento extra durante o primeiro picossegundo pode estar presente. Portanto, a energia do bombeio foi mantida em 8,5 nJ.

Figura 29 – Espectros de diferença associados ao decaimento (DADS).



Fonte: Autoria Própria.

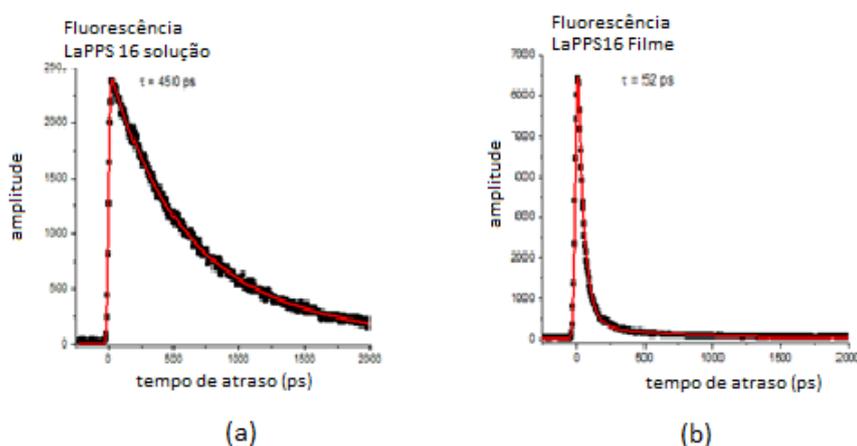
A fim de determinar as escalas de tempo de relaxação presentes nos dados medidos, uma análise de ajuste global, usando Glotaran, foi aplicada à medição completa da absorção transiente [93]. Como nenhum conhecimento a priori sobre o

modelo cinético detalhado para dados é conhecido, o esquema mais simples possível capaz de capturar a evolução dinâmica foi utilizado. Isso consiste em um esquema de decaimento paralelo.

As formas de linha obtidas usando este modelo são mostradas na Figura 29 e são denominados espectros de diferença associados ao decaimento (DADS). Essas formas de linha são gráficos dos fatores pré-exponenciais resultantes obtidos após ajustar globalmente os conjuntos de dados a uma soma linear de exponenciais. O melhor ajuste foi obtido com um mínimo de três termos exponenciais mais um deslocamento constante. Exemplos do ajuste resultante podem ser vistos como as curvas vermelhas passando pelos dados mostrados na Figura 28b. A exponencial mais rápida foi ajustada com uma constante de tempo de 130 fs.

O DADS correspondente (curva preta na Figura 29) mostra uma amplitude positiva na região espectral GSB (abaixo uma constante de tempo de 405 ps e seu DADS (curva verde na Figura 29) faz a maior contribuição para a amplitude geral. Como este DADS é positivo nas regiões GSB e SE e negativo na região ESA, ele é responsável pelo decaimento simultâneo desses sinais de volta ao estado fundamental. Portanto, pode ser interpretado como o reequilíbrio total da população do estado fundamental. Isso é confirmado pela medição do decaimento da fluorescência por meio de TCSPC (contagem de fóton único correlacionada com o tempo), conforme mostrado na Figura 30a.

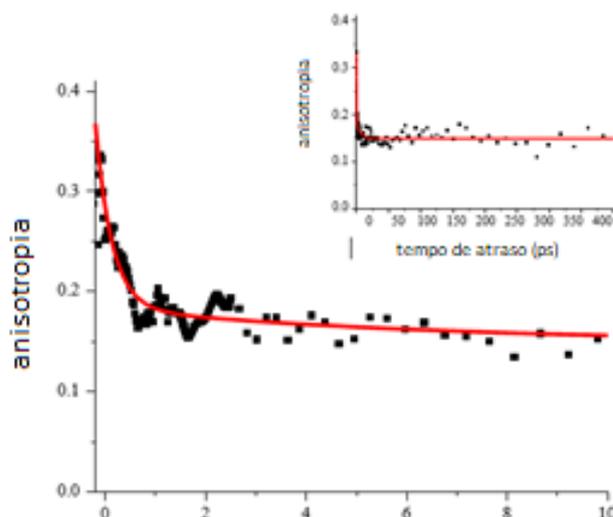
Figura 30- Medição do decaimento da fluorescência por meio de TCSPC (contagem de fóton único correlacionada com o tempo).



Fonte: Autoria Própria.

A fluorescência integrada decai com uma constante de tempo de 450 ps, o que está de acordo com o tempo de decaimento de 405 ps recuperado na medição TA. Outro importante observável é dado pela anisotropia, mostrada na Figura 31, que foi obtida pela média da região espectral SE. Mesmo nos tempos de atraso mais curtos, a anisotropia é menor que 0,4 ($\sim 0,35$). Há uma evolução inicial rápida seguida de uma evolução mais lenta da dinâmica.

Figura 31- A anisotropia LaPPS 16 obtida pela média da região espectral SE.



Fonte: Autoria Própria.

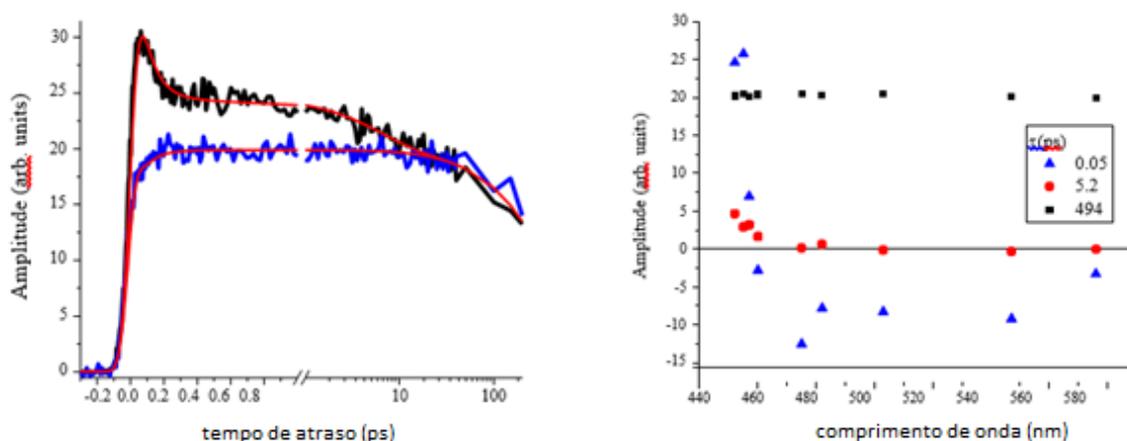
A inserção na Figura 31 mostra a evolução completa, acima de 400 ps, que é o tempo de vida típico do estado excitado. Após a rápida evolução inicial, a anisotropia permanece constante com um valor de $\sim 0,15$. Os dados foram ajustados com duas exponenciais e um deslocamento constante. As constantes de tempo foram corrigidas para as constantes de tempo de relaxação da população já recuperadas, 130 fs e 3,2 ps. Como pode ser visto na Figura 31, o ajuste é excelente, confirmando que a anisotropia realmente relaxa na mesma escala de tempo que o relaxamento da população.

Os dados de TA apresentados até agora indicam que a população de éxcitons está se movendo em direção a energias mais baixas, conforme revelado pelo deslocamento para o vermelho da emissão e aumento da amplitude da ESA, em uma escala de tempo rápida cuja determinação exata pode ser limitada pela resolução de tempo do experimento de ~ 100 fs.

Isso é acompanhado pelo relaxamento de anisotropia na mesma escala de tempo. Para mais detalhes do relaxamento rápido observado nas medições de TA, informações específicas do estado excitado foram obtidas por espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo.

Este método prova seletivamente as excitações de singleto neutro e, portanto, não é sensível a nenhum outro mecanismo de relaxamento não radiativo, incluindo a formação de polarons carregados ou estados tripletos. Isso contrasta e complementa os dados de TA já apresentados. A Figura 32 mostra dois comprimentos de onda de emissão específicos.

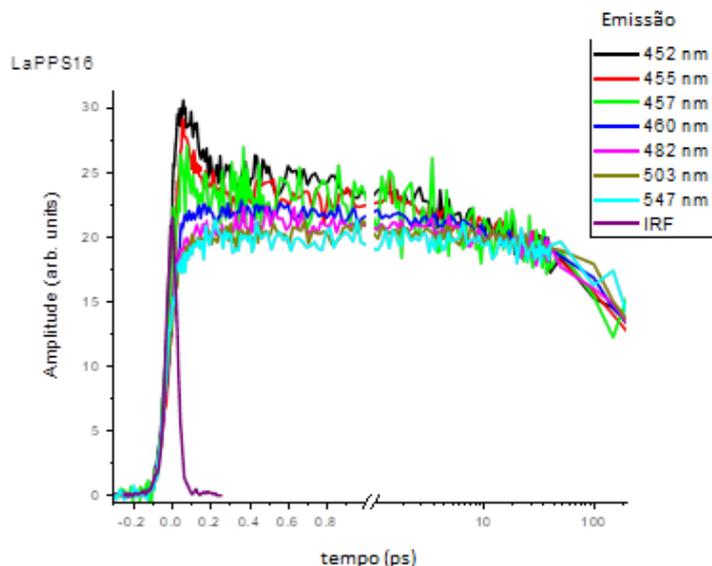
Figura 32 – Medições de fluorescência resolvidas no tempo. (a) Curvas em comprimentos de onda de emissão 452 nm (preto) e 547 (nm) azul e ajuste (vermelho). (b) Fatores pré-exponenciais em função de



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 33 apresenta o conjunto completo de comprimentos de onda de emissão que foram medidos. As curvas foram multiplicadas por um fator tal que sua amplitude de decaimento corresponda após 10 ps. Pode-se observar um rápido decaimento no lado azul do espectro de fluorescência (452 nm) e um tempo de subida concomitante no lado vermelho (547 nm).

Figura 33-Conjunto completo de comprimentos de onda de emissão que foram medidos.



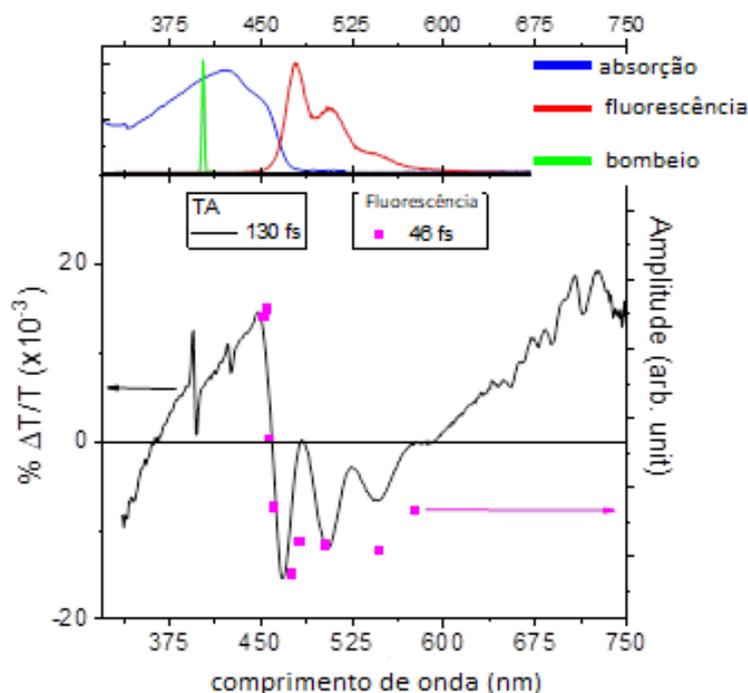
Fonte: Autoria Própria.

Os dados foram ajustados globalmente com três termos exponenciais. As amplitudes pré-exponenciais resultantes são mostradas na figura 28b. O decaimento exponencial mais rápido com uma constante de tempo de 50 fs, seguido por uma contribuição fraca com uma constante de tempo de decaimento exponencial de 5,2 ps. O decaimento exponencial mais longo com uma constante de tempo de 494 ps, o que corresponde bem à contribuição mais longa recuperada pelas medições TA e pelo TCSPC, já relatadas anteriormente. Portanto, pode-se atribuir isso ao relaxamento total da população de excitons singletos de volta ao estado fundamental.

A constante de decaimento mais rápido está dentro da resolução de tempo do instrumento (~ 50 fs). Como tem uma amplitude positiva na borda azul do espectro de fluorescência (decaimento) e uma amplitude negativa no lado vermelho (risetime), deve estar relacionado a um deslocamento espectral em direção a energias mais baixas da população do estado excitado.

Há uma boa correspondência entre esse relaxamento de amplitude de fluorescência rápida com os TA DADS recuperados mais rapidamente, conforme mostrado na Figura 34. Isso indica que a maior constante de tempo revelada pelo TA DADS (130 fs) é de fato limitada pela função de resposta do instrumento, que nesse caso era (~ 100 fs).

Figura 34- Amplitude de fluorescência rápida com os TA DADS.



Fonte: Autoria Própria.

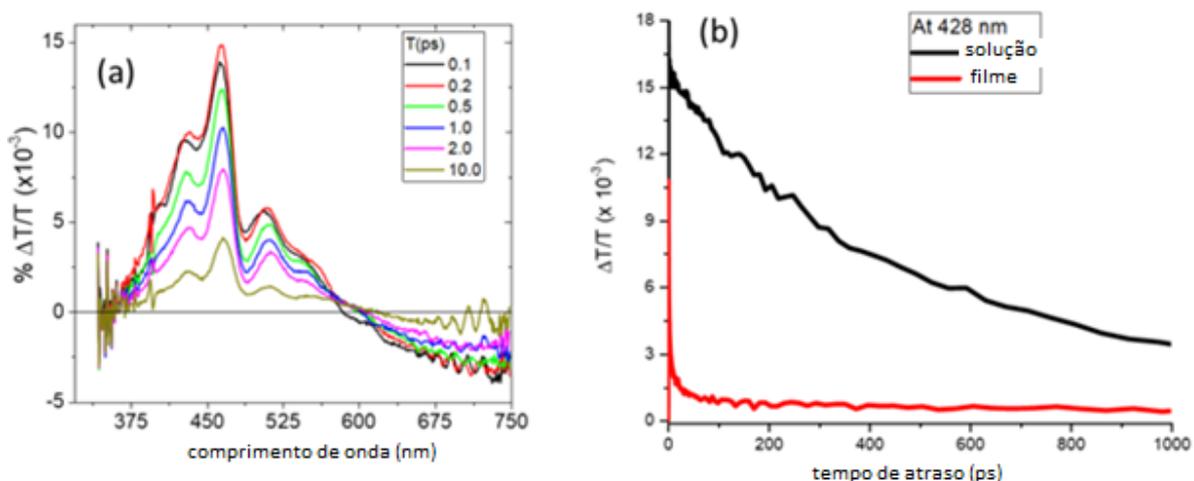
Além disso, sugere que o DADS mais rápido em TA não tem contribuição de recuperação de GSB, mas é dado apenas pelo relaxamento do éxciton do estado excitado. Os componentes mais rápidos recuperados por TA e medições de fluorescência resolvidas no tempo são muito rápidos para serem atribuídos a mecanismos de transferência de energia, como a transferência de energia de ressonância de Förster (FRET). Conforme discutido na literatura, a autolocalização do éxciton foto gerado em um número menor de unidades repetidas ocorre tipicamente em 100 fs.

Seguindo as atribuições anteriores, a dinâmica da população e da anisotropia a uma combinação de processos que relaxam esses observáveis muito rapidamente, dentro da escala de tempo de sobreposição de pulsos em no experimento. A fotoexcitação ultrarrápida produz um éxciton que será inicialmente deslocalizado sobre uma porção significativa da cadeia polimérica. No entanto, devido ao acoplamento, conforme refletido pela progressão vibrônica discutida acima, ocorrerá um rápido relaxamento e localização do éxciton.

Embora não haja movimento significativo ao longo da cadeia, a contração e a localização da função de onda do éxciton espacial podem rotacionar o momento

dipolar de transição e, portanto, alterar a anisotropia. Após a rápida localização do éxciton, pode ocorrer mais relaxação de anisotropia através da transferência de excitação eletrônica para unidades absorventes próximas no polímero, normalmente dentro de um raio de ~ 10 nm por FRET.

Figura 35- (a) Espectros transitórios para tempos populacionais variando forma 0,1 até 10 em. (b) Comparação de curvas resolvidas no tempo específicas de comprimento de onda para LaPPS 16 em solução e filme.



Fonte: Autoria Própria.

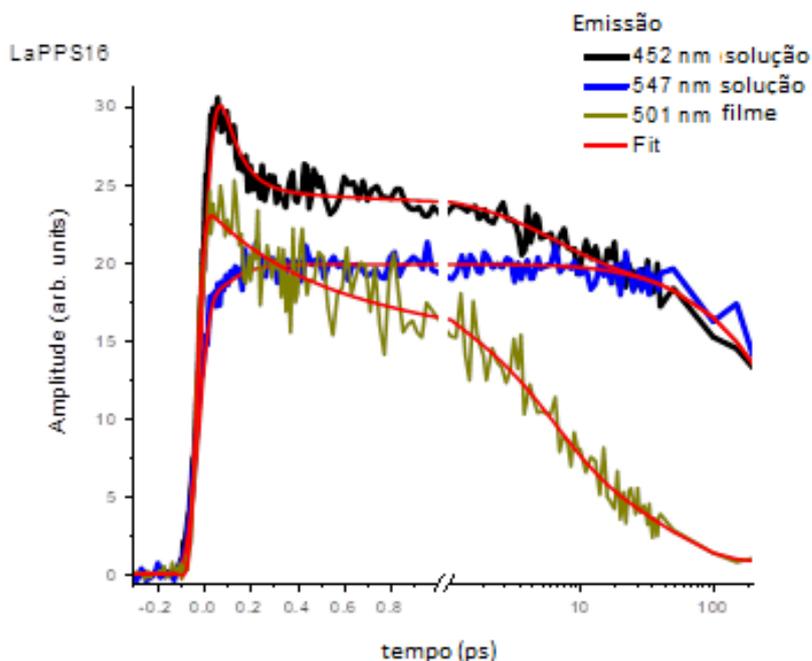
Um componente decrescente com uma constante de tempo de 3,2 ps foi observado em TA e em torno de 5,2 ps na fluorescência resolvida no tempo, ele é fraco em ambas as medições. Essa observação, de uma contribuição fraca de picossegundos, indica que não há uma quantidade significativa de conformações de cadeia autocolapsadas. Se fosse o caso, a distância entre os segmentos seria curta o suficiente para que a energia de excitação pudesse ser eficientemente canalizada, através do FRET, para os segmentos conjugados de menor energia.

Isso porque um número significativo de segmentos estaria efetivamente dentro do raio de Förster. E é exatamente isso que acontece quando o LaPPS 16 é preparado como um filme. Os resultados da espectroscopia TA para o filme são mostrados na Figura 35a, para tempos de atraso variando de 0,1 a 10 ps, e na Figura 36 para a fluorescência resolvida no tempo, que compara a relaxação em dois comprimentos de onda de emissão para LaPPS 16 em solução e filme.

Uma diferença marcante entre as medições realizadas em solução quando comparadas com o filme é o relaxamento geral muito mais rápido. Isso é destacado na Figura 35b, onde a amplitude em um comprimento de onda específico (428 nm – região GSB) é comparada. O GSB recupera pelo menos uma ordem de grandeza mais rápido no filme quando comparado ao polímero em solução. Uma análise global com três termos exponenciais revela constantes de tempo de 0,3 e 1,8 ps e 27,5 ps para TA e 30 ps para os dados de fluorescência resolvidos no tempo.

Portanto, a constante de tempo mais longa é responsável pelo reequilíbrio completo do estado fundamental do éxciton e deve ser comparada com o tempo de relaxamento de ~400 ps recuperado para LaPPS 16 em solução.

Figura 36-Fluorescência resolvida no tempo, comparada a relaxação em dois comprimentos de onda de emissão para LaPPS 16 em solução e filme.



Fonte: Aatoria Própria.

Isto mostra uma significativa aceleração do processo de relaxamento, pois o FRET torna-se o principal mecanismo de relaxamento energético. Dado que nos filmes as cadeias estarão próximas e em contato umas com as outras, a distância entre os segmentos é curta o suficiente para que a energia de excitação possa ser transferida com eficiência para segmentos conjugados de menor energia. O fato de o

GSB se recuperar muito mais rapidamente no filme quando comparado à solução, indica que a aproximação das cadeias introduz um novo mecanismo de reequilíbrio não radiativo do estado fundamental. O mecanismo mais provável é a aniquilação exciton-exciton.

A fotoexcitação de polímeros conjugados produz elétrons e buracos consideravelmente deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. A interação dessa excitação quântica coerente com o ambiente proporcionado pelas vibrações, rotações e moléculas do solvente da cadeia polimérica produz decoerência e, portanto, em função do tempo, a superposição de estados perderá sua coerência. Como essas interações estão localizadas em regiões específicas do polímero, também ocorrerá uma perda espacial de coerência. As correlações entre partes espacialmente distantes da fotoexcitação no polímero serão perdidas e os estados de equilíbrio podem se tornar localizados.

Os resultados indicam que para o LaPPS 16 em solução o éxciton relaxa para seu estado de energia mais baixo principalmente através de um processo rápido e coerente, e não por saltos incoerentes entre cromóforos. O FRET torna-se importante para o LaPPS 16 em filme, quando a transferência de energia entre cadeias se torna muito eficiente.

Dada a alta resolução de tempo do método de conversão ascendente de fluorescência resolvida no tempo, informações detalhadas sobre a dinâmica de relaxamento de tempo inicial da população de estado singleto fotoexcitada podem ser recuperadas. A mudança de amplitude abaixo de 100 fs em direção a energia mais baixa indica um mecanismo ultrarrápido de redução de energia para os éxcitons no LaPPS 16.

O mecanismo mais provável, baseado em resultados experimentais e teóricos, aponta para uma relação coerente localização do exciton em subunidades emissoras de energia mais baixa nas cadeias poliméricas. Uma compreensão dos mecanismos de relaxamento de tempo inicial ultrarrápido pode ser crítica para uma compreensão completa dos processos de separação de carga em misturas, pois podem ocorrer concomitantemente.

As informações detalhadas sobre a fotofísica do estado excitado para LaPPS 16 foram obtidas por espectroscopia não linear ultrarrápida, seguida de análise global da absorção transiente e curvas de tempo de fluorescência. O espectro de

absorção linear é ampliado de forma não homogênea, devido ao distúrbio conformacional do estado fundamental.

No entanto, os dados de TA revelaram uma fraca contribuição de relaxamento de picossegundos, indicando que não há uma quantidade significativa de conformações de cadeia autocolapsadas. As cadeias são bem solvatadas e separadas em solução, então a desordem vem de pequenas rotações angulares em torno das ligações ao longo da espinha dorsal das cadeias conjugadas e, portanto, é quebrada em subunidades conformacionais, que são os cromóforos absorventes.

7 CONCLUSÕES

Os resultados indicam que para o LaPPS 16 em solução o éxciton relaxa para seu estado de energia mais baixo principalmente através de um processo rápido e coerente, e não por saltos incoerentes entre cromóforos. O FRET torna-se importante para o LaPPS 16 em filme, quando a transferência de energia entre cadeias se torna muito eficiente.

Dada a alta resolução de tempo do método de conversão ascendente de fluorescência resolvida no tempo, informações detalhadas sobre a dinâmica de relaxamento de tempo inicial da população de estado singleto fotoexcitada podem ser recuperadas. A mudança de amplitude abaixo de 100 fs em direção a energia mais baixa indica um mecanismo ultrarrápido de redução de energia para os éxcitons no LaPPS 16.

O mecanismo mais provável, baseado em resultados experimentais e teóricos, aponta para uma relação coerente localização do éxciton em subunidades emissoras de energia mais baixa nas cadeias poliméricas. Uma compreensão dos mecanismos de relaxamento de tempo inicial ultrarrápido pode ser crítica para uma compreensão completa dos processos de separação de carga em misturas, pois podem ocorrer concomitantemente.

Os dados de TA revelaram uma fraca contribuição de relaxamento de picossegundos, indicando que não há uma quantidade significativa de conformações de cadeia autocolapsadas. As cadeias são bem solvatadas e separadas em solução, então a desordem vem de pequenas rotações angulares em torno das ligações ao longo da espinha dorsal das cadeias conjugadas e, portanto, é quebrada em subunidades conformacionais, que são os cromóforos absorventes.

Por fim, a missão de trabalho desenvolvida no Instituto de Física em Milão, permitiu uma grande compreensão e entendimento da técnica apresentada nesta dissertação.

8 TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito do estudo da fotofísica do LaPPS 16 finalizado, outro estudo de interesse seria a análise completa das outras moléculas LaPPS 10, LaPPS 8, LaPPS 81 e LaPPS 59, aos quais foram também realizadas medidas de TA e fluorescência resolvida no tempo.

Esses estudos são importantes para justificar a aplicação dos LaPPS – semicondutores orgânicos em biossensores, células fotovoltaicas, Oleds. Neste sentido, o principal desdobramento deste trabalho será a utilização destes dados analisados, para contribuir para os responsáveis pela síntese dos materiais, poderem otimizar a molécula, visando aplicações com um material eficiente para tais aplicações. Além disso, investigar e comparar os fenômenos da dinâmica do transporte de carga com outros materiais, utilizando técnicas mencionadas nesta dissertação.

9 TRABALHOS PUBLICADOS FRUTOS DA PESQUISA

Participação em evento

Samylla Boazegevski, Denis Augusto Turchetti, Leni Campos Akcelrud, Giulio Cerullo, Franco V. de Almeida Camargo ;Ismael André Heisler, Jeferson Ferreira de Deus. Photophysics study of conjugated polymers through ultrafast spectroscopy. In: XX SBPMat Brazilian Meeting ,2022.

Paper a ser submetido

Samylla Boazegevski, Jeferson Ferreira de Deus, Franco V. de Almeida Camargo, Giulio Cerullo, Denis Augusto Turchetti, Leni Campos Akcelrud, Samim Sardar, Cosimo D'Andrea, Stephen R Meech. Fluorene Derivative Conjugated polymer excited state characterization through ultrafast time resolved spectroscopy, 2023.

REFERÊNCIAS

- [1] JIN, L. et al. Boosting highly efficient hydrocarbon solvent-processed all-polymer-based organic solar cells by modulating thin-film morphology. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 29, p. 34301-34307, 2021.
- [2] BORGES, B. G. A. L. et al. Surface, interface and electronic studies on anthracene derived polymeric thin films for OLED applications. **Optical Materials**, v. 117, p. 111145, 2021.
- [3] LI, M. et al. Noncovalent semiconducting polymer monolayers for high-performance field-effect transistors. **Progress in Polymer Science**, v. 117, p. 101394, 2021.
- [4] MATINDOUST, Samaneh et al. Polymer-based gas sensors to detect meat spoilage: A review. **Reactive and Functional Polymers**, v. 165, p. 104962, 2021.
- [5] GNIDA, P. et al. Polymers in High-Efficiency Solar Cells: The Latest Reports. **Polymers**, v. 14, n. 10, p. 1946, 2022.
- [6] CAO, W. et al. Flexible organic solar cells using an oxide/metal/oxide trilayer as transparent electrode. **organic electronics**, v. 13, n. 11, p. 2221-2228, 2012.
- [7] ALOUI, W.; LTAIEF, A.; BOUAZIZI, A. Transparent and conductive multi walled carbon nanotubes flexible electrodes for optoelectronic applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 64, p. 581-589, 2013.
- [8] JOO CHO, Y.; YEOB LEE, J.; FORREST, S. R. Polymer photovoltaic cells with a graded active region achieved using double stamp transfer printing. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 19, p. 206, 2013.
- [9] HUANG, Y.C. et al. Facile hot solvent vapor annealing for high performance polymer solar cell using spray process. **Solar energy materials and solar cells**, v. 114, p. 24-30, 2013.
- [10] OH, J. Y. et al. Highly bendable large-area printed bulk heterojunction film prepared by the self-seeded growth of poly (3-hexylthiophene) nanofibrils. **Macromolecules**, v. 46, n. 9, p. 3534-3543, 2013.
- [11] ETXEBARRIA, I. et al. Surface treatment patterning of organic photovoltaic films for low-cost modules. **Organic Electronics**, v. 14, n. 1, p. 430-435, 2013.
- [12] ATKINS, P.; de PAULA, J. **J. Chemical Physics**. Vol. 2. 7th edition. Oxford University Press, 2004, London UK.

- [13] ASSAKA, A.M. **Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro – ópticos**, Curitiba, 2006. Tese de Doutorado. Departamento de Pós-graduação em Química – UFPR.
- [14] GLOGAUER, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois polímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco, tendo como unidade cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno**. Curitiba, 2004. Dissertação de Mestrado. Departamento de Pós-graduação em Química – UFPR.
- [15] BURROWS, P. E.; BULOVIC, V.; FORREST, S. R.; SAPOCHAK, L. S.; MCCARTY, D. M. ; THOMPSON, M. E. **Appl. Phys. Lett.**, 65 (1994) 2922.
- [16] NODARI, F. M. **Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas**. Curitiba, 2005. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR.
- [17] TONIOLO, R. **Método de encapsulamento de dispositivos orgânicos usando o polímero poli-isobuteno e dispositivos chaveadores feitos em geometria de contatos co-planares**. Curitiba 2005. Tese de Doutorado. Departamento de Pós-graduação em Física – UFPR.
- [18] RABEK, J.F. **Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers**, John Wiley & Sons Ltda, Stockholm, cap. 1, 1987.
- [19] BIRKS, J.B. IRKS, **Photophysics of Aromatic Molecules**. Willey – Interscience, London, 1970.
- [20] PARKER, C.A. **Photoluminescence of Solutions**. Amsterdam: American Elsevier, 1968.
- [21] HARWOOD, L. M.; CLARIDGE, T. **Introduction to organic spectroscopy**. New York: Oxford University Press, 1997.
- [22] FRIEND, R. H. et al. Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. **Solid State Communications**, v. 102, n. 2-3, p. 249-258, 1997.
- [23] VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012.
- [24] AGUIAR, M. et al. Interchain luminescence in poly (acetoxyp-phenylene vinylene). **Journal of luminescence**, v. 96, n. 2-4, p. 219-225, 2002.
- [25] DAABOUL, G. G. et al. Label-free optical biosensors for virus detection and characterization. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 18, n. 4, p. 1422-1433, 2011.

- [26] KAJII, H. et al. Top-gate-type ambipolar organic field-effect transistors with indium–tin oxide drain/source electrodes using polyfluorene derivatives. **Organic Electronics**, v. 11, n. 4, p. 509-513, 2010.
- [27] XU, G. et al. Universal description of exciton diffusion length in organic photovoltaic cell. **Organic Electronics**, v. 23, p. 53-56, 2015.
- [28] HALLS, J. J. M. et al. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. **Nature**, v. 376, p. 498-500, 1995.
- [29] GYU, G. et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. **Science**, v. 270, n. 5243, p. 1789-1791, 1995.
- [30] GREENHAM, N.C; FRIEND, R.H. **Quantum theory of solids: Semiconductor device physics of conjugated polymer**. Oxford at the clarendon press. Cambridge, p.15 1955.
- [31] GUILLET, J. **Polymer photophysics and photochemistry**. Cambridge University press. Cambridge, 1987.
- [32] FRIEND, R.H.; BRADLEY, D.D.C.; TOWNSEND, T.D. Photo-excitation in conjugated polymers, **Phys.D: Appl.Phys.** v. 20, p. 1367-1384, 1987.
- [33] ARSHAK, K. et al. Conducting polymers and their applications to biosensors: emphasizing on foodborne pathogen detection. **IEEE Sensors journal**, v. 9, n. 12, p. 1942-1951, 2009.
- [34] GHORAB, M.; FATTAH, A.; JOODAKI, M. Fundamentals of organic solar cells: A review on mobility issues and measurement methods. **Optik**, p. 169730, 2022.
- [35] ZHANG, F. et al. Development of polymer–fullerene solar cells. **National Science Review**, v. 3, n. 2, p. 222-239, 2016.
- [36] RAND, B. P.; FORREST, S. R. **Organic photosensitive devices**. Princeton University, Princeton, NJ, USA, 2013.
- [37] SCHARBER, M. C.; SARICIFTCI, N. S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. **Progress in polymer science**, v. 38, n. 12, p. 1929-1940, 2013.
- [38] BOYD, R.W. and PRATO, D. **Nonlinear optics**, Elsevier Science, 2008.
- [39] MAIURI, M.; GARAVELLI, M.; CERULLO, G. Ultrafast spectroscopy: state of the art and open challenges. **Journal of the American Chemical Society**, v. 142, n. 1, p. 3-15, 2019.
- [40] LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. Boston, MA: springer US, 2006.

- [41] NOWACKI, B. et al. Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs. **Polymer**, v. 50, n. 25, p. 6057-6064, 2009.
- [42] CERULLO, G. et al. Time-resolved methods in biophysics. 4. Broadband pump—probe spectroscopy system with sub-20 fs temporal resolution for the study of energy transfer processes in photosynthesis. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 6, p. 135-144, 2007.
- [43] POLLI, D.; LÜER, L.; CERULLO, G. High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics. **Review of Scientific Instruments**, v. 78, n. 10, p. 103108, 2007.
- [44] BITTNER, E. R.; SILVA, C. Concerning the stability of biexcitons in hybrid HJ aggregates of π -conjugated polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 156, n. 18, p. 181101, 2022.
- [45] PARK, K. H. et al. Excited-state structural relaxation and exciton delocalization dynamics in linear and cyclic π -conjugated oligothiophenes. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 12, p. 4279-4294, 2018.
- [46] HWANG, I.; SCHOLE, G. D. Electronic energy transfer and quantum-coherence in π -conjugated polymers. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 610-620, 2011.
- [47] DYKSTRA, T. E. et al. Conformational disorder and ultrafast exciton relaxation in PPV-family conjugated polymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 3, p. 656-667, 2009.
- [48] BERERA, R.; VAN GRONDELLE, R.; KENNIS, J. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. **Photosynthesis research**, v. 101, p. 105-118, 2009.
- [49] BERERA, R.; VAN GRONDELLE, R.; KENNIS, J. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. **Photosynthesis research**, v. 101, p. 105-118, 2009.
- [50] BRESSAN, G. et al. Exciton–Exciton Annihilation as a Probe of Exciton Diffusion in Large Porphyrin Nanorings. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 34, p. 18416-18425, 2020.
- [51] SNELLENBURG, J. J. et al. Glotaran: A Java-based graphical user interface for the R package TIMP. **Journal of Statistical Software**, v. 49, p. 1-22, 2012.
- [52] VAN STOKKUM, I.; LARSEN, D. S.; VAN GRONDELLE, R. Global and target analysis of time-resolved spectra. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, v. 1657, n. 2-3, p. 82-104, 2004.

- [53] HWANG, I.; SCHOLES, G. D. Electronic energy transfer and quantum-coherence in π -conjugated polymers. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 610-620, 2011.
- [54] BARFORD, W. Exciton dynamics in conjugated polymer systems. **Frontiers in Physics**, p. 963, 2022.
- [55] RUSECKAS, A. et al. Ultrafast depolarization of the fluorescence in a conjugated polymer. **Physical Review B**, v. 72, n. 11, p. 115214, 2005.
- [56] GONZALVEZ PEREZ, I.; BARFORD, W. Ultrafast fluorescence depolarization in conjugated polymers. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 22, p. 5344-5348, 2021.
- [57] PECKUS, D. et al. Exciton diffusion, annihilation and their role in the charge carrier generation in fluorene based copolymers. **Chemical Physics**, v. 404, p. 42-47, 2012.
- [58] BARFORD, W.; MANNOUCH, J. R. Torsionally Induced Exciton Localization and Decoherence in π -Conjugated Polymers. **J. Chem. Phys.** 2018.
- [59] GRAGE, M. M.-L.; ZAUSHITSYN, Y.; YARTSEV, A.; CHACHISVILIS, M.; SUNDSTRÖM, V.; PULLERITS, T. Ultrafast Excitation Transfer and Trapping in a Thin Polymer Film. **Phys. Rev. B**, 2003.
- [60] VOLPATO, A. et al. Effect of Different Conformational Distributions on the Ultrafast Coherence Dynamics in Porphyrin-Based Polymers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 16, p. 10212-10224, 2019.
- [61] MAKHOV, D. V.; BARFORD, W. Local exciton ground states in disordered polymers. **Physical Review B**, v. 81, n. 16, p. 165201, 2010.
- [62] SINGH, J. et al. Fluorescence depolarization in poly [2-methoxy-5-((2-ethylhexyl)oxy)-1, 4-phenylenevinylene]: Sites versus eigenstates hopping. **The Journal of chemical physics**, v. 131, n. 19, p. 11B611, 2009.
- [63] Proctor, C. M.; Kuik, M.; Nguyen, T. Q. Charge Carrier Recombination in Organic Solar Cells. **Prog. Polym. Sci.** 2013, 38 (12), 1941–1960.
- [64] BERERA, R.; VAN GRONDELLE, R.; KENNIS, J. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. **Photosynthesis research**, v. 101, p. 105-118, 2009.
- [65] FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, Matthew. The Feynman lectures on physics; vol. iii. **American Journal of Physics**, v. 33, n. 9, p. 750-752, 1965.
- [66] ROSA, E. H. S.; BARROZO TOLEDO, L. F. R. Uma revisão dos princípios de funcionamento de células solares orgânicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 43, 2021.

- [67] BRITO, Sara Santiago de. **Estudo das propriedades de transporte de carga de novos condutores orgânicos**. 2019.
- [68] WRUCK, F. et al. **Análise da variação da eficiência de conversão energética de células fotovoltaicas de perovskita**. 2018.
- [69] ATVARS, T. D.Z; MARTELLI, C. Espectroscopia eletrônica de absorção. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-9, 2002.
- [70] MARTELLI, C.; ATVARS, T. D.Z. Espectroscopia eletrônica de emissão. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-7, 2002.
- [71] DE DEUS, J. F. **Dispositivos poliméricos emissores de luz branca**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [72] DE MACEDO, E. R. **DA FLUORESCÊNCIA, FOTOCALÍTICOS E DE ENGRADECIMENTO**. CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS.
- [73] HANNAFORD, P. **Femtosecond laser spectroscopy**. Springer Science & Business Media, 2004.
- [74] TREBINO, R. **Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses**. Springer Science & Business Media, 2000.
- [75] DIELS, J.C; RUDOLPH, W. **Ultrashort Laser Pulse Phenomena**, Elsevier, 2006.
- [76] MAIER, M.; W. KAISER, and GIORDMAINE, J. A. Intense Light Bursts in the Stimulated Raman Effect, **Physical Review Letters**, vol. 17, no. 26, p. 1275, Dec. 1966.
- [77] GIORDMAINE, J. A.; RENTZEPIS, P. M.; SHAPIRO, S. L. and WECHT, K. W. "TWO-PHOTON EXCITATION OF FLUORESCENCE BY PICOSECOND LIGHT PULSES," *Citation: Appl. Phys. Lett*, vol. 11, p. 216, 1967, doi: 10.1063/1.1755105.
- [78] TREBINO, R. "Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses," **Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses**, 2000.
- [79] DANTUS, M.; ROSKER, M. J. and ZEWAIL, A. H. Realtime femtosecond probing of transition states in chemical reactions, *Citation: J. Chem. Phys*, vol. 87, p. 2395, 1987.
- [80] HARAN, G.; SUN, W. D.; WYNNE, K.; and HOCHSTRASSER, R. M. Femtosecond far-infrared pump-probe spectroscopy: A new tool for studying low-

frequency vibrational dynamics in molecular condensed phases, **Chemical Physics Letters**, vol. 274, no. 4, pp. 365–371, Aug. 1997.

[81] SUNDSTRO, V.; PULLERITS, T. and GRONDELLE, R. van. Photosynthetic Light-Harvesting: Reconciling Dynamics and Structure of Purple Bacterial LH2 Reveals Function of Photosynthetic Unit. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 13, p. 2327-2346, 1999.

[82] GRONDELLE, R. van; DEKKER, J. P.; GILLBRO, T. and SUNDSTROM, V. Energy transfer and trapping in photosynthesis, **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics**, vol. 1187, no. 1, pp. 1–65, Aug. 1994.

[83] WOLFSEDER, B. *et al.*, Vibrational coherence in ultrafast electron-transfer dynamics of oxazine 1 in N,N-dimethylaniline: simulation of a femtosecond pump-probe experiment, **Chemical Physics**, vol. 233, pp. 323–334, 1998.

[84] BONVALET, A. *et al.* Femtosecond infrared emission resulting from coherent charge oscillations in quantum wells, **Physical review letters**, vol. 76, no. 23, pp. 4392–4395, 1996.

[85] BYER, R. L. and HARRIS, S. E. Power and Bandwidth of Spontaneous Parametric Emission, **Physical Review**, vol. 168, no. 3, p. 1064, Apr. 1968.

[86] S. E. Harris, M. K. Oshman, and R. L. Byer, Observation of Tunable Optical Parametric Fluorescence, **Physical Review Letters**, vol. 18, no. 18, p. 732, May 1967.

[87] CERULLO, G.; MANZONI, C.; LÜER, L. and POLLI, D. Time-resolved methods in biophysics. 4. Broadband pump–probe spectroscopy system with sub-20 fs temporal resolution for the study of energy transfer processes in photosynthesis, **Photochemical & Photobiological Sciences**, vol. 6, no. 2, pp. 135–144, Feb. 2007.

[88] PANDEY, L.; RISKO, C.; NORTON, J. E. and BRÉDAS, J. L.; Donor-acceptor copolymers of relevance for organic photovoltaics: A theoretical investigation of the impact of chemical structure modifications on the electronic and optical properties, **Macromolecules**, vol. 45, no. 16, pp. 6405–6414, Aug. 2012.

[89] G. Li *et al.*, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, **Nature Materials** 2005 4:11, vol. 4, no. 11, pp. 864–868, Oct. 2005.

[90] ANTONIO, J. S. Femtoquímica: desvelar y controlar el movimiento ultrarrápido de los átomos en las reacciones químicas, mediante Estroboscopia de pulsos láser. **100cias@ uned**, n. 12, p. 46-55, 2019.

[91] FELINTO PIRES BARBOSA, D. **Interação coerente entre sistemas atômicos com trens de pulsos ultracurtos**. 2002.

[92] FRANCHELLO, F. et al. Obtenção de emissão branca de misturas processáveis em solução de convidadas derivados de polivinileno em uma matriz de polifluoreno. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, p. 5980-5987, 2019.

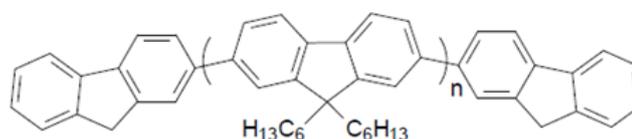
[93] SNELLENBURG, J. J.; LAPTENOK, S.; SEGER, R.; MULLEN, K. M.; van STOKKUM, I. H. M. Glotaran: A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TIMP. **Journal of Statistical Software**, v. 49, p. 1-22, 2012.

APÊNDICE

Resultados parciais

Foi preparada uma solução do polímero LaPPS 10 em tolueno, com densidade óptica (DO) a 376 nm entre 0,1 e 0,3. Um esquema geral da estrutura molecular do LaPPS 10 é mostrado na Figura 37.

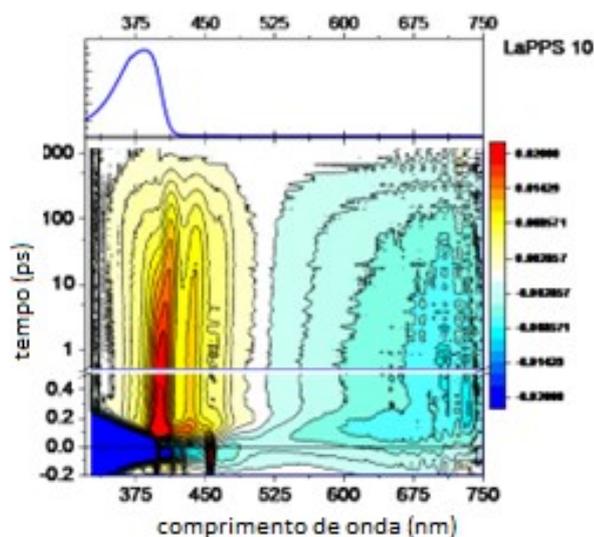
Figura 37-Estrutura molecular LaPPS 10.



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 38 apresenta uma visão geral da medição de espectroscopia de absorção transiente (dada pela mudança de transmissão $\Delta T/T$) realizada no LaPPS 10 em solução de tolueno, na parte superior do mapa 2D observamos a absorção linear, centrada em 376 nm.

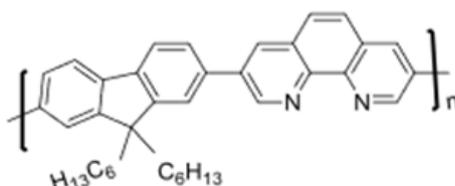
Figura 38- Na parte superior da ilustração, temos a absorção linear do LaPPS 10, na parte inferior o mapa 2D gerado pela medida de TA.



Fonte: Autoria Própria.

Assim também foi preparada uma solução em tolueno do LaPPS 59, com densidade óptica (DO) a 375 nm entre 0,1 e 0,3. Um esquema geral da estrutura molecular do LaPPS 59 é mostrado na Figura 39.

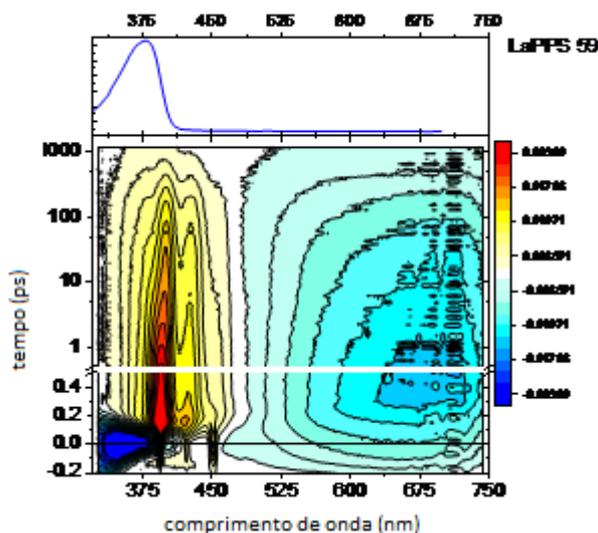
Figura 39 – Estrutura do LaPPS 59.



Fonte: Autoria Própria.

Na figura 40 é apresentado a medida de absorção linear e o mapa 2D gerado pela medida de TA.

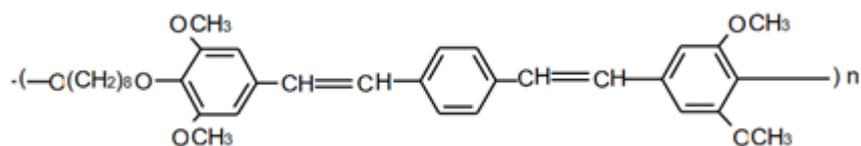
Figura 40- Parte superior da figura mostra a absorção linear do LaPPS 59, na parte inferior o mapa 2D da medida de TA.



Fonte: Autoria Própria.

Para o LaPPS 81, também foi preparada uma solução em tolueno e caracterizada sua densidade óptica (DO) a 449 nm entre 0,1 e 0,3. Abaixo na Figura 41 observamos a estrutura do LaPPS 81.

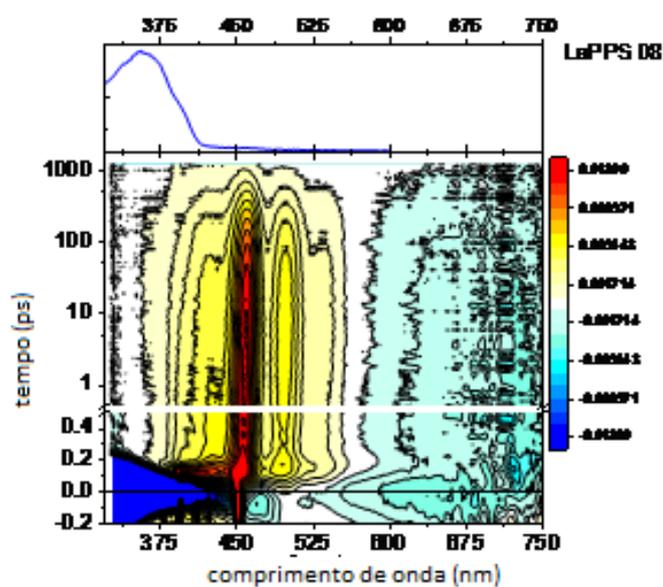
Figura 43 – Estrutura do LaPPS 8.



Fonte: Autoria Própria.

As medidas de TA para o LaPPS 8 são apresentadas na figura 44.

Figura 44- Na parte superior é mostrada a absorção linear do LaPPS 8, na parte inferior é mostrado o gráfico 2D gerado pela medida de TA.



Fonte: Autoria Própria.

Estes resultados medidos, serão analisados de maneira detalhada como continuidade deste trabalho.