

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

RAFAEL VARISTELO

**ESTUDO DA EXTINÇÃO DA FLUORESCÊNCIA EM COPOLÍMEROS
DERIVADOS DO POLIFLUORENO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2015

RAFAEL VARISTELO

**ESTUDO DA EXTINÇÃO DA FLUORESCÊNCIA EM COPOLÍMEROS
DERIVADOS DO POLIFLUORENO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de TCC2, do Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química do Departamento de Química e Biologia – DAQBI - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel e Licenciado.

Orientadora: Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues.

CURITIBA

2015

RAFAEL VARISTELO

**ESTUDO DA EXTINÇÃO DA FLUORESCÊNCIA EM
COPOLÍMEROS DERIVADOS DO POLIFLUORENO**

Trabalho de Conclusão de Curso **aprovado** como requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel e Licenciado em Química pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. João Batista Floriano
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – Profa. Dra. Roberta Carolina P. Rizzo Domingues
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora – Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler

Curitiba, 18 de junho de 2015.

Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida.

A família, namorada, amigos, e a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram e me apoiaram durante essa etapa.

A professora Paula Cristina Rodrigues com sua ótima orientação, pelos ensinamentos, e muita paciência. Professora Paula, muito obrigado.

Aos Professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial aos professores do DAQBI, que me possibilitaram um aprendizado e amadurecimento imensurável.

RESUMO

VARISTELO, Rafael. Estudo da extinção da fluorescência em copolímeros derivados do polifluoreno. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

O Polifluoreno e seus derivados são copolímeros conjugados que apresentam grande estabilidade química, térmica e elevado rendimento quântico de fluorescência (emitindo luz em praticamente todos os comprimentos de onda da região do visível). Por este motivo são aplicados em OLEDs (*organic light-emitting diodes*), biosensores, células solares, etc. Desta forma, a compreensão dos fenômenos fotofísicos desta família de polímeros é de grande importância para a aplicação destes materiais em dispositivos optoeletrônicos. O objetivo deste trabalho é a determinação dos fatores que causam a extinção da fluorescência (*quenching*) de um copolímero derivado do Polifluoreno, o Poli[9, 9-bis(3'-(*t*-butil propanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] (PFeBT), focando-se principalmente o efeito da presença de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (DBBT) no processo de extinção. Assim, uma caracterização fotofísica preliminar do sistema PFeBT / DBBT foi realizada, a qual sugeriu a formação de um complexo de estado excitado entre o copolímero e o dibromobenzotiadiazol, $[DBBT - PFeBT]^*$, o qual pode ser o responsável pela diminuição da fluorescência do PFeBT em cerca de 80%, ao adicionar $8,5 \times 10^{-6}$ mol de DBBT a 2×10^{-7} mol de PFeBT. Considerando que a extinção da fluorescência segue a equação de Stern-Volmer, determinou-se que a constante de Stern-Volmer é igual a $9,47 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$, a qual é cerca de três ordens de grandeza inferior aos valores encontrados na literatura. Esta discrepância pode estar associada a formação de um complexo de estado excitado, o qual deverá ser estudado através de medidas de fotoluminescência resolvidas no tempo.

Palavras chave: Fluorescência, Polifluoreno, extinção da fluorescência.

ABSTRACT

VARISTELO, Rafael. Fluorescence Quenching Studies with Polyfluorenes Derivatives. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

The Polyfluorene and its derivatives are conjugated copolymers that exhibit high chemical, thermal and oxidative stability and high fluorescence quantum yield. For this reason, they are applied in OLEDs (organic light-emitting diodes), biosensors, solar cells, etc. Thereby, the understanding of the photophysical phenomena of this family has a great importance for the application of these materials in optoelectronic devices. The objective of this study is to determine the factors that cause extinction of fluorescence (quenching) of a copolymer derived from Polyfluorene, the Poly [9, 9-bis (3'- (t-butyl propanoate)) fluorene-co-4,7- (2,1,3-benzothiadiazole)] (PFeBT), particularly focusing on the effect of the presence of 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (DBBT) in the extinction process. Thus, a preliminary characterization of the photophysics of the PFeBT / DBBT system was performed, which suggested the formation of an excited state complex between the copolymer and dibromobenzothiadiazole [DBBT - PFeBT] *, which may be responsible for the decrease in fluorescence of the PFeBT of about 80% (PFeBT:DBBT molar ratio = 1: 42.5). Considering that the quenching follows the Stern-Volmer equation, it was estimated that the Stern-Volmer constant is equal to $9,47 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, which is about three orders of magnitude lower than the values found in literature. This discrepancy may be associated with the formation of an excited state complex, which should be studied through resolved photoluminescence measurements in time.

Keywords: Polyfluorene, Photoluminescence, Fluorescence Quenching

LISTA DE SIGLAS

LED - *Light-Emitting Diode* – Diodo Emissor de Luz

OLED – *Organic Light-Emitting Diode* - Diodo Orgânico Emissor de Luz

IC – *Internal Conversion* – Conversão Interna

ISC – *Intersystem Crossing* – Cruzamento intersistemas

K_{sv} – Constante de Stern-Volmer

HOMO - *High Occupied Molecular Orbital* – Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia

LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia

PFeBT – Poli [9, 9 - bis (3'- (t-butil propanoato)) fluoreno – co - 4, 7 - (2, 1, 3 - benzotiadiazol)]

PF2/6 - Poli (9,9-bis (2-etilexil) fluoreno- 2,7-diil)

DBBT: 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol

PL: Intensidade Relativa de Fotoluminescência

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Jablonski.....	13
Figura 2 - Imagem especular dos espectros de absorção e de fluorescência e suas respectivas transições	16
Figura 3 - Ilustração da sobreposição entre o espectro de emissão do doador e da absorção do aceitador	18
Figura 4 - Estrutura química do poli(floureno)	21
Figura 5 - Estrutura química do copolímero PFeBT	23
Figura 6 - Estrutura química do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.....	23
Figura 7 - Espectro de absorção do PFeBT em CHCl ₃ em diversas concentrações.....	25
Figura 8 - Concentração molar versus absorbância para soluções da ordem de 10 ⁻⁵ a 10 ⁻⁷ molL ⁻¹	26
Figura 9 - Espectros de emissão do PFeBT em CHCl ₃ em diferentes concentrações ($\lambda_{exc} = 320$ nm).....	27
Figura 10 - Espectros de emissão do PFeBT em CHCl ₃ em diferentes concentrações ($\lambda_{exc} = 450$ nm).....	27
Figura 11 - Diagrama de níveis de energia para o polímero PFeBT	28
Figura 12 - Espectro de absorção e emissão do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (a) e do copolímero PFeBT puro e com adições de <i>quencher</i> (b).	29
Figura 13 - Espectro de emissão do PFeBT (2,0x10 ⁻⁵ molL ⁻¹) com a adição de dibromobenzotiadiazol (DBBT) – (a) comprimento de onda de excitação- 320 nm; (b) comprimento de onda de excitação- 450 nm.	30
Figura 14 - Espectros de absorção do PFeBT e emissão do dibromobenzotiadiazol (DBBT) (a) e Espectros de absorção do dibromobenzotiadiazol (DBBT) e emissão do PFeBT.	32
Figura 15 - Gráfico de Stern-Volmer para o sistema estudado ($\lambda_{exc} = 320$ nm).	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. JUSTIFICATIVA.....	12
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 Espectroscopia de fluorescência	13
3.2 Polifluorenos.....	20
4. OBJETIVOS.....	23
5. METODOLOGIA	24
6. RESULTADOS	25
7. CONCLUSÕES.....	35
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia de fluorescência e sua aplicação às ciências físicas e da vida evoluíram rapidamente na última década. O interesse crescente na fluorescência parece ser devido aos avanços na resolução de tempo, dos métodos de análise de dados e da instrumentação utilizada no estudo deste fenômeno. Com esses avanços tecnológicos é possível utilizar a espectroscopia de fotoluminescência como ferramenta auxiliar, ou seja, como apoio na caracterização de estruturas e dinâmica de macromoléculas, contribuindo assim na determinação estrutural de proteínas, membranas e ácidos nucleicos. Os avanços na tecnologia para o sistema de laser e detectores utilizados na técnica de fotoluminescência também resultou em um interesse renovado nas áreas de diagnóstico médico e química analítica (LAKOWICZ, 2002, PISTON et. al., 2007).

Para Holler et. al., 2009 a fluorescência e a fosforescência são semelhantes, uma vez que para ambas a excitação é feita pela absorção de fótons. Como consequência, os dois fenômenos são frequentemente denominados pelo termo mais geral *fotoluminescência*. A diferença entre os fenômenos consiste que no processo de fluorescência não ocorre à alteração do spin eletrônico da transição de níveis de energia, apresentando assim um tempo de vida curto, da ordem de 10^{-5} s ou menor. A fosforescência acompanha uma mudança do spin eletrônico (transição de um estado singleto para um estado tripleto), apresentando um maior tempo de vida do estado excitado, chegando há segundos ou minutos.

O fenômeno de extinção de fluorescência em moléculas orgânicas usando supressores externos em fase líquida é utilizado no entendimento de reações fotoquímicas, que ocorrem tanto no âmbito de estado estacionário e em condições transientes. Este estudo permite o entendimento das propriedades físicas, químicas e biológicas de diversos compostos de interesse. Os mecanismos que descrevem o processo de extinção (ou diminuição) da fluorescência envolvem a formação exciplex, processos de transferência de carga, etc (KUMAR et. al., 2006).

Como exemplo de aplicações, o entendimento deste tipo de fenômeno permite estimar a distância intermolecular entre DNA e polifluorenos catiônicos (KIM et.al., 2014), o aumento da eficiência quântica em polímeros luminescentes (SCHERF et. al., 2008), e segundo VALEUR, 2002 o estudo da extinção de fluorescência serve para detecção de gases como oxigênio (dissolvido em água ou sangue), dióxido de enxofre e sulfeto de hidrogênio.

Polímeros conjugados foram desenvolvidos em uma classe de materiais que proporcionam propriedades controláveis a partir da alteração de sua estrutura, possibilitando aplicações em diodos emissores de luz, células de energia solar, biosensores em quimioterapia (JIANG et. al, 2009), etc.

Esta classe de materiais, em especial os fotoluminescentes, são aqueles que possuem a capacidade de emitir luz quando excitados por alguma perturbação externa, como, diferença de potencial, corrente elétrica ou radiação eletromagnética (FRIEND et. al., 1999). Dentre os polímeros conjugados com estas propriedades, os polifluorenos são uma família de polímeros que demonstram alta eficiência de emissão no azul (homopolímero, polifluoreno) e em outros comprimentos de onda do espectro, pois a possibilidade de acoplar outros segmentos aromáticos na cadeia principal possibilita o controle dos níveis de energia do polímero. Também apresentam uma facilidade de serem sintetizados, além de possuírem grande sucesso nas aplicações em optoeletrônica (YU et. al., 2006).

Polifluorenos e seus derivados atualmente são investigados para aplicação em dispositivos como LEDs e lasers de estado sólido devido à sua eletroluminescência eficiente e fotoluminescência. Uma importante força motriz para esta pesquisa é o objetivo de construir telas ultrafinas e flexíveis para computadores e televisores. O desempenho dos dispositivos com base nestes materiais também depende do padrão de substituição na conjugação da cadeia principal, e como um resultado, uma gama de esforços tem sido tomada para alterar a fotofísica e as propriedades eletrônicas através de modificações químicas e diferentes técnicas de copolimerização, a fim de aumentar a eficiência de emissão de luz (WESTERLING, et. al., 2003, LECLERC, 2001).

2. JUSTIFICATIVA

O polifluoreno e seus derivados são copolímeros conjugados que demonstram elevada estabilidade química, térmica e alto rendimento quântico de fluorescência (emitindo luz em praticamente todos os comprimentos de onda da região do visível) e por este motivo são aplicados em OLEDs (*organic light-emitting diodes*), biosensores, etc. Desta forma, a compreensão dos fenômenos fotofísicos desta família de polímeros é de grande importância para a aplicação destes materiais em dispositivos optoeletrônicos. Este trabalho visa a determinação dos fatores que causam a extinção da fluorescência (*quenching*) nos polifluorenos, focando-se principalmente o efeito de contaminantes (como o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol) no processo de extinção.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Espectroscopia de fluorescência

As moléculas comumente encontram-se em um nível de menor energia, chamado estado eletrônico fundamental. Ao absorverem fótons de radiação, são promovidas a um estado eletrônico excitado, de maior energia, que engloba diversos níveis vibracionais e rotacionais. Desta forma, um espectro de absorção é representado pela sobreposição de bandas ligadas as várias transições vibracionais e rotacionais possíveis entre os estados eletrônicos envolvidos na transição e dependerá das regras de seleção espectroscópicas inerentes a cada estudo (ATVARS, 2002)

Um processo de decaimento radiativo é um processo em que uma molécula libera a energia absorvida através da emissão de fótons. O processo de evolução mais comum é o decaimento não-radiativo, no qual a energia em excesso é transferida para vibrações, rotações e translações das moléculas vizinhas. Este processo converte a energia de excitação no movimento térmico do ambiente (isto é, em “calor”) (ATKINS, 2012).

Para LAKOWICZ, 2002 os processos que ocorrem entre a absorção e emissão de luz são geralmente ilustrados através do diagrama de Jablonski, o qual serve para demonstrar processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados. O diagrama de Jablonski está representado na Figura 1:

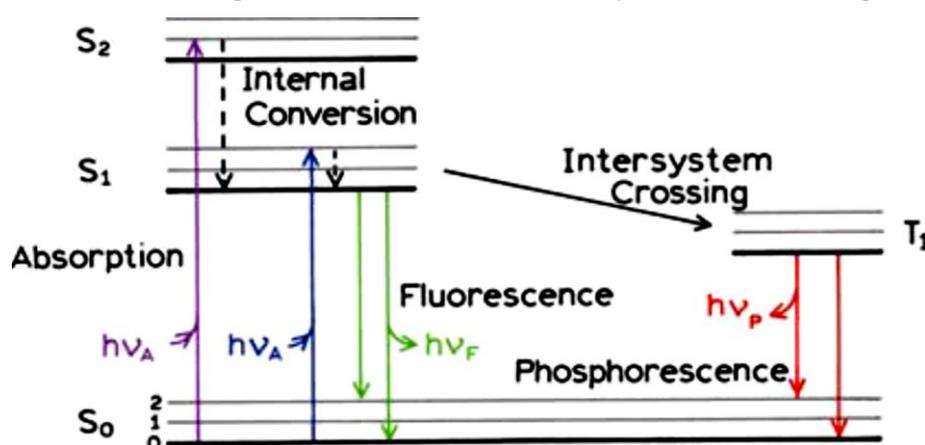


Figura 1 - Diagrama de Jablonski

Fonte: Lakowicz (2002).

A linha horizontal grossa, encontrada na parte inferior, é a representação do estado fundamental da molécula, comumente um estado singlete, representado por S_0 . Para Holler et. al., 2009 a temperatura ambiente, esse estado representa as energias da maioria das moléculas em uma solução. As linhas grossas superiores são os estados fundamentais vibracionais de três estados eletrônicos excitados, no qual as duas linhas a esquerda são o primeiro (S_1) e o segundo (S_2) estados eletrônicos singlete excitados e a direita desses o primeiro estado eletrônico tripleto (T_1). Os processos de absorção / relaxação / emissão apresentados no diagrama são descritos simplificada e a seguir:

- Conversão interna (do inglês, *internal conversion* - IC): descreve processos intermoleculares e intramoleculares pelos quais uma molécula passa para um estado eletrônico de energia mais baixa sem emissão de radiação. Esses processos não são bem definidos e nem bem compreendidos, mas frequentemente eles são altamente eficientes (HOLLER et. al., 2009).
- Cruzamento intersistemas (da língua inglesa, *intersystem crossing* – ISC): transição entre estados com números quânticos diferentes.

Ambas são transições não-radiativas, as quais convertem a energia luminosa em calor (HARRIS, 2011).

- Fluorescência: ocorre quando a molécula excitada possui tempo de vida suficientemente longo para sofrer emissão espontânea e emitir o excesso de energia remanescente na forma de radiação (ATKINS, 2012).
- Fosforescência: existe caso uma molécula excitada passe a um estado tripleto e assim passará a emitir “lentamente” de modo radiativo (ATKINS, 2012).

A fotoluminescência está limitada aos sistemas que incorporam características estruturais e ambientais que causam uma desaceleração da velocidade dos processos de relaxação ou a desativação não-radioativos a tal ponto que o processo de emissão pode competir cineticamente com outros mecanismos (conversão interna, cruzamento intersistema e relaxação

vibracional). Há uma compreensão das considerações quantitativas dos processos de luminescência, porém os detalhes dos processos de desativação estão apenas começando a ser compreendidos (HOLLER, 2009).

O espectro de emissão pode ser considerado como um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação. Este espectro vai mostrar, portanto, uma banda, que pode ou não ter estrutura vibracional, e que estará correlacionada com a desativação radiativa da molécula a partir do primeiro estado eletrônico excitado. Se este estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão será denominada fluorescência, caso contrário à emissão será denominada fosforescência (ATVARS, 2002).

A velocidade de absorção do fóton é muito alta e ocorre em cerca de 10^{-14} a 10^{-15} s. A emissão de fluorescência, por outro lado, ocorre a uma velocidade menor, tipicamente 10^{-5} a 10^{-10} s. Como já foi observado, a velocidade média de uma transição de tripleto para singleto é menor do que a correspondente transição singleto para singleto. Assim, para que a emissão de fosforescência ocorra, é necessário um tempo de 10^{-4} a 10 s ou mais (HOLLER et. al., 2009).

A absorção inicial de fótons leva a molécula a um estado eletrônico excitado, como apresentado na Figura 2. Logo a molécula no estado excitado vai colidindo com as moléculas da redondeza e assim perdendo energia de forma não-radiativa, em etapas, ao longo dos níveis vibracionais, até atingir o nível de vibração mais baixo do estado excitado da molécula. É possível, no entanto, que as moléculas periféricas não possam receber esse grande delta de energia que levaria a molécula ao estado eletrônico fundamental. Assim esse excesso de energia tem tempo de vida suficiente para sofrer emissão espontânea na forma de radiação, ou seja, emissão radiativa. A transição eletrônica para baixo é vertical e o espectro de fluorescência tem uma estrutura vibracional característica do estado excitado eletrônico mais baixo (ATKINS, 2012).

A fluorescência mais intensa e útil é encontrada em compostos contendo grupos aromáticos funcionais com transições de baixa energia $\pi \rightarrow \pi^*$. A maioria dos hidrocarbonetos aromáticos não substituídos fluorescem em

solução e a eficiência quântica geralmente aumenta com o número de anéis e seu grau de condensação (HOLLER et. al., 2009).

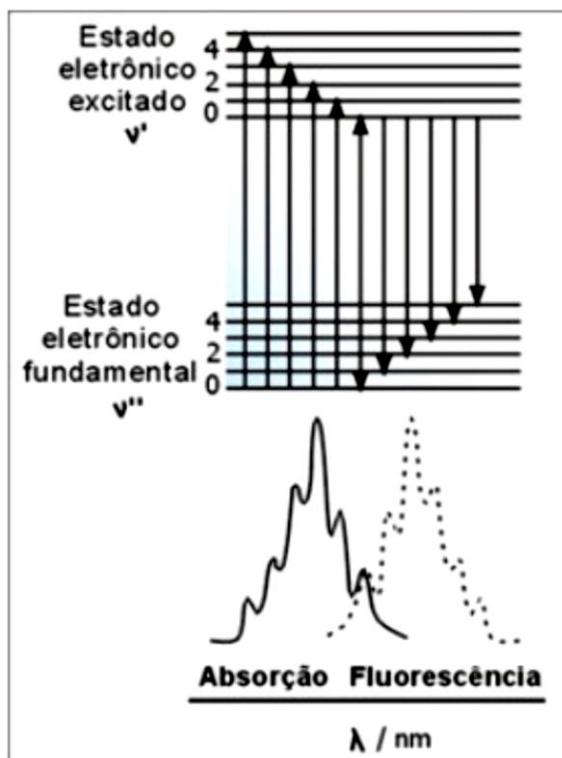


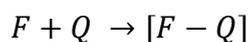
Figura 2 - Imagem especular dos espectros de absorção e de fluorescência e suas respectivas transições

Fonte: Bassi (2001).

Os estudos de extinção de fluorescência foram inicialmente aplicados em reações bioquímicas, entre os anos 60 e 70, e daquele período em diante tornaram-se uma valiosa ferramenta de sondagem para estruturas de proteínas, membranas e outros conjuntos macromoleculares. Um dos métodos utilizados para a elucidação destas estruturas envolve o fenômeno de extinção da fluorescência (*quenching*) e é um experimento de fácil realização, necessitando apenas uma pequena quantidade de amostra. Este ensaio é não destrutivo e pode ser aplicado a quase qualquer sistema que tem uma sonda de fluorescência. Nas reações usando os *quenchers*, pode-se utilizar como agente de extinção da fluorescência o oxigênio molecular, a acrilamida ou o íon iodeto, fornecendo assim informações acerca da localização de grupos fluorescentes numa estrutura macromolecular do tipo ácidos nucleicos e proteínas (LAKOWICZ, 2002).

Os processos de *quenching* podem ser descritos através de dois mecanismos: mecanismos estático e dinâmico. No estático, o fluoróforo e o extintor formam um complexo no estado fundamental, sobre irradiação, e assim a extinção do fluoróforo excitado com o extintor complexado ocorre. No *quenching* dinâmico, o estado excitado do fluoróforo é neutralizado por colisão com o *quencher*.

O mecanismo de extinção estático ocorre quando um fluoróforo no estado excitado é desativado após o contato com uma espécie em solução, a qual é denominada de “*quencher*” (agente extintor da fluorescência). Neste caso ocorre a formação de um complexo fluoróforo-“*quencher*”, como apresentado a seguir:



A constante de velocidade do processo (K_{sv} , constante de Stern-Volmer) é descrita como:

$$K_{sv} = \frac{[F-Q]}{[F][Q]} \quad \text{equação 1}$$

Onde $[F-Q]$ é a concentração em quantidade de substância do complexo, $[F]$ é a concentração em quantidade de substância do fluoróforo e $[Q]$ é a concentração em quantidade de substância do agente extintor. A quantidade total de fluoróforo no sistema pode ser quantificada através do seguinte balanço de massa:

$$[F]_0 = [F] + [F - Q] \quad \text{equação 2}$$

Desta forma, é possível estabelecer que:

$$K_{sv} = \frac{[F]_0 - [F]}{[F][Q]} \quad \therefore \quad K_{sv}[Q] = \frac{[F]_0}{[F]} - 1 \quad \text{equação 3}$$

Rearranjo a equação 3, obtêm-se a equação de Stern-Volmer (eq 4),

$$\frac{[F]_0}{[F]} = 1 + K_{sv}[Q] \quad \text{equação 4}$$

Onde F_0 e F são as intensidades de fluorescência na ausência e na presença do agente de extinção (*quencher*), respectivamente, K_{sv} é a constante de Stern-Volmer, e $[Q]$ a concentração molar do agente de extinção (ARIK et. al, 2004).

Qualquer processo que provoca uma diminuição na intensidade pode ser considerado um *quenching*, que resulta na dissipação de energia de um fluoróforo na forma de calor. A transferência de energia não radiativa pode resultar de diferentes mecanismos de interação devido à sobreposição intermolecular de orbitais. As interações do tipo dipolo-dipolo são normalmente associadas ao mecanismo de Förster, e as transições de energia que envolvem troca de elétrons são associadas ao mecanismo de Dexter. O termo transferência de energia por ressonância (RET) também é uma possibilidade para um processo que não envolve a presença de um fóton. A taxa de transferência de energia depende da extensão da sobreposição espectral do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador, (Figura 3), do rendimento quântico do doador, da orientação relativa do doador e aceitador e seus dipolos de transição, e a distância entre as moléculas de doador e aceitador (LAKOWICZ, 2006, VALEUR, 2002).

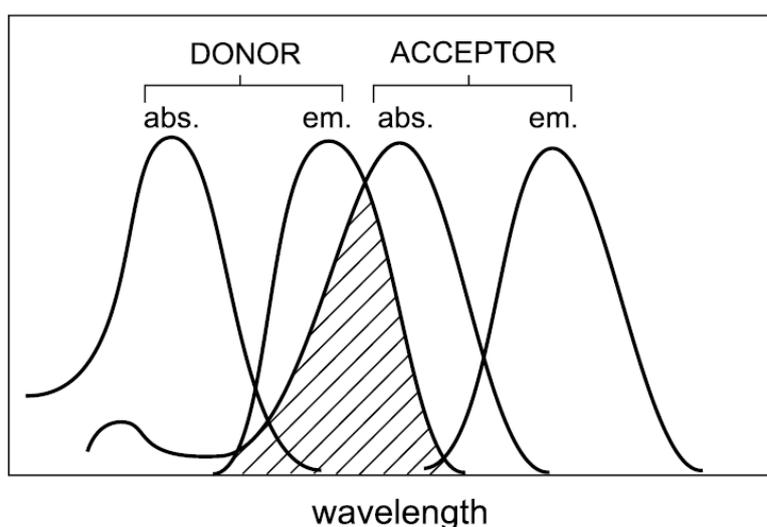


Figura 3 - Ilustração da sobreposição entre o espectro de emissão do doador e da absorção do aceitador

Fonte: Valeur (2002).

A extinção da fluorescência por átomos pesados, ou seja, átomos de grande número atômico é um fenômeno identificado por Francis Perrin em 1926. O *quenching* por átomo pesado pode ocorrer de dois modos distintos. O primeiro é quando o átomo de elevada massa pode ser parte do cromóforo, e assim o efeito será chamado de efeito do átomo pesado interno. No segundo caso, denominado efeito do átomo pesado externo, o inibidor é externo ao cromóforo, intermolecular, como, por exemplo, iodeto ou xenônio, ou fazendo parte do *quencher*, por exemplo, iodetos de alquila ou dimetil mercúrio. O efeito do átomo pesado leva a uma transição singleto (S_1) a um estado tripleto (T_n), que possui uma multiplicidade de spin diferente, levando a extinção da fluorescência (FOLEY et. al., 2001, LAKOWICZ, 2006).

O mecanismo de Dexter é descrito através de uma troca de elétrons, no qual o doador no estado excitado, transfere um elétron para o LUMO do aceitador, que transfere um elétron para o HOMO do doador. Assim o doador fica em um estado fundamental e o aceitador em um estado excitado. A Transferência de Elétrons por Fotoindução (PET) se dá devido à formação de um complexo entre o doador e o aceitador, transferindo energia nesse complexo, e assim pode retornar ao estado fundamental sem emissão de fótons ou através da emissão exciplex, que é a emissão radiativa de um complexo excitado ou um excímero. A direção da transferência de elétrons no estado excitado é determinada pelo potencial de redução nos estados fundamentais e excitados (LAKOWICZ, 2006).

Excímero é uma denominação utilizada para estruturas formadas através de complexos moleculares envolvendo duas moléculas do mesmo tipo, que se formam apenas no estado eletrônico excitado. Usualmente estes complexos são formados com as moléculas se orientando em uma configuração em que seus planos moleculares estão paralelos entre si, formando o que se chama uma estrutura do tipo sanduíche. Um esquema cinético para a formação destas espécies pode ser observado assim:

$A + h\nu \rightarrow A^*$ (excitação eletrônica da molécula A pela absorção de um fóton de energia)

$A^* + A \rightarrow (A - A)^*$ (formação do dímero no estado eletrônico excitado)

$(A - A)^* \rightarrow 2A + h\nu_E$ (dissociação do dímero excitado emitindo luz com energia $h\nu_E$)

Estes processos simplificados mostram que a emissão excimérica é sempre diferente da emissão das moléculas isoladas. Como estes dímeros somente estão presentes no estado eletrônico excitado, eles não podem ser observados por espectroscopia eletrônica de absorção. Adiciona-se o fato que seus espectros de emissão não apresentam estrutura vibracional e se apresentam como bandas bastante alargadas e em energias menores que as emissões correspondentes às espécies isoladas (ATVARS, 2002).

Comumente é difícil reconhecer o mecanismo de extinção da fluorescência. Os mecanismos não se excluem mutuamente, e muitos trabalhos indicam que o *quenching* ocorre devido uma combinação desses efeitos de extinção (LAKOWICZ, 2006).

O interesse nesses estudos é devido a uma série de aplicações emergentes, como biosensores e dispositivos optoeletrônicos. Muitos polímeros conjugados são conhecidos por possuir altos coeficientes de absorção e alta eficiência quântica. Em dispositivos eletroluminescentes a transferência de energia tem sido amplamente utilizada como uma estratégia para afinar a cor das emissões e aumento da eficiência quântica, e uma série de investigações detalhadas de dispositivos e suas propriedades fotofísicas (WU et. al., 2008).

3.2 Polifluorenos

Polímeros luminescentes são aqueles que possuem a capacidade de emitir luz quando excitados por algum agente externo, como, diferença de potencial, corrente elétrica ou radiação eletromagnética (FRIEND et. al., 1999).

Nesta classe encontram-se os polifluorenos, os quais demonstram alta eficiência de emissão no azul, facilidade de serem sintetizados além de possuírem grande sucesso nas aplicações em optoeletrônica, como em aparelhos que fornecem, detectam e ainda controlam a luz (YU et. al., 2006). Apresentam excelente estabilidade química e térmica, associada à

possibilidade de modificação da cadeia lateral através de reações de alquilação e de halogenação, com altos rendimentos e sem grandes dificuldades experimentais (SCHERF et. al., 2008).

O poli(flúoreno) é um polímero conjugado, cuja estrutura de repetição está apresentada na Figura 4. Ele e seus derivados, normalmente com substituição na posição 9 do anel central, formam uma classe de polímeros conjugados que emitem em praticamente toda a região do espectro visível, sendo esta emissão controlada através da estrutura química da cadeia principal (OLIVEIRA et. al., 2006).

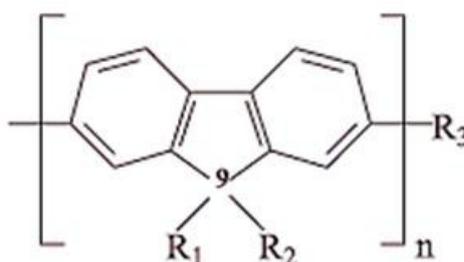


Figura 4 - Estrutura química do poli(flúoreno) ($R_1 = R_2 = R_3 = H$) mostrando a posição 9 onde podem ser efetuadas substituições

Fonte: Oliveira et. al. (2006).

Os copolímeros de polifluorenos são uma classe particularmente adequada de materiais, pois eles contêm uma unidade de bifenila rígida e a substituição fácil no C9, posição que possibilita melhorar a solubilidade e capacidade de processamento de polímeros, sem significativamente aumentar as interações estéricas no polímero (LECLERC, 2001).

Em polifluorenos a absorção de um fóton faz com que um elétron seja promovido após excitação, possibilitando a migração para níveis mais baixos de energia da banda $\pi - \pi^*$. A molécula então no estado excitado pode relaxar através da recombinação radiativa ou não radiativa. Na recombinação não-radiativa, a energia é dissipada sob a forma de fônons. No processo radiativo, a energia é liberada por meio de uma emissão de fótons. Esses processos ocorrem em uma escala de tempo rápido, ou seja, da ordem de 1-100 ps (LYONS et. al. 2003).

Existem várias propriedades dos materiais luminescentes que devem ser controladas com a finalidade de tornar eficiente sua aplicação. O primeiro é a

cor de emissão, que é determinada principalmente pela diferença de energia (banda proibida) entre o HOMO e o LUMO. Como estes polímeros são utilizados no estado sólido os dispositivos apresentam também uma dependência relacionada às interações entre as cadeias de polímeros ou moléculas que podem levar a mudanças na emissão devido à formação de agregados. Isto pode ser controlado através da manipulação da cadeia principal do polímero e de seus substituintes.

Com a copolimerização de monômeros derivados de fluorenos com diferentes segmentos aromáticos é possível ajustar a cor através da modificação dos níveis de energia. Copolímeros contendo segmentos como o 2,2-bistiofeno e o 2,1,3-benzotiadiazol, emitem no amarelo e amarelo-verde claro, respectivamente. Outros pesquisadores prepararam copolímeros englobando a gama completa de cores de azul para vermelho, variando a proporção de alimentação de monômeros de 2,5-bis(5'-bromotiofen-2-il)-1-cianovinil-1(2-etilhexil)-4-metoxibenzeno e fluoreno em uma cadeia polimérica (LAMBETH,2004).

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é a caracterização fotofísica de um copolímero derivado de fluoreno – PFeBT, o Poli[9, 9-bis(3'-(t-butil propanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)].

4.2 Objetivos Específicos

O objetivo específico deste projeto é o estudo da transferência de energia entre um copolímero derivado do fluoreno, denominado de PFeBT (Figura 5) e o composto orgânico 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (Figura 6), o qual foi utilizado como *quencher* (agente de extinção da fluorescência), através das técnicas de espectroscopia de UV-Visível e de Fluorescência.

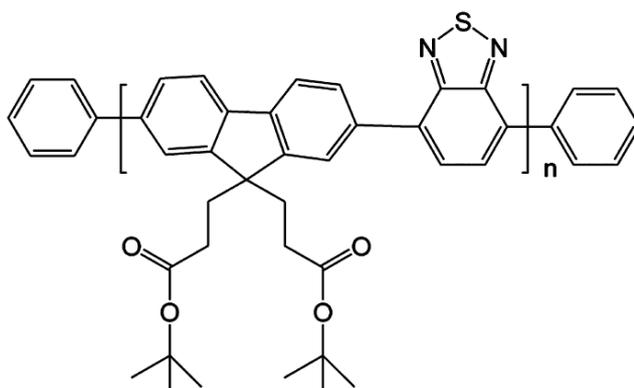


Figura 6 - Estrutura química do copolímero PFeBT

Fonte: Rodrigues et. al. (2012).

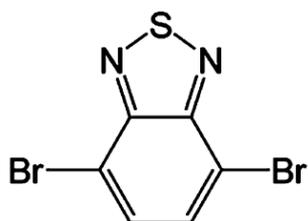


Figura 5 - Estrutura química do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol

Fonte: Rodrigues et. al. (2012).

5. METODOLOGIA

Reagentes

O solvente clorofórmio (99,5%), marca Panreac foi utilizado sem prévia purificação. O copolímero PFeBT foi sintetizado durante o trabalho de Iniciação Científica das alunas Cassiana Batista da Rocha e Cinthia Sayouri.

Equipamentos

Para o estudo foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrofotômetro de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Varian, modelo Cary 50; Espectrofotômetro de Fluorescência, Varian, modelo Cary Eclipse; ambos equipamentos de uso comum do DAQBi / UTFPR. Para ambos os equipamentos foi utilizada uma cubeta de quartzo, com quatro faces polidas, cujo caminho óptico é de 1 cm.

Procedimentos Experimentais

Primeiramente foi preparado uma solução estoque de PFeBT em clorofórmio, na concentração de $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, a qual foi utilizada foi diluída para a obtenção de soluções com as seguintes concentrações: 2, 1, 0,5, 0,1, e $0,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Com estas soluções foi determinado o coeficiente de absorvidade molar do copolímero e a concentração da solução utilizada no estudo de extinção da fluorescência. Para este estudo, preparou-se soluções de PFeBT $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em balões de 10 mL, onde adicionou-se o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol as soluções. Todas as determinações espectroscópicas foram realizadas em triplicata, a fim de uma melhor confiabilidade dos resultados.

6. RESULTADOS

Na Figura 7 está apresentado o espectro de absorção do copolímero PFeBT, onde é possível observar duas bandas de absorção, com comprimentos de onda máximos em 320 nm e 450 nm, os quais estão de acordo com a literatura (RODRIGUES et. al., 2012). Segundo os autores, o processo em 320 nm é referente a transição $\pi - \pi^*$ entre os segmentos conjugados da cadeia polimérica e a transição de menor energia é uma transição HOMO→LUMO, entre os níveis de energia S_0 e S_1 . Através de cálculos quânticos, os autores sugerem que a transição mais energética envolve os níveis de energia HOMO→LUMO + 3 (S_0 e S_4).

A absorptividade molar do copolímero foi determinada através dos espectros de absorção da Figura 7 e o gráfico da absorbância em função da concentração está apresentado na Figura 8.

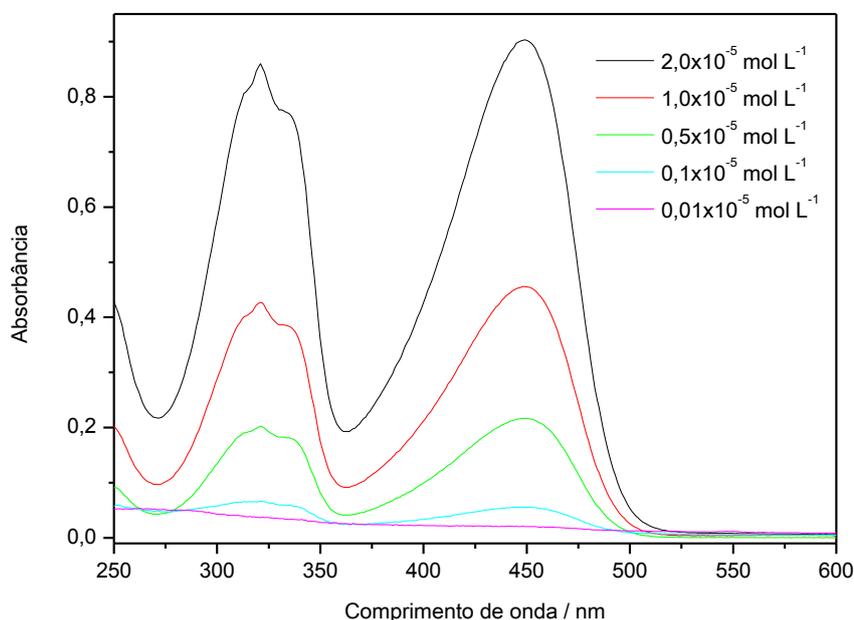


Figura 7 - Espectro de absorção do PFeBT em CHCl₃ em diversas concentrações.

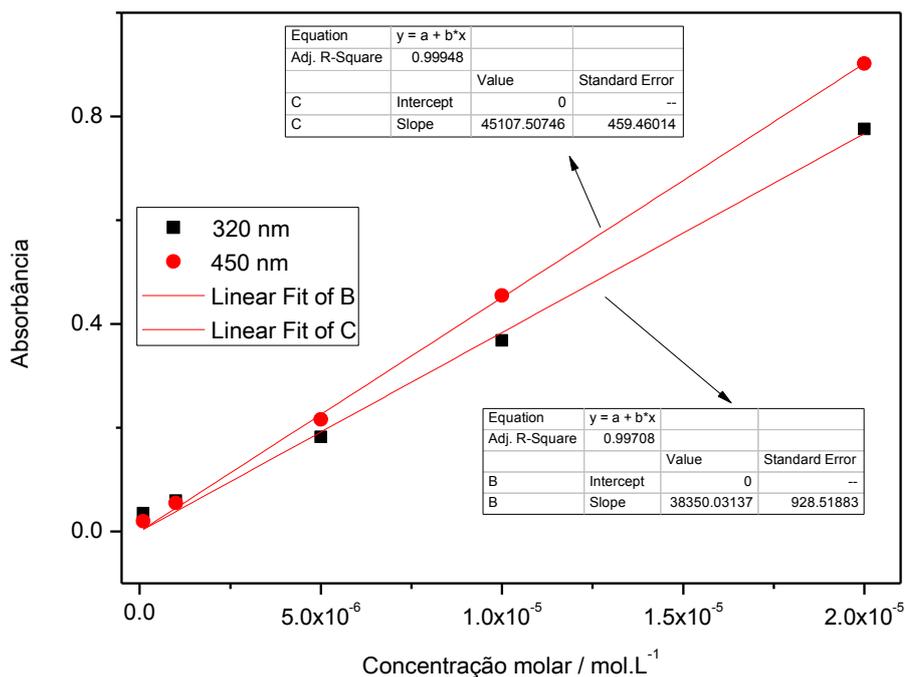


Figura 8 - Concentração molar versus absorvância para soluções da ordem de 10^{-5} a 10^{-7} mol.L⁻¹.

Os valores obtidos, através da curva de calibração, da absorvidade molar do PFeBT são $(45,1 \pm 0,5) \times 10^3$ Lmol⁻¹cm⁻¹ (para a transição em 450 nm) e $(38,4 \pm 0,9) \times 10^3$ Lmol⁻¹cm⁻¹ (para a transição em 320 nm) e estão conforme a literatura, pois segundo SCHROEDER et. al., 2001, o Poli (9,9-bis (2-etilexil) fluoreno- 2,7-diil), denominado PF2/6, com tolueno atuando como solvente, possui absorvidade 38000 Lmol⁻¹cm⁻¹. Altos valores de absorvidade molar (da ordem de 10^4 Lmol⁻¹cm⁻¹) são esperados para copolímeros conjugados e o comportamento observado nesta propriedade é um dos motivos pelos quais estes polímeros são utilizados como camada ativa em células fotovoltaicas.

Nas figuras 9 e 10 estão representados os gráficos de emissão de fluorescência do PFeBT quando excitado no comprimento de onda de 320 e 450 nm.

Observa-se nas Figuras 9 e 10 que o comprimento de onda de emissão do copolímero independe da energia utilizado no processo de excitação,

estando centrado em 535 nm (o qual corresponde a emissão na cor do amarelo-esverdeado).

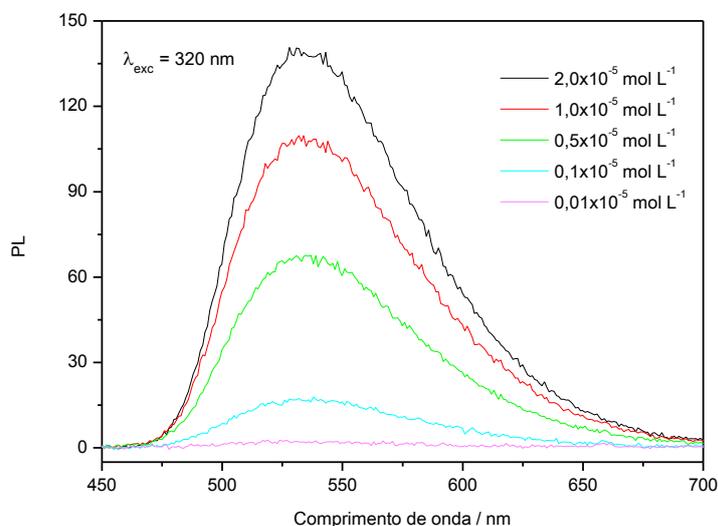


Figura 9 - Espectros de emissão do PFeBT em CHCl_3 em diferentes concentrações ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$).

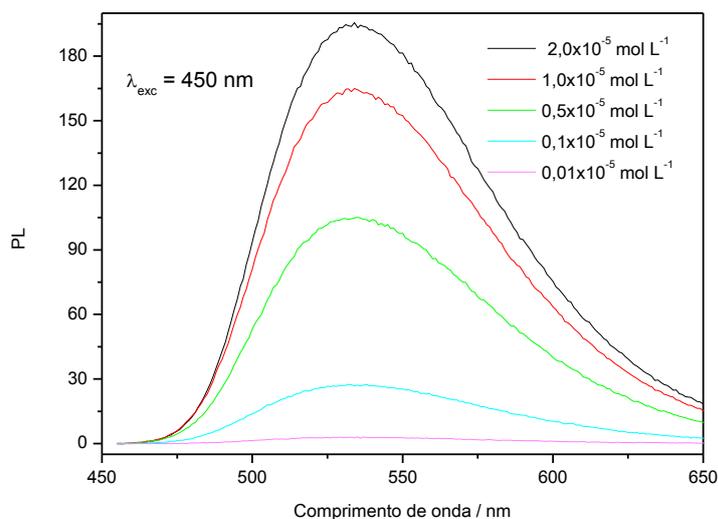


Figura 10 - Espectros de emissão do PFeBT em CHCl_3 em diferentes concentrações ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$).

Este comportamento sugere que na excitação em 320 nm ocorra o processo de conversão interna, o qual pode ser exemplificado no diagrama da Figura 11.

O diagrama de energia indica que o processo de emissão do PFeBT apresenta somente um decaimento radiativo, relativo a transição $S_0 \rightarrow S_1$. Não há um decaimento relativo à transição $S_4 \rightarrow S_1$, pois o fóton no estado excitado

S₄ sofre um processo de relaxação não-radiativa, chamado de conversão interna, alcançando o primeiro estado excitado (S₁). A partir deste estado é que ocorre a emissão de luz. As transições por conversão interna observadas, como já mencionado, são processos de natureza não-radiativas, e envolvem mecanismos de perda de energia, intra ou intermolecular, envolvendo transmissão de calor ou alguma outra forma de energia não luminescente.

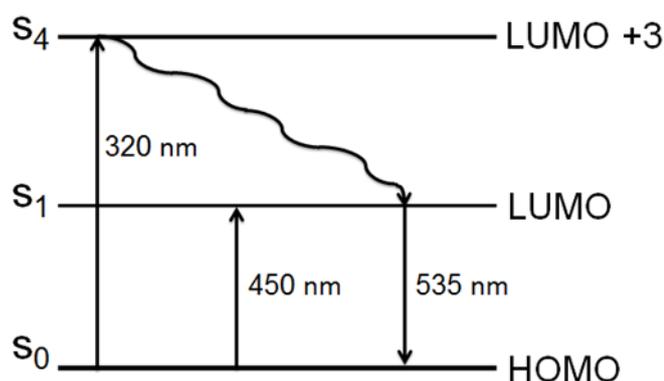
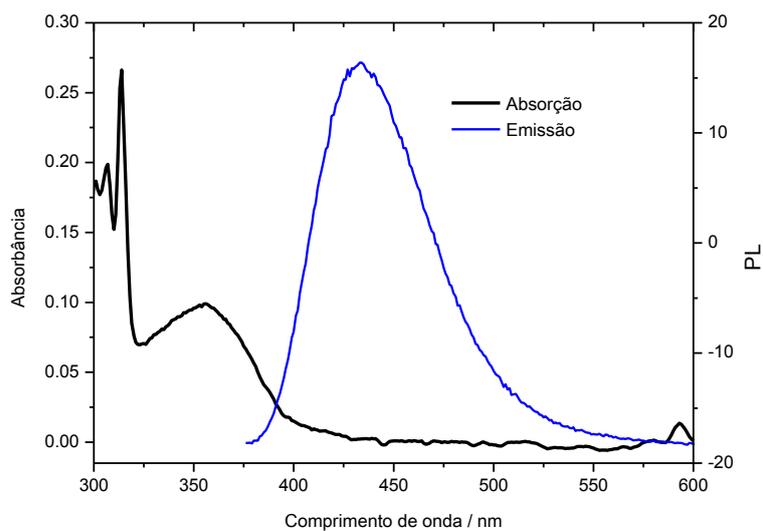


Figura 11 - Diagrama de níveis de energia para o polímero PFeBT

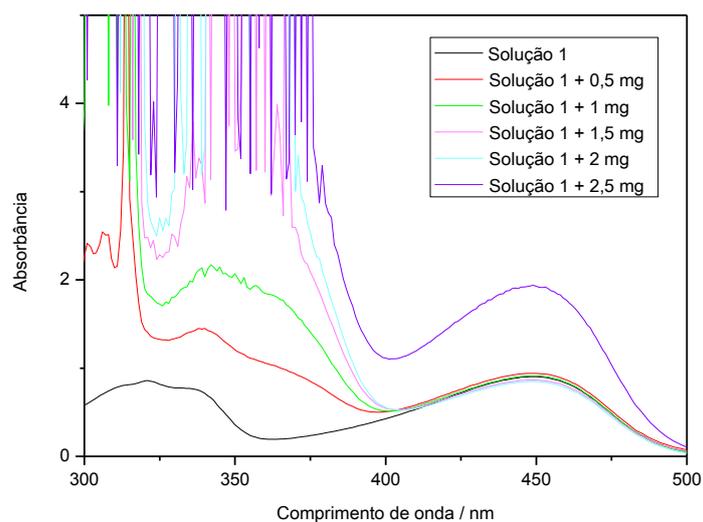
Fonte: Autoria própria (2015).

Para o estudo da extinção da fluorescência utilizou-se uma solução de PFeBT $2 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ e a essa solução foram adicionadas alíquotas de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol, um dos compostos que é utilizado na síntese do copolímero PFeBT. A Figura 12 apresenta o espectro de absorção e emissão do benzotiadiazol (Fig. 12-a) e os espectros de absorção do polímero puro e das soluções poliméricas contendo o *quencher* (Fig. 12-b).

Observa-se que o 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol apresenta duas bandas estreitas em 306 e 313 nm, associadas a transição $\pi-\pi^*$ e uma banda larga centrada em 355 nm, relativa a transição $n-\pi^*$ (Fig 12-a). Nas soluções contendo PFeBT e benzotiadiazol (Fig 12-b) observa-se na região entre 300 e 350 nm uma sobreposição das transições do PFeBT e do benzotiadiazol.



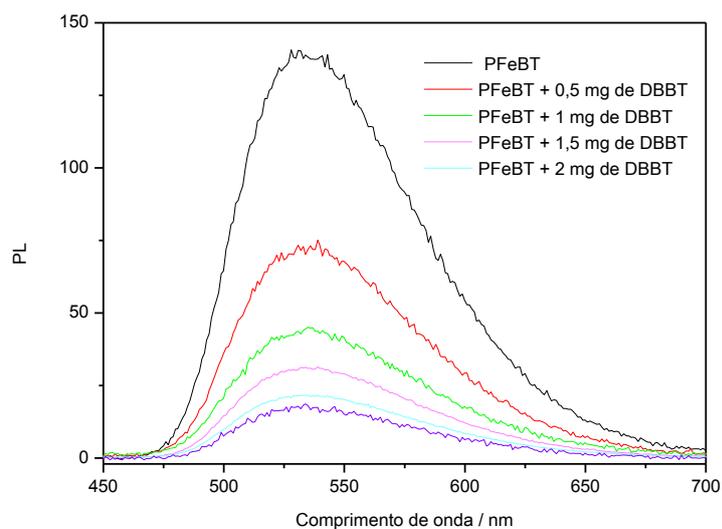
(a)



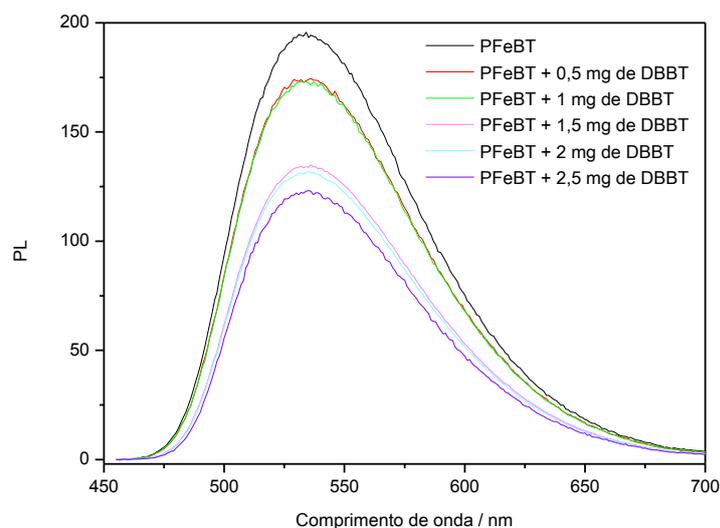
(b)

Figura 12 - Espectro de absorção e emissão do 4,7-dibromo-2,1,3-benzotriazol (a) e do copolímero PFeBT puro e com adições de *quencher* (b).

A emissão do PFeBT com a adição do *quencher* é reduzida como esperado, podendo ser observada nas Figuras 13 (a) e (b).



(a)



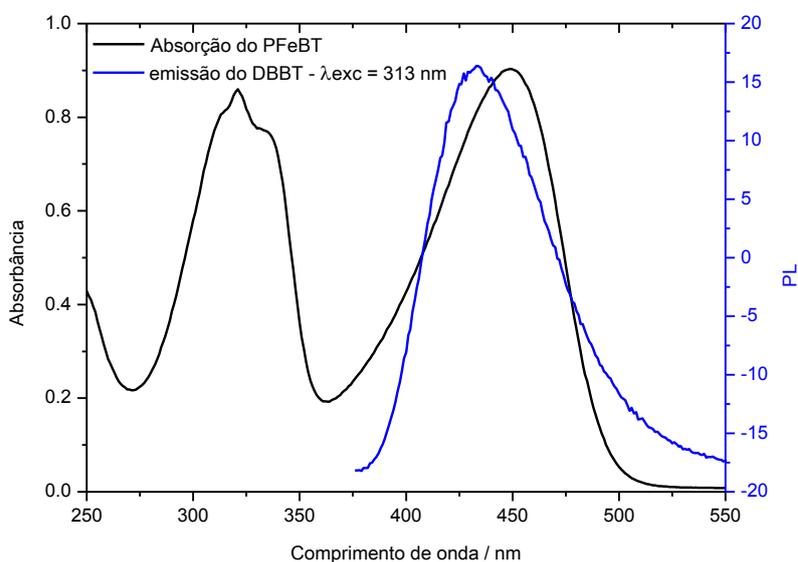
(b)

Figura 13 - Espectro de emissão do PFeBT ($2,0 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) com a adição de dibromobenzotiadiazol (DBBT) – (a) comprimento de onda de excitação- 320 nm; (b) comprimento de onda de excitação- 450 nm.

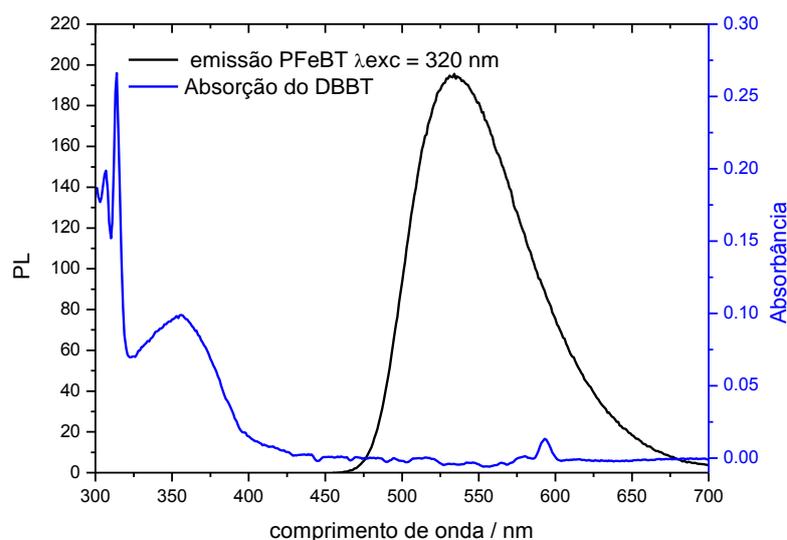
Na Figura 13 observa-se que a adição de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol provoca uma diminuição gradual na intensidade de fluorescência do copolímero, quando excitado em 320 nm. Já para o comprimento de onda de excitação de 450 nm, observa-se uma diminuição

gradativa da intensidade de emissão de fluorescência, porém esta diminuição é inferior à observada na excitação em 320 nm. Nas adições de 0,5 e 1,0 mg e 1,5 e 2,0 mg não foi observado uma variação significativa na fotoluminescência (para a excitação em 450 nm).

Na tentativa de explicar a razão de não haver uma queda acentuada da fluorescência do PFeBT quando excitado em 450 nm, foram sobrepostos os espectros de absorção do PFeBT e emissão do dibromobenzotiadiazol (Figura 14 (a)) e absorção do dibromobenzotiadiazol e emissão do PFeBT (Figura 14(b)). Observa-se que há sobreposição espectral entre a absorção do PFeBT e a emissão do dibromobenzotiadiazol (Fig. 14(a)), indicando a possibilidade de transferência de energia do dibromobenzotiadiazol para o polímero, quando a solução (polímero mais benzotiadiazol) é excitada em aproximadamente 320 nm. Já o PFeBT não consegue transferir energia para o dibromobenzotiadiazol, visto que não há sobreposição espectral entre os compostos.



(a)



(b)

Figura 14 - Espectros de absorção do PFeBT e emissão do dibromobenzotiadiazol (DBBT) (a) e Espectros de absorção do dibromobenzotiadiazol (DBBT) e emissão do PFeBT.

Quando a solução PFeBT / DBBT é excitada em 320 nm, há a excitação de ambos os componentes, podendo ocorrer a formação de um complexo de estado excitado (3):



Este complexo de estado excitado ou dímero de estado excitado ($DBBT - PFeBT$)^{*} pode atuar como uma armadilha de energia, impedindo o decaimento radiativo ou pode promover a relaxação ao estado fundamental através de um processo de decaimento não-radiativo. A hipótese de formação de um complexo de estado excitado, com o retorno ao estado fundamental através de uma relaxação do tipo não-radiativa, explicaria a diminuição da fluorescência do PFeBT quando excitado em 320 nm.

Para o comprimento de onda de excitação de 450 nm não foi possível observar a tendência observada para as medidas com $\lambda_{exc} = 320$ nm, indicando que a formação de um complexo de estado excitado pode estar correta. Para que esta possibilidade seja melhor verificada, medidas de tempo de

decaimento de fluorescência (na escala de picosegundos) deveriam ser realizadas.

Na Tabela 01 estão representados os dados de intensidade de fluorescência (nos dois comprimentos de onda de excitação) em função da concentração de 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol utilizada.

Tabela 1 - Relação massa e concentração molar do *quencher* e intensidades de fluorescência.

$m_{\text{DBBT}} / \text{mg}$	$[\text{DBBT}] / 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	PL $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$	PL $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$	I_0 / I $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$	I_0 / I $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$
0	0	137,5	193,2	1	1
0,5	1,7	73,58	176,73	1,87	1,09
1	3,4	44,51	173,32	3,09	1,11
1,5	5,1	31,43	127,4	4,37	1,51
2	6,8	20,97	131,34	6,55	1,47
2,5	8,5	16,78	125,17	8,19	1,54

*concentração molar do PFeBT: $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

A Tabela 01 indica que ocorre uma diminuição da fluorescência do PFeBT maior para o comprimento de onda de 320 nm, enquanto que para o comprimento de onda de 450 nm a razão I_0/I permaneceu praticamente constante.

Na Figura 15 apresenta-se o gráfico de Stern-Volmer para o comprimento de onda de excitação de 320 nm. O comportamento fotofísico do polímero na presença do *quencher* apresentou uma tendência linear, como previsto pela equação de Stern-Volmer. A constante de Stern-Volmer (K_{sv}), obtida através da equação:

$$F_0/F = 1 + K_{\text{sv}}[Q]$$

é igual a $9,47 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$. O valor encontrado é menor do que os citados na literatura, pois XING et. al., 2008, estudando a detecção de cobre em solução aquosa na presença de copolímeros de polifluorenos, determinou um $K_{\text{sv}} = 1,44 \cdot 10^7 \text{ Lmol}^{-1}$ contribuindo para até 70% da extinção de fluorescência. Para JIANG et. al, 2009 o valor da constante de Stern-Volmer em copolímeros

de polifluorenos conjugados foi de $K_{sv} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}$ afirmando que o sistema possui elevada eficiência extintora.

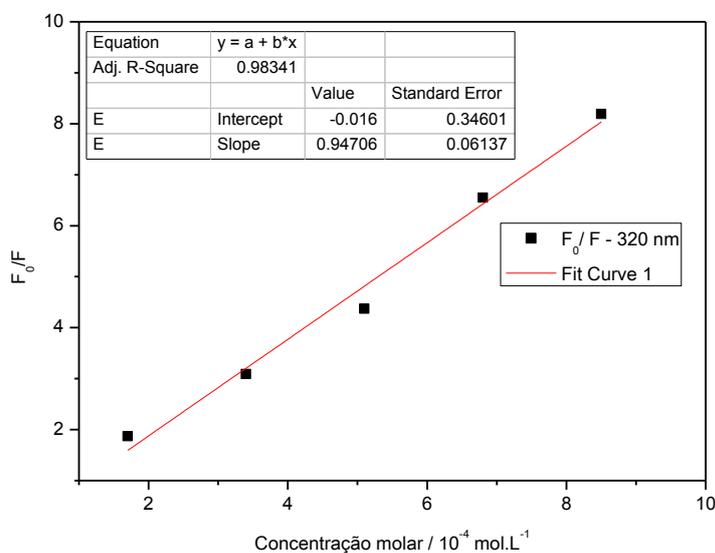


Figura 15 - Gráfico de Stern-Volmer para o sistema estudado ($\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$).

No sistema estudado neste trabalho a eficiência de extinção para $\lambda_{exc} = 320 \text{ nm}$ foi cerca de 88% e a diferença de aproximadamente três ordens de grandeza na constante de Stern-Volmer com os valores encontrados na literatura pode estar relacionada ao fato de que no sistema estudado há possivelmente a formação de um complexo de estado excitado.

7. CONCLUSÕES

Uma caracterização fotofísica preliminar do sistema PFeBT / DBBT sugeriu a formação de um complexo de estado excitado entre o copolímero e o dibromobenzotiadiazol, $[DBBT - PFeBT]^*$, o qual pode ser o responsável pela diminuição da fluorescência do PFeBT em cerca de 80%, quando $8,5 \times 10^{-6}$ mol de DBBT é adicionado a 2×10^{-7} mol de PFeBT. Considerando que a extinção da fluorescência segue a equação de Stern-Volmer, estimou-se que a constante de Stern-Volmer é igual a $9,47 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$, a qual é cerca de três ordens de grandeza inferior aos valores encontrados na literatura. Esta discrepância pode estar relacionada com a formação do complexo de estado excitado, o qual deverá ser estudado através de medidas de fotoluminescência resolvidas no tempo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARIK, M. ÇELEBI, N. ONGANER, Y. Fluorescence quenching of fluorescein with molecular oxygen in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 170 (2005) 105–111.
- ATKINS, P.W. (Peter William), 1940 – Físico-química : volume 2 / Peter Atkins, Julio de Paula ; tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva, Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Oswaldo Esteves Barcia. – [Reimp.]. – Rio de Janeiro : LTC, 2012.
- ATVARS, T. D., & MARTELLI, C. (2002). Espectroscopia Eletrônica de Emissão. Acesso em 2014, disponível em <<http://www.chemkeys.com>>, 2002.
- BASSI, Adalberto B. M. S. “Conceitos Fundamentais em Espectroscopia” Disponível em: <<http://www.chemkeys.com>>,2001.
- FOLEY, S. BERBERAN-SANTOS, M. N. FEDOROV, A. BENSASSON, R. V. LEACH, S. GIGANTE, B. Effect of halogenated compounds on the photophysics of C₇₀ and a monoadduct of C₇₀: Some implications on optical limiting behavior. *Chemical Physics* 263 437- 447, 2001.
- HANDBOOK OF CONDUCTING POLYMERS, Vol. 2, 3rd ed. (Eds.: T. A. Skotheim, J. R. Reynolds), CRC, Boca Raton, FL, 2007.
- HARRIS, Daniel C. Análise química quantitativa. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- HOLLER, F.J. SKOOG, D.A., CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- JIANG, H. TARANEKAR, P. REYNOLDS, J. R. SCHANZE, K. S. Conjugated Polyelectrolytes: Synthesis, Photophysics, and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 4300 – 4316. 2009.
- KUMAR, H. M. S. KUNABENCHI, R. S. BIRADAR, J. S. MATH, N. N. KADADEVARMATH, J. S. INAMDAR, S. R. Analysis of fluorescence quenching of new indole derivative by aniline using Stern–Volmer plots. *Journal of Luminescence*. 116 35 – 42, 2006.
- LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition. Department of Biological Chemistry. University of Maryland School of Medicine. Baltimore, Maryland. 2006.

LAKOWICZ, J. R. Topics in Fluorescence Spectroscopy. Vol. 2 Principles. Center for Fluorescence Spectroscopy. Department of Biological Chemistry. University of Maryland School of Medicine. Baltimore, Maryland. 2002.

LECLERC, MARIO. Polyfluorenes: Twenty Years of Progress. Department of Chemistry, Centre de Recherche en Sciences et Ingenierie des Macromolecules, Laval University, Quebec City, Quebec G1K 7P4, Canada. 2001.

LYONS, B. P. WONG, K. S. MONKMAN, A. P. Study of the energy transfer processes in polyfluorene doped with tetraphenyl porphyrin. J. Chem. Phys. 118, 4707; Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1545098>>. 2003.

OLIVEIRA, Hueder P. M. de; COSSIELLO, Rafael F.; ATVARIS, Teresa D. Z. and AKCELRUD, Leni. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. Quím. Nova [online]. 2006, vol.29, n.2, pp. 277-286. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000200019>.

PISTON, D. W. KREMERS, G. J. Fluorescent protein FRET: the good, the bad and the ugly. Trends in Biochemical Sciences Vol.32 No.9. 2007.

RODRIGUES, P.C. BERLIN, L.S. AZEVEDO, D. SAAVEDRA, N. C. PRASAD, P.N. SCHREINER, W.H. ATVARIS, T. AKCELRUD, L. Electronic Structure and Optical Properties of an Alternated Fluorene–Benzothiadiazole Copolymer: Interplay between Experimental and Theoretical Data. J. Phys. Chem. A, 2012, 116 (14), pp 3681–3690

SCHERF, U. NEHER, D. Advances in Polymer Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008.

SKOOG, D.A; WEST, D.M; HOLLER, F.J. & STANLEY, R.C. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª edição norte americana. São Paulo, Ed.Thomson, 2007.

SCHROEDER, R. ULLRICH, B. GRAUPNER, W. SCHERF, U. Excitation density and photoluminescence studies of polyfluorene excited by two-photon absorption. Journal of physics: condensed matter 13 L313–L318 S0953-8984(01)22854-9, 2001.

VALEUR, Bernard. Molecular Fluorescence - Principles and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH, 69469 Weinheim (Federal Republic of Germany). 2002.

WESTERLING, M. VIJILA, C. ÖSTERBACKA, R. STUBB, H. Optical characterization using ms transient photoinduced absorption in poly(9,9-dihexylfluorene-co-benzothiadiazole). *Synthetic Metals* 139 843–845. 2003.

WU, C. ZHENG, Y. SZYMANSKI, MCNEILL, J. Energy Transfer in a Nanoscale Multichromophoric System: Fluorescent Dye-Doped Conjugated Polymer Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 1772-1781.

XING, C. SHI, Z. YU, M. WANG, S. Cationic conjugated polyelectrolyte-based fluorometric detection of copper(II) ions in aqueous solution. *Polymer* 49 2698–2703. 2008.

YU Z. Q. et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 3955.