UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FRANCINEIDE LOPES DE ARAÚJO

**Estudo das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio
de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas**

São Carlos
2014

FRANCINEIDE LOPES DE ARAÚJO

Estudo das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestra em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães.

**São Carlos
2014**

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

A658e Araújo, Francineide Lopes de
 Estudo das propriedades ópticas e estruturais de
 polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes
 ultrafinos e de moléculas isoladas / Francineide Lopes
 de Araújo; orientador Prof. Dr. Francisco Eduardo
 Gontijo Guimarães. São Carlos, 2014.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
 em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos
 da Universidade de São Paulo, 2014.

 1. Polifluoreno. 2. Filmes ultrafinos. 3. Molécula
 isolada. 4. Fase planar. 5. Microscopia confocal. I.
 Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela e Licenciada **FRANCINEIDE LOPES DE ARAÚJO**.

Título da dissertação: "Estudo das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas".

Data da defesa: 01/04/2014

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADA

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Bauru)

APROVADA

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

***Aos meus queridos pais Maria e Francisco,
minha irmã Francielle,
meus sobrinhos Vítor e Tatiane
e ao meu noivo Alexandre Maciel,
por todo amor e carinho.***

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães, meu orientador e amigo, meus sinceros agradecimentos pelo interesse em me orientar, pelo apoio, pela motivação e ajuda, por todos os ensinamentos que sempre me instruíram muito para a realização deste trabalho. Muito obrigada Chico, por tudo.

Aos meus pais Francisco e Maria, a minha irmã Francielle e meu cunhado Kenys, aos meus queridos sobrinhos, Víctor e Tatiane, por terem sempre me ensinado a percorrer o caminho certo, diante de tantas dificuldades e por nunca terem poupados esforços para que eu pudesse chegar até aqui. A minha vida, as minhas conquistas e realizações não seriam possíveis sem vocês ao meu lado. Amo vocês!

Ao meu grande amor, noivo e amigo Alexandre Maciel por ser uma pessoa maravilhosa em minha vida. Muito obrigada, pelo apoio, compreensão, companheirismo e dedicação em todos os momentos. Você é muito especial para mim. Amo você.

Aos meus sinceros amigos que conquistei aqui em São Carlos, Josiane e Gustavo, vocês são muito especiais e sem a companhia de vocês esta jornada teria sido muito difícil. Ao Gustavo quero agradecer também sua valiosa contribuição neste trabalho.

Ao Raphael Caface pela amizade e contribuição no trabalho.

Ao Instituto de Física de São Carlos e aos técnicos e funcionários do Grupo de Polímeros Bernhard Gross.

A coordenação do programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo a Pesquisa de São Paulo (FAPESP) e ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), pelo auxílio financeiro.

Aos amigos (as), Nirton Cristi, Mike Mello, Fernando Tissutae, Juliana Feliciano, Ângelo Faceto, Alessandra Figueiredo, Izabela Gitierrez, Vinícius Heck, Nathalia Aprile e Tássia Gonçalves pelo ótimo convívio.

As minhas amigas Kátia Mara, Ludmila Bolina, Michelly Almeida, Sabrina Nicoleti e Edilaine Honório pela amizade e carinho.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

ARAÚJO, F. L. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas.** 2014. 89p. Dissertação (Mestrado)-Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Nesta dissertação foram investigadas as propriedades ópticas e estruturais em filmes ultrafinos e de um sistema de moléculas isoladas de poli (9,9 dioctilfluoreno) (PFO). As amostras poliméricas foram produzidas sobre substrato de quartzo empregando a técnica de *spin-coating* a partir de soluções de PFO em clorofórmio. Através desse método foi possível obter filmes extremamente finos e moléculas isoladas, com boas condições para o estudo de processos fotofísicos. Técnicas espectroscópicas, tais como, microscopia confocal de fluorescência (LSMC), espectroscopia de absorção UV/Vis, bem como espectroscopia de fotoluminescência foram utilizadas neste trabalho. Inicialmente, o método de preparação dos filmes através de sucessivas diluições foi avaliado pelos espectros de absorção mostrando que é possível obter informação da absorção molecular por medidas de absorbância em condições extremas de baixa diluição. Medidas de fotoluminescência a baixa temperatura de 5 K mostraram que a fase β pode ser induzida em filmes ultrafinos de PFO em clorofórmio. Através da técnica de microscopia confocal foi realizada a sondagem de um pequeno conjunto molecular considerado neste trabalho como sistema de molécula isolada, no qual permitiu um melhor entendimento sobre os mecanismos associados à tensão e/ou a organização da cadeia polimérica (fase planar β e fase não planar), induzida pelo substrato, que afeta fortemente as propriedades de emissão. Emissões foram resolvidas pela primeira vez em moléculas isoladas entre as energias da fase β e da fase não planar que foram associadas a perturbações da estrutura planar por conformações primárias da cadeia, como dobras e torções distribuídas ao longo da cadeia. Além disso, moléculas isoladas de PFO sobre o substrato de quartzo possuem a estrutura da fase β congelada à temperatura ambiente. Esta estrutura é perturbada pelas vibrações atômicas do substrato que alargam as linhas de emissão, sem quebrar a conformação ordenada rígida imposta pelo substrato. Além disso, foi possível comparar as propriedades como eficiência da emissão e migração do estado excitado entre filmes ultrafinos e em moléculas isoladas.

Palavras-chave: polifluoreno, filmes ultrafinos, molécula isolada, fase planar, microscopia confocal.

ABSTRACT

ARAÚJO, F. L. **Study of optical and structural properties of polyfluorenes through ultrathin film and single molecule spectroscopy.** 2014. 89p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Optical and structural properties of ultrathin films and isolated molecules of poly (9,9 dioctylfluorene) (PFO) are investigated in this work. The polymeric films were produced on top of quartz substrate by spin-coating technique from PFO chloroform solutions having different dilutions. Through this method it was possible to obtain extremely thin films (<10 nm) and isolated molecules, with suitable quality that allowed the study of photophysical processes at molecular level. We employed three spectroscopic techniques to characterize such ultrathin films, namely, confocal fluorescence microscopy (LSMC), UV/Vis absorption spectroscopy and temperature dependent photoluminescence spectroscopy. The spincoated films were initially prepared through successive dilutions in PFO/CHCl₃ solutions. We demonstrate that it is possible to obtain information of the molecular structure by using absorbance measurements under extreme conditions of low molecular dilution. Measurements of photoluminescence at low temperatures (5 K) showed that the β phase may be induced in ultrathin films of PFO in chloroform. Using confocal microscopy we probed a small molecular assembly considered in this work as an isolated molecule system, which allowed to understand of mechanisms associated with stress and/or the organization of the polymer chain (phase planar β and phase non-planar), induced by the substrate, which strongly affects the emission properties. Emissions in isolated molecules have been resolved for the first time between the energies of the β phase and the amorphous phase that were associated to perturbations of the planar structure by primary chain conformations, such as folds and twists distributed along the chain. In addition, PFO isolated molecules have frozen β phase structure at room temperature on the quartz substrate. This structure is disturbed by the atomic vibrations of the substrate that broaden the emission lines without breaking the ordered conformation imposed by the rigid substrate. Moreover, it was possible to compare the properties of the efficiency emission and excited state migration between ultrathin films and isolated molecules.

Keywords: polyfluorenes, ultrathin films, isolated molecule, phase planar and confocal microscopy.

Lista de Figuras

Figura 1. 1: Ilustração dos efeitos dessa diluição na conformação molecular e propriedades ópticas para o polímero MEH-PPV	4
Figura 2. 1: Estrutura química de dois polímeros conjugados: poli(p-fenileno vinileno) (PPV) e polifluoreno (PFO).....	7
Figura 2. 2: Diagrama da hibridização sp^2 e da configuração dos orbitais π e σ	8
Figura 2. 3: Diagrama dos orbitais moleculares das bandas π (ligante) e π^* (antiligante). O orbital preenchido de mais alta energia na banda π é conhecido como HOMO. Na banda π^* o orbital desocupado de mais baixa energia é denominado LUMO. E_g é a diferença de energia dos níveis LUMO e HOMO, conhecida como lacuna de energia (ou gap de energia).	8
Figura 2. 4: Ilustração do modelo físico proposto para representar uma cadeia polimérica de um polímero conjugado.....	9
Figura 2. 5: Representação do comprimento dos segmentos conjugados do polímero com seus respectivos gap's de energia.	10
Figura 2. 6: Esquema configuracional considerando o acoplamento elétron-fônon, onde $h\nu$ é a energia de fônon, E_i o estado eletrônico fundamental e E_j o estado eletrônico excitado..	11
Figura 2. 7: Diagramas de níveis de energia para um polímero conjugado no estado fundamental e após a criação de um éxciton singleto por excitação de um elétron do HOMO para o LUMO..	13
Figura 2. 8: Representação dos processos fotofísicos em polímeros conjugados. a) Espaço das configurações. b) Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de energia entre o cromóforo doador (D) e aceitador (A)..	14
Figura 2. 9: Transferência de energia segundo o mecanismo de Förster. Adaptado de FACETO (2007).	16
Figura 2. 10: Ilustração de um segmento desordenado (fase não planar) e de um segmento altamente ordenado (fase β) de um polifluoreno	18
Figura 2. 11: Apresentação esquemática: a) conformação da fase não planar e b) conformação da fase β	19
Figura 2. 12: Efeito de intermitente em moléculas de corante.....	21
Figura 2. 13: a) Transferência de energia de excitação para uma armadilha éxciton (parte b) Extinção parcial de fluorescência para o caso de uma cadeia polimérica com a conformação recolhida..	23
Figura 2. 14: Ilustração esquemática das questões científicas relativas à polifluoreno que pode ser propostas usando o SMS. A formação da fase β e a degradação da cor por defeitos fluorenona.....	24
Figura 3. 1: Estrutura molecular do PFO (ADS129BE) utilizado para preparação dos filmes ultrafinos e da solução de molécula isolada.	26

Figura 3. 2: Etapas da formação dos filmes poliméricos ultrafinos utilizando a técnica de spin-coating.	27
Figura 3. 3: Sistema óptico do espectrofotômetro da marca Hitachi (modelo U2900) mostrando os componentes básicos deste aparelho.....	28
Figura 3. 4: Esboço do método de absorção mostrando a radiação incidente (I_0) e transmitida (I) num material.	29
Figura 3. 5: Esboço em duas dimensões de três gotas de água sobre as superfícies de um filme polimérico formando ângulos de contato θ de $<90^\circ$, $\Theta=90^\circ$ e $\Theta>90^\circ$, respectivamente. A figura também ilustra as tensões interfaciais em equilíbrio no eixo horizontal. Adaptado de (YUAN et al., 2013).....	30
Figura 3. 6: Princípio de microscopia confocal.	31
Figura 3. 7: Diagrama dos principais componentes ópticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser.	32
Figura 3. 8: Diagrama esquemático do aparato experimental empregado para medidas de PL em 5 K dos filmes poliméricos ultrafinos.	34
Figura 4. 1: a) Espectros de absorbância (em escala log) para filmes do polímero PFO com concentrações $C_0=0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$ medidos a temperatura ambiente. b) Intensidade da absorbância em escala log em função da espessura dos filmes.	36
Figura 4. 2: a) Ângulo de contato em função das espessuras dos filmes poliméricos. As barras de erro correspondem aos desvios das medidas em triplicata e a curva em vermelhos é apenas um guia para os olhos. b) Fotos das gotas de água sobre a superfície dos filmes.	38
Figura 4. 3: Imagens de microscopia confocal, perfil de intensidade, espectros de PL e distribuição de intensidades sobre a área sondada das respectivas concentrações poliméricas de PFO: a) $C_0=0,6$ g/L, b) $C_0/2$, c) $C_0/4$, d) $C_0/8$, e) $C_0/16$, f) $C_0/32$ e g) $C_0/64$. h) distribuição de intensidade para todas as concentrações.	42
Figura 4. 4: Distribuição de intensidade em escala logxlog dos filmes ultrafinos de PFO preparados a partir de soluções com concentrações $C_0=0,6$ g/L e $C_0/32$. A linha vermelha representa o ajuste utilizando uma única gaussiana para o filme mais espesso de $C_0=0,6$ g/L e duas Gaussianas para o filme menos espesso de $C_0/32$. A linha verde apresenta a superposição das duas Gaussianas para o filme ultrafino de concentração $C_0/32$	44
Figura 4. 5: Gráficos obtidos através dos ajustes gaussianos. a) Os pontos vermelhos representam os valores experimentais de intensidade média $I_{méd}$ e a reta linear (cor verde) representa os valores esperados de $I_{méd}$. b) Os pontos vermelhos mostra o comportamento da largura σ depende da concentração polimérica do filme. c) Porcentagem do desvio relativo/ flutuações sobre a superfície dos filmes. Todas as medidas foram realizadas para as concentrações $C_0=0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$	45
Figura 4. 6: a) Gráfico de Φ/Φ_∞ em função da espessura d dos filmes ultrafinos. b) Gráfico de Φ/Φ_∞ em função da espessura d (nm) dos filmes em escala logxlog.	48

Figura 4. 7: Ilustração dos processos de migração no éxciton para filmes poliméricos com espessuras de **a)** $d > 2R_m$, **b)** $d < 2R_m$ e **c)** $d \ll 2R_m$ 49

Figura 4. 8: **a)** Espectro de fotoluminescência do filme fino de PFO com espessura de 41 nm, a linha tracejada na cor cinza corresponde ao filme com clorofórmio e a linha preta ao filme com vapor de tolueno (VALENTE, 2012). As posições das bandas 0-0, 0-1, 0-2 e 0-3 correspondem às transições eletrônicas vibracionais. **b)** Ilustração da intensidade na cor azul claro, interface (setas na cor cinza) e a morfologia simbólica na cor azul do filme fino. **c)** Espectro de fotoluminescência do filme ultrafino de PFO com espessura de 0,14 nm em clorofórmio. **d)** Ilustração conforme descrito em b) para o filme ultrafino. As medidas foram realizadas a baixa temperatura a 5 K..... 53

Figura 4. 9: **a)** Espectros de PL normalizados para os filmes de PFO com espessuras de 5,3 nm, 2,5 nm, 1,3 nm e 0,7 nm. Alterações desses espectros são mostradas através dos gráficos, **b)** da energia de transição (0-0), **c)** do parâmetro S e **d)** energia de fônon em função da espessura do filme. 57

Figura 4. 10: **a)** Comparação de espectros de emissão medidos a 5 K os filmes com espessuras de 5,3 nm, 2,5 nm, 1,3 nm, 0,7 nm, 0,3 nm, 0,14 nm e 0,07 nm após sofrer um único processo de esfriamento. As curvas hachuradas correspondem às componentes de interesse associadas a transições de fônon zero (0-0). O ajuste espectral total é dado pela curva em vermelho. **b)** Posição energética das transições (0-0) em função da espessura dos filmes de PFO para as emissões da fase não planar (ponto em preto), da transição intermediária (pontos em azul) e da fase β (pontos em laranja). A curva contínua em azul é apenas um guia para os olhos. 60

Figura 4. 11: **a)** Espectros de absorbância normalizados na banda conjugada em 405 nm colocando em evidência apenas a região espectral da cauda de menor energia entre 400 e 460 nm. Para melhor visualização, apenas os espectros dos filmes preparados por soluções com concentrações $C_0 = 0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$. As curvas contínuas coloridas são ajustes por duas gaussianas e as curvas hachuradas representam as contribuições das novas estruturas espectrais em torno de 435 nm. **b)** Dependência da largura e da área desta nova estrutura com a espessura. 62

Figura 4. 12: Espectros de absorbância normalizados para o filme de 0,07 nm ($C_0/64$) antes (pontos em vermelho) e depois (pontos em verde) do resfriamento a temperaturas criogênicas..... 63

Figura 4. 13: **a)** Curvas de decaimento da fluorescência para as diferentes espessuras estudadas no presente trabalho. **b)** Curvas de decaimento foram ajustadas pela Equação (9) acima e os tempos de decaimento τ_1 e τ_2 . **c)** Razão A_1/A_2 em função da espessura d dos filmes ultrafinos em escala logxlog..... 65

Figura 4. 14: Ilustração da deposição de moléculas dispersas em uma fina camada de solvente durante a evaporação do solvente no processo de spin-coating..... 67

Figura 4. 15: **a)** Imagem confocal medida a 300 K em cor falsa obtida em 8 bits de uma área de $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ com separação entre pixels de 400 nm para o filme preparado com solução de clorofórmio mais diluída (0,0094 g/L). **b)** Detalhe ampliado (zoom óptico) de uma área de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (5x5 pixels). O perfil de intensidade ao longo da linha demarcada sobre esse pixel (seta amarela) pode ser visto no gráfico abaixo dessa imagem. **c)** O mesmo detalhe ampliado contendo informação espectral por pixel. Os espectros mostrados abaixo desta figura correspondem às quatro regiões de interesse demarcadas (círculos coloridos) para um único pixel..... 68

Figura 4. 16: **a)** Imagem confocal medida a 300 K em cor falsa obtida em 16 bits de uma área de $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ com separação entre pixels de 200 nm para o filme preparado com solução de clorofórmio com concentração (0,00025 g/L). **b)** Detalhe ampliado (zoom óptico) de uma área de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (10x10 pixels). O perfil de intensidade ao longo da linha demarcada sobre esse pixel (seta amarela) pode ser visto no gráfico abaixo dessa imagem. **c)** O mesmo detalhe ampliado contendo informação espectral por pixel. Os espectros mostrados abaixo desta figura correspondem às cinco regiões de interesse (RI) demarcadas (círculos coloridos) para um único pixel. 70

Figura 4. 17: Espectros normalizados emitidos de um único pixel de imagens de filmes ultrafinos preparados com soluções nas concentrações C_0 (linha sólida em cinza) e $C_0/64$ (linha sólida em preto), bem como da amostra contendo moléculas isoladas utilizando solução de PFO na concentração $C_0/2560$ (linha sólida em vermelho). As energias das fases não planar e β estão demarcadas através de linhas tracejadas verticais e as transições envolvendo fônon zero (0-0) estão marcadas por setas direcionadas para cima e aquelas envolvendo um fônon (0-1) com setas direcionadas para baixo. 71

Figura 4. 18: Distribuição de intensidades integradas medidas para cada pixel sobre uma área de $134,8\mu\text{m} \times 134,8\mu\text{m}$ ou 668×668 pixels..... 72

Figura 4. 19: Distribuição de intensidades medidas por pixel na imagem da Figura 4.19 (pontos na cor preta), distribuição de intensidades do ruído de fundo (ponto na cor azul), bem como as contribuições das componentes principais na intensidade representadas por curvas Gaussianas hachuradas nas cores cinza, verde e rosa. 73

Figura 4. 20: **a)** Imagem espectral equivalente ao de diagrama de intensidade da Figura 4.17. **b)** Perfil de intensidades representado pelos pontos em vermelho medidos ao longo da linha horizontal e que correspondem a um total de 668 pixels distribuídos ao longo de $134\mu\text{m}$. Os pontos em azul provêm do mesmo sinal medido com o laser desligado. **c)** Espectros de emissão que correspondem a dez regiões de interesse demarcadas (cruzes coloridas) para um único pixel. Na figura, as energias das fases não planar e β estão demarcadas através de linhas tracejadas verticais. **d)** Comparação entre a superposição dos dez espectros mostrados na Figura 4.20c (linha contínua em verde) com os espectros de emissão sondados em pixels únicos para as amostras preparadas com concentrações $C_0/64$ (linha contínua em laranja) e $C_0/2560$ contendo somente a fase β (linha contínua em rosa) medidos a 300 K. O espectro da amostra $C_0/32$ medido a 5 K através de espectroscopia de fotoluminescência convencional é também apresentado nessa figura para efeito de comparação. 75

LISTA DE TABELA

Tabela 4. 1: Valores de intensidade média $I_{\text{méd}}$ associada à eficiência, de largura σ relacionada às flutuações de intensidades e do desvio relativo $\sigma/I_{\text{méd}}$ 46

Tabela 4. 2: Valores de E (eV) para os filmes de PFO 41 nm/0,14 nm, valores de energia do fônon (cm^{-1}) e posição dos modos vibracionais, respectivamente. 54

Tabela 4. 3: Parâmetros de Huang-Rhys (Fator S) para diferentes filmes com espessura de 41 nm e 0,14 nm obtidos a partir da análise de Franck-Condon dos espectros de PL. 55

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1. Polímeros Conjugados.....	7
2.1.1. Estrutura Eletrônica.....	8
2.1.2. Estrutura Vibracional.....	10
2.1.3. Propriedades ópticas e processos fotofísicos em polímeros conjugados	12
2.1.4. Migração do estado excitado	15
2.1.5. Polifluoreno (PFO)	18
2.2. Espectroscopia de Molécula Única	20
2.2.1. Espectroscopia de molécula única de polímeros conjugados emissores de luz ..	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	25
3.1. Procedimentos para a limpeza do substrato de quartzo	25
3.2. Preparação das soluções de PFO.....	25
3.3. Técnica de deposição dos filmes ultrafinos	26
3.4. Métodos experimentais de caracterização dos filmes ultrafinos de PFO	27
3.4.1. Espectroscopia de absorção UV/Vis	27
3.4.2. Ângulo de contato	30
3.4.3. Microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser (LSCM)	31
3.4.4. Espectroscopia de Fotoluminescência	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Caracterização de filmes ultrafinos de PFO	35
4.1.1. Medidas de absorção óptica	35
4.1.2. Medidas de ângulo de contato	37
4.1.3. Medidas de microscopia de varredura a laser	39
4.2. Processos fotofísicos e propriedades estruturais dos filmes ultrafinos de PFO	51
4.2.1. Propriedades de emissão de filmes ultrafinos de PFO	52
4.2.2. Caracterização por microscopia confocal	56
4.2.3. Espectroscopia de Fotoluminescência a temperatura de 5K	59
4.3. Propriedades ópticas de moléculas de PFO isoladas.....	66
5. CONCLUSÕES.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados representam um grupo de materiais orgânicos com novas propriedades ópticas e elétricas semelhantes às dos semicondutores inorgânicos, entretanto, com as características mecânicas e a processabilidade de um plástico (VACHA et al., 2010). Nas últimas décadas, os polímeros conjugados, têm sido identificados como uma classe atraente de materiais, e vêm se tornando cada vez mais importantes para aplicações tecnológicas (ALLEN, 2010). A potencialidade tecnológica desses materiais orgânicos foi reconhecida, em função de sua variedade de propriedades optoeletrônicas, que permite a fabricação de dispositivos eletroluminescentes e principalmente aplicações em sistemas de conversão de energia, que vão desde os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) a células fotovoltaicas (FACCHETTI, 2011; SESSOLO et al., 2011, HAINS et al., 2010). Apesar desse enorme potencial comercial, as propriedades estruturais, que determinam as características fotofísicas dos polímeros conjugados, ainda são desconhecidas. O desempenho optoeletrônico destes polímeros, incluindo rendimento quântico de emissão, mobilidade de portadores de carga, características espectrais e estabilidade óptica são intrinsecamente ligados à conformação da cadeia polimérica (estrutura morfológica), a agregação e, em última análise, interação do cromóforo (DALGARNO et al, 2013).

Dispositivos optoeletrônicos baseados em polímeros conjugados mostram uma forte relação entre a conformação molecular do material e a função do dispositivo. Além disso, a eficiência de recombinação radiativa de éxcitons singlete de tais dispositivos, por exemplo, é fundamentalmente limitada pelos processos ópticos envolvidos na formação e dinâmica deste estado excitado, que por sua vez encontra uma profunda relação com a estrutura polimérica. Desta forma é de grande importância compreender a natureza dos processos ópticos (geração, relaxação espectral, migração intra- e intercadeia, dissociação do éxciton e emissão) e entender como centros não radiativos competem com a emissão radiativa. O entendimento completo sobre a natureza dos processos ópticos relacionados com o arranjo e estrutura molecular, pode levar ao desenvolvimento e a síntese de novos materiais com ganhos de eficiência de fluorescência maiores, como também a criação de dispositivos optoeletrônicos com elevado ganho de eficiência eletroluminescente (ARIU et al., 2002). Além disso, um dos grandes desafios na melhoria da eficiência destes dispositivos é alcançar o controle da conformação molecular desses polímeros (ordem e desordem), como também o entendimento da conformação da cadeia e dos processos ópticos envolvidos com superfícies e interfaces (VOGELSANG et al., 2012).

Com a necessidade de se obter arranjos moleculares mais organizados, com controle de propriedades em escala molecular, métodos de processamento e fabricação de

filmes ultrafinos (ULMAN, 1991) vêm sendo desenvolvidos paralelamente para que as propriedades desses materiais possam vir a ser exploradas futuramente em escala comercial.

Além disso, é importante o controle mais apurado da espessura dos filmes finos, uma vez que a maioria desses dispositivos possui espessura da camada ativa menor que 100 nm e muitos processos fotofísicos, como migração e transferência de carga/energia, ocorrem em escala de nanômetros e muitas vezes envolvem fenômenos de interface. As informações providas da caracterização óptica de interfaces ficam mascaradas com a superposição do sinal mais intenso originado no volume do material. A capacidade de caracterizar filmes ultrafinos, com espessura menor que o raio de migração do éxciton (<10 nm), é de fundamental importância quando se deseja estudar efeitos de interface. Deste modo, técnicas de obtenção de filmes ultrafinos constituem uma área em contínuo avanço, sendo ponto de partida para o emprego de materiais orgânicos em vários setores (MATTOSO et al., 2001). Os processos que atualmente vem sendo empregados para a fabricação de filmes ultrafinos de moléculas orgânicas são os métodos de Langmuir-Blodgett (BLODGETT, 1935), de automontagem (DECHER et al., 1992) e a técnica de *spin-coating* (HALL et al., 1998) utilizada neste trabalho. Ao contrário das outras técnicas, o método de *spin-coating* é considerado simples, de fácil controle e permite a preparação de filmes ultrafinos de espessuras precisas, portanto, é uma excelente técnica de deposição para investigar as propriedades dos polímeros conjugados, bem como o de aprimorar os dispositivos a base deles.

Entre os diversos tipos de polímeros conjugados, o polifluoreno poli (9,9-dioctylfluoreno) (PFO) tem sido amplamente investigado devido o seu rico polimorfismo (diferentes fases) (CHEN et al., 2005; GRELL et al., 1999) e suas várias aplicações (MISAKI et al. 2005; ROTHE et al., 2006). As diferentes conformações estruturais do PFO proporciona um estudo interessante sobre a influência da conformação molecular nas diversas propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos, sem a necessidade de variações químicas (O'CARROLL et al., 2008; KNAAPILA et al., 2013).

Uma das conformações moleculares presente no PFO que tem sido intensamente estudada é a fase β (fase planar). Em filmes ultrafinos a fase β é uma fase metaestável, podendo ser preparada por diferentes métodos, como por exemplo, através de soluções utilizando solventes pobres (solventes que não solubilizam bem as cadeias das macromoléculas) (CHEN et al., 2005; WAN et al., 2011; KAWAMURA et al., 2011), bem como em filmes de PFO submetidos à atmosfera de vapor de solvente (O'CARROLL et al., 2008). Nesta fase o PFO possui diferentes propriedades fotofísicas importantes em relação às outras fases do PFO, sendo que uma pequena fração de fase β poderá conter luminescência intensa (ARIU et al., 2002). Embora existam avanços consideráveis sobre a

conformação molecular do PFO (CHEN et al., 2005) principalmente na forma de filmes ultrafinos, o conhecimento sobre as características intrínsecas ainda é limitada.

As propriedades individuais de moléculas de sistemas heterogêneos complexos são muitas vezes obscurecidas por médias que resultam da superposição de um número muito grande de processos envolvidos em um *ensemble* molecular. Estes processos individuais, no entanto, têm sido acessados nos últimos anos através do uso de ferramentas experimentais com capacidade de medir propriedades de uma molécula isolada ou de uma partícula única (BARBARA et al., 2005; DALGARNO et al. 2013). Destacam nesta área, principalmente, técnicas ópticas como a espectroscopia de uma única molécula (do inglês, SMS ou Single Molecule Spectroscopy) (DA COMO et al., 2008; LUPTON, 2010). No entanto, a técnica encontrou grande aplicação em problemas principalmente biológicos, porém vem sendo usada extensivamente na investigação de nanomateriais semicondutores altamente heterogêneos, incluindo nanocristais de semicondutores inorgânicos (NIRMAL et al., 1996). Em especial, a técnica tem sido usada com sucesso no estudo de materiais orgânicos poliméricos emissores de luz (DA COMO et al., 2008; LUPTON, 2010, ADACHI et al., 2014) e que são objeto de estudo desta dissertação, que é a caracterização de sistemas poliméricos contendo um número muito pequeno de moléculas ($<10^5$) e de moléculas isoladas de polímeros conjugados. Trabalhos recentes visam utilizar moléculas individuais como *nanopartes* ou *nanoelementos* em uma variedade de dispositivos com controle em escala molecular, como fontes de fótons únicos que acendem moléculas individuais e detectores com tamanho de pixel de uma única molécula (KULZER et al., 2004).

Devido à diversidade estrutural dos polímeros conjugados, a espectroscopia de molécula única tornou-se um dos métodos de escolha para desvendar como a conformação e interação molecular afetam os processos ópticos em uma ampla variedade de materiais e já provou ser uma ferramenta experimental valiosa para correlacionar as conformações das cadeias de polímeros com as propriedades fotofísicas observadas em filmes sólidos (HU et al., 2000; ADACHI et al., 2010; BARBARA et al., 2005; LUPTON, 2010).

Medir moléculas individuais de polímeros conjugados permite obter informação sobre a sua emissão em seu estado mais puro, apesar de que o substrato ou o meio em que ela se encontra dispersa podem perturbar consideravelmente este estado. Outras informações, como transferência de energia/carga intracadeia e intermitência da emissão, que estavam ocultas pelo forte sinal do volume, podem ser acessadas por SMS, simplificando a investigação dos muitos processos fotofísicos nos dispositivos (BARBARA et al., 2005).

Uma característica comum que toda a espectroscopia de molécula única possui é que esse tipo de experimento exige a preparação de amostras altamente diluídas (DA COMO et al., 2008) na razão de uma molécula por volume de femtolitros (fL) em soluções

líquidas ou por distâncias de vários microns sobre superfícies ou em diluições sólidas. Assim, cadeias simples ou complexas podem ser bem resolvidas utilizando um microscópio óptico que capta sua fluorescência através de uma objetiva e transfere a imagem para um detector CCD (VOGELSANG et al., 2012; DA COMO et al., 2008).

Figura 1. 1: Ilustração dos efeitos dessa diluição na conformação molecular e propriedades ópticas para o polímero MEH-PPV (MIRZOV et al., 2006).

A Figura 1.1 ilustra os efeitos dessa diluição na conformação e nas propriedades ópticas para o polímero poli-(2-methoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno vinileno) ou MEH-PPV (emissão máxima no laranja em 555 nm), que abrange uma região característica de filmes (espessos, finos e ultrafinos) para uma região de moléculas individuais (MIRZOV et al., 2006). Uma evidência da separação molecular em unidades individuais é o deslocamento espectral para altas energias (verde) e o alargamento das linhas devido à mudança conformacional da molécula (desordem) e a supressão da migração do éxciton entre cadeias e da sua difusão espectral que leva o éxciton ao mínimo de energia do sistema desordenado. Neste contexto, a espectroscopia de molécula única parece ser uma ferramenta adequada para contornar o problema da falta de homogeneidade por observação da fluorescência das cadeias poliméricas individuais (KULZER et al., 2004).

Neste trabalho, utilizaremos Microscopia Confocal de Fluorescência de Varredura a Laser (LSCM), ao invés da abordagem convencional utilizada pela maioria dos autores da área, para estudar filmes ultrafinos e moléculas isoladas. A vantagem da microscopia confocal sobre a convencional é que cada pixel de imagem contém informação espectral e

de decaimento da emissão, como também o controle preciso da posição e da varredura do feixe de excitação e a capacidade de analisar um universo de 10^6 pixels por imagem. A desvantagem é que o equipamento é extremamente caro e se deve utilizar detectores que fogem das especificações de um microscópio confocal comercial. No entanto, estes microscópios já contêm saídas especiais para análise da luz coletada.

Daremos ênfase ao estudo sobre os mecanismos da interação filme/substrato que levam a formação de fase β (conformação planar) em filmes de PFO ultrafinos a baixa temperatura e a temperatura ambiente, como também as propriedades fotofísicas de um número muito pequeno de moléculas de PFO interagentes ou isoladas. Sendo assim, elaboramos experimentos e metodologias específicas, para melhor entender os processos descritos acima. Além disso, esta metodologia foi desenvolvida pela primeira vez no IFSC durante o presente trabalho e se encontra implementada como ferramenta acessível a outros pesquisadores.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma. No **Capítulo 2** é feita uma introdução das características gerais dos polímeros conjugados, das propriedades ópticas bem como das principais características do polifluoreno (PFO) e da espectroscopia de molécula única (SMS). Na sequência, o **Capítulo 3** apresenta os materiais utilizados, os procedimentos de limpeza dos substratos, os métodos de produção dos filmes ultrafinos e do sistema de molécula isolada e, por último, os detalhes das técnicas experimentais empregadas. No **Capítulo 4**, nas primeiras seções são apresentados os resultados referentes à caracterização dos filmes ultrafinos poliméricos, utilizando técnicas como espectroscopia de absorção UV/Vis, medidas de ângulo de contato e microscopia confocal de varredura a laser, na última seção são abordados os resultados indicativos às propriedades ópticas de um sistema de molécula isolada. Por fim, no **Capítulo 5** as conclusões do trabalho são apresentadas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Polímeros Conjugados

Polímeros são macromoléculas, de elevada massa molar constituídas de muitas unidades ou segmentos repetidos compostos basicamente por átomos de carbono e hidrogênio. O termo grego deriva da fusão do prefixo 'poli' (muita) com a palavra 'mero' (unidades). Existem duas classes de polímeros: os naturais e os sintéticos. Os polímeros naturais são aqueles encontrados na natureza e tem como exemplo mais importante a molécula de DNA. Os polímeros sintéticos são aqueles produzidos pelo homem. A estrutura de um polímero sintético é obtida através de reações de polimerização a partir de unidades estruturais menores e idênticas repetidas inúmeras vezes, denominadas monômeros.

Nas reações de polimerização as unidades monoméricas se unem uma de cada vez de maneira aleatória, por meio de ligações interatômicas covalentes, resultando na formação do polímero (CALLISTER, 2008). A partir da massa molecular ou pelo número de monômeros que se repetem ao longo da molécula é que se determina o seu tamanho molecular. Esta repetição determina o grau de polimerização (n), que é o número de unidades repetidas na cadeia (BORGES, 2001).

Uma classe especial de materiais poliméricos são os polímeros conjugados, que representam um grupo de materiais orgânicos com propriedades optoeletrônicas interessantes e que tem sido investigada nas últimas décadas (VACHA et al., 2010). Esses polímeros são caracterizados por uma alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) entre os átomos da cadeia principal, como mostra a Figura 2.1.

Figura 2. 1: Estrutura química de dois polímeros conjugados: poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) e polifluoreno (PFO).

Esses materiais poliméricos são considerados como compostos orgânicos por apresentarem em sua cadeia principal átomos de carbono, ligados lateralmente por átomos de hidrogênio. Esta configuração resulta em uma hibridização sp^2 dos átomos de carbono. Desse modo, os três elétrons de valência formam o orbital molecular σ ligante ao longo da

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

cadeia polimérica e da ligação C-H. Já o orbital π é formado pela superposição do quarto elétron de valência, localizado no orbital p_z perpendicular à cadeia polimérica sobre o elétron p_z adjacente. Os elétrons de fronteira que participam dessas ligações são denominados elétrons σ (sigma) e π (pi). A ligação π é responsável pelas características que tornam esses materiais inovadores para aplicações em optoeletrônica (HÜMMELGEN et al., 1998). A Figura 2.2 mostra um diagrama da hibridização sp^2 e a configuração dos orbitais π e σ .

Figura 2. 2: Diagrama da hibridização sp^2 e da configuração dos orbitais π e σ . Adaptado de (FARIA, 2008).

2.1.1. Estrutura Eletrônica

A descrição da estrutura eletrônica em termos dos orbitais moleculares π e σ para os polímeros conjugados data de várias décadas (SALEM, 1966) e teve maior elucidação após o surgimento da explicação dada por Peierls (PEIERLS, 1955).

Figura 2. 3: Diagrama dos orbitais moleculares das bandas π (ligante) e π^* (antiligante). O orbital preenchido de mais alta energia na banda π é conhecido como HOMO. Na banda π^* o orbital desocupado de mais baixa energia é denominado LUMO. E_g é a diferença de energia dos níveis LUMO e HOMO, conhecida como lacuna de energia (ou gap de energia).

Os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante) dão origem as bandas de energia de um

polímero conjugado com cadeia extremamente longa. No estado fundamental, os elétrons estão emparelhados nos orbitais moleculares de mais baixa energia, denominado de banda π . O orbital preenchido de mais alta energia na banda π é conhecido como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Já o orbital desocupado de mais baixa energia da banda π^* , é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO é denominada de lacuna de energia proibida, também conhecida pelo termo inglês “*gap*”. A Figura 2.3, ilustra estes orbitais.

Nos polímeros conjugados cada cadeia polimérica possui um comprimento de conjugação distinto e pode ser modelado por uma distribuição estatística de cadeias poliméricas. O modelamento de uma única cadeia de um polímero conjugado pode ser vista na Figura 2.4 (OLIVEIRA, 2004).

Figura 2. 4: Ilustração do modelo físico proposto para representar uma cadeia polimérica de um polímero conjugado (OLIVEIRA, 2004).

O tamanho do segmento da cadeia polimérica interfere na diferença entre os níveis de energia dos estados HOMO-LUMO, e consequentemente, na lacuna de energia de cada segmento. Estudos teóricos e experimentais mostram que a lacuna de energia é inversamente proporcional ao comprimento da conjugação.

O comportamento da lacuna de energia em função do comprimento pode ser descrito pela seguinte expressão, (GIERSCHNER et al., 2002; SRIWICHITKAMOL et al., 2006; CHANG et al., 2000)

$$E_{g(n)} = E_{g(n \rightarrow \infty)} + \frac{\varepsilon_1}{n} \quad (1)$$

sendo n o comprimento da conjugação, $E_{g(n \rightarrow \infty)}$ a lacuna de energia quando n tende ao infinito (limite do polímero infinito) e ε_1 a diferença entre a lacuna de energia do polímero

infinito e a de um monômero ($n=1$), isto é, $\varepsilon_1 = E_{g(1)} - E_{g(n \rightarrow \infty)}$. Esses parâmetros variam de acordo com as características de cada material. A relação entre a lacuna de energia e o comprimento de conjugação é vista na Figura 2.5. Quanto menor o comprimento de conjugação maior a lacuna de energia, ou melhor, $E_1 > E_\infty$.

Figura 2. 5: Representação do comprimento dos segmentos conjugados do polímero com seus respectivos gaps de energia.

Nos polímeros conjugados a banda dos estados ligados π está separada dos estados superiores desocupados (antiligantes π^*) por uma lacuna de energia E_g da ordem de 1,4 e 3,3 eV (região visível do espectro eletromagnético) o que atribui um caráter semicondutor ao polímero (ALLEN, 2010; OLIVEIRA et al., 2006).

2.1.2. Estrutura Vibracional

Em polímeros conjugados os estados eletrônicos são fortemente acoplados com os estados vibracionais, resultante do movimento dos núcleos ao longo da cadeia polimérica. Para cada estado eletrônico de uma molécula a multiplicidade de sub-níveis vibracionais é resultado direto deste acoplamento, denominado acoplamento elétron-fônon. De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, os movimentos dos elétrons são mais rápidos do que os dos núcleos (ou seja, das vibrações moleculares). A promoção de um elétron para o orbital molecular antiligante (π^*) mediante excitação leva cerca de 10^{-15} s, sendo mais rápida em comparação com o tempo característico das vibrações moleculares, cerca de (10^{-10} - 10^{-12} s) (VALEUR, 2001). Os espectros exibem réplicas de fônons efeito da transição envolvendo os estados vibracionais.

O forte acoplamento entre as estruturas vibracionais e eletrônicas faz com que os processos de absorção e fotoluminescência sejam conduzidos pelo Princípio de Franck-

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

Condon (FRANCK, 1926). O princípio de Franck-Condon é essencialmente uma reafirmação da aproximação de Born-Oppenheimer, uma vez que pressupõe que a transição eletrônica ocorre tão rapidamente que as coordenadas nucleares permanecem estacionárias (BARFORD, 2005). De modo que se a molécula realiza uma passagem para um novo estado vibracional durante uma transição eletrônica, este novo estado tem que ser compatível com a posição nuclear e com o momentum do estado vibracional inicial da transição eletrônica em questão (FARIA, 2008; FRANCK, 1926).

A estrutura dos estados vibracionais de fotoluminescência em polímeros conjugados é determinada pelo fator de Franck-Condon (F), que fornece o peso de cada transição eletrônica-vibracional (BARFORD, 2005). A Figura 2.6 ilustra através de um esquema configuracional, o estado eletrônico fundamental (E_i), o estado eletrônico excitado (E_j) e os modos vibracionais de ambos estados eletrônicos em função de uma coordenada de configuração (q). A coordenada de configuração (Δ) vista na Figura 2.6 representa o deslocamento entre os dois estados eletrônicos e está relacionada à diferença na conformação que resulta em menor energia em cada um desses estados. A superposição durante a transição óptica entre a função vibracional do estado E_i e a função vibracional do estado E_j é determinada pelo deslocamento (Δ). O fator Franck-Condon (F) é que descreve essa superposição, deste modo, quanto maior for a superposição entre a função de onda vibracional do estado eletrônico superior e a função de onda vibracional do estado eletrônico inferior, maior será a intensidade da absorção dessa transição eletrônica-vibracional (ATKINS et al., 2010), e consequentemente, maior será o valor de F.

Figura 2. 6: Esquema configuracional considerando o acoplamento elétron-fônon, onde $h\nu$ é a energia de fônon, E_i o estado eletrônico fundamental e E_j o estado eletrônico excitado. Adaptado de (VALENTE, 2012).

O espectro de emissão $P(\hbar\omega)$ de fótons/intervalo de energia pode ser modelado pela seguinte equação (POPE et al., 1999; HO et al., 2001; KHAN et al., 2003):

$$P(\hbar\omega) = n^3(\hbar\omega)^3 \sum_{n_i=0} I_{0-n_i} \Gamma \delta[\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - n_i \hbar\omega_i)] \quad (2)$$

onde $\hbar\omega_0$ é a energia de fônon zero (0-0), $\hbar\omega_i$ são as energias vibracionais dos modos i , $n_i = 0,1,2,3,4$ indica o número de harmônicos vibracionais, Γ é o operador da forma de linha da gaussiana (mantendo a largura total à meia altura constante para todos os modos i e harmônicos n_i), n é o índice de refração e I_{0-n_i} é a intensidade da transição vibrônica 0- n_i de modo i . A intensidade I_{0-n_i} está relacionada com o parâmetro de Huang-Rhys S_i através da seguinte expressão (KHAN et al., 2003):

$$I_{0-n_i} = \frac{e^{-S_i} S_i^{n_i}}{n_i!} \quad (3)$$

sendo o parâmetro Huang-Rhys (S_i) a razão entre a intensidade da transição entre o estado eletrônico excitado de menor energia ($n = 0$) e o primeiro estado vibracional ($n = 1$) do estado eletrônico fundamental (primeira réplica de fônon) pela intensidade da transição puramente eletrônica I_{0-0} . Portanto, o parâmetro de Huang-Rhys (S_i), pode ser descrito da seguinte forma (KENNEDY et al., 2001):

$$S = \frac{I_{0-1}}{I_{0-0}} \quad (4)$$

De maneira geral, o parâmetro Huang-Rhys mede o deslocamento relativo entre os mínimos das curvas de potencial do estado fundamental e do estado excitado.

2.1.3. Propriedades ópticas e processos fotofísicos em polímeros conjugados

As aplicações dos polímeros conjugados como materiais semicondutores promovem o conhecimento das propriedades fotofísicas desses materiais. O estudo dos processos

fotofísicos nesses polímeros se torna desafiador devido à natureza desordenada do material, a qual induz uma ampla distribuição de propriedades ópticas e interações microscópicas.

Figura 2. 7: Diagramas de níveis de energia para um polímero conjugado no estado fundamental e após a criação de um éxciton singlete por excitação de um elétron do HOMO para o LUMO. Adaptado de (QUITES, 2013).

As propriedades ópticas de polímeros conjugados são definidas especialmente pelos elétrons π . Um elétron é excitado da banda π (estado singlete, S_0) para a banda π^* (estado singlete, S_1) através da absorção de um fóton com energia $h\nu$ (sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação) de um segmento conjugado, deixando uma vacância (ou buraco h^+) na banda π . Esse processo é denominado de transição interbanda π - π^* ou simplesmente de excitação eletrônica. Após a excitação óptica, o estado molecular é conhecido por estado excitado. Neste estado o elétron e a vacância compõem uma ligação por meio da interação de Coulomb, formando um par elétron-buraco denominado de éxciton. A ilustração dos níveis de energia de um polímero conjugado e o modo como ocorre a sua excitação eletrônica está mostrada na Figura 2.7.

Os processos fotofísicos fundamentais ocorrem desde a geração do estado molecular excitado através da absorção de um fóton até à sua desativação pela emissão de um fóton ou por um processo não radiativo associado a estados de um centro supressor da excitação. Processos rápidos que ocorrem entre a geração do estado excitado inicial ($\sim 10^{-12}$ segundo ps) e a desativação radiativa final deste estado ($\sim 10^{-9}$ segundos ns) são responsáveis pela relaxação energética e a migração da excitação por meio de estados intermediários presentes no sistema. Em polímeros conjugados a excitação da unidade molecular associada a segmentos dispostos ao longo da cadeia pode relaxar sua energia por meio de vários caminhos ou processos fotofísicos que estão ilustrados na Figura 2.8 (FACETO, 2007).

A excitação de um segmento conjugado ocorre através da absorção de um fóton a uma taxa (k_A) em torno de 10^{15} s^{-1} e pode ser descrita por,

absorção

onde D representa o segmento conjugado, $h\nu$ a energia do fóton e D^* o estado excitado. O estado excitado D^* pode ser desativado após a fotogeração por vários processos.

Logo após a excitação do segmento conjugado acontece um rápido relaxamento energético não radiativo por meio dos estados vibracionais. Esse processo de relaxação é tão eficiente que a taxa (k_R) é da ordem de 10^{12} s^{-1} , no qual é representado por

relaxamento vibracional

sendo m 's os níveis vibracionais do estado excitado D^* . Esse é um tipo de relaxação energética intramolecular.

Figura 2. 8: Representação dos processos fotofísicos em polímeros conjugados. **a)** Espaço das configurações. **b)** Diagrama de energia ilustrando o processo de transferência de energia entre o cromóforo doador (D) e aceitador (A). Adaptado de (FACETO, 2007).

Os estados excitados singleto e tripleto possuem uma geometria em comum no ponto em que suas respectivas curvas de energia potencial se cruzam. Logo, se houver uma possibilidade de desemparelhar os spins dos dois elétrons (e converter $\downarrow\uparrow$ em $\uparrow\uparrow$), a molécula pode efetuar um cruzamento intersistema (não ilustrado na Figura 2.8), uma transição não radiativa entre os estados de diferente multiplicidade, e passar para um estado tripleto (ATKINS et al., 2010). Nessa transição do estado excitado para o estado tripleto de menor energia pode ocorrer o relaxamento vibracional para o estado fundamental ou um decaimento radiativo para períodos longos, normalmente maiores que μs (fosforescência).

No caso de estados singletos o processo de decaimento radiativo é denominado fluorescência no caso de estados singletos e fosforescência no caso de estados tripleto e são representados por:

Na fluorescência, a emissão espontânea de radiação ocorre a uma taxa (k_F) de 10^9 s^{-1} e na fosforescência essa emissão persiste durante intervalos de tempo longos depois da excitação (ATKINS et al., 2010). Na maior parte dos casos, a emissão de fotoluminescência, seja fluorescência ou fosforescência, tem comprimento de onda maior que a radiação usada para a excitação.

2.1.4. Migração do estado excitado

O termo transferência de energia é usado para descrever a transferência de excitação eletrônica de uma espécie química (átomo, molécula, íon, radical) para outra, igual ou diferente, ou entre grupos de uma mesma molécula (BERLMAN, 1973). Em polímeros conjugados, a transferência de energia de forma não-radiativa de segmentos de menor conjugação para segmentos de maior conjugação (difusão espectral) pode ser explicada por diversos mecanismos, dentre eles os mecanismos de “hopping” e o de Förster (GULLET, 1987; FRIEND et al., 1987).

Ambos os mecanismos de transferência de energia promovem a migração do éxciton entre os segmentos conjugados poliméricos. Nesse processo o estado eletrônico excitado de uma molécula doadora (D) é desativado através da transferência incoerente de energia para uma molécula aceitadora (A). Quando essa transferência ocorre entre cromóforos idênticos o processo é denominado de homotransferência e pode ser representado por,

Porém, se o doador e o aceitador são quimicamente diferentes temos uma heterotransferência:

Este processo é possível desde que o espectro de emissão do doador se sobreponha

parcialmente o espectro de absorção do aceitador (VALEUR, 2001). Devido à interação entre as duas espécies, a presença do aceitador influencia tanto no rendimento da emissão do doador quanto no tempo de decaimento de ambos. As relações entre os tempos de vida dos processos envolvidos entre a excitação do doador e o retorno do aceitador ao estado fundamental são de grande importância para determinar a probabilidade de transferência de energia em um dado sistema (NOOMNARM et al., 2009).

O mecanismo de transferência através de processos não radiativos próximos foi descrito inicialmente por Förster (1959) e é denominado na maioria das vezes Transferência de Energia Ressonante, e esse é um dos motivos pelo qual esse fenômeno de migração de energia é comparado ao efeito antena (GULLET, 1987). O modelo de transferência de energia proposto por Förster consiste na transferência não radiativa da energia de um segmento conjugado doador no estado excitado para um segmento conjugado aceitador, devido às interações de tipo dipolo-dipolo de longo alcance entre o doador e o aceitador (FÖRSTER, 1948). Para que ocorra a transferência de energia é necessária uma condição ressonante entre as oscilações dos campos elétricos do estado excitado do doador e do estado fundamental do receptor antes do decaimento radiativo e com um a taxa de transferência (k_T) que pode chegar teoricamente à ordem de 10^{12} s^{-1} .

A Figura 2.9 mostra a transferência de energia segundo o mecanismo de Förster. O segmento doador retorna ao estado eletrônico fundamental após a transferência de energia, em seguida, sem que ocorra efetivamente a transferência de elétrons entre os dois segmentos o segmento aceitador vai para o estado excitado, por este motivo na maioria das vezes esse mecanismo é chamado de transferência de energia, em oposição aos processos de transferência de carga.

Figura 2. 9: Transferência de energia segundo o mecanismo de Förster. Adaptado de FACETO (2007).

Na transferência de energia a estrutura molecular desempenha uma função

importante, uma vez que, a interação dipolar está relacionada com a posição, orientação relativa e com a ressonância energética entre os estados dos segmentos conjugados doadores e aceitadores. A taxa k_T depende da distância (R) entre as moléculas doadoras e aceitadoras, de acordo com a seguinte relação (FÖRSTER, 1959),

$$k_T = k_F \frac{R_0^6}{R^6} \quad (5)$$

sendo R_0 a distância ou o raio de transferência de Förster, definido como a distância entre o doador e o aceitador na qual a eficiência da transferência é igual a 50% (SIGOLI et al., 2012), ou ainda, distância na qual o decaimento radiativo e a transferência de energia exibem a mesma probabilidade de ocorrência para moléculas .

A competição para relaxar o estado excitado entre os processos k_T e k_R ocorre quando taxas de transferência de energia e de relaxamento vibracional apresentam a mesma ordem de grandeza ($k_T \approx k_R$), ou seja, quando a razão R/R_0 é próxima de 0,3. Neste intervalo, o decaimento radiativo é pouco provável. Por outro lado onde R/R_0 está próximo de 1 ($k_T \approx k_F$) a transferência de energia e o decaimento radiativo competem entre si, esses dois processos são igualmente prováveis. Já para intervalos onde R é um pouco maior que R_0 em função da dependência R^{-6} a transferência se torna menos provável.

Quando em um sistema ideal existe um só componente ou de um só tipo, a excitação é transferida entre segmentos conjugados, para isso algumas condições envolvendo a posição e orientação relativa entre os segmentos devem ser satisfeitas. No entanto, se cromóforos aceitadores (centros supressores ou armadilhas) estiverem presentes ou serem introduzidos na matriz polimérica, à excitação pode migrar entre segmentos conjugados (e alcançar esta molécula aceitadora), ser eliminada por este centro ou decair radiativamente após sofrer relaxação interna. Para polímeros conjugados, os processos de transferência são extremamente rápidos e podem ser observados nos espectros de luminescência resolvidos no tempo na escala de picosegundos (10^{-12}) (FACETO, 2007). Além disso, a fotoluminescência em polímeros conjugados depende da diferença de energia entre os estados eletrônicos π - π^* , e decorre de vários fatores, incluindo-se a estrutura química, o comprimento do segmento conjugado, a conformação molecular do material no caso de sólidos ou, a concentração da solução (OLIVEIRA et al., 2006).

2.1.5. Polifluoreno (PFO)

Os polifluorenos (PFs) representam uma classe especial de polímeros conjugados por serem caracterizados por uma unidade de repetição de fluoreno, que podem ser funcionalizado com diferentes grupos laterais (SCHERF et al., 2002) ou copolimerizado com outras unidades conjugadas (MORTEANI et al., 2003) como por exemplo, com fluoróforos apropriados podendo emitir em grande parte da região do espectro visível (LIU et al., 2007). Eles exibem excelente eficiência quântica de fotoluminescência, alta mobilidade e estabilidade térmica, como também uma boa solubilidade em uma ampla gama de solventes (LECLERC, 2001; ZENG et al., 2002).

Em particular, o poli (9,9 dioctilfluoreno) (PFO) é um material atrativo para aplicações em displays, devido a sua ótima eficiência de emissão no azul (GRICE et al., 1998) e mobilidade de vacância (buraco) maior que $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ com condução livre de armadilha (REDECKER et al., 1998). Este polímero e seus derivados exibem distintas conformações moleculares em diversas condições experimentais, tais como a formação de fases cristalinas (α e α'), fase líquida cristalina (fase nemática), fase não planar (desordenada) e fase β (ordenamento intramolecular) (YANG et al., 2009; KNAAPILA et al., 2013; LIU et al., 2013).

Figura 2. 10: Ilustração de um segmento desordenado (fase não planar) e de um segmento altamente ordenado (fase β) de um polifluoreno (LUPTON, 2010).

A fase não planar é caracterizada por estruturas supramoleculares desordenadas (GRELL et al., 1999) e possui menor comprimento de conjugação e portanto, apresenta um maior deslocamento do azul para a absorção e emissão (DA COMO et al., 2008). A fase β exibe uma conformação estrutural mais ordenada (GRELL et al., 1999), uma máxima extensão da conformação e está localizada nos domínios fracamente ordenados, como

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

demonstrado por difração de raios-X (CHEN et al., 2010; KNAAPILA et al., 2011). Nessa fase os monômeros em um segmento conjugado estão frequentemente torcidos uns em relação aos outros, mas também todos podem estar dentro de um plano. A Figura 2.10, mostra um exemplo do caso de um polifluoreno com segmento desordenado (fase não planar) e de um polifluoreno com segmento altamente ordenado (fase β) (LUPTON, 2010).

As cadeias moleculares dos polifluorenos na fase β adotam um arranjo lamelar e os monômeros ao longo da cadeia estão rotacionados em torno de 180° em relação aos monômeros vizinhos aumentando a planarização das cadeias de polifluoreno (GRELL et al., 1999; CHEN et al. 2005; KNAAPILA et al., 2011; HUANG et al., 2014). A conformação β tem um maior ângulo de torção intracadeia do que a conformação não planar e apresenta uma conformação coplanar, o que resulta em uma cadeia estendida do comprimento da conjugação do PFO e um aumento da ordem conformacional, isto é mostrado na Figura 2.11 (HUANG et al., 2014).

Figura 2. 11: Apresentação esquemática: **a)** conformação não planar e **b)** conformação planar (fase β). Adaptado de (HUANG et al., 2014).

Os espectros eletrônicos de absorção e fotoluminescência são os mais usados para distinguir a conformação molecular dos polifluorenos, a fase β mais ordenada pode ser caracterizada através do aparecimento de uma banda de absorção mais estreita em regiões de menor energia (ao redor de 430 nm), por bandas de emissão mais estreitas deslocadas para a região do vermelho com progressões vibrônicas Franck-Condon bem definidas (na região de 440 nm a 460 nm) (CHEN et al., 2005; TAPIA et al., 2011; BEHRENDT et al., 2013) e pelo aumento do rendimento quântico luminescente à temperatura ambiente (próximos de 60 %) (O'CARROLL et al., 2008). Estudos mostram que os polifluorenos com morfologias mais ordenadas apresentam bons resultados em comparação aos polifluorenos com fase desordenada (KULKARNI et al. 2003; CADBY et al, 2000; CHEN et al., 2005). Além disso, as diferentes fases mostram notavelmente diversas propriedades fotofísicas, que têm enormes implicações para o desempenho dos materiais em dispositivos optoeletrônicos.

2.2. Espectroscopia de Molécula Única

Espectroscopia óptica convencional estuda uma amostra macroscópica, com o objetivo de obter informações sobre a estrutura e as propriedades da amostra. Uma amostra é composta por várias moléculas e, por consequência, suas características ópticas são determinadas pelas propriedades espectrais das moléculas. Entretanto, as propriedades espectrais das moléculas são definidas não somente pela sua estrutura, mas também por um ambiente local. Uma vez que nenhuma amostra macroscópica orgânica ou polimérica é homogênea em um nível microscópico, este ambiente local varia de uma molécula para a próxima. Por isso, qualquer propriedade espectral de uma amostra macroscópica, tal como observada por espectroscopia óptica convencional, é a média das propriedades das moléculas que compõem a amostra. Este fenômeno é chamado de ampliação não homogênea, e seu ponto negativo é a perda da estrutura espectral e a consequente perda de informações sobre as propriedades da amostra (MIRZOV, 2006).

O modo mais apropriado para superar este problema é investigar somente uma única molécula de uma amostra. No entanto, este é um desafio experimental que não pode ser atendido até 1989, quando o primeiro trabalho sobre detecção óptica de moléculas isoladas foi publicado por Moerner e Kador (MOERNER et al., 1989), que detectaram o sinal de absorção de uma molécula de corante incorporado em uma matriz no estado sólido à temperatura de hélio líquido. Este trabalho foi logo seguido por uma contribuição de Orrit et. al. (1990), que introduziu espectroscopia de uma única molécula em moléculas de corante por meio de excitação de fluorescência. Ambas as abordagens dependem de seleção espectral estreita de linhas de zero-fônon e, portanto, necessitam de uma amostra em temperaturas criogênicas. Alguns anos mais tarde, Wild e colaboradores (GUTTLER et al., 1994) demonstraram a técnica de microscopia de campo distante de única molécula a baixas temperaturas, que pode isolar os cromóforos espacialmente numa amostra adequadamente diluída.

Enquanto a espectroscopia de molécula única (Single Molecule Spectroscopy -SMS) no início foi realizada principalmente em temperaturas criogênicas, as medidas de SMS em temperatura ambiente está crescendo rapidamente. A espectroscopia de molécula única sob condições ambientes também é conhecida como detecção de molécula única (Single Molecule Detection -SMD).

Investigações em temperatura ambiente de cromóforos individuais foram conduzidas pela primeira vez por Betzig e colaboradores (BETZIG et al., 1993; TRAUTMAN et al., 1994), Keller e colegas (AMBROSE et al., 1994) e Xie et al. (XIE et al., 1994), que empregaram microscopia de campo próximo para atingir volumes de sub-excitação difração-limite

reduzindo assim, o ruído de fundo.

Dentre muitas investigações empregando espectroscopia de molécula única, mas que não será tratada neste trabalho, uma que se destaca é o efeito de intermitência da fluorescência (ou efeito intermitente) (BASCHÉ et al., 1995). Este fenômeno consiste na fluorescência interrompida de uma única molécula excitada com uma fonte de luz contínua (Figura 2.12) (MIRZOV, 2006).

O motivo da interrupção da fluorescência são saltos quânticos da molécula do primeiro estado excitado singlete (S_1) para o primeiro estado excitado tripleto (T_1), que é inferior em energia. A transição radiativa do estado tripleto é proibida, assim a molécula pode permanecer neste estado por um longo tempo (até milissegundos ou até mesmo mais, dependendo do sistema), sem a absorção e emissão de fótons. Em seguida, a molécula volta para o estado fundamental por meio de um relaxamento não-radiativo e o processo se repete novamente (BASCHÉ et al., 1995).

Figura 2. 12: Efeito de intermitente em moléculas de corante. Adaptado de (MIRZOV, 2006).

Outro efeito de molécula única descoberto com essa nova técnica foi chamado de difusão espectral (AMBROSE et al., 1991). Este é um fenômeno de absorção e alteração de frequência em uma única molécula, resultando em uma mudança em seus parâmetros fotofísicos ou uma alteração em seu ambiente local. Mais tarde foi observado que as moléculas de corantes também sofriam essas variações

Devido à necessidade de estudar materiais com uma baixa fluorescência intrínseca, vários outros processos de interação luz-matéria têm sido considerados para a SMS. Por exemplo, a espectroscopia de Raman (KNEIPP et al., 1997), como também o espalhamento Rayleigh (SFEIR et al., 2004; LAGOUDAKIS et al., 2004), estas técnicas estão com grande potencial, especialmente quando combinadas entre si ou combinadas com uma sondagem de uma segunda resposta óptica (WALTER et al., 2007). Em estudos de moléculas orgânicas simples, a espectroscopia de fluorescência evoluiu para avaliar sistemas cada vez

mais complexos, tais como multicromóforos (HOFKENS et al., 2000) e polímeros conjugados.

Mas o que torna a fluorescência de única molécula tão atraente para os cientistas no campo da óptica, física, química, materiais e ciências da vida? Uma das palavras mágicas neste contexto é a heterogeneidade. Se todas as moléculas de um conjunto se comportassem de forma idêntica no espaço e no tempo, o estudo das propriedades das moléculas individuais não daria qualquer informação adicional em comparação com um experimento de um conjunto. Se houver alguma *heterogeneidade*, no entanto, seja de natureza temporal ou espacial, as observações de entidades isoladas podem fornecer uma riqueza de informações, que de outra forma está escondido na média do conjunto. Um dos grandes interesses dos cientistas em experiências de única molécula é devido à famosa heterogeneidade de sistemas biológicos, o que os torna ideais para a SMS. Por outro lado, materiais nanoestruturados construídos em uma abordagem ascendente precisam ser investigados em nanoescala. Em última análise, uma única molécula pode ser um dispositivo, por si só, um interruptor, um motor ou fonte de luz, por exemplo.

2.2.1. Espectroscopia de molécula única de polímeros conjugados emissores de luz

A estrutura molecular, fotoquímica e física dos dispositivos de polímeros conjugados tem sido investigada por espectroscopia de molécula única (SMS), com o objetivo de desvendar os espectros complexos e dinâmicos que estes materiais apresentam. A SMS tem o potencial para eliminar a desordem heterogênea e ao mesmo tempo, permite a coleta de estatísticas de diversas propriedades físicas. Tal abordagem torna-se particularmente interessante para materiais altamente heterogêneos, tais como polímeros conjugados, onde cada molécula individual pode ter diferentes propriedades eletrônicas.

Em polímeros conjugados e em materiais moleculares, fenômenos físicos são determinados tanto pela estrutura e/ou pela dinâmica intramolecular (como transferência de energia) e interações intermoleculares. Os fenômenos físicos dos dispositivos subjacentes transferência de operação, ou seja, a delocalização eletrônica de energia e de carga, são influenciadas por esses dois aspectos entrelaçados, interações intermoleculares e intramoleculares. Neste contexto, o isolamento SMS e observações das propriedades intrínsecas das moléculas individuais fornece uma ferramenta única para revelar a natureza intramolecular dos fenômenos observados em dispositivos macroscópicos (DA COMO et al., 2008).

Os polímeros conjugados podem ser considerados como um conjunto de unidades espectroscópicas, em vez de simples cromóforos que absorvem a luz. Portanto, eles podem parecer materiais completamente inadequados para o estudo com espectroscopia de uma única molécula. De fato, os conjuntos de cromóforos que consistem deve fazê-los indistinguíveis a partir de um material em volume. No entanto, isto foi provado não ser o caso com a descoberta de flutuações de intensidade de fluorescência (efeito intermitente) em cadeias únicas de multicromóforos de polímero conjugado. Não se espera observar os fenômenos acima mencionados em um conjunto de cromóforos independentes não-interagentes. De forma geral, não há nenhuma explicação aceita de todos esses fenômenos. No entanto, isso pode ser considerado como um fato bem estabelecido que há uma transferência de energia de excitação eficiente entre as unidades espectroscópicas: todos os éxcitons em uma cadeia polimérica ficam "canalizados" para baixo em unidade espectroscópica conhecida como armadilha de éxciton (YU et al., 2000).

Figura 2. 13: a) Transferência de energia de excitação para uma armadilha éxciton (parte b) Extinção parcial de fluorescência para o caso de uma cadeia polimérica com a conformação recolhida. Adaptado de (MIRZOV, 2006).

A armadilha de éxciton tem mínimos locais de energia no estado excitado, assim a migração do éxciton é um processo de relaxamento. Portanto, a molécula de polímero atua como um conjunto ao absorver os fótons, mas apenas alguns dos cromóforos efetivamente emitem luz (Figura 2.13) (MIRZOV, 2006). Este fato torna a espectroscopia de única molécula uma ferramenta perfeitamente apropriada para o estudo de polímeros conjugados.

Outro estudo empregando a técnica de SMS do polímero conjugado polifluoreno tem sido relatado recentemente como foco principalmente na aparência de uma faixa de emissão espectral no verde (BECKER et al., 2005; BECKER et al., 2006). Uma das grandes questões sobre polifluoreno é se a interação intercadeia provoca o aparecimento de banda

verde no seu espectro, a SMS proporciona um novo método para elucidar o problema. Por exemplo, no trabalho de Becker et. al. (BECKER et al., 2006) os espectros de emissão de molécula única de copolímero fluoreno/fluorenona foram investigados para monitorar a intensidade de emissão no verde em relação ao aumento da concentração de fluorenona nas cadeias de polifluoreno. A conclusão deste estudo é que os sítios de cetona por si só são suficientes para a geração de emissão verde e que as espécies intercadeias tal como excímeros pode ser rigorosamente excluída. Embora muitos resultados experimentais evidenciam uma imagem monomolecular da emissão verde de fluorenona (LIST et al., 2002; LUPTON et al., 2002), o tema permanece sob debate (FERENCZI et al., 2008). A ilustração esquemática das questões científicas relativas à polifluoreno que pode ser propostas usando a técnica de SMS, como por exemplo, a formação da fase β e a degradação da cor por defeitos fluorenona, podem ser vista na Figura 2.14 (DA COMO et al., 2008).

Figura 2. 14: Ilustração esquemática das questões científicas relativas à polifluoreno que pode ser propostas usando o SMS. A formação da fase β e a degradação da cor por defeitos fluorenona. Adaptada de (DA COMO et al., 2008).

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1. Procedimentos para a limpeza do substrato de quartzo

A limpeza do substrato de quartzo utilizado para a deposição dos filmes poliméricos é um dos fatores mais importantes, já que aderência e a qualidade dos filmes dependem fortemente do grau de limpeza desses substratos. Para a preparação dos filmes, primeiramente lavamos cada substrato de quartzo (com dimensões de 1,3cmx2,0cm) separadamente com detergente e esponja macia. Em seguida, enxaguamos com água da torneira e por último com água destilada. Os substratos foram imersos em uma solução de Permanganato de Potássio (KMnO_4) com uma concentração de 0,5 g/L, por volta de 12h. Posteriormente, os substratos ficaram mergulhados em solução de H_2O_2 em um intervalo de 30 min. Após cada intervalo os substratos foram enxaguados com água ultrapura (água Milli-Q). Para promover uma hidrofilição na superfície do substrato e proporcionar condições favoráveis para formação dos filmes pela de técnica *spin-coating*, realizamos a última limpeza utilizando a solução de RCA ácida, composta por água ultrapura (H_2O), água oxigenada (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl) na proporção de 6:1:1, respectivamente. A solução foi aquecida até 80°C e posteriormente os substratos de quartzos foram mergulhados na solução durante 15 minutos em temperatura constante (80 °C). Por último, os substratos foram enxaguados com água ultrapura e secos utilizando o fluxo de nitrogênio.

3.2. Preparação das soluções de PFO

Neste trabalho, escolhemos trabalhar com o polímero poli (9,9 dioctilfluoreno) (ADS129BE)(PFO), adquirido da companhia canadense *American Dye Source (ADS)*, especializada na síntese de polímeros luminescentes. Sua estrutura molecular está mostrada na Figura 3.1.

As soluções de PFO foram diluídas utilizando o solvente clorofórmio. Para os filmes ultrafinos a partir de uma solução precursora com concentração $C_0=0,6$ g/L foram feitas as concentrações $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$. Para a solução de moléculas isoladas a solução precursora $C_0/64$ foi altamente diluída (40 vezes).

Figura 3. 1: Estrutura molecular do PFO (ADS129BE) utilizado para preparação dos filmes ultrafinos e da solução de molécula isolada.

3.3. Técnica de deposição

O controle da espessura dos filmes está associado basicamente ao método empregado de deposição da solução polimérica. Já o solvente utilizado na preparação da solução desempenha uma função importante no controle da conformação e no modelo de agregação das cadeias poliméricas. Para a deposição dos filmes poliméricos foi empregado a técnica de *spin-coating*, que consiste em controlar a espessura através da velocidade e tempo de rotação do substrato (MOKARIAN-TABAR et al., 2010). Durante a execução do processo de *spin-coating* as cadeias do polímero são esticadas contra a força coesiva da solução por meio da força centrífuga e do fluxo radial do solvente. De tal modo, que neste processo as conformações das moléculas do polímero podem ser mais extensas /estiradas (SHINAR, 2004). Nesta técnica, a deposição da solução polimérica no substrato de quartzo pode ser feita por meio de dois processos: estático e/ou dinâmico. O método estático consiste em colocar uma pequena quantidade de solução polimérica no centro do substrato em repouso (sem nenhuma rotação). Já o método dinâmico, consiste em depositar a solução polimérica na região central do substrato em rotação com baixa velocidade.

Os filmes poliméricos e as amostras de moléculas isoladas foram depositados através dessa técnica de *spin-coating* empregando o método estático. A Figura 3.2 mostra as quatro etapas de preparação dos filmes poliméricos utilizando esta técnica. Conforme a Figura 3.2, na Etapa 1 com o auxílio de uma pipeta graduada foi colocado uma quantidade de 100 μL da solução de PFO sobre o centro do substrato de quartzo. Em seguida, o substrato foi submetido a uma rotação com velocidade de 3000 *rpm* (rotação por minuto) por 60 segundos fazendo com que a solução se espalhasse por força centrífuga (Etapa 2). No início desta etapa ocorre uma pequena perda de material e a formação do filme se inicia. Na Etapa 3, durante o tempo em que a amostra é rotacionada acontece a evaporação simultânea do solvente (clorofórmio) (MOKARIAN-TABARI et al., 2010). No decorrer da Etapa 3 a espessura do filme está sendo reduzida e ao término da rotação o filme polimérico está completamente formado (Etapa 4). É importante ressaltar que o controle da

espessura dos filmes poliméricos foi realizada através do controle da velocidade de rotação como também por meio da concentração da solução de PFO. Os filmes foram produzidos em temperatura ambiente a partir de cada concentração de solução de PFO descritas na Seção 3.2.

Figura 3. 2: Etapas da formação dos filmes poliméricos ultrafinos utilizando a técnica de spin-coating.

3.4. Métodos experimentais de caracterização dos filmes ultrafinos de PFO

3.4.1. Espectroscopia de absorção UV/Vis

A absorção, a emissão ou o espalhamento de um fóton quando ocorre uma variação na energia de uma molécula dão origem às linhas espectrais na espectroscopia molecular (ATKINS et al., 2010). Para estudos que envolvem transições eletrônicas, rotações e vibrações moleculares a técnica de espectroscopia de absorção vem sendo largamente empregadas. Na região do ultravioleta (UV) (200-400nm) e do visível (Vis) (400-800nm) a absorção de radiação eletromagnética por parte de moléculas, átomos ou íons está associada a transições eletrônicas entre o estado fundamental e o estado excitado. Espécies orgânicas e inorgânicas podem ser identificadas e determinadas, sendo que as absorvidades molares que variam de zero até um máximo da ordem de 10^5 também são detectadas em espectroscopia de absorção UV/Vis (SKOOG et al., 2002).

Para a caracterização óptica dos filmes poliméricos ultrafinos de PFO empregamos a técnica de espectroscopia de absorção UV/Vis utilizando um espectrofotômetro da marca *Hitachi* (modelo U2900), que possui um intervalo de excitação na região do ultravioleta e

visível (UV/Vis) do espectro eletromagnético, de 190 nm a 1100 nm. Os componentes principais de um espectrofotômetro são: duas lâmpadas (duplo feixe), um monocromador (rede de difração côncava), quatro espelhos sendo um deles semitransparente, dois porta amostras, duas lentes e dois detectores de sinais. A Figura 3.3 mostra o diagrama esquemático dos componentes básicos do espectrofotômetro da marca *Hitachi* (modelo U2900) utilizado para as medidas de absorção neste trabalho.

Conforme a Figura 3.3, a luz emitida pelas lâmpadas passa pela entrada da fenda e incide sobre a face do monocromador (rede de difração côncava) que divide a luz em seus respectivos comprimentos de onda. Cada componente é direcionada para um espelho semitransparente que divide o feixe em dois, esses feixes incidem sobre os espelhos 3 e 4, respectivamente. O feixe do espelho 3 incide sobre a amostra e o feixe do espelho 4 sobre a amostra de referência. Em seguida os feixes são focalizados sobre as lentes 1 e 2 e sobre os detectores (fotodiodos de silício) 1 e 2, respectivamente, onde são convertidos em sinais elétricos.

Figura 3. 3: Sistema óptico do espectrofotômetro da marca *Hitachi* (modelo U2900) mostrando os componentes básicos deste aparelho.

O feixe de luz ao incidir na amostra faz com que ocorra o processo de absorção óptica. Esse processo acontece quando um feixe incidente de radiação (I_0) atravessa a amostra de espessura (L) e concentração c de moléculas absorvedoras. Por causa da

absorção dos fótons da radiação incidente por meio dessas moléculas, uma radiação transmitida (I) de menor intensidade e mesma frequência são observadas. A ilustração do processo de absorção óptica está mostrada na Figura 3.4.

A Lei de Beer-Lambert descreve a dependência que I possui em relação a espessura da amostra (L) e a concentração da espécie absorvedora (c), como mostra a Equação 6. Esta dependência pode ser vista experimentalmente (ATKINS et al., 2010).

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c L} \quad (6)$$

onde ε é o coeficiente de absorção molar que depende diretamente do comprimento de onda da radiação incidente, tendo valores maiores onde a intensidade da absorção é máxima.

Figura 3. 4: Esboço do método de absorção mostrando a radiação incidente (I_0) e transmitida (I) num material.

A intensidade da radiação incidente decresce exponencialmente com a espessura da amostra e com a concentração c , isto é demonstrado através da Lei de Beer-Lambert. Partindo da Equação 6, obtemos a absorbância (A), dada por:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \varepsilon c x \quad (7)$$

sendo $T = \frac{I}{I_0}$ a transmitância do material.

3.4.2. Ângulo de contato

A técnica de ângulo de contato foi empregada neste trabalho como método de caracterização de superfície dos filmes ultrafinos de PFO para diferentes concentrações poliméricas. Através desta técnica, a hidrofobicidade da superfície sólida dos filmes pode ser avaliada por meio do ângulo de contato formado entre as três fases (líquida, sólida e gasosa) em equilíbrio. O ângulo de contato tem uma dependência diretamente com a polaridade do líquido, sendo que o valor obtido é que vai definir se as superfícies são hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) ou hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$) (YUAN et al., 2013). A Figura 3.5 ilustra três gotas de água sobre a superfície do filme polimérico depositado sobre um substrato de quartzo, através desse procedimento é que se mede o ângulo de contato.

Figura 3. 5: Esboço em duas dimensões de três gotas de água sobre as superfícies de um filme polimérico formando ângulos de contato θ de $<90^\circ$, $\theta=90^\circ$ e $\theta>90^\circ$, respectivamente. A figura também ilustra as tensões interfaciais em equilíbrio no eixo horizontal. Adaptado de (YUAN et al., 2013).

As energias envolvidas no sistema dependem do equilíbrio termodinâmico no qual a gota de água está sujeita. A relação entre as energias - tensões superficiais - e o ângulo de contato da gota é representada a partir da equação de Young dada por:

$$\gamma_{SL} + \gamma \cos(\theta) = \gamma_{SV} \quad (8)$$

onde γ_{SV} representa a energia entre a superfície do sólido (filme) e o ar (ou vapor), γ é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o ar (ou vapor), γ_{SL} é a energia da interface sólida (filme) - líquido e θ é o ângulo de contato de equilíbrio que a gota faz com a superfície.

3.4.3. Microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser (LSCM)

A técnica de microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser (*Laser Scanning Confocal Microscopy*, LSCM), conhecido como confocal, utiliza a fluorescência para a aquisição das imagens. O princípio básico dessa microscopia é detectar somente os feixes de fotoluminescência da região da amostra situada no ponto focal da lente objetiva. Isto é feito através da utilização de um componente que possui um pequeno orifício de abertura conhecido como *pinhole*, localizado próximo ao detector. O *pinhole* está perfeitamente alinhado com o ponto focal da lente mais distante da amostra, sendo capaz de separar somente a luz proveniente do ponto focal, bloqueando o feixe de luz emitido por pontos fora de foco. Através dessa técnica de microscopia é possível obter imagens de alta resolução e com diferentes planos focais da amostra (HIBBS, 2004). A Figura 3.6 ilustra o princípio de microscopia confocal.

Figura 3. 6: Princípio de microscopia confocal. Adaptado de (HIBBS, 2004).

Para excitar a amostra o microscópio utiliza uma radiação proveniente de um laser. Primeiramente, o feixe de laser passa pela abertura de um *pinhole* e é direcionado para a

amostra através de um espelho dicromático. Este espelho tem a função de distinguir a radiação do laser da fotoluminescência da amostra. Com o auxílio de dois espelhos de varredura rotacionais em torno de um eixo fixo, é realizada a varredura do feixe de laser. Sendo o eixo x varrido em alta velocidade por um dos espelhos e o eixo y varrido em baixa velocidade por outro espelho. Estes espelhos estão situados entre a amostra e a objetiva. Os principais componentes ópticos da LSMC estão ilustrados na Figura 3.7.

Como mostra a Figura 3.7, a lente objetiva situada próxima a amostra tem a finalidade de fazer com que a radiação de excitação seja focalizada na amostra. Após retornar passando pela objetiva a luminescência da amostra é direcionada para o detector. Deste modo, somente os feixes de luminescência em foco que são detectados pelo *pinhole*, localizado próximo ao detector, isto é, somente a luz dos pontos em foco é armazenada. Os sinais originados pelas fotomultiplicadoras são processados por um computador e deste modo imagens bidimensionais em alta resolução podem ser construídas.

Figura 3. 7: Diagrama dos principais componentes ópticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser. Adaptado de (HIBBS, 2004).

Neste trabalho, para o estudo da qualidade (por meio das imagens espectrais) e das propriedades ópticas dos filmes ultrafinos de PFO utilizamos um microscópio confocal de fluorescência da marca Zeiss (modelo LSM 780 invertido) instalado no Laboratório

Multiusuário de Microscopia Confocal do IFSC/USP. O microscópio contém um sistema de redes de difração acoplado próximo a um arranjo de 34 detectores (fotomultiplicadoras refrigeradas de InGaAsP) de alta sensibilidade para imagem espectral entre 400-700 nm. Cada ponto ou pixel da imagem corresponde a um espectro dentro dessa região espectral. As medidas de espectroscopia e imagem de tempo de vida da fluorescência são feitas através da técnica conhecida como FLIM (*do inglês Fluorescence lifetime imaging microscopy*) a partir do sinal de decaimento da fluorescência dos cromóforos em uma área da amostra, para isto são utilizados dois detectores de avalanche (canal 1 e canal 2) de altíssima sensibilidade com resposta temporal em torno de 70 ns. O decaimento da emissão para comprimentos de ondas maiores (490-700 nm) são medidos pelo canal 1 e os comprimentos de ondas menores (400-490 nm) pelo canal 2. Estes detectores e a configuração óptica e de aquisição de dados do microscópio confocal são adequadas para a medida do sinal de uma única molécula. Para aquisição e tratamento das imagens utilizamos o software *Zen 2010 Light Edition*.

Os parâmetros fundamentais de microscopia utilizados para as medidas dos filmes ultrafinos e do sistema de moléculas isoladas de PFO estão descritos ao longo da discussão dos resultados no Capítulo 4.

3.4.4. Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) baseia-se em um processo de interação entre radiação e a matéria. A luz emitida ao incidir sobre um meio é absorvida gerando um efeito denominado de foto-excitação. A técnica de espectroscopia de fotoluminescência foi empregada neste trabalho com o objetivo de realizar um estudo em baixa temperatura (5 K) das propriedades ópticas e estruturais dos filmes ultrafinos de PFO. Um esquema do aparato experimental utilizado para medidas de PL é mostrado na Figura 3.8.

De acordo com Figura 3.8 os principais componentes utilizados para a montagem do aparato experimental para as medidas ópticas dos filmes foram: um laser He-Cd de onda contínua (CW) atuando em 325 nm com potência de 10 mW, um espelho para direcionar o feixe incidente do laser para um *shutter* (para controlar a incidência de radiação na amostra), uma lente convergente (Lente 1) para focar a radiação incidente, um pequeno prisma para desviar a radiação para a amostra, um criostato - do tipo fluxo contínuo ou de imersão de He para acomodar as amostras, acoplado ao criostato um controlador de temperatura modelo LTC-11 (da marca *Neocera*), duas lentes convergentes no detector (Lente 2 e Lente 3) para focar a fotoluminescência da amostra, um filtro em 325 nm

localizado próximo ao espectrômetro para evitar os efeitos de espalhamento da radiação do laser pelas janelas do criostato e um espectrômetro modelo HR4000 (da marca *Ocean Optics*) para detectar o sinal de fotoluminescência da amostra. O espectrômetro foi conectado a um computador adaptado com um software *Spectra Suíte* para a aquisição dos dados. Para o controle da pressão no criostato, foi utilizada uma bomba de vácuo *Pfeiffer Balzers* TCP121. Assim, as medidas foram realizadas com pressão de aproximadamente 5×10^{-4} Torr.

Figura 3. 8: Diagrama esquemático do aparato experimental empregado para medidas de PL em 5 K dos filmes poliméricos ultrafinos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização de filmes ultrafinos de PFO

Polímeros conjugados quando excitados por algum agente externo como, por exemplo, radiação eletromagnética exibem a propriedade de emitir luz (FRIEND et al., 1999). Para o estudo de propriedades ópticas e do mecanismo de migração do éxciton é necessário uma análise sobre a qualidade dos filmes ultrafinos que serão utilizados neste trabalho. Assim, nesta seção serão apresentados os resultados preliminares obtidos através das técnicas de caracterização das amostras poliméricas empregando os métodos de espectroscopia de absorção UV/Vis, medidas de ângulo de contato e medidas de microscopia confocal de varredura a laser, a fim de caracterizar os filmes ultrafinos em termos da transferência do polímero para o substrato no processo *spin-coating*, verificar a sua homogeneidade (recobrimento e rugosidade), sua integridade (formação de fissuras e ilhas) e suas propriedades de interação (hidrofobicidade).

4.1.1. Medidas de absorção óptica

A absorção óptica é uma ferramenta importante na caracterização de filmes ultrafinos. Considerando que um espectrômetro UV/Vis possua uma sensibilidade de absorção mínima, $A_{\min}$, da ordem de 10^{-3} é possível fazer uma estimativa da espessura mínima, $d_{\min}$, de um filme no qual esse aparelho pode medir. Consideramos um filme homogêneo com espessura mínima $d_{\min} = A_{\min}/\alpha$, sendo α o coeficiente de absorção de um polímero conjugado da ordem de 10^5 cm^{-1} . Desse modo, filmes com espessuras de até 0,1 nm podem ser detectados e medidos através deste aparelho. Espessuras entre 1 nm e 0,1 nm não representam espessuras reais de um filme homogêneo. No entanto, consideramos neste trabalho espessuras de filmes neste intervalo apenas para identificar as amostras estudadas.

Neste trabalho, filmes ultrafinos foram definidos como aqueles que têm espessura igual ou menor que o raio típico de migração do éxciton ($R_m \sim 10 \text{ nm}$). Para obtermos filmes extremamente finos, uma solução polimérica precursora foi ajustada para uma concentração C_0 de modo a produzir um filme de espessura d_m (ou absorbância $A \sim 0,1$) e diluições sucessivas $C_0/2^n$ ($n=0,1,2,3,4,5,6$) dessa solução foram preparadas para deposição por *spin-coating* sobre substratos de quartzo, sendo que n é o número de diluições realizadas. Considerando a sensibilidade do espectrômetro UV-Vis para medidas de absorbância da

ordem de 10^{-3} , foi preciso fazer $n = 7$ diluições da solução precursora para preparar um filme que seja detectável por medidas de absorbância pelo equipamento utilizado em nossos laboratórios.

Partindo da suposição de que filmes depositados por *spin-coating* homogêneos são produzidos sobre o quartzo, espera-se que filmes de espessura em torno de 0,1 nm possam ser caracterizados por esta metodologia. A concentração da solução precursora (C_0) de PFO diluída em clorofórmio utilizada na preparação desses filmes ultrafinos foi de 0,6 g/L, da qual outras diluições foram preparadas nas seguintes concentrações: $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$.

Figura 4. 1: a) Espectros de absorbância (em escala log) para filmes do polímero PFO com concentrações $C_0=0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$ medidos a temperatura ambiente. b) Intensidade da absorbância em escala log em função da espessura dos filmes.

Os espectros de absorbância de filmes de PFO preparados destas soluções são comparados na Figura 4.1. A escala semi-log foi utilizada nessa figura para dar evidência aos espectros de baixa intensidade. A região espectral entre 300 e 420 nm corresponde a transições ópticas $\pi \rightarrow \pi^*$ associadas a estados π -conjugados do PFO (CADBY et al 2000). A intensidade espectral cai de acordo com o decréscimo da concentração C_0 (5,3 nm) da solução utilizada na preparação dos filmes. Em outras palavras, a absorbância caiu duas ordens de grandeza para uma diluição de 2^6 vezes ($C_0/64$). É interessante notar que ainda

é possível obter informação da absorção molecular por medidas de absorbância nessas condições extremas de baixa diluição. Além disso, a forma espectral sofre um expressivo estreitamento na cauda de alta energia da banda conjugada associada a transições envolvendo estados vibracionais. Estas modificações nos espectros serão vistas com mais detalhes quando comparados com espectros de luminescência na seção 4.2.3 mais adiante.

A figura 4.1b mostra os valores esperados da absorbância $A_{C_0}/2^n$ (pontos vermelhos) em 393 nm, ou seja, ao se fazer a divisão do valor da absorbância por 2^n para o filme preparado com a concentração C_0 . A concordância dos valores esperados com os pontos experimentais mostra que as moléculas de PFO estão sendo transferidas para a superfície do substrato de quartzo de forma consistente em concordância com a diluição das soluções utilizadas. Além disso, a coincidência entre os valores esperados e medidos, principalmente para filmes mais espessos ($d > 1\text{nm}$) indica que filmes uniformes, sem defeitos ou fissuras, estão sendo formados através da metodologia de preparação de filmes ultrafinos utilizada no presente trabalho, como será discutido mais adiante. O menor valor medido da absorbância em comparação com o valor esperado para espessuras $d < 1\text{nm}$ pode ser uma consequência de que a transferência molecular não é mais uniforme. Possivelmente, as propriedades estruturais dos filmes de PFO foram alteradas e que estruturas como ilhas moleculares, por exemplo, podem estar sendo formadas.

4.1.2. Medidas de ângulo de contato

Para a caracterização da superfície dos filmes ultrafinos depositados sobre substratos de quartzo empregamos a técnica de ângulo de contato. Os ângulos de contato foram formados por gotas de água nas superfícies dos filmes e obtidos por análise de imagens capturadas por uma câmera digital, como descrito na metodologia da Seção 3.4. Para a formação da gota utilizamos um volume de água de $10\mu\text{L}$ (microlitros), utilizando-se uma seringa graduada com capacidade de $50\mu\text{L}$. Nesta técnica, ao colocarmos a gota em contato com a superfície do filme podemos observar o reflexo da afinidade entre as superfícies. Quando a gota não se espalha sobre a superfície do filme o ângulo de contato possui valor maior que 90° e apresenta uma superfície hidrofóbica, enquanto aquelas em que ocorre o espalhamento do líquido sobre a superfície do filme possui ângulo de contato menor que 90° e são hidrofílicas. Deste modo, esta técnica foi empregada para investigar as propriedades das superfícies através do estudo do carácter hidrofóbico e hidrofílico que as superfícies desses filmes ultrafinos de PFO podem apresentar quando em contato com a gota de água. Já que, medidas de ângulo de contato são sensíveis o suficiente para inferir sobre as propriedades estruturais de rugosidade e recobrimento do substrato de quartzo dos

filmes poliméricos (VALENTE, 2012).

A Figura 4.2a mostra os resultados obtidos nas medidas de ângulo de contato para uma gota de água sobre filmes ultrafinos de PFO depositados sobre substratos de quartzo a partir de soluções com concentrações 5,0 g/L, $C_0=0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/4$ e $C_0/8$. As medidas de ângulo de contato foram realizadas em triplicata (três gotas de água sobre a superfície do filme) e o desvio médio absoluto destas medidas corresponde às barras de erro que estão apresentadas na Figura 4.2a. A figura apresenta uma curva contínua em vermelho que corresponde a um ajuste sigmodal (guia para olhos) para melhor visualização. É importante enfatizar que os substratos de quartzo receberam tratamentos de limpeza (veja Seção 3.1) antes da deposição por *spin-coating* das soluções poliméricas. Fotos das gotas sobre as superfícies dos filmes, representando a molhabilidade, são mostradas na Figura 4.2b

Figura 4. 2: a) Ângulo de contato em função das espessuras dos filmes poliméricos. As barras de erro correspondem aos desvios das medidas em triplicata e a curva em vermelhos é apenas um guia para os olhos. b) Fotos das gotas de água sobre a superfície dos filmes.

Primeiramente realizamos as medidas de ângulo de contato para o substrato de quartzo sem solução de PFO e obtemos um ângulo de contato de $(45 \pm 3)^\circ$. Esta superfície possui caráter hidrofílico já que possui um ângulo de contato menor que 90° significando que a mesma possui uma densidade de carga superficial (cm^{-2}) suficientemente grande para quebrar a tensão superficial da gota de água no contato. Posteriormente, as medidas foram realizadas para filmes de PFO com espessuras de 41,0 nm (5,0 g/L), 5,3 nm ($C_0=0,6$ g/L), 2,5 nm ($C_0/2$), 1,3 nm ($C_0/4$) e 0,70 nm ($C_0/8$). Para as concentrações de $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$ não foram realizadas as medidas de ângulo de contato, pois, como veremos abaixo, os valores medidos dessa grandeza se aproxima do valor do ângulo de contato do substrato de quartzo conforme mostrado na Figura 4.2a.

Avaliando o gráfico obtido da Figura 4.2a os valores dos ângulos de contato para os filmes com espessuras de 41 nm e 5,3 nm são $(96 \pm 1)^\circ$ e $(90 \pm 3)^\circ$, respectivamente. Logo, essas superfícies são consideradas hidrofóbicas já que o ângulo de contato é maior que 90° ($\theta \geq 90^\circ$). Filmes poliméricos conjugados espessos possuem geralmente um caráter hidrofóbico.

Já os filmes ultrafinos sobre substrato de quartzo com espessuras menores que 5,3 nm mostram uma diminuição monotônica nos valores do ângulo de contato com o decréscimo da espessura ($d < 5,3$ nm). Os ângulos de contato são menores que 90° ($\theta < 90^\circ$), apresentando, portanto, um caráter de superfície hidrofílica. Nesta situação, acreditamos que a gota está sendo influenciada pelas cargas do substrato fazendo com que a hidrofobicidade natural desapareça para filmes menos espessos. Além disso, mudanças estruturais da molécula podem estar ocorrendo, como formação de domínios cristalinos proporcionado pela orientação dos radicais pendentos no esqueleto do polímero em relação à superfície do substrato e até mesmo em termos de ordem na cadeia ao passar de uma estrutura não planar (desordenada) para uma estrutura planar (ordenada). Nesses aspectos, a variação do ângulo de contato observada acima pode estar relacionada a mudanças nas interações gota/substrato com a conformação molecular dos filmes ultrafinos. As mudanças de caráter hidrofóbico para hidrofílico é de fundamental importância quando estamos interessados na aplicação de filmes poliméricos ultrafinos, como por exemplo, na fabricação de estruturas em forma de multicamadas poliméricas distintas (heteroestruturas).

4.1.3. Medidas de microscopia confocal de varredura a laser

Para elucidar a origem das diferenças observadas nas medidas de ângulo de contato (Seção 4.1.2) empregamos a técnica de microscopia confocal de varredura a laser para investigar se a diferença dos valores obtidos para cada espessura tem uma relação direta com propriedades estruturais como uniformidade dos filmes ultrafinos. Além disso, esta técnica também foi usada para analisar as propriedades ópticas de emissão das amostras poliméricas.

As medidas de microscopia confocal foram feitas utilizando uma objetiva de 20x e uma abertura otimizada da fenda nas condições de máxima resolução confocal. As imagens espectrais possuem dimensão de área de $424,68 \mu\text{m} \times 424,68 \mu\text{m}$, subdividida em 1024×1024 pixel, sendo cada pixel associado a um espectro adquirido entre 400-700 nm em um tempo de medida típico de 12,6 μs . A intensidade do laser de 405 nm foi ajustada ao

menor valor ($3 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$) para minimizar efeitos de fotodegradação. Estas condições de aquisição de imagem (intensidade e tempo de aquisição) são suficientes para garantir o mesmo valor de intensidade de emissão após várias varreduras sem que ocorram efeitos observáveis de fotodegradação do filme de PFO. Nessas medidas, as imagens foram tomadas em 8 bits, o que corresponde a 256 (2^8) tons de cinza. Nestas condições de varredura, a separação entre pixels é de aproximadamente 415 nm. Como as dimensões do foco no plano xy da imagem é de aproximadamente 300 nm para a objetiva de 20x, as áreas iluminadas de cada pixel não se sobrepõem. Assim, é possível verificar a homogeneidade e uniformidade dos filmes ultrafinos por pixel ao longo de uma linha de varredura e se os mesmos possuem algum tipo de defeito (ilhas, fissuras e/ou aglomerados) que altera a intensidade ao longo da superfície.

As Figuras 4.3a-4.3g mostram imagens adquiridas no modo espectral de microscopia confocal durante a varredura do laser de excitação de 405 nm e as propriedades correspondentes de emissão por pixel das mesmas. A cor azul na imagem espectral (acima) corresponde à superposição de todos os espectros por pixel ao longo do plano da imagem. Nessas imagens, o plano focal foi ajustado para o valor de maior intensidade de emissão. Regiões dos filmes possuindo defeitos estruturais foram utilizadas para se ter um melhor contraste (claro/escuro) visando facilitar o ajuste focal. Dentro da resolução utilizada de 300 nm, os filmes apresentam-se homogêneos ao longo da área investigada. Pontos de maior intensidade podem estar associados a variações de espessuras dos filmes. Como veremos abaixo, filmes menos (mais) espessos possuem maior (menor) eficiência de emissão.

Cada imagem da Figura 4.3 foi analisada também (veja gráficos correspondentes) em termos: i) do perfil de intensidade por pixel ao longo da extensão de uma linha de varredura (linha branca), ii) dos espectros de fotoluminescência (PL) tomados sobre três pixels ao longo da diagonal da imagem e iii) da distribuição de intensidades (histograma que representa o número ou frequência absoluta de pixels pela intensidade correspondente) avaliada sobre a área sondada no pico de emissão de maior intensidade em 434 nm.

O perfil de intensidade de cada amostra é caracterizado por uma intensidade média $I_{\text{méd}}$ e um desvio médio σ desse valor. É importante salientar que os parâmetros do microscópio (intensidade do laser de excitação, voltagem na fotomultiplicadora, diâmetro da fenda ou '*pinhole*', etc) foram fixados para todas as amostras da Figura 4.3. Pode-se ver que a intensidade por pixel varia em torno do valor médio $I_{\text{méd}}$ ao longo da linha de varredura, indicando uma uniformidade na emissão ao longo de todo filme. Porém, o desvio médio relativo chega a valores de 50 % do valor médio de intensidade. O desvio médio depende da espessura do filme de PFO e este aspecto será tratado com detalhe mais adiante. Na escala de intensidade de 8 bits utilizadas nas medidas, flutuações devido a ruído provindas, principalmente, de ruídos de fundo da fotomultiplicadora ficaram abaixo do limite detectável

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

de intensidade ($I < 1$). Portanto, as variações nas medidas do perfil de intensidade se devem a flutuações da intensidade avaliada em 434 nm por pixel.

Figura 4. 3: Imagens de microscopia confocal, perfil de intensidade, espectros de PL e distribuição de intensidades sobre a área sondada das respectivas concentrações poliméricas de PFO: **a)** $C_0=0,6$ g/L, **b)** $C_0/2$, **c)** $C_0/4$, **d)** $C_0/8$, **e)** $C_0/16$, **f)** $C_0/32$ e **g)** $C_0/64$. **h)** distribuição de intensidade para todas as concentrações.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Estas flutuações são melhores exemplificadas através dos três espectros avaliados por pixel ao longo da diagonal da imagem. Pode-se observar que tanto a intensidade como a forma espectral (principalmente para os filmes mais finos) varia de pixel para pixel, o que é uma propriedade intrínseca desses filmes ultrafinos.

É importante notar que a intensidade média de 140 do filme mais espesso ($C_0=0,6$ g/L) deveria cair para o valor 2,2 ($=140/2^6$) para a amostra menos espessa ($C_0/64$). No entanto, a intensidade desta última é 15 vezes mais intensa que o esperado. É de se esperar que, para filmes ultrafinos com espessuras menores que o raio de migração do éxciton (~ 10 nm), a migração desse estado excitado fique limitada a duas dimensões e, por isso, a eficiência quântica de emissão aumente. Centros supressores do estado excitado não radiativos presentes dentro do volume médio de migração do éxciton reduzem a eficiência de emissão em materiais poliméricos, isto será mostrado com detalhes mais abaixo.

A variação da intensidade de emissão ao longo do plano da imagem confocal pode ser melhor vista por meio da distribuição de intensidade, neste caso avaliada em 434 nm. Nesse histograma, o valor médio $N_{\text{máx}}$ da intensidade e o desvio médio σ podem ser determinados facilmente. A área $(2\pi)^{1/2} \cdot N_{\text{máx}} \cdot \sigma$ de cada distribuição nesse experimento é fixa e vale 1024^2 pixels, sendo que $N_{\text{máx}}$ é o número máximo de ocorrências para o valor de intensidade mais provável igual a $I_{\text{méd}}$. Este valor alto garante uma boa estatística e um aumento (redução) de σ deve corresponder a uma redução (aumento) de $N_{\text{máx}}$. Pode-se observar que a largura da distribuição diminui com a redução da espessura dos filmes de PFO. Além disso, o valor de $I_{\text{méd}}$ reduz não na mesma proporção que a espessura, indicando uma mudança na eficiência de emissão. A Figura 4.3h compara todas as distribuições para melhor visualização do comportamento descrito acima. É conveniente notar que a distribuição para filmes menos espessos possuem menor largura (maior $N_{\text{máx}}$).

Para melhor evidenciar efeitos de forma de linha e o comportamento próximo de uma gaussiana que cada distribuição de intensidade pode apresentar, foi feito o mesmo gráfico da Figura 4.3h da distribuição de intensidade em 434 nm em escala logxlog para as mesmas concentrações, mostrado na Figura 4.4. A escala log de intensidade é mostrada em toda a extensão de valores em 8 bits, ou seja, tons de cinza variando entre 1 e 256. Já a escala log referente à contagem de pixels evidencia efeitos de forma de linha em 5 ordens de grandeza. Para melhor visualização, a Figura 4.4 mostra ajustes das distribuições de intensidades por funções Gaussianas apenas para dois filmes. Pode-se ver que a distribuição de intensidades para o filme de PFO mais espesso (concentração $C_0=0,6$ g/L) pode ser ajustada por uma única Gaussiana (linha vermelha).

Distribuições Gaussianas são assimétricas no gráfico logxlog, ou seja, caem rapidamente em alta intensidade e se alargam no limite baixas intensidades. A distribuição de intensidade para um filme menos espesso ($C_0/32$) apresenta contribuições na região de alta intensidade como pode ser visto através de dois ajustes gaussianos. Utilizamos duas Gaussianas para apenas ajustar intensidades com maior probabilidade. A curva representada por uma linha verde é a superposição das duas Gaussianas. Pode-se ver que região alargada de baixa intensidade apresenta um bom ajuste enquanto as contribuições na região de alta intensidade requer ajuste através da superposição de várias Gaussianas. Este resultado indica que filmes menos espessos apresentam frações de pixels com alta intensidade, ou seja, intensidades equivalentes à aquelas medidas para filmes mais espessos. No caso do ajuste de apenas duas Gaussianas, pixels de menor intensidade ($I_{med} \sim 20$) contribuem com 80% da emissão total, enquanto que a fração de pixels com maior intensidade corresponde a 18% de toda emissão dessa amostra.

Figura 4. 4: Distribuição de intensidade em escala logxlog dos filmes ultrafinos de PFO preparados a partir de soluções com concentrações $C_0=0,6$ g/L e $C_0/32$. A linha vermelha representa o ajuste utilizando uma única gaussiana para o filme mais espesso de $C_0=0,6$ g/L e duas Gaussianas para o filme menos espesso de $C_0/32$. A linha verde apresenta a superposição das duas Gaussianas para o filme ultrafino de concentração $C_0/32$.

A Figura 4.5 mostra a dependência em escala logxlog dos parâmetros I_{med} e σ , bem como do desvio relativo σ/I_{med} , em relação à concentração de PFO na solução precursora dos filmes ultrafinos. Nesse caso, tanto I_{med} quanto σ foram obtidos através de ajuste utilizando uma única Gaussiana. Vimos, no entanto, que filmes com espessura menores devem ser ajustados com múltiplas Gaussianas na região de intensidades maiores, porém

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

uma única Gaussiana é suficiente para descrever pelo menos 80% o comportamento da distribuição na região de maior probabilidade.

Na Figura 4.5a, os pontos vermelhos representam os valores médios de intensidade obtidos a partir do ajuste gaussiano (a curva em vermelho correspondente é apenas um guia para os olhos). Os pontos verdes descrevem o comportamento esperado da intensidade da emissão conforme o valor da absorbância para cada filme. Nesse caso, a intensidade média deve cair de um fator 2 para cada concentração. Este comportamento é descrito pela linha tracejada preta descrita por $I_2 = A_2 x$, onde x é a concentração e A_2 é uma constante de proporcionalidade. Pode-se notar que o valor de $I_{\text{méd}}$ avaliado pelo ajuste Gaussiano se desvia do valor esperado $I_2 = A_2 x$ e corresponde a um aumento de eficiência dos filmes ultrafinos de PFO.

Figura 4. 5: Gráficos obtidos através dos ajustes gaussianos. **a)** Os pontos vermelhos representam os valores experimentais de intensidade média $I_{\text{méd}}$ e a reta linear (cor verde) representa os valores esperados de $I_{\text{méd}}$. **b)** Os pontos vermelhos mostra o comportamento da largura σ depende da concentração polimérica do filme. **c)** Porcentagem do desvio relativo/ flutuações sobre a superfície dos filmes. Todas as medidas foram realizadas para as concentrações $C_0=0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$.

Na Seção 4.1 vimos que as medidas de absorbância seguem o comportamento esperado para as diluições das soluções ($C_0/2^n$), comprovando que esta diferença de intensidade não se deve a efeitos de preparação ou variação de espessura dos filmes ultrafinos de PFO, já que a mesma série de amostras foi preparada e medidas três vezes para a verificação do efeito. O aumento da eficiência de emissão pode estar associado à estrutura molecular do PFO ou a mudanças de processos ópticos, já que a espessura dos

filmes é da ordem ou menor que o raio de migração do éxciton. Estas mudanças refletem para a amostra preparada com a concentração $C_0/8$, para a qual se observa uma variação de aproximadamente 5 vezes em relação ao valor esperado. Para concentrações menores que $C_0/8$, a dependência de $I_{\text{méd}}$ segue o comportamento assintótico dado pela relação de potência $I_1 = A_1 x^{-2/3}$ (linha tracejada preta). A soma de I_1 e de I_2 é dada pela curva contínua em cor azul, que descreve aproximadamente a variação de $I_{\text{méd}}$ com a concentração das soluções utilizadas na preparação dos filmes.

A dependência da largura da distribuição σ (pontos vermelhos) é apresentada em um gráfico logxlog na Figura 4.5b para cada concentração de PFO. Vemos que a largura σ possui aproximadamente o mesmo comportamento descrito pela intensidade média na Figura 4.5a. Pode-se ver que a largura σ se aproxima assintoticamente de uma função de potência da forma $\sigma_2 = B_2 x^{2/3}$ para altas concentrações x (em g/L) e da função inversa $\sigma_1 = B_1 x^{-2/3}$ para baixas concentrações x de PFO. Além disso, a curva contínua em cor azul, que é soma das duas funções σ_1 e σ_2 , foi colocada como tentativa para descrever o comportamento das flutuações em função da espessura (concentração) dos filmes ultrafinos de PFO. Pode-se observar também que σ se desvia da mesma forma que $I_{\text{méd}}$ do comportamento $\sigma_1 + \sigma_2$. A princípio, a largura de uma distribuição não está relacionada diretamente com o seu valor médio. No entanto, as flutuações da intensidade σ ao longo da imagem confocal no modo espectral parecem estar correlacionadas com $I_{\text{méd}}$. Outro aspecto importante é que filmes de PFO mais espessos (maior concentração) possuem maior flutuação na intensidade de emissão dentro da resolução confocal de cada pixel em relação àqueles mais finos. Espera-se que filmes mais espessos apresentem propriedades de emissão mais homogêneas. Para melhor visualizar essa diferença de valores, os resultados obtidos para cada concentração foram descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1: Valores de intensidade média $I_{\text{méd}}$ associada à eficiência, de largura σ relacionada às flutuações de intensidades e do desvio relativo $\sigma/I_{\text{méd}}$.

Concentração (g/L)	σ (u.a)	$I_{\text{méd}}$ (u.a)	$\sigma/I_{\text{méd}}$ (%)
$C_0 = 0,6$	53,7	138,0	39,1
$C_0/2$	39,3	87,8	44,7
$C_0/4$	32,0	56,3	56,8
$C_0/8$	39,8	71,6	55,7
$C_0/16$	15,3	16,4	93,7
$C_0/32$	17,3	16,4	105,4
$C_0/64$	22,3	19,7	113,1

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

É interessante obter o desvio relativo ($\sigma/I_{\text{méd}}$), ou seja, o valor das flutuações de intensidade ao longo do plano da imagem confocal em relação ao valor da intensidade média, $I_{\text{méd}}$. A Figura 4.5c mostra $\sigma/I_{\text{méd}}$ em termos de porcentagem em função da concentração (espessura) utilizada na preparação dos filmes de PFO. Espera-se que qualquer correlação entre σ e $I_{\text{méd}}$ seja cancelada nesse gráfico. Nesse caso, $\sigma/I_{\text{méd}}$ segue uma dependência proporcional a $x^{1/3}$, que é exatamente a relação obtida entre σ_2/I_2 , funções apresentadas nas Figuras 4.5a e 4.5b. Pode-se estabelecer deste resultado que as flutuações da emissão são aproximadamente duas vezes (~50%) menores que $I_{\text{méd}}$ para altas concentrações (espessuras de filme maiores) e possuem praticamente o mesmo valor que $I_{\text{méd}}$ para baixas concentrações (espessuras menores). Esta dependência é esperada para filmes ultrafinos preparados sobre um substrato plano, já que suas propriedades, tais como eficiência de emissão, arranjo e estrutura molecular, podem sofrer grande influência do substrato. Efeitos de arranjo e estrutura molecular serão tratados mais detalhadamente na próxima seção. Já a dependência da eficiência de emissão com a espessura dos filmes ultrafinos de PFO será tratada a seguir.

Em contraste com as medições de eficiência de PL em solução, essas medidas em filmes ultrafinos não são simples, visto que a distribuição angular da luz emitida é altamente sensível ao índice de refração do material e a orientação de dipolos emissores dentro do filme. Portanto, estimativas de eficiências absolutas de PL de uma única medida de saída de luz devem ser tratados com grande cautela (GREENHAM et al., 1995). Assim, iremos descrever somente sobre a eficiência de forma indireta, com o intuito de investigar melhor sobre os efeitos de intensidade e absorbância dos filmes ultrafinos vinculados aos processos de migração do éxciton envolvendo os mecanismos de decaimento radiativo e não radiativo.

Vimos nas Figuras 4.4 e 4.5a que a intensidade de emissão dos filmes de PFO ultrafinos não segue o mesmo comportamento da absorbância com a espessura. Isto significa que processos ópticos que ditam a eficiência de emissão estão sendo alterados nesses filmes com espessura menor que o raio médio de migração do éxciton. A razão $\Phi = I/A_\lambda$ entre a intensidade de emissão I e o valor da absorbância no comprimento de onda λ , A_λ , é conhecida como 'eficiência indireta' e fornece a intensidade de emissão independente da absorbância, ou seja, da espessura da amostra. Para melhor estudar as mudanças na eficiência de emissão nesses filmes, a eficiência $\Phi = I_{\text{méd}}/A_{393 \text{ nm}}$ foi calculada a partir do valor da intensidade média $I_{\text{méd}}$ de PL e do valor da absorbância em 393 nm normalizada por Φ_∞ , o valor de Φ avaliado para um filme com espessura maior que o raio de migração do éxciton (espessura de 41 nm). Os valores de $I_{\text{méd}}$ foram obtidos a partir da

Figura 4.4 e os valores da absorbância a partir da Figura 4.1, para cada concentração utilizada.

Figura 4. 6: **a)** Gráfico de Φ/Φ_∞ em função da espessura d dos filmes ultrafinos. **b)** Gráfico de Φ/Φ_∞ em função da espessura d (nm) dos filmes em escala logxlog.

A Figura 4.6a ilustra o gráfico de Φ/Φ_∞ em função da espessura d (nm) dos filmes ultrafinos e a Figura 4.6b o mesmo gráfico em escala logxlog. Nesses gráficos, se a intensidade de emissão não depende da espessura dos filmes de PFO temos que a razão de $\Phi = 1$. Já $\Phi/\Phi_\infty > 1$ ou $\Phi/\Phi_\infty < 1$ indica que a eficiência de emissão dos filmes aumenta ou diminui com a variação da espessura, respectivamente. Conforme se pode ver na Figura 4.6a, vemos que a eficiência aumenta quase 20 vezes em relação aos filmes mais espessos com o decréscimo da espessura dos filmes ultrafinos de PFO. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 4.6b através do uso da escala logxlog. Nesse caso, o aumento da eficiência é descrito pela relação $\phi_2 d^{-2/3}$ para espessuras menores que 5 nm, sendo ϕ_2 uma constante de proporcionalidade. Essa relação com potência $-2/3$ foi também observada para os gráficos da Figura 4.5b. Para espessuras menores 0,2 nm é observado um aumento mais evidente da eficiência dado pela relação de potência $\phi_1 d^{-2}$, sendo ϕ_1 uma constante de proporcionalidade. Ainda na Figura 4.6 b, a curva em cor azul é a soma das duas relações descritas anteriormente e a medida que corresponde ao filme de 41nm é mostrada para dar evidência de que a eficiência independe da espessura do filme.

Considerando os resultados acima, o aumento de eficiência pode ser explicado em termos da alteração do volume de migração do éxciton nesses filmes ultrafinos. De acordo com o resultado obtido por Faceto (2012) por meio de simulação computacional, o raio de

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

migração do éxciton é da ordem de $3,7R_0$, sendo R_0 o raio de transferência de energia de Förster. Na literatura o valor encontrado para R_0 para o PFO é 3 nm (MESKERS et.al.,2001) o que resulta no valor de 11,1 nm para o raio de migração (R_m) neste material. Assim, as espessuras (d) dos filmes utilizadas são consideravelmente menores que este valor, o que limita a migração do éxciton e consequentemente a probabilidade de encontrar centros não radiativos nesses filmes poliméricos ultrafinos, que pode resultar no aumento da eficiência de emissão observado na Figura 4.6. Uma forma de ilustrar os efeitos da espessura nos mecanismos que descrevem a eficiência de emissão dos filmes ultrafinos descrito anteriormente pode ser vista na Figura 4.7.

A ilustração da Figura 4.7 mostra um corte transversal de um filme polimérico de diferentes espessuras d , ao longo dos quais centros não radiativos (círculos em cinza) estão distribuídos uniformemente. Além disso, a figura ilustra um corte do volume de migração do éxciton descrito por uma esfera de raio R_m para um filme de espessura $d > 2R_m$. Quando a espessura do filme d é menor que $2R_m$, o volume de migração pode ser aproximado por um paralelepípedo de volume $4 \cdot R_m^2 \cdot d$ limitado pelas interfaces com o substrato e com o ar e pela extensão lateral dada pelo raio de migração.

Figura 4. 7: Ilustração dos processos de migração no éxciton para filmes poliméricos com espessuras de a) $d > 2R_m$, b) $d < 2R_m$ e c) $d \ll 2R_m$.

O número de centros não radiativos N_{nr} nesse volume é dado por $N_{nr} = 4\rho_{nr} \cdot R_m^2 \cdot d$, sendo ρ_{nr} a concentração (número de defeitos/volume) desses defeitos. Sendo assim, o número de defeitos supressores da luminescência decresce linearmente com a espessura do filme ultrafino. Essa restrição da migração do éxciton pode ser a causa do aumento da eficiência desses filmes para filmes de espessura menores que o raio de migração do éxciton. É interessante notar que as interfaces geralmente contêm estados de superfície que podem atuar como centros supressores do éxciton através da sua dissociação por meio de processos de transferência de carga. A densidade desses estados de superfície geralmente é da ordem de 10^{15} estados/cm² ou menor e que podem desativar por completo estados emissivos nesses materiais no caso de excitação moderada (densidade de éxcitons excitados da ordem de 10^{11} - 10^{13} éxcitons/cm³). No entanto, isto não é observado nas amostras do presente trabalho. O aumento da eficiência observado na Figura 4.6 é um indicativo de que tanto as interfaces com o quartzo e com o ar contêm uma densidade de defeitos superficiais muito pequena.

4.2. Processos fotofísicos e propriedades estruturais dos filmes ultrafinos de PFO

O polifluoreno (PFO) utilizado nas soluções poliméricas para deposição de filmes ultrafinos é um sistema atraente para o estudo de propriedades e processos fotofísicos fundamentais, uma vez que podem ser preparados numa série de conformações moleculares (fases morfológicas) diferentes (ARIU et al., 2002), ou seja, pelo fato de apresentar estruturas moleculares distintas coexistentes, tais como estruturas amorfa (não planar), cristalina (fase α) e planar (fase β). A estrutura não planar presente em filmes de polímeros conjugados é causada pela restrição estérica que pode afetar a conformação molecular, produzindo uma distribuição de comprimentos de conjugação. Por esta razão, as cadeias desses polímeros podem ser descritas como compostas por uma série de segmentos conjugados, cada uma tendo um comprimento de conjugação distinto e, portanto, uma lacuna de energia diferente (ARIU et al., 2003). As propriedades fotofísicas do PFO são profundamente influenciadas pela conformação molecular dos filmes poliméricos que, de acordo com a metodologia de preparação, pode conter as fases não planar e planar (SCHERF et al., 2002; ARIU et al., 2002) e que mudanças nas propriedades eletrônicas nesses filmes podem estar relacionadas com a estrutura química polimérica (ARIU et al. 2003).

Filmes ultrafinos produzidos a partir de uma solução de PFO diluída em clorofórmio possuem estrutura molecular completamente amorfa quando preparadas à temperatura ambiente (KHAN et al., 2003; ARIU, et al., 2003). Na literatura é visto que a fase β pode ser gerada em filmes finos a partir de soluções de PFO diluídas em solventes pobres (alta polaridade) como tolueno, isodureno e ciclopentanone (VALENTE, 2012; KHAN et al., 2004; KHAN et al., 2003). Além disso, a fase β pode ser gerada em filmes de PFO preparados na fase amorfa a partir de tratamento em vapor de tolueno. Estes resultados mostram que apenas uma fração (máximo 25 %) da fase β é gerada na matriz não planar (KHAN et al., 2004). Uma vez que a fase β pode também ser induzida em filmes de PFO amorfo através de ciclos de resfriamento/aquecimento lentos entre temperaturas criogênicas e temperatura ambiente (ARIU et al., 2003; KAWAMURA et al., 2011; CHEN et al., 2005; GRELL et al., 1999), acredita-se que ela não é uma consequência da interação entre cadeias (VALENTE, 2012, GRELL et al., 1999) e sim da relaxação de tensões mecânicas gerada sobre os filmes durante a preparação. Ainda existem muitas dúvidas com respeito à origem da fase β .

4.2.1. Propriedades de emissão de filmes ultrafinos de PFO

Pesquisas recentes realizadas em nosso grupo mostram que a interface entre o filme polimérico e o substrato produz alterações nas propriedades estruturais do PFO e refletem em suas características ópticas (VALENTE, 2012). Nesta seção, daremos continuidade a este estudo, porém em filmes ultrafinos com espessuras menores correspondentes as concentrações de C_0 , $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$, com o objetivo de entender melhor essas mudanças morfológicas que influenciam diretamente nas características ópticas e estruturais do PFO. A emissão de filmes ultrafinos desse material pode refletir melhor os efeitos da interface sobre a estrutura do polímero uma vez que as propriedades de volume foram minimizadas.

Uma primeira análise das propriedades de fotoluminescência pode ser feita para filmes com espessuras diferentes. A Figura 4.8a compara espectros de emissão medidos à temperatura de 5 K de um filme de PFO de 41 nm (VALENTE, 2012) preparado com solução de clorofórmio (curva tracejada em cor cinza) e o espectro do mesmo filme após sofrer tratamento em vapor de tolueno (curva preta). Espectros medidos a 300 K apresentam estruturas vibracionais pouco resolvidas e já foram estudados em trabalhos anteriores (VALENTE, 2012). Para o caso da fase não planar (fase amorfa), a posição da linha de fônon zero a 300 K está posicionada em 2,94 eV e a sua largura é da ordem de 107 meV, que está associada em parte ao alargamento não homogêneo devido à ocupação térmica (26 meV) de estados de maior energia (desordem energética) e ao alargamento homogêneo devido à desordem molecular térmica. O espectro de emissão a 5 K do filme espesso preparado a partir de solução de clorofórmio apresenta características somente da fase não planar. A estrutura desordenada (não planar), que produz quebra de conjugação devido a dobras e torções da cadeia polimérica, ainda é responsável pelo deslocamento espectral efetivo para altas energias e alargamento das linhas de emissão (~ 67 meV), estruturas vibracionais pouco resolvidas e acoplamento elétron-fônon alto (fator $S = 0,67$). Já o mesmo filme tratado com vapor de tolueno apresenta espectro de emissão característico de um polímero ordenado (tamanho de conjugação efetivo maior), o que pode ser observado pelo deslocamento espectral para o vermelho (linha de fônon zero 0-0 em 2,80 eV), alargamento não homogêneo menor (largura de linha de 26 meV), estruturas vibracionais resolvidas e acoplamento elétron-fônon menor. Este espectro tem sido associado a emissões providas somente da conformação planar do PFO, embora se tenha aceito a coexistência dessa conformação com a não planar (VALENTE, 2012).

Figura 4. 8: a) Espectro de fotoluminescência do filme fino de PFO com espessura de 41 nm, a linha tracejada na cor cinza corresponde ao filme com clorofórmio e a linha preta ao filme com vapor de tolueno (VALENTE, 2012). As posições das bandas 0-0, 0-1, 0-2 e 0-3 correspondem às transições eletrônicas vibracionais. b) Ilustração da intensidade na cor azul claro, interface (setas na cor cinza) e a morfologia simbólica na cor azul do filme fino. c) Espectro de fotoluminescência do filme ultrafino de PFO com espessura de 0,14 nm em clorofórmio. d) Ilustração conforme descrito em b) para o filme ultrafino. As medidas foram realizadas a baixa temperatura a 5 K.

A presença de 10 % da fase β (VALENTE, 2012) já é o suficiente para garantir um espectro de emissão contendo apenas características da fase ordenada uma vez que éxcitons podem migrar de forma efetiva através da fase amorfa de alta energia até encontrarem domínios de moléculas da fase β de baixa energia. O éxciton e sua migração ficam confinados dentro do volume desses domínios o que pode levar a um aumento da eficiência quântica desse material. Estas características de emissão da fase β estão presentes ao longo de todo o filme de 41 nm e, portanto, elas devem representar propriedades de volume. Qualquer efeito da interface PFO/substrato na estrutura polimérica deve estar superposto e/ou encoberto pela intensa emissão desse volume. A Figura 4.8b ilustra este aspecto, ou seja, a emissão dos filmes espessos origina majoritariamente no seu volume (na cor azul escura) enquanto que a contribuição da interface é minoritária. Filmes ultrafinos podem dar informação mais fiel da interface, bem como de como a estrutura molecular e a emissão podem ser afetadas pela interface uma vez que a contribuição na emissão da fração volumétrica pode ser continuamente variada e reduzida.

As estruturas vibracionais no espectro (curva preta) de fotoluminescência a 5 K do

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

filme de PFO contendo a fase β apresentada nas Figuras 4.8a e 4.8b foram ajustadas assumindo a análise de Frank-Condon descrita na seção 2.1.2. A Figura mostra as regiões associadas às transições eletrônicas decorrentes das estruturas vibracionais características associadas às transições $S_1^* \rightarrow S_0$, com bandas nas posições de fônon zero (0-0), e de suas réplicas envolvendo estados vibracionais (0-1), (0-2) e (0-3) e as respectivas curvas Gaussianas são mostradas em curvas hachuradas coloridas. A curva em vermelho representa a superposição de cada contribuição espectral. Os principais parâmetros dessa análise estão resumidos nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4. 2: Valores de E (eV) para os filmes de PFO 41 nm/0,14 nm, valores de energia do fônon (cm^{-1}) e posição dos modos vibracionais, respectivamente.

Transição	E (eV) [*] 41 nm/0,14nm	$\Delta h.\omega$ (cm^{-1}) [*]	$\Delta h.\omega$ (cm^{-1}) ^{**}	Modos
0-0	2,803/2,804	-	-	
0-1	2,710/2,715	750	604, 806, 838	Estendidos ao longo da cadeia
	2,646 /2,646	1266	1137, 1282, 1411	Estiramento C-C entre anéis fenílenos e modos de dobra associados às ligações C-H no plano
	2,605/2,602	1597	1605	Estiramento do anel
0-2	2,491/2,461	2516		
	2,449	2855		
	2,406	3202		
0-3	2,289	4146		

^{*} Resultados obtidos nesta dissertação.

^{**} Espectroscopia Raman (ARIU, et al., 2001)

A posição energética em 2,80 eV e a largura da linha de fônon zero (0-0) do filme de 41 nm tratado com vapor de tolueno (Figura 4.8a) coincidem com aquelas da literatura (KHAN et al., 2004) para filmes espessos preparados por várias metodologias. As energias de fônon obtidas dessa análise apresentam uma boa concordância com os valores encontrados por espectroscopia Raman (ARIU et al., 2001). Três modos vibracionais resolvidos podem ser encontrados na faixa de transições ópticas (0-1). Um de mais baixa energia e fator Huang-Rhys (S) pequeno ($S=0,06$) posicionado 750 cm^{-1} que podem ser relacionados a transições não resolvidas em 604 , 806 e 838 cm^{-1} geralmente associado a modos estendidos ao longo da cadeia. Outro em 1266 cm^{-1} associados aos modos 1137 , 1282 , 1411 cm^{-1} (na sua maioria composto pelo modo de estiramento C-C entre anéis fenílenos e modos de dobra associados às ligações C-H no plano) e por último o modo 1597

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

cm^{-1} corresponde ao estiramento do anel. Os posicionamentos espectrais das réplicas de fônon de menor energia (estados vibracionais (0-2) e (0-3)) estão resumidos na Tabela 4.2. A Tabela 4.3 mostra os valores de S total ($\sum_i S_i$), que é a soma de todos os modos, bem como aqueles dos modos individuais descritos anteriormente. Pode-se ver que o acoplamento elétron-fônon (fator S) cai substancialmente para o PFO contendo a fase β , ou seja, passa de $S=0,67$ para o filme espesso (41 nm) preparado com clorofórmio (fase não planar) para valores entre 0,41 e 0,47. Isto é uma indicação de que a estrutura planar dos segmentos conjugados de PFO na fase β apresentam uma rigidez maior que desfavorece as deformações moleculares quando estão no estado excitado.

Tabela 4. 3: Parâmetros de Huang-Rhys (Fator S) para diferentes filmes com espessura de 41 nm e 0,14 nm obtidos a partir da análise de Franck-Condon dos espectros de PL.

Filme	$\sum_i S_i$	S_7	S_{6+5+4}	S_{3+2+1}
41 nm	0,937	0,47	0,41	0,08
0,14 nm	0,47	0,20	0,21	0,06

Na Figura 4.8c encontramos o espectro de emissão medido a 5K de um filme ultrafino de PFO (0,14 nm) preparado com clorofórmio (curva preta). É interessante notar que este filme apresenta características espectrais idênticas as da fase β que aparecem para o filme espesso (41 nm) que sofreu tratamento de vapor de tolueno (Figura 4.8a). Esta é a primeira evidência de que o PFO sofre profundas modificações estruturais na região próxima a interface induzidas pela presença do substrato de quartzo. A Figura 4.8d ilustra como a emissão destes filmes ultrafinos contém informações da emissão de moléculas próximas a esta interface. As principais propriedades espectrais desta amostra obtidas pela análise de Franck-Condon (descrito na seção 2.1.2) se encontram resumidas também na Tabela 4.2. Outro aspecto importante pode ser obtido da análise do Fator S para os filmes ultrafinos (Tabela 4.3). O acoplamento elétron-fônon estimado para o filme de espessura de 0,14 nm é duas vezes menor que aquele obtido para o filme de 41 nm, para o qual a fase β foi gerada pelo tratamento em vapor de tolueno. Isto sugere que a interface impõe uma restrição muito maior à deformação dos segmentos conjugados do que o impedimento sofrido pela estrutura planar em uma vizinhança molecular de um filme espesso. As propriedades e a origem da fase β , induzida pelo substrato na interface PFO/quartzo, serão tratadas com mais detalhe a seguir. Veremos que os modos vibracionais são profundamente alterados pela interface à temperatura ambiente e se tornam extremamente rígidos a 5 K.

4.2.2. Caracterização por microscopia confocal

Medidas de microscopia confocal fornecem informações espectrais e decaimento de tempo de vida de uma região no plano do filme ultrafino com resolução limitada apenas pela difração (~ 200 nm). Além disso, a imagem fornece estatística e detalhes por pixel que não se pode obter na espectroscopia por luminescência convencional.

Na seção 4.2.1 foram comparadas as características espectrais de espectros de emissão medidos a 5K de filmes contendo as fases não planar e planar. Nessa seção, em especial, serão apresentadas as principais propriedades de filmes ultrafinos de PFO preparados a partir de soluções de clorofórmio, ou seja, sem sofrerem algum tipo de tratamento prévio ou medidos a temperaturas criogênicas. Este cuidado é necessário já que um único ciclo de resfriamento desses filmes ultrafinos a temperaturas criogênicas é suficiente para induzir a formação da fase β (VALENTE, 2012; GRELL et al., 1999). Assim, os resultados dessa seção referem às medidas de microscopia confocal realizadas à temperatura de 300 K após a preparação da mesma sequência de amostras estudadas nas seções anteriores.

Os espectros de emissão obtidos por microscopia confocal apresentados na Seção 4.1.3 foram normalizados e plotados em função da energia (eV), como mostra a Figura 4.9a para os filmes de PFO preparados a partir de solução de clorofórmio com as seguintes concentrações $C_o=0,6$ g/L, $C_o/2$, $C_o/4$, $C_o/8$, $C_o/16$ e $C_o/32$. Somente os espectros com espessuras variando de 5,3 nm (C_o) a 0,7 nm ($C_o/8$) são mostrados nessa figura para melhor visualização. Pode-se observar que as estruturas espectrais são pouco resolvidas à temperatura ambiente o que não possibilitou a realização da análise de Franck-Condon. Além disso, a forma de linha dos espectros representados pela energia de transição (0-0) (E_{0-0}), o acoplamento elétron-fônon (parâmetro S) e a energia de fônon ($h\omega$) modificam substancialmente com a espessura dos filmes de PFO. Estes parâmetros espectrais foram avaliados diretamente dos espectros, portanto, são valores efetivos e estão mostrados nas Figuras 4.9b, 4.9c e 4.9d, respectivamente, em função da espessura dos filmes ultrafinos. O parâmetro S foi obtido pela razão entre intensidades da transição envolvendo um fônon (0-1) e a transição de fônon zero (0-0).

Figura 4. 9: a) Espectros de PL normalizados para os filmes de PFO com espessuras de 5,3 nm, 2,5 nm, 1,3 nm e 0,7 nm. Alterações desses espectros são mostradas através dos gráficos, b) da energia de transição (0-0), c) do parâmetro S e d) energia de fônon em função da espessura do filme.

A Figura 4.9b evidencia a faixa espectral entre as energias da transição 0-0 para a fase não planar (amorfa) e a fase β (planar). Nesse caso, a energia E_{0-0} se desloca para o vermelho continuamente até 40 meV com a redução da espessura dos filmes, alcançando valores intermediários posicionados entre a energia da transição de fônon zero medidas para a fase não planar e para a fase β . É importante salientar que estes filmes não deveriam apresentar propriedades de fase β uma vez que os mesmos foram preparados a partir de solução de clorofórmio. Já o fator de Huang-Rhys efetivo S varia de forma expressiva com a redução da espessura do filme de PFO (Figura 4.9c), passando de $S=1.4$ para filmes espessos de 41 nm e de $S=0.45$ para espessuras menores que 1 nm. A variação mais surpreendente, porém, está na forte dependência da energia de fônon efetiva $E_{\text{fônon}}$ (separação energética entre as transições 0-0 e 0-1) com a espessura dos filmes, como é apresentado na Figura 4.9d. A $E_{\text{fônon}}$ varia continuamente através de energias de fônons menos localizados (modos transversais fora do plano do esqueleto como torções e dobras na faixa de 600 a 850 cm^{-1}) para filmes mais espessos e se desloca até altas energias associadas a modos localizados na faixa de 1100 a 1400 cm^{-1} (na sua maioria composto pelos modos de estiramento C-C e C-H no plano) para espessuras menores.

Ainda não estão claros os mecanismos que levam aos deslocamentos efetivos espectral, do fator S e da energia de fônon $E_{\text{fônon}}$ para altas energias com o decréscimo da espessura. Alguns experimentos demonstram que os tratamentos que levam à formação da fase β fazem com que os filmes de PFO estejam sujeitos com alguma forma de tensão seja ela de origem mecânica ou termodinâmica. Por exemplo, no processo cíclico de resfriamento/aquecimento lento, os diferentes coeficientes de expansão entre filme e substrato geram necessariamente uma tensão mecânica no filme polimérico que pode ser uma compressão ou um estiramento (ver discussão em VALENTE, 2012). No entanto, os filmes de PFO à temperatura ambiente não apresentam emissões com energias típicas de fase β . Sendo assim, acreditamos que filmes depositados através da técnica de *spin-coating* devem estar sujeitos a tensões mecânicas (estiramento ou compressão) após o processo de espalhamento por rotação e da posterior secagem do solvente. Esta tensão é maior nas proximidades da interface polímero/substrato e a energia elástica armazenada das moléculas é relaxada através de dobras e torções à medida que a molécula se distancia da interface devido à redução do vínculo (interação) com o substrato. Portanto, espera-se que em filmes ultrafinos as moléculas depositem tensionadas sobre o substrato (constante dielétrica $\epsilon_{\text{quartzo}}=1,5$, já que em solução as ligações químicas encontram-se alongadas devido à constante dielétrica do solvente ($\epsilon_{\text{solvente}}=4,8$ para o clorofórmio) (BARLETTE et al., 1999) que blindo o campo elétrico nas proximidades dos átomos ou moléculas imersas nesse meio. No entanto, em contato com a superfície do substrato, a molécula tende a manter sua conformação distendida após a secagem do solvente o que gera as tensões, uma vez que a molécula deveria assumir uma conformação menos distendida na nova constante dielétrica efetiva da interface ar/substrato. Estas tensões e efeitos estéricos podem suprimir dobras e torções da cadeia polimérica, bem como reduzir a desordem térmica devido a rigidez molecular, o que pode aumentar o tamanho de conjugação efetivo dos segmentos conjugados.

A alteração da estrutura primária da cadeia através do aumento do tamanho de conjugação efetivo, n , com a redução da espessura dos filmes de PFO leva necessariamente a um deslocamento da energia de emissão para energias menores $E_g=E_0+E_1/n$ (ver seção 2.1.1) e a uma redução do acoplamento elétron-fônon S (BORGES, 2001; FACETO, 2007; GIER SCHNER et al., 2002). Esta hipótese explica bem os deslocamentos espectrais e variações do parâmetro Huang-Rhys (Fator S) mostrados nas Figuras 4.9b e 4.9c. De acordo com VALENTE e colaboradores (VALENTE, 2012) os pequenos valores do acoplamento elétron-fônon para os filmes ultrafinos se devem à imobilização da cadeia polimérica imposta pela interface rígida de quartzo. Esta rigidez da cadeia impede as mudanças de conformação molecular da molécula excitada. Sendo assim, a interface rígida de quartzo impõe um congelamento mecânico das deformações elásticas

(torções principalmente) da cadeia geradas por modos transversais estendidos, o que favorece um aumento da conjugação (estrutura primária). Modos longitudinais localizados de alta energia (VETTEGREN et al., 2009) prevalecem no caso de filmes ultrafinos com espessura em torno de 1 nm (ver Figura 4.9d). Já os segmentos conjugados em filmes espessos perdem o vínculo com o substrato, o que resulta na quebra da conjugação devido às vibrações térmicas da cadeia de mais baixa energia (fônons longitudinais), o que põe em evidência os modos de fônons na faixa de 600 a 1100 cm^{-1} .

Estes resultados indicam que a cadeia polimérica pode ser aproximada por átomos ligados através de nanomolas que têm a capacidade de sondar efeitos estruturais impostos à cadeia. Os dados obtidos também demonstram que parâmetros como o fator S e a energia da transição (0-0) são sensíveis ao grau de desordem morfológica (conformação) na estrutura primária da cadeia polimérica do PFO. No entanto, as tensões mecânicas impostas à cadeia não possuem energia mecânica suficiente para alterar a estrutura secundária da cadeia, como as torções dos anéis que geram uma estrutura de hélice no PFO. Essa energia elástica armazenada não é suficiente para promover a passagem do estado de cadeias não planares na fase amorfa para cadeias planares na fase β .

4.2.3. Espectroscopia de Fotoluminescência a temperatura de 5K

Na seção anterior, a sequência de filmes ultrafinos com diferentes espessuras foi medida à temperatura ambiente logo após a preparação por *spin-coating*. Vimos que este processo impõe um grau de ordenamento na estrutura primária da cadeia de PFO devido a tensões originadas pelas restrições estéricas impostas pelo substrato durante a secagem do solvente. A energia elástica acumulada é relaxada em termos de um estiramento dos segmentos conjugados através das restrições a deformações como dobras e torções não localizadas, mas que não é suficiente para promover a fase β através da planarização dos anéis entre cada unidade monomérica do PFO, que é uma estrutura secundária localizada e, portanto, mais energética.

Nesta seção serão apresentados os resultados de espectroscopia de fotoluminescência (PL) convencional (não confocal) dos mesmos filmes ultrafinos de PFO preparados a partir de soluções de clorofórmio, mas que sofreram apenas um único resfriamento de 300 a 5 K. Este aspecto é importante, pois é conhecido na literatura (ARIU et al., 2003; KAWAMURA et al., 2011; CHEN et al., 2005; GRELL et al., 1999) que ciclos térmicos de resfriamento até temperaturas criogênicas e de aquecimento à temperatura

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

ambiente induzem a fase β em filmes de PFO possuindo somente a fase amorfa (não planar). Mostraremos que apenas o resfriamento a temperaturas criogênicas é suficiente para alterar a estrutura da cadeia do PFO em filmes ultrafinos.

A Figura 4.10a compara espectros de emissão dos filmes ultrafinos de PFO (linha preta) para as espessuras de 5,3 nm; 2,5 nm; 1,3 nm; 0,7 nm; 0,3 nm; 0,14 nm e 0,07 nm medidos após um único resfriamento até 5 K. As linhas vermelhas pontilhadas demarcam as energias das transições (0-0) das fases não planar (amorfa) em 2,91 eV e β (planar) em 2,80 eV. Para cada espectro foi feito um ajuste de forma de linha utilizando funções Gaussianas para cada componente espectral resolvida no espectro à baixa temperatura. O gráfico da Figura 4.10a apresenta a região associada a transições de fônon (0-1) e as curvas hachuradas correspondem às componentes de interesse associadas a transições de fônon zero (0-0). O ajuste espectral total é dado pela curva em vermelho.

Figura 4. 10: **a)** Comparação de espectros de emissão medidos a 5 K os filmes com espessuras de 5,3 nm, 2,5 nm, 1,3 nm, 0,7 nm, 0,3 nm, 0,14 nm e 0,07 nm após sofrer um único processo de esfriamento. As curvas hachuradas correspondem às componentes de interesse associadas a transições de fônon zero (0-0). O ajuste espectral total é dado pela curva em vermelho. **b)** Posição energética das transições (0-0) em função da espessura dos filmes de PFO para as emissões da fase não planar (ponto em preto), da transição intermediária (pontos em azul) e da fase β (pontos em laranja). A curva contínua em azul é apenas um guia para os olhos.

A emissão do filme mais espesso (5,3 nm) na Figura 4.10a apresenta características espectrais de transições (0-0) majoritariamente da fase não planar (90 %, curva hachurada

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

em preto) e uma pequena contribuição da fase β (10%, curva hachurada em laranja). Além disso, a largura não homogênea da primeira é de 67 meV e da segunda de 26 meV. Estas larguras e posições espectrais foram fixadas nos ajustes subsequentes dos espectros dos filmes de menor espessura.

Os filmes com espessuras entre 2,5 nm e 0,3 nm possuem uma terceira contribuição para as emissões 0-0 (curva hachurada em azul) com posição energética intermediária às das fases não planar e β . A largura desta nova emissão é de 38 meV e não depende da espessura. Já a sua posição energética e o seu peso spectral variam com a espessura do filme. É interessante ver que o peso spectral da contribuição da fase β se manteve entre 8 e 10 % nessa faixa de espessuras entre 2,5 e 0,3 nm, enquanto que o peso da componente intermediária e o da fase não planar dependem sensivelmente da amostra. Isto pode estar associado à medida não convencional utilizada, que usa uma área de excitação de 0,5 mm², sondando, portanto, regiões não homogêneas do filme.

Os filmes mais finos apresentam emissões majoritariamente da fase β (curvas hachuradas em laranja). O filme de PFO com espessura de 0,14 nm apresenta 100% da emissão com energias em 2,80 eV enquanto o filme de 0,07 nm possui 37% das emissões intermediárias e 73% da fase β .

Na Figura 4.10b podem ser visto as posições energéticas das transições (0-0) majoritárias dos espectros mostrados na Figura 4.10a em função da espessura dos filmes de PFO. A emissão da fase não planar por um ponto em preto, da transição intermediária por pontos em azul e da fase β por pontos em laranja. A curva contínua em azul serve apenas como guia para os olhos. Pode-se observar que existe uma distinção energética muito evidente para os três casos. A posição energética da transição intermediária se distancia continuamente da posição da fase não planar com o decréscimo da espessura e atinge um deslocamento máximo de 40 meV para a espessura de 0,3 nm. A contribuição spectral desta emissão é praticamente inexpressiva para espessuras menores que esse valor.

Para melhor entender as emissões dos filmes ultrafinos apresentados na Figura 4.10a, medidas de absorbância foram realizadas nesses filmes após serem aquecidos à 300 K. A Figura 4.11a apresenta os espectros de absorbância normalizados na banda conjugada em 405 nm colocando em evidência apenas a região spectral da cauda de menor energia entre 400 e 460 nm. Para melhor visualização, apenas os espectros dos filmes preparados por soluções com concentrações $C_0=0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$ aparecem no gráfico da Figura 4.11a.

Na Figura 4.11a os dois últimos filmes apresentam-se ruidosos com a normalização por exibirem valores de absorbância próximos ao limite de resolução de 10^{-3} do

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

espectrômetro UV-Vis. Pode-se observar que os espectros de absorbância possuem, além da banda conjugada típica associada à fase não planar em torno de 405 nm, uma nova estrutura espectral em torno de 435 nm (2,85 eV) com peso espectral que aumenta com o decréscimo da espessura dos filmes de PFO que é atribuída à fase β na literatura (GRELL et al., 1999; KHAN et al., 2003; ARIU et al., 2003). Temos observado que, ao se utilizar o PFO em solvente tolueno, uma fração de camadas de fase β é induzida nos filmes ultrafinos de PFO. Também há evidências da formação de fase β em filmes de PFO produzidos utilizando o solvente ciclopentanona (KHAN et al., 2003). É interessante salientar que esta nova banda de absorção não está evidente para o filme com espessura de 5,3 nm ($C_0=0,6$ g/L ou pontos em preto). Além disso, estas transições adicionais não estão presentes nos espectros de absorbância medidos para os mesmos filmes antes de sofrerem o ciclo de resfriamento/aquecimento como pode ser visto na Figura 4.1 da seção 4.1.1.

Figura 4. 11: a) Espectros de absorbância normalizados na banda conjugada em 405 nm colocando em evidência apenas a região espectral da cauda de menor energia entre 400 e 460 nm. Para melhor visualização, apenas os espectros dos filmes preparados por soluções com concentrações $C_0=0,6$ g/L, $C_0/2$, $C_0/16$, $C_0/32$ e $C_0/64$. As curvas contínuas coloridas são ajustes por duas gaussianas e as curvas hachuradas representam as contribuições das novas estruturas espectrais em torno de 435 nm. b) Dependência da largura e da área desta nova estrutura com a espessura.

A Figura 4.11a apresenta também o ajuste de cada espectro por meio de duas gaussianas (curvas contínuas coloridas), bem como as contribuições das novas estruturas espectrais (curvas hachuradas). Já a Figura 4.11b mostra como a largura e as áreas destas gaussianas dessa nova estrutura variam com a espessura. A largura destes novos estados pouco varia em torno de 70 meV com a espessura dos filmes, enquanto que a sua contribuição espectral cresce surpreendentemente 66% com o decréscimo da espessura dos filmes. Este resultado indica que a fração de moléculas na fase β aumenta com a diminuição da espessura dos filmes de PFO depositado sobre quartzo.

Valente e colaboradores (VALENTE, 2012) utilizaram um procedimento para determinar a fração de fase β em um filme sugerido por Ariu (ARIU et al., 2003) que consiste em comparar a área do espectro de absorção de um filme contendo apenas a fase amorfa (não planar) com outro que possui a fase β embebida na fase amorfa. A porcentagem de moléculas na fase β presente em filmes submetidos a tratamento com vapor de tolueno foi de aproximadamente 8,6%, valor que é consistente com outros autores (KAWAMURA et al., 2011; CHEN et al., 2005; GRELL et al., 1999).

Figura 4. 12: Espectros de absorbância normalizados para o filme de 0,07 nm ($C_{60}/64$) antes (pontos em vermelho) e depois (pontos em verde) do resfriamento a temperaturas criogênicas.

A Figura 4.12 compara os espectros de absorbância normalizados para o filme de 0,07 nm ($C_{60}/64$) antes (pontos em vermelho) e depois (pontos em verde) do resfriamento a temperaturas criogênicas. O espectro do filme resfriado sofre um deslocamento de 41 meV para o vermelho e sofre um estreitamento de linha em altas energias. Este estreitamento pode estar associado à redução do fator S para a amostra resfriada. Porém, o deslocamento espectral está associado diretamente a um aumento do tamanho de conjugação efetivo devido ao ordenamento da fase β . Estas mudanças espectrais dificultam uma estimativa da fração de fase β gerada pelo processo de resfriamento em relação à fase não planar. Entretanto, os ajustes da cauda de baixa energia dos dois espectros por gaussianas fornecem a mesma área, o que permite fazer a estimativa proposta acima. Assim, a fração de fase β gerada por resfriamento é de aproximadamente 27%. Este valor coincide com as maiores frações obtidas para a fase β em filmes de PFO produzidos utilizando o solvente

ciclopentanona (KHAN et al., 2003).

A eficiência dos filmes ultrafinos de PFO muda muito com a espessura dos mesmos (Figura 4.6). Medidas de decaimento da luminescência podem fornecer informações adicionais a respeito dos processos ópticos envolvidos nesses filmes. Estas amostras foram analisadas por medidas de imagem por tempo de vida (FLIM, do inglês Fluorescence Life Time Imaging Microscopy). A partir das imagens FLIM é possível medir o tempo de decaimento por pixel da área da amostra sondada. A detecção foi feita utilizando uma faixa espectral acima de 490 nm medida de forma integral por detector de diodos de avalanche (canal 1) com resposta temporal em torno de 70 ns. Medidas FLIM fornecem um grande número de dados que garantem uma estatística confiável.

A Figura 4.13a compara as curvas de decaimento da fluorescência para as diferentes espessuras estudadas no presente trabalho. A área varrida pelo laser é de 512x512 pixels e cuidados foram tomados para não haver a sobreposição em áreas sondadas pelo foco, o que reduz o processo de degradação. Nas medidas de decaimento da emissão, cuidados foram tomados para não saturar o detector, ou seja, a taxa de contagem foi fixada em torno de 10^4 fótons/s, muito abaixo da taxa de saturação de 2×10^6 fótons/s. Com isso, outros efeitos, como *'after pulse'* que modificam a forma de linha da curva de decaimento, foram evitados. O pulso do laser (linha em preto) foi medido para se ter a certeza de que a luz do laser não contribui com fótons espúrios para o decaimento dos filmes.

Na Figura 4.13a, pode-se observar que as curvas de decaimento variam muito com a espessura dos filmes de PFO. O comportamento temporal pode ser descrito por dois tempos de decaimento: um decaimento com tempo curto, τ_1 (reta em cinza), e outro decaimento longo, τ_2 (retas coloridas). Portanto, o decaimento total é composto por duas contribuições exponenciais distintas da forma

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} \quad (9)$$

em que A_1 e A_2 são as amplitudes ou pesos. O tempo rápido τ_1 está associado a processos não radiativos no PFO que aniquilam o éxciton com taxas rápidas $1/\tau_1$ logo após a sua excitação. Os éxcitons que sobrevivem aos processos não radiativos decaem em tempos posteriores da ordem de τ_2 próximos ao tempo de decaimento natural do PFO.

Figura 4. 13: a) Curvas de decaimento da fluorescência para as diferentes espessuras estudadas no presente trabalho. b) Curvas de decaimento foram ajustadas pela Equação (9) acima e os tempos de decaimento τ_1 e τ_2 . c) Razão A_1/A_2 em função da espessura d dos filmes ultrafinos em escala logxlog.

As curvas de decaimento foram ajustadas pela Equação (9) acima e os tempos de decaimento τ_1 e τ_2 estão apresentados na Figura 4.13b. Observa-se que estes tempos praticamente não variam com a espessura: τ_1 é da ordem de 2,2 ns e τ_2 está em torno de 0,4 ns. Este resultado está em desacordo com o aumento da eficiência observado com o decréscimo da espessura. Porém, os pesos de cada decaimento, dados pelas amplitudes A_1 e A_2 , variam consideravelmente para estas amostras conforme pode ser visto na Figura 4.13c. Esta figura mostra como a razão A_1/A_2 varia com a espessura d dos filmes ultrafinos em escala logxlog. Esta razão possui dois comportamentos distintos, com a variação da

espessura cai linearmente para filmes com espessuras variando de 40 a 2 nm e depois aumenta com o inverso de d para valores de d menores que 1 nm (curvas pontilhadas em verde). A curva em azul é superposição dos dois comportamentos. O primeiro caso se deve ao aumento acentuado do peso A_2 (veja a componente de decaimento com tempo de vida natural, τ_2 grande, na Figura 4.13a). Isto significa que a fração dos éxcitons que sobrevivem ao processo não radiativo aumentou, ou seja, o número de centros não radiativos diminuiu. Esta hipótese é coerente com a ideia de que o número de centros não radiativos decresce dentro do volume de difusão do éxciton, já que a espessura dos filmes é menor que o raio de difusão para o PFO (<10 nm) (ver Figura 4.7). O aumento da razão A_1/A_2 para espessuras menores que 1 nm indica que os processos de transferência de energia entre cadeias dão lugar a processos de transferência intracadeia. Nesse caso, o peso A_2 cai, ou seja, a fração de éxcitons que sobrevivem a processos não radiativos diminui nessa região. É interessante observar que as taxas de cada processo se mantêm constantes, porém a população de éxcitons emissores varia consideravelmente com a espessura devido aos diferentes regimes de migração que podem estar acontecendo: migração intercadeia e intracadeia. Estudo mais detalhados estão sendo programados para entender melhor estes fenômenos.

4.3. Propriedades ópticas de moléculas de PFO isoladas

Na seção anterior, moléculas de PFO em filmes ultrafinos preparados em soluções de clorofórmio de $C_0/32$ (0,018 g/L) e $C_0/64$ (0,0094 g/L) apresentaram conformação molecular contendo praticamente 100 % da fase β . É muito importante saber se a assinatura predominante desta fase se deve à migração do estado excitado da fase desordenada (não planar, de maior energia) para domínios ordenados (de menor energia) ou se é predominante o ordenamento molecular independente das interações entre moléculas. Portanto, nesta seção serão tratadas propriedades do PFO no nível de molécula isolada.

O PFO utilizado no presente trabalho possui peso molecular entre 40.000 e 150.000 g/mol, ou seja, o número de repetições monoméricas na cadeia polimérica varia de 100 a 390. Assumindo um peso molecular médio (95.000 g/mol), a concentração molar da solução mais diluída de PFO (0,0094 g/L) é de $9,9 \times 10^{-8}$ mol/L, ou seja, ela possui em média 60 moléculas em um μm^3 (ou 60 moléculas/femtoL). Estas moléculas em solução de clorofórmio foram transferidas para o substrato de quartzo por *spin-coating*.

Este processo apresenta dois estágios na formação do filme (MOKARIAN-TABAR,

2010): um estágio inicial dominado pelo afinamento hidrodinâmico, em que a solução é extraída da superfície por centrifugação. Um filme de solvente é formado nessa etapa e a pressão de vapor do solvente não afeta fortemente a taxa de diminuição da espessura do filme. Em um segundo estágio posterior, a evaporação do solvente domina e a taxa da redução da espessura desse filme pode ser alterada sistematicamente através da pressão de vapor do solvente. Nessa etapa, as moléculas são transferidas para o substrato à medida que o solvente evapora. A espessura do filme de solvente contendo o polímero é da ordem de poucos micrometros, dependendo do solvente (viscosidade e densidade) e da velocidade angular do processo. Assumindo que a espessura do filme de clorofórmio formado na etapa hidrodinâmica inicial é da ordem de $1\ \mu\text{m}$, as 60 moléculas contidas em $1\ \mu\text{m}^3$ da solução precursora mais diluída ($0,0094\ \text{g/L}$) serão transferidas para uma área de $1\ \mu\text{m}^2$ do substrato durante a evaporação do solvente na segunda etapa da deposição (ver esquema ilustrativo da Figura 4.14).

Figura 4. 14: Ilustração da deposição de moléculas dispersas em uma fina camada de solvente durante a evaporação do solvente no processo de spin-coating.

Considerando a deposição homogênea das moléculas sobre uma área de $1\ \mu\text{m}^2$ e uma resolução óptica da objetiva de, por exemplo, $200\ \text{nm}$, a sua imagem terá 5×5 pixels não sobrepostos, sendo que em cada pixel de imagem deverá conter aproximadamente 2,5 moléculas em média. Nessas condições, o laser estará sondando pelo menos esse número de moléculas e a imagem de microscopia confocal apresentará informação de pelo menos 2,5 moléculas por pixel para o caso do filme preparado com solução de clorofórmio mais diluída ($0,0094\ \text{g/L}$). A imagem confocal ($300\ \text{K}$), feita para o comprimento de onda em $434\ \text{nm}$ da linha mais intensa de fônon zero, pode ser vista na Figura 4.15a. Esta imagem é apresentada em cor falsa (menor intensidade representada por cor vermelha e maior intensidade por cor branca) obtida em uma escala de 8 bits (escala ilustrada ao lado da Figura 4.15b) de uma área de $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ desse filme medida com separação entre pixels de $400\ \text{nm}$. Nesta resolução pode-se ver a distribuição homogênea de pixels, o que sugere que

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

cada pixel está sendo ocupado por moléculas. A Figura 4.15b mostra um detalhe ampliado (zoom óptico) de uma área de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (5×5 pixels). O pixel central se destaca com maior intensidade em relação aos outros pixels de menor intensidade. O perfil de intensidade ao longo da linha demarcada sobre esse pixel (seta amarela) pode ser visto no gráfico abaixo desta imagem. O valor intensidade por pixel é muito maior que a intensidade do ruído de fundo ($I < 1$). Este resultado demonstra capacidade do equipamento de medir sinais provindos de um número muito pequeno de moléculas. A informação espectral por pixel pode ser vista na Figura 4.15c para o mesmo detalhe ampliado. Como ilustração, foram demarcadas nesta figura quatro regiões de interesse (círculos coloridos). Cada região corresponde a um espectro de emissão de um único pixel. Pode-se ver que a linha de fônon zero (0-0) em 434 nm é mais intensa e pouco varia em termos da intensidade e da posição energética, o que confere uma homogeneidade da distribuição molecular por pixel. Porém, a transição eletrônica (0-1) envolvendo um fônon varia consideravelmente em intensidade e em posição, sugerindo arranjos moleculares distintos, mesmo que cada pixel contenha a superposição espectral de mais de uma molécula.

Figura 4. 15: a) Imagem confocal medida a 300 K em cor falsa obtida em 8 bits de uma área de $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ com separação entre pixels de 400 nm para o filme preparado com solução de clorofórmio mais diluída (0,0094 g/L). b) Detalhe ampliado (zoom óptico) de uma área de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (5×5 pixels). O perfil de intensidade ao longo da linha demarcada sobre esse pixel (seta amarela) pode ser visto no gráfico abaixo dessa imagem. c) O mesmo detalhe ampliado contendo informação espectral por pixel. Os espectros mostrados abaixo desta figura correspondem às quatro regiões de interesse demarcadas (círculos coloridos) para um único pixel.

Os resultados acima mostram que o equipamento de microscopia confocal possui sensibilidade para detectar uma única molécula por pixel. Vimos também que a eficiência quântica do PFO aumenta consideravelmente com a diminuição da espessura dos filmes (Figura 4.6). No caso do PFO, este aspecto facilita a detecção de uma única molécula, já que um maior número de fótons pode ser coletado por pixel. Uma abordagem geral para

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

realizar tal experimento consiste no estudo de amostras muito diluídas, em que as moléculas são separadas por vários micrometros em matrizes ou sobre substratos inertes (DA COMO et al., 2008).

Moléculas individuais de PFO podem ser obtidas a partir de uma maior diluição da solução precursora de clorofórmio depositada sobre um substrato para serem posteriormente analisadas por microscopia óptica. Um bom polimento do substrato no nível de grau óptico assegura sinais de fundo menores provenientes do espalhamento da luz do laser. Além disso, os substratos de quartzo utilizados neste trabalho se mostram adequados para a deposição de moléculas isoladas, pois promovem uma boa aderência molecular (como visto na seção 4.1.2), não emitem luz na faixa espectral do polímero em estudo e não atuam como centro supressor do estado excitado emissor de luz. Neste trabalho, não obtivemos os mesmos resultados obtidos com o quartzo utilizando substratos de vidro, já que o PFO possui interação menor com a superfície de vidro, ou seja, a relação linear entre concentração e absorbância (moléculas depositadas na superfície do substrato) não foi satisfeita com a utilização do vidro.

No presente trabalho, a solução em clorofórmio com concentração $C_0/64$ (0,0094 g/L) foi diluída 40 vezes para depositar moléculas de PFO suficientemente isoladas sobre substrato de quartzo. O método de deposição foi o mesmo utilizado para os filmes ultrafinos. Nessa diluição, é possível estimar que 1,5 moléculas serão depositadas sobre uma área de $1 \mu\text{m}^2$. Por se tratar de um sistema de moléculas isoladas, utilizamos novos parâmetros de microscopia confocal. A objetiva utilizada possui aumento de 63x e abertura numérica de 1,2 que, além da maior capacidade de coleta de luz, possui uma resolução lateral nominal de 140 nm para o comprimento de onda de 420 nm. Além disso, como meio de imersão utilizamos água, o que resulta em uma maior aquisição de luz através do acoplamento de índices de refração entre objetiva e a superfície emissora de luz.

As imagens foram coletadas em uma escala de 16 bits (escala ilustrada ao lado da Figura 4.16b) que confere uma divisão da escala de intensidade em 65.000 partes (tons de cinza entre o preto e o branco) para cada pixel medido. Isso proporciona uma escala quase contínua, mesmo para valores de intensidades muito baixos para o sinal de uma única molécula. Levando em consideração a superposição que pode ocorrer entre pixels, a varredura foi ajustada para intervalos entre pixels de 200 nm. As imagens foram tomadas para uma área de $134,8\mu\text{m} \times 134,8\mu\text{m}$ ou 668×668 pixels, com o número de pontos suficientes que garantem uma boa estatística. O tempo de aquisição por pixel foi fixado em $50,4 \mu\text{s}$ (baixa velocidade de varredura). Cuidado adicional foi tomado realizando uma única varredura sobre a área da imagem em questão sem a utilização de médias para prevenir algum tipo de degradação da molécula e evitar desvios mecânicos na varredura, o que garante

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

a certeza que se está medindo propriedades de um único pixel. A intensidade do laser de excitação em 405 nm foi fixada em 5% da intensidade nominal de 25 W e a abertura da fenda do confocal em seu valor ideal de 56 μm .

A Figura 4.16a mostra a estrutura de pixels evidenciada por um zoom digital de uma imagem confocal de moléculas isoladas de PFO medidas a 300 K utilizando os parâmetros de microscopia descritos acima. A intensidade por pixel foi feita para o comprimento de onda em 434 nm da linha mais intensa de fônon zero. Esta imagem é apresentada em cor falsa utilizando escala de tons de vermelho a branco (16 bits) para uma área de $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ (70×70 pixel ou 4900 pixels). É nítido que a maioria dos pixels coloridos contendo intensidade acima do ruído de fundo (veja abaixo) estão isolados. A Figura 4.16b mostra um detalhe da mesma imagem com maior ampliação que corresponde a uma área de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (10×10 pixels). O perfil de intensidade ao longo da linha central em amarelo de 1,6 μm é mostrado abaixo desta imagem. Dois pixels se destacam com intensidade, em média, 35 vezes maior que a intensidade do sinal do ruído de fundo. A imagem da Figura 4.16a possui 263 pixels coloridos com intensidades desta ordem de grandeza o que corresponde a 1,9 pixels/ μm^2 , um valor bem próximo daquele estimado de 1,5 moléculas/ μm^2 para a solução de clorofórmio com concentração (0,00025 g/L) utilizada na preparação de moléculas de PFO isoladas. Esta é a primeira evidência de que cada pixel sondado contém uma única molécula desse polímero.

Figura 4. 16: **a)** Imagem confocal medida a 300 K em cor falsa obtida em 16 bits de uma área de $14\mu\text{m} \times 14\mu\text{m}$ com separação entre pixels de 200 nm para o filme preparado com solução de clorofórmio com concentração (0,00025 g/L). **b)** Detalhe ampliado (zoom óptico) de uma área de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ (10×10 pixels). O perfil de intensidade ao longo da linha demarcada sobre esse pixel (seta amarela) pode ser visto no gráfico abaixo dessa imagem. **c)** O mesmo detalhe ampliado contendo informação espectral por pixel. Os espectros mostrados abaixo desta figura correspondem às cinco regiões de interesse (RI) demarcadas (círculos coloridos) para um único pixel.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

A informação espectral de cada pixel pode ser vista na Figura 4.16c para o mesmo detalhe ampliado da Figura 4.16b. Nesta figura foram demarcadas cinco regiões de interesse (círculos coloridos), sendo que cada região corresponde a um espectro de emissão de um único pixel. Estes espectros estão mostrados abaixo desta figura. Pode-se ver que tanto as posições das emissões como as suas intensidades variam substancialmente, o que é uma característica única de um sistema de molécula isolada emissora de luz, ou seja, cada molécula assume distintas conformações moleculares e interações com o substrato.

A Figura 4.17 compara espectros normalizados emitidos de um único pixel de imagens de filmes ultrafinos preparados com soluções nas concentrações C_0 (linha sólida em cinza) e $C_0/64$ (linha sólida em preto), bem como da amostra contendo PFO preparado na concentração $C_0/2560$ (linha sólida em vermelho). Estes espectros foram medidos a 300 K e em amostras que não sofreram algum ciclo de resfriamento até temperaturas criogênicas. Na figura, as energias das fases não planar e β estão demarcadas através de linhas tracejadas verticais. As posições energéticas das transições envolvendo fônon zero (0-0) estão marcadas pelas setas direcionadas para cima enquanto as transições envolvendo um fônon (0-1) com setas direcionadas para baixo.

Figura 4. 17: Espectros normalizados emitidos de um único pixel de imagens de filmes ultrafinos preparados com soluções nas concentrações C_0 (linha sólida em cinza) e $C_0/64$ (linha sólida em preto), bem como da amostra contendo moléculas isoladas utilizando solução de PFO na concentração $C_0/2560$ (linha sólida em vermelho). As energias das fases não planar e β estão demarcadas através de linhas tracejadas verticais e as transições envolvendo fônon zero (0-0) estão marcadas por setas direcionadas para cima e aquelas envolvendo um fônon (0-1) com setas direcionadas para baixo.

É nítido que a forma e a posição espectral mudam de modo considerável nos espectros da Figura 4.17. Além disso, a posição energética da emissão (0-0) provinda de uma única molécula coincide de forma surpreendente com aquelas emitidas por moléculas na fase β . Isto indica que moléculas isoladas sobre substrato de quartzo assumem uma conformação altamente ordenada mesmo sem sofrerem algum tipo de tensão mecânica através de resfriamento e/ou de alteração na conformação molecular provinda da temperatura a 300 K (vibrações térmicas). Isto significa que a molécula de PFO está totalmente rígida (congelada), mesmo à temperatura ambiente, sobre a superfície do quartzo, o que resulta em um fator Huang-Rhys S muito baixo de valor aproximadamente 0,07. O espectro da amostra preparada com concentração $C_0/64$ contém um número de moléculas por pixel maior e encontra-se deslocado para maiores energia, além de terem acoplamento elétron-fônon maior ($S \sim 0,33$), indicando uma maior desordem molecular devido a interações moleculares ou a perda de contato direto (interação) de moléculas de PFO com o substrato. Pode-se concluir, portanto, que a interação entre moléculas pode perturbar a rigidez (interação com o substrato) observada em uma única molécula, levando à desordem conformacional térmica e estrutural.

A Figura 4.16c mostra que a intensidade de cada pixel contendo uma molécula é muito intensa. É interessante analisar como se distribui estes pixels intensos em toda a área da imagem. A distribuição de intensidades integradas medidas para cada pixel sobre uma área de $134,8\mu\text{m} \times 134,8\mu\text{m}$ ou 668×668 pixels é apresentada na Figura 4.18.

Figura 4. 18: Distribuição de intensidades integradas medidas para cada pixel sobre uma área de $134,8\mu\text{m} \times 134,8\mu\text{m}$ ou 668×668 pixels.

A microscopia confocal por varredura tem a vantagem de medir um número grande de pixels isolados, sendo que cada um possui informações sobre o espectro, intensidade e o decaimento da emissão. Isto permite realizar uma análise estatística das propriedades do sistema. Por exemplo, a Figura 4.19 apresenta a distribuição de intensidades medidas por pixel na imagem da Figura 4.20a (pontos na cor preta). A figura também apresenta a distribuição de intensidades do ruído de fundo (ponto na cor azul), bem como as contribuições das componentes principais na intensidade representadas por curvas Gaussianas hachuradas nas cores cinza, verde e rosa. O ruído de fundo, com intensidade média de 136 u.a., contribui com 68% dos pixels na imagem. Isto significa que ou a emissão do PFO está abaixo da intensidade do ruído de fundo, ou o pixel não está ocupado por esta molécula. O mais provável é que ele esteja desocupado, uma vez que moléculas isoladas possuem alta eficiência de emissão. Outra contribuição de 22% vem de emissões com intensidade média duas vezes maiores que o ruído de fundo. Estes pixels podem estar ocupados por possíveis agregados moleculares que possuem geralmente baixa eficiência. Outros 8% correspondem a emissões de alta intensidade (maiores que 1000 u.a.), que podem ser associadas à emissões eficientes provindas de moléculas isoladas.

Figura 4. 19: Distribuição de intensidades medidas por pixel na imagem da Figura 4.19 (pontos na cor preta), distribuição de intensidades do ruído de fundo (ponto na cor azul), bem como as contribuições das componentes principais na intensidade representadas por curvas Gaussianas hachuradas nas cores cinza, verde e rosa.

Maiores detalhes sobre as propriedades de emissão podem ser vistos através do perfil de intensidades tomado ao longo de uma linha horizontal (traço em branco) apresentada na imagem espectral (Figura 4.20a) que é outra forma de expressar

propriedades emissivas equivalentes ao de diagrama de intensidade da Figura 4.18. Este perfil é apresentado na Figura 4.20b através de pontos em vermelho que correspondem a um total de 668 pixels distribuídos ao longo de 134 μm . Os pontos em azul nessa figura foram medidos utilizando os mesmos parâmetros, porém com o laser de excitação desligado. Este sinal é o ruído de fundo com intensidade média de 136 u.a. (escala 16 bits) provindo do equipamento, principalmente do sinal de fundo dos detectores de InGaAsP (fotomultiplicadoras resfriadas). Veja que este ruído de fundo é o mesmo apresentado pelo sinal medido com o laser de excitação ligado para a maioria dos pixels. É interessante notar que os sinais com intensidade superiores a 1000 u.a. caem dentro da faixa hachurada provenientes de pixels isolados. Considerando uma intensidade média de 2200 u.a. nessa faixa, a razão do sinal emitido por estes pixels mais intensos pelo valor médio do ruído é de aproximadamente 16. Pode-se estimar que estes pixels mais intensos correspondem a 9 % do número total de pixels ao longo de uma linha de varredura. Isso significa que cada pixel está associado à emissão de uma única molécula, em acordo ao que foi estimado anteriormente.

A Figura 4.20c compara espectros de emissão que correspondem a dez regiões de interesse (RI) demarcadas (cruzes coloridas) para um único pixel. Na figura, as energias das fases não planar e β estão demarcadas através de linhas tracejadas verticais. Pode-se notar que as linhas de fônon zero variam em intensidade e posição, porém a energia de pico de cada emissão nunca ultrapassa valores menores que a energia da fase β (2,80 eV). Este resultado estabelece um limite energético mínimo para a conformação molecular assumida pela cadeia do PFO. Além disso, as posições dos picos de maior energia ficam confinadas entre essa energia e a energia da fase não planar. Se compararmos estes espectros com os obtidos da Figura 4.10 para filmes ultrafinos de menor espessura medidos a 5K, uma vez que as emissões das linhas de fônon zero variam dentro dessa faixa espectral. Naquela figura, as emissões entre as energias da fase β e da fase não planar (linhas azuis) foram associadas a conformações primárias (não localizadas) de maior energia, como dobras e torções distribuídas ao longo da cadeia. Vimos também que interação entre moléculas pode perturbar a conformação rígida imposta pelo substrato. Esta hipótese só é válida se existirem aglomerados moleculares nos pixels sondados com energia de pico maior que a da fase β e vem corroborar com a ideia de que a origem da fase β não está totalmente associada com interações intermoleculares (GRELL et al., 1999).

Figura 4. 20: **a)** Imagem espectral equivalente ao de diagrama de intensidade da Figura 4.17. **b)** Perfil de intensidades representado pelos pontos em vermelho medidos ao longo da linha horizontal e que correspondem a um total de 668 pixels distribuídos ao longo de 134 μm . Os pontos em azul provêm do mesmo sinal medido com o laser desligado. **c)** Espectros de emissão que correspondem a dez regiões de interesse demarcadas (cruzes coloridas) para um único pixel. Na figura, as energias das fases não planar e β estão demarcadas através de linhas tracejadas verticais. **d)** Comparação entre a superposição dos dez espectros mostrados na Figura 4.20c (linha contínua em verde) com os espectros de emissão sondados em pixels únicos para as amostras preparadas com concentrações Co/64 (linha contínua em laranja) e Co/2560 contendo somente a fase β (linha contínua em rosa) medidos a 300 K. O espectro da amostra Co/32 medido a 5 K através de espectroscopia de fotoluminescência convencional é também apresentado nessa figura para efeito de comparação.

É interessante observar que picos com energia da fase β são mais intensos, que é outra característica de uma molécula isolada. A Figura 4.20d compara a superposição dos dez espectros mostrados na Figura 4.20c (linha contínua em verde) com os espectros de

emissão sondados em pixels únicos para as amostras preparadas com concentrações $C_0/64$ (linha contínua em laranja) e $C_0/2560$ contendo somente a fase β (linha contínua em rosa) medidos a 300 K. O espectro da amostra $C_0/32$ medido a 5 K através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência convencional é também apresentado nessa figura para efeito de comparação. Nesse caso, o laser sonda um conjunto molecular ($\sim 10^8$ moléculas) em uma área muito maior ($\sim 10^6 \mu\text{m}^2$). Apesar do número muito grande de moléculas, essa amostra possui emissão extremamente estreita com energia de moléculas na fase β a 5 K. Este mesmo espectro é medido para amostras espessas tratadas com vapor de tolueno (compare com a Figura 4.8a). Veja que o espectro dessa amostra se alarga homogeneamente de 26 meV para 70 meV e apresenta um deslocamento espectral rígido para o azul de $\sim 0,1$ meV quando a temperatura é elevada até 300 K. Este deslocamento espectral com a temperatura se deve à quebra de conjugação dos segmentos conjugados imposta pela vibração da cadeia (desordem térmica).

Modos vibracionais transversais de menor energia (não localizados) são os responsáveis por este processo nessa faixa de temperatura (VETTEGREN et al., 2009). Modos longitudinais não são ativados à temperatura ambiente. Este resultado sugere que, em amostras espessas, a cadeia em contato com as moléculas vizinhas possui energia térmica menor que k_T (26 meV) suficiente para modificar o arranjo planar (estrutura secundária) dos segmentos na fase β e promover o giro entre anéis adjacentes da cadeia para fora do plano. Já a molécula isolada interagindo com o substrato de quartzo apresenta praticamente a mesma energia de emissão da fase β a 300 K (espectro em cor rosa), o que significa que k_T não é suficiente para promover a mudança de conformação, como quebra de conjugação devido a torções entre anéis, da molécula de PFO. Isto se deve às fortes interações com o substrato de quartzo e/ou aos impedimentos estéricos entre, por exemplo, os ramos laterais da cadeia e a superfície do substrato.

Podemos concluir que a interação com o substrato impõe um congelamento das formas conformacionais da molécula de PFO à temperatura ambiente. É importante notar que mesmo congelada, a molécula é perturbada energeticamente pelas vibrações localizadas dos átomos do substrato a temperatura ambiente. Esta perturbação localizada promove uma expressiva perturbação nos estados eletrônicos moleculares do PFO, o que gera um alargamento homogêneo da linha de emissão da molécula isolada (espectro em rosa) da ordem de 100 meV. Olhando para esta molécula individual na fase β , este resultado também demonstra como estas fortes perturbações na cadeia pelos átomos do substrato não são suficientes para romper a conjugação π (estrutura planar) enquanto que ela possui um impacto muito grande na largura de linha, um parâmetro crucial para entender a interação PFO/substrato.

Moléculas isoladas não possuem, a princípio, alargamentos não-homogêneos. A Figura 4.20c mostra que cada espectro contém a informação da conformação assumida pela molécula pela interação com o substrato na posição do pixel em que se encontra. Efeitos de alargamento não-homogêneos podem ser simulados através da superposição (soma) das contribuições espectrais de cada pixel da Figura 4.20c. O espectro dessa superposição pode ser visto na Figura 4.20d (linha contínua em verde). Pode-se ver que este espectro possui um maior alargamento assimétrico mais acentuado na região de altas energias, já que a energia mínima conformacional está limitada à da fase β . Assim, as mudanças espectrais observadas na região entre as energias da fase β e da fase não planar se devem a conformações extras, principalmente da estrutura primária, que perturbam a estrutura ordenada da fase β . Apesar do alargamento, a energia do pico da linha de fônon zero resultante da superposição possui energia das moléculas da fase β uma vez que o peso spectral da emissão de moléculas isoladas possuindo esta fase é maior como consequência da maior eficiência de emissão destas moléculas (Figura 4.20c). Esta estrutura energética apresentada acima é determinante para o entendimento dos processos de transferência de energia neste material, pois a emissão final em um sistema de muitas moléculas de PFO é resultado da passagem do éxciton por todos estes estados, que funcionam como uma cascata energética que levam este estado excitado às moléculas da fase β (estados de menor energia). Este é o conceito chamado de *harvesting* do estado excitado.

5. CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi realizar um estudo sobre as propriedades ópticas e estruturais do PFO em filmes ultrafinos e como um sistema de moléculas isoladas depositadas sobre substrato de quartzo. Investigamos as mudanças que ocorrem na estrutura do PFO, já que este polímero apresenta a coexistência de um material amorfo e segmentos conjugados ordenados (fase β), e seus efeitos nas propriedades fotofísicas desse sistema molecular contendo um pequeno número de moléculas ($<10^5$).

Os filmes ultrafinos estudados neste trabalho foram preparados a partir de uma solução de PFO diluída em clorofórmio e depositados sobre substrato de quartzo empregando a técnica de *spin-coating*.

Para o estudo de interesse, realizamos medidas de caracterização óptica em filmes ultrafinos preparados com espessuras menores que o raio de migração do éxciton (10 nm), empregando as técnicas de espectroscopia de Absorção UV/Vis, medidas de ângulo de contato e microscopia confocal de varredura a laser. Nesses filmes ultrafinos também investigamos os processos fotofísicos e as propriedades estruturais, como também realizamos medidas de fotoluminescência a temperatura de 5 K. Uma última análise foi realizada para as propriedades ópticas de moléculas isoladas de PFO a temperatura de 300K, empregando a microscopia confocal de varredura a laser.

Em relação à caracterização óptica empregando a técnica de espectroscopia UV/Vis obtivemos informações da deposição por *spin-coating* por medidas de absorbância em condições extremas de baixa diluição, sendo possível medir com precisão filmes com espessuras d menores que 1 nm. Os valores de absorbância obtidos para cada amostra mostraram que as moléculas de PFO foram transferidas para a superfície de quartzo de forma consistente em concordância com a diluição das concentrações utilizadas, já que observamos uma relação linear entre a absorbância e a concentração. Os resultados obtidos de absorbância e medidas posteriores de microscopia confocal, principalmente para filmes mais espessos ($d > 1$ nm), mostraram que os filmes preparados neste trabalho são uniformes e sem rupturas. Já os filmes menos espessos ($d < 1$ nm) apresentaram valores de absorbância menores do que os esperados em consequência de uma transferência molecular não uniforme. As medidas de absorbância foram fundamentais para a definição dos parâmetros para deposição de moléculas isoladas de PFO sobre substrato de quartzo.

Nas medidas de ângulo de contato obtivemos conhecimentos sobre as propriedades das superfícies dos filmes ultrafinos. Os filmes menos espessos ($d < 5,3$ nm) apresentaram caráter de superfície hidrofílica ($\theta < 90^\circ$), que pode estar relacionada a mudanças nas interações gota/substrato com a conformação molecular e com os aspectos estruturais dos filmes ultrafinos. Para filmes mais espessos ($> 5,3$ nm) a superfície mostrou um caráter

hidrofóbico ($\theta > 90^\circ$). Nesse aspecto, as medidas de ângulo de contato será uma ferramenta fundamental para caracterizar as condições de deposição de moléculas isoladas a partir da alteração das propriedades superficiais do substrato.

A partir da caracterização óptica empregando a microscopia confocal de varredura a laser, apresentamos o perfil de intensidade por pixel, os espectros de fotoluminescência, bem como a distribuição de intensidades dos filmes ultrafinos para diferentes espessuras. Nessas medidas observamos que tanto a intensidade como a forma espectral (principalmente para os filmes mais finos) alterou de pixel para pixel, comprovando a propriedade intrínseca desses filmes ultrafinos. Vimos que os filmes menos espessos exibiram frações de pixels com alta intensidade e possuem maiores eficiências de emissão, esta última característica foi um fator facilitador para a detecção de uma única molécula, já que um maior número de fótons pode ser coletado por pixel.

Outro aspecto importante observado neste trabalho é que filmes de PFO mais espessos (maior concentração) exibem maiores flutuações na intensidade de emissão dentro da resolução confocal de cada pixel em relação a aqueles mais finos, e assim apresentaram propriedades de emissão mais homogêneas.

As propriedades de emissão dos filmes ultrafinos de PFO contendo fases não planar e β foram estudadas utilizando a espectroscopia de fotoluminescência para filmes com espessuras diferentes em temperatura de 5 K. Investigamos as alterações das propriedades estruturais ocasionadas pelas interações na interface entre o filme polimérico e o substrato, e constatamos que a emissão de filmes ultrafinos de PFO são ideais para entender os efeitos dessa interação PFO/substrato uma vez que as propriedades de volume são minimizadas.

Uma comparação entre os espectros de emissão de um filme espesso de PFO de 41 nm preparado com clorofórmio após sofrer tratamento em vapor de tolueno com o espectro de um filme ultrafino de PFO de 0,14 nm preparado somente com clorofórmio, foi suficiente para identificarmos que esse filme menos espesso apresenta características idênticas as da fase β que surgiram para o filme espesso. Verificamos que o PFO sofreu profundas modificações estruturais na região próxima a interface induzidas pela presença do substrato de quartzo, já que estes filmes não deveriam apresentar propriedades de fase β uma vez que os mesmo foram preparados a partir de solução de clorofórmio. Além disso, o acoplamento elétron-fônon estimado para o filme de espessura de 0,14 nm foi duas vezes menor que o valor encontrado para o filme de 41 nm. Este resultado sugere que a interface impõe uma restrição muito maior à deformação dos segmentos conjugados do que o impedimento sofrido pela estrutura planar em uma vizinhança molecular de um filme espesso.

Os espectros de emissão de filmes ultrafinos com diferentes espessuras obtidos por

microscopia confocal medidos a temperatura ambiente (300K) após a preparação por *spin-coating* apresentaram estruturas espectrais pouco resolvidas. Vimos que o processo *spin-coating* impõe um grau de ordenamento na estrutura primária da cadeia de PFO devido a tensões originadas pelas restrições estéricas impostas pelo substrato durante a secagem do solvente. A energia elástica acumulada é relaxada em termos de um estiramento dos segmentos conjugados através das restrições a deformações como dobras e torções não localizadas, mas que não é suficiente para promover a fase β totalmente através da planarização dos anéis entre cada unidade monomérica do PFO, que é uma estrutura secundária localizada e, portanto, mais energética. Como consequência, a forma de linha dos espectros representados pela energia de transição (0-0) (E_{0-0}), o acoplamento elétron-fônon (parâmetro S) e a energia de fônon $\hbar\omega$ sofreram uma modificação substancialmente com a espessura dos filmes de PFO.

Medidas de emissão empregando a espectroscopia de fotoluminescência convencional mostraram que apenas o resfriamento a temperaturas criogênicas foram suficientes para alterar a estrutura da cadeia do PFO e gerar a fase β nos filmes ultrafinos. Nos filmes com espessuras entre 2,5 nm a 0,3 nm foi visto uma contribuição para as emissões 0-0 com posições energéticas intermediárias às das fases não planar e β . Estas emissões entre as energias da fase β e não planar podem estar associadas as conformações primárias (não localizadas), como dobras e torções distribuídas ao longo da cadeia que perturbam a conformação da fase β . Até onde sabemos esse estado intermediário vistos nestas amostras ainda não foi identificado em outros trabalhos na literatura.

As medidas feitas de absorbância para alguns filmes ultrafinos logo após o resfriamento e em seguida de um aquecimento a 300 K apresentaram além da banda conjugada típica associada à fase não planar uma nova estrutura espectral atribuída à fase β , não vista nos espectros de absorbância medidos para os mesmos filmes antes de sofrerem o ciclo de resfriamento/aquecimento.

Medidas de decaimento da luminescência forneceram informações adicionais a respeito dos processos ópticos envolvidos nesses filmes. Duas taxas de decaimento foram determinadas nessas amostras: uma rápida associada a processos não radiativos e outra lenta envolvendo o decaimento natural do éxciton. Vimos que estas taxas independem da espessura dos filmes, porém a população de éxcitons emissores sofreu uma variação consideravelmente com a espessura que pode estar relacionado aos diferentes regimes de migração intercadeia e intracadeia.

Os resultados obtidos para as propriedades de emissão de moléculas de PFO isoladas mostraram que o equipamento de microscopia confocal possui sensibilidade

suficiente para detectar uma única molécula por pixel. A posição energética (0-0) provinda de uma fração de moléculas isoladas coincidiu de forma surpreendente com aquelas emitidas por moléculas na fase β . Isto indica que moléculas isoladas sobre substrato de quartzo assumiram uma conformação altamente ordenada mesmo sem sofrerem algum tipo de tensão mecânica através de resfriamento e/ou de alteração na conformação molecular provinda de temperatura a 300K. Isto significa que a molécula de PFO está totalmente rígida (congelada), mesmo à temperatura ambiente, sobre a superfície de quartzo. Estas medidas indicam que a interação entre moléculas pode perturbar a rigidez (interação com o substrato) observada em uma única molécula, levando à desordem conformacional térmica e estrutural da cadeia. Os resultados mostram ainda que a molécula mesmo congelada é perturbada energeticamente pelas vibrações localizadas dos átomos do substrato à temperatura ambiente. Esta perturbação localizada promove um alargamento homogêneo da emissão da molécula isolada, como foi visto nos espectros de emissão, mas não é suficiente para promover a quebra da conjugação encontrada na fase β . Esta hipótese vem corroborar com a ideia de que a origem da fase β não está totalmente associada com interações intermoleculares (GRELL et al.,1999). É importante enfatizar que o método utilizado para o estudo de moléculas isoladas de PFO foi feito pela primeira vez no IFSC-USP, e que posteriormente serão aprimorados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, T., et al. (2010) Highly Ordered Single Conjugated Polymer Chain Rod Morphologies. **J. Phys. Chem. C**, v.114, p. 20896–20902.
- ADACHI, T.; VOGELSANG, J.; LUPTON, J. M. (2014). Unraveling the Electronic Heterogeneity of Charge Traps in Conjugated Polymers by Single-Molecule Spectroscopy. **J. Phys. Chem. Lett.**, v.5, p.573–577.
- ALLEN, N. S. (2010). **Photochemistry and Photophysics of polymer materials**. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- AMBROSE, W. P., MOERNER, W.E. (1991). Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal. **Nature**, v.349, p.225-227.
- AMBROSE, W. P. et al. (1994). Alterations of Single Molecule Fluorescence Lifetimes in Near-Field Optical Microscopy. **Science**, v.361-364.
- ARIU, M. et al. (2001). A study of the different structural phase of the polymer poly(9,9'-dioctyl fluorene) using Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v.116, p. 271-221.
- ARIU, M. et al. (2002). The effect of morphology on the temperature-dependent photoluminescence quantum efficiency of the conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 9975-9986.
- ARIU, M. et al. (2003). Exciton migration in β -phase poly(9,9-dioctylfluorene). **Physical Review B**, v. 67, p. 1-11.
- ATKINS, P.; PAULA, J. (2010). **Físico-química**. Tradução de Edilson Clemente da Silva et al. 8.ed. Rio de Janeiro: LCT.
- BARBARA, P. F. et al. (2005). Single-Molecule Spectroscopy of Conjugated Polymers. **Acc. Chem. Res.**, v.38, p.602-610.
- BARFORD, W. (2005). **Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers**. 1ª ed. Nova York: Oxford University Press, 262 p.
- BARLETTE, V. E.; FREITAS, L. C. G. (1999). Termodinâmica estatística de líquidos com o método de Monte Carlo. II. O líquido clorofórmio. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 22, n. 4. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo>. Acessado em 04 fev. 2014.
- BASCHE, T.; KUMMER, S., BRÄUCHLE, C. (1995). Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. **Nature**, v.373, p.132-134.
- BECKER, K.; LUPTON, J. M. (2005). Dual Species Emission from Single Polyfluorene Molecules: Signatures of Stress-Induced Planarization of Single Polymer Chains. **J. Am. Chem. Soc.**, v.127, n. 20, p.7306-7307.
- BECKER, K.; LUPTON, J. M. (2006). Efficient Light Harvesting in Dye-Endcapped Conjugated Polymers Probed by Single Molecule Spectroscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, v.128, p.6468-6479.
- BEHRENDT, J. M., et al. (2013) Fluorescent nanoparticles from PEGylated polyfluorenes. **Polym. Chem.**, v.4, p.1333.

Referências Bibliográficas

BERLMAN, I. B. (1973). **Energy transfer parameters of Aromatic compounds**. Academic Press: New York and London.

BETZIG, E.; CHICHESTER, R. J.(1993). Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy. **Science**, v.262, p.1422- 1425.

BLODGETT, K. (1935). Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface. **J. Am. Chem. Soc.**, v.57, p.1007.

BORGES, C. A. M. (2001). Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz. 124 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2001.

CADBY, A. J. et al. (2000) Optical studies of photoexcitations of poly(9,9-dioctyl fluorene). **Synthetic Metals**, v. 111–112, p. 515–518.

CALLISTER, J. W. D. (2008). **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A./LTC.

O'CARROLL, D. et al.(2008). Poly(9,9-dioctylfluorene) Nanowires with Pronounced β -Phase Morphology: Synthesis, Characterization, and Optical Properties. **Adv. Mater**,v.20, p.42–48.

CHANG, R. et al. (2000). Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 142-152.

CHEN, S. H., et al. (2005). Crystalline forms and emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). **Macromolecules**, v. 38, p.379.

CHEN, S. H.; SU, A. C; CHEN, S. A. (2005) Noncrystalline Phases in Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). **Journal of Physical Chemistry B**, v.109, p. 10067-10072.

CHEN, C. Y. et al. (2010). Phase-Separation-Induced Gelation of Poly (9,9 dioctylfluorene)/Methylcyclohexane Solution. **Macromolecules** , v.43, p.4346–4354.

DA COMO, E.; BECKER, K.; LUPTON, J. M. (2008). **Single Molecule Spectroscopy of Polyfluorenes**. Advances in Polymer Science, **v.212, p.293-318**.

DALGARNO, P. A. et al. (2013). Solution-Based Single Molecule Imaging of Surface-Immobilized Conjugated Polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, v.135, p.7187–7193.

DECHER, G.; HONG; J. D.; SCHMITT, J. (1992). Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v.210/211, p.831-835.

FACCHETTI, A. (2011). π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. **Chem. Mater.**, v.23, p.733–758.

FACETO, A. D. (2007). **Simulação dos processos de migração e relaxação energética em sistemas orgânicos π -conjugados emissores de luz**. 115 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FACETO, A. D. (2012). **Simulação da dinâmica do estado excitado em semicondutores orgânicos**. 112 p. Tese (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São

Paulo, 2012.

FARIA, G. C. (2008). **Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluoreno e correlações com a fotoluminescência**. 156f. Tese (Doutorado)—Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

FERENCZI, T. A. M.; SIMS, M., BRADLEY, D. D. C. (2008). On the nature of the fluorenone-based emission in oxidized poly(dialkyl-fluorene)s. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.20, p.045220.

FÖRSTER, V. T. (1948). Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz **Annalen der physik**, v.2, 55-75.

FÖRSTER, V. T. (1959). 10 th Spiers Memorial Lecture—Transfer Mechanisms of electronic Excitation. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, p.7-17.

FRANCK, J. (1926). **Elementary processes of photochemical reactions**. Transactions of the Faraday Society, v.21, p. 536-542.

FRIEND, R. H. et al. (1987). Photo-excitation in conjugated polymers. **Journal Physics.: Applied Physics**, New York, v. 20, n. 11, p. 1367-1384.

FRIEND, R.H., et.al. (1999). Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, n.6715, p. 121-128.

GIERSCHNER, J. et al. (2002). Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinyls: Vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, p. 8596-8609.

GRICE, A. et al. (1998). High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes. **Appl. Phys. Lett.**, v.73, p.629.

GRELL, M.; BRADLEY, D.D.C.; UNGAR, G.; HILL, J.; WHITEHEAD, K.S. (1999). Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene. **Macromolecules**, v. 32, p. 5810-5817.

GULLET, J. (1987). **Polymer photophysics and photochemistry**. Cambridge: Cambridge University Press.

GUTTLER, F., J. SEPIOL, T. IRNGARTINGER, T. PLAKHOTNIK, A. RENN, WILD, U. P. (1994). Fluorescence microscopy of single molecules. **Chem. Phys. Lett.**, v.217, p.393-397.

GREENHAM, N. C., et.al. (1995). Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. **Chemical Physics Letters**, V.241, p. 89-86.

HAINS, A. W. et al. (2010). Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells. **Chemical reviews**, v. 110, p. 6689-735.

HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELOSON, J. M. (1998). Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 12, p.2039-2045.

HIBBS, A. R. (2004). **Confocal Microscopy for Biologist**. New York: Springer. p.467.

HO, P. K. H. et al. (2001). Photoluminescence of poly(p-phenylenevinylene)—silica nanocomposites: Evidence for dual emission by Franck–Condon analysis. **Journal of Chem.**

Physics, v. 115, p.2709.

HOFKENS, J. et al.(2000). Probing Photophysical Processes in Individual Multichromophoric Dendrimers by Single-Molecule Spectroscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, v.122, p.9278-9288.

HU, D. H., et al. (2000). Collapse of Stiff Conjugated Polymers with Chemical Defects into Ordered, Cylindrical Conformations. **Nature**, v. 405, p.1030–1033.

HUANG, et al. (2014). Study of the α -Conformation of the Conjugated Polymer Poly(9,9-dioctylfluorene) in Dilute Solution. **J. Phys. Chem. B**, v.118, p.791–799

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J.R. (1998). Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.55-63.

KAWAMURA, T. et al.(2011). Crystalline thin films of b-phase poly(9,9-dioctylfluorene). **Thin Solids Films**, v. 519, p. 2247-2250.

KENNEDY, S. P.; GARRO, N. and PHILIPPS, R. T. (2001). Time-resolved site-selective spectroscopy of poly(*p*-phenylene vinylene). **Physical Review B**, v. 64, p. 115-206.

KHAN, A. L .T.; BANACH, M. J.; KÖHLER, A.(2003) Control of β -phase formation in polyfluorene thin films via Franck-Condon analysis. **Synthetic Metals**, v.139, p. 905-907.

KHAN, A. L .T. et al. (2004). Morphology-dependent energy transfer within polyfluorene thin films. **Physical Review B**, v.69, p.085201.

KNAAPILA, M. et al. (2011). Network structure of polyfluorene sheets as a function of alkyl side chain length. **Physical Review E**, v. 83, p.051803.

KNAAPILA, M., et al. (2013). Methods for controlling structure and photophysical properties in polyfluorene solutions and gels. **Adv. Mater.**, v.25, p.1090.

KNEIPP, K. et al. (1997). Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS). **Physical Review Letters**, v.78, n.9, p.1667-1670.

KULKARNI, A. P. et al. (2003). Blue light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of poly(9,9-dioctylfluorene): interplay between morphology, photophysics and device performance. **Macromolecules**, v.36, p.5285.

KULZER, F.; ORRIT, M. (2004). Single-molecule optics. **Ann. Rev. Phys. Chem.**, v.55, p.585–611.

LAGOUDAKIS, P. G. et al (2004). Experimental Evidence for Exciton Scaling Effects in Self-Assembled MolecularWires. **Physical Review Letters**, v.93, p.257401.

LECLERC, M. (2001). Polyfluorenes: Twenty Years of Progress. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, p.2867–2873.

LIST, E. J. W.; GUENTNER, R.; SCANDUCCI DE FREITAS, P. & SCHERF, U. (2002). The Effect of Keto Defect Sites on the Emission Properties of Polyfluorene-Type Materials. **Advanced Materials**, v. 14, p. 374-378.

LIU, Z. T. et al. (2007) .A Click Approach to Chiral-Dendronized Polyfluorene Derivativesa. **Macromol. Rapid Commun**, v.28, p.2249–2255.

- LIU, C. et al.(2013). Morphology and Structure of the β Phase Crystals of Monodisperse Polyfluorenes. **Macromolecules**, v.46, p.3025–3030.
- LUPTON, J. M.; CRAIG, M. R.; MEIJER, E. W. (2002). On-chain defect emission in electroluminescent polyfluorenes. **Applied Physics Letters**, v.80, p.4489.
- LUPTON, J. M. (2010). Single-Molecule Spectroscopy for Plastic Electronics: Materials Analysis from the Bottom-Up. **Adv. Mater.**, v.22, p.1689–1721.
- MATTOSO, L. H. C.; PATERNO, L. G.; JR. OLIVEIRA, O. N. (2001). Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Quim. Nova**, v.24, n.2, p.228-235.
- MESKERS, S. & HÜBNER, J. (2001). Dispersive relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film involving energy transfer: experiment and Monte Carlo simulations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 9139–9149.
- MIRZOV, O. (2006). **Single-molecule imaging and spectroscopy of the π -conjugated polymer MEH-PPV**. Licentiate thesis. Lund University, 2006.
- MIRZOV, O.; SCHEBLYKIN, I. G. (2006). Photoluminescence spectra of a conjugated polymer: from films and solutions to single molecules. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 8, n.47, p.5569–5576.
- MISAKI, M. et al. (2005). Highly Polarized Polymer Light-Emitting Diodes Utilizing Friction-Transferred Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films. **Appl. Phys. Lett.**, v.87, p.243503.
- MOERNER, W. E.; L. KADOR, L. (1989). Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid. **Phys. Rev. Lett.**, v.62, p.2535
- MOKARIAN-TABARI, P. et al. (2010). Quantitative evaluation of evaporation rate during spin-coating of polymer blend-films: Control of film structure through defined-atmosphere solvent-casting. **The European Physical Journal E**, v. 33, p. 283-289.
- MORTEANI, A.C. et al. (2003). Barrier-Free Electron-Hole Capture in Polymer Blend Heterojunction Light-Emitting Diodes. **Adv. Mater.**, v.15, p.1708.
- NIRMAL, M., et al. (1996). Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. **Nature**, v.383, p.802-804.
- NOOMNARM, U; CLEGG, R. M. (2009). Fluorescence lifetimes: fundamentals and interpretations. **Photosynth Res.**, v.101(2-3), p.181-94.
- OLIVEIRA, F. A. C. (2004). **Efeito da temperatura nas propriedades vibrônicas dos polímeros conjugados**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.
- OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARS, T. D. Z. (2006). Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Quim. Nova**, v.29, p.277.
- ORRIT, M.; BERNARD, J. (1990).Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a *p*-terphenyl crystal. **Phys. Rev. Lett.**, v.65, p.2716.

Referências Bibliográficas

- PEIERLS, S. R. (1955). **Quantum theory of solids**. London: Oxford University Press.
- POPE, M.; SWENBERG, C. E. (1999). **Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers**. Oxford University Press, New York.
- QUITES, F. J. (2013). **Fotofísica e eletroluminescência de dispositivos poliméricos emissores de luz branca: uma nova estratégia para a produção de luz branca**. 160f. Tese (Doutorado)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- REDECKER, M. et al. (1998). Nondispersive hole transport in an electroluminescent polyfluorene. **Appl. Phys. Lett.**, v.73, p.1565.
- ROTHER, C.; GALBRECHT, F.; SCHERF, U.; MONKMAN, A (2006). The β -Phase of Poly(9,9-dioctylfluorene) as a Potential System for Electrically Pumped Organic Lasing. **Adv. Mater.**, v.18, p.2137–2140.
- SALEM, L. (1966). **The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems**, Benjamin, New York, NY, U.S.A.
- SFEIR, M. Y. (2004). Probing Electronic Transitions in Individual Carbon Nanotubes by Rayleigh Scattering. **Science**, v.306, p.1540- 1543.
- SIGOLI, F. A. et al. (2012). Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Quim. Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841-1847.
- SCHERF, U.; LIST, E.J.W. (2002). Semiconducting Polyfluorenes-Towards Reliable Structure-Property Relationships. **Advanced Materials**, v.14, n.7, p.477-487.
- SESSOLO, M. & BOLINK, H. J. (2011). Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v.23, p.1829-1845.
- SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. (2002). **Princípios de Análise Instrumental**, 5.ed., Bookman: Porto Alegre.
- SHINAR, J. (2004). **Organic light-emitting devices: a survey**. 1º. Ed., New York: Springer, p.161.
- SRIWICHITKAMOL, K.; SURAMITR, S.; POOLMEE, P. & HANNONGBUA, S. (2006). Structures, absorption spectra, and electronic properties of polyfluorene and its derivatives: A theoretical study. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 5, p. 595-608.
- TAPIA, M. J., et al. (2011). β -phase formation of poly(9,9-dioctylfluorene) induced by liposome phospholipid bilayers. **J. Phys. Chem. B**, v.115, p.5794.
- TRAUTMAN, J. K.; MACKLIN, J. J.; BRUS, L. E.; BETZIG, E. (1994). Near-fiel spectroscopy of single molecules at room temperature. **Nature**, v.369, p.40-42.
- ULMAN, A. (1991). **An introduction to ultrathin films: from Langmuir-Blodgett to self assembly**. 1ªed. Boston: Academic Press.
- VACHA, M. et al. (2010). Conformation and physics of polymer chains: a single-molecule perspective. **NPG Asia Mater**, v.2, n.4, p.134–142.
- VALENTE, G. T.(2012) **Fotogeração, migração e dissociação do éxciton em filmes de**

Polifluorenos (amorfo e ordenado) próximos de interface orgânica/inorgânica. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

VALEUR, B. (2001). **Molecular Fluorescence: Principles and Applications.** Wiley-VCH, Weinheim.

VETTEGREN, V. I.; SLUTSKER, A. I. & KULIK, V. B. (2009). Stresses induced in polymer crystals by the atomic-molecular internal dynamics. **Physics of the Solid State**, v. 51, p. 212–220.

VOGELSANG, et al. (2012) Solvent Vapor Annealing of Single Conjugated Polymer Chains: Building Organic Optoelectronic Materials from the Bottom Up. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 3, p.1503–1513.

WAN, H. et al. (2011). Effects of nanostructure on optoelectronic properties of β phase polyoctylfluorene. **J. Lumin.**, v.131, p.1393.

WALTER, M. J. et al. (2007). Simultaneous Raman and Fluorescence Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Chains. **Physical Review Letters**, v.98, p.137401.

XIE, X. S.; DUNN, R. C. (1994). Probing Single Molecule Dynamics. **Science**, v.265, p.361–364.

YANG, S. H. et al. (2009). Liquid crystalline conjugated polymers and their applications in organic electronics. **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v. 47, p.2713.

YU, J.; HU, D. H.; BARBARA, P. F. (2000). Unmasking Electronic Energy Transfer of Conjugated Polymers by Suppression of O₂ Quenching. **Science**, v.289, n.5483, p.1327–1330.

YUAN, Y.; LEE, T. R. (2013). **Surface Science Techniques: Contact Angle and Wetting Properties**, Springer Series in Surface Sciences, v.51, p.1-34, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

ZENG, G. et al. (2002). Spectral and Thermal Spectral Stability Study for Fluorene-Based Conjugated Polymers. **Macromolecules**, v.35, n.18, p.6907–6914.