

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

**Espectroscopia não linear de interfaces  
e de polímeros semicondutores**

**PAULO BARBEITAS MIRANDA**

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Professor Livre Docente.

São Carlos

2015



A minha esposa Fernanda, fonte inesgotável de amor e carinho,  
às nossas filhas queridas, Amanda e Mariana,  
e a meus pais, Luiz Carlos e Flávia, que sempre me apoiaram e me incentivaram.



## AGRADECIMENTOS

Os trabalhos discutidos nesta Tese contaram com a colaboração de várias pessoas, em número excessivamente grande para serem listadas aqui. Inicialmente expressei minha enfática gratidão aos estudantes e colaboradores, cujos nomes aparecem nas publicações. Sou também muito grato aos colegas do Grupo de Polímeros Bernhard Gross do IFSC – Profs. Roberto Faria, Osvaldo Oliveira Jr., Débora Gonçalves, Gregório Faria, Guilherme F. L. Ferreira (*in memoriam*), ao Prof. Valtencir Zucolotto que agora está no Grupo de Nanomedicina e Nanotoxicologia do IFSC, e aos técnicos do Grupo de Polímeros – Ademir, Bertho, Níbio, Débora Balogh, Felipe, Bruno e Marcos Felipe, por me acolherem tão generosamente nesse Grupo, e por formarem uma verdadeira equipe, quase uma família. Aos Profs. Zílio, Cléber e Lino do Grupo de Fotônica do IFSC, sou muito grato pela paciência e pelo espaço físico e equipamentos cedidos ao longo desses anos todos. Agradeço também aos colegas da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru, pelos dois anos de agradável convivência e muitos ensinamentos. Aos Profs. Ron Shen e Alan Heeger devo toda a minha formação científica; seus exemplos inspiradores ficaram em minha memória, e busco incessantemente segui-los. Agradeço também às agências de fomento, CAPES, FINEP, CNPq e FAPESP, pelo generoso suporte financeiro que tornou possíveis os experimentos aqui relatados. A FINEP, em particular, apoiou a implantação do laboratório de espectroscopia não linear de interfaces, permitindo que eu iniciasse essa nova linha de pesquisa no Brasil. Devo também um agradecimento especial às excelentes secretárias Rosângela e Simone, pelo auxílio no dia-a-dia (e especialmente na elaboração do Memorial), e à Yvoninha e ao Joaquim Brasil pela ajuda na formatação da Tese. Finalmente, agradeço carinhosamente à minha esposa Fernanda, sempre paciente e companheira, e a meu pai, Luiz Carlos, pelo apoio incondicional e por despertar em mim o amor pela ciência.



## RESUMO

MIRANDA, P. B. **Espectroscopia não linear de interfaces e de polímeros semicondutores**. 2015. 261p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Esta Tese apresenta uma descrição comentada da minha contribuição científica após minha contratação no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP), em 2003. Nesse período, a minha atuação científica dividiu-se em duas linhas de pesquisa principais: (i) espectroscopia não linear de interfaces, e (ii) espectroscopia de polímeros semicondutores. Inicialmente apresento um panorama da relevância dos temas abordados: (a) a físico-química de superfícies e interfaces; (b) os polímeros semicondutores e a eletrônica orgânica. A seguir, além de relatar sucintamente os trabalhos de pesquisa realizados, agrupados por similaridade de tema, resalto as minhas contribuições científicas, a formação de estudantes, e como elas se inserem no cenário acadêmico do IFSC, do Brasil e do Mundo. Na área de espectroscopia não linear de interfaces, os trabalhos realizados englobaram diversos tópicos na físico-química de interfaces, como a adsorção molecular em metais, eletrocatalise, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, filmes poliméricos automontados (LbL – *Layer-by-Layer*) e, mais recentemente, interfaces envolvendo polímeros semicondutores. Entretanto, todos os trabalhos têm como tema comum o entendimento da organização de moléculas e das interações intermoleculares na interface entre dois meios. Na linha de espectroscopia de polímeros semicondutores minha atuação foi menos intensa, tanto pela falta de uma infraestrutura de laboratório própria quanto pelo menor número de estudantes envolvidos. Entretanto, sua relevância é significativa, com a implementação de um aparato para espectroscopia ultrarrápida em polímeros semicondutores no Grupo de Fotônica do IFSC, que foi utilizado para investigar processos de relaxação de energia nesses materiais na escala temporal de sub-picossegundos. Entretanto, talvez minha maior contribuição nesse período tenha sido a implantação do Laboratório de Espectroscopia Não linear de Interfaces (LENI) no Grupo de Polímeros do IFSC, e a divulgação das técnicas de espectroscopia não linear de interfaces na comunidade científica nacional. Esse laboratório é o único na América

Latina a disponibilizar essas técnicas que têm grande potencial para complementar vários estudos de interface que vêm sendo realizados no Brasil.

Palavras-chave: Superfícies e interfaces. Polímeros conjugados. Geração de soma de frequências. Geração de segundo harmônico. Espectroscopia ultrarrápida.



## ABSTRACT

MIRANDA, P. B. **Non-linear Spectroscopy of interfaces and of semiconducting polymers**. 2015. 261p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

This thesis presents an annotated description of my scientific contribution after my employment at the Institute of Physics at São Carlos, University of São Paulo (IFSC-USP) in 2003. During this period, my scientific activities divided into two main research lines (i) nonlinear spectroscopy of interfaces, and (ii) spectroscopy of semiconducting polymers. I initially show the relevance and present an overview of the topics covered: (a) the physical chemistry of surfaces and interfaces; (b) semiconducting polymers and organic electronics. Next, in addition to briefly reporting the research work carried out, grouped by similarity of topics, I emphasize my scientific contributions, the training of students, and how the research fits into the academic settings of IFSC, Brazil and worldwide. In the subject of nonlinear spectroscopy of interfaces, efforts encompassed various topics in the physical chemistry of interfaces, such as molecular adsorption on metals, electrocatalysis, Langmuir and Langmuir-Blodgett films, self-assembled (LbL – Layer-by-Layer) polymer films and, more recently, interfaces involving semiconducting polymers. However, all research projects have a common theme of understanding the organization of molecules and intermolecular interactions at an interface between two media. In the research on spectroscopy of semiconducting polymers, my accomplishments were not as numerous, both due to the lack of a dedicated laboratory infrastructure and to the lower number of students involved. However, their relevance is still quite significant, with the implementation of an apparatus for ultrafast spectroscopy in semiconducting polymers at the Photonics Group of IFSC, which was used to investigate energy relaxation processes in these materials in the time scale of sub-picoseconds. But perhaps my most significant contribution in this period has been the implementation of the Laboratory for Nonlinear Spectroscopy of Interfaces (LENI) in Polymer Group of IFSC, and spreading of nonlinear interface spectroscopy techniques to the national scientific community. This laboratory is the

only one in Latin America to provide these techniques that have great potential to complement various interface studies that are being carried out in Brazil.

Keywords: Surfaces and interfaces. Conjugated polymers. Sum-frequency generation. Second-harmonic generation. Ultrafast spectroscopy.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	5
RESUMO .....	7
ABSTRACT .....	9
1. INTRODUÇÃO .....	13
1.1. Relevância de superfícies e panorama da espectroscopia não linear de interfaces .....	13
1.2. Polímeros semicondutores e suas aplicações .....	17
1.3. Contexto dos trabalhos no Grupo de Polímeros do IFSC .....	22
2. ESPECTROSCOPIA NÃO LINEAR DE INTERFACES .....	25
2.1. Teoria básica das espectroscopias SFG e SHG .....	25
2.2. Aparato experimental implementado no Grupo de Polímeros do IFSC-USP ..	32
2.3. Potencialidades das espectroscopias SFG e SHG .....	34
2.4. Trabalhos realizados no IFSC .....	35
2.4.1. <i>Estrutura e interações de filmes de Langmuir</i> .....	35
2.4.2. <i>Estrutura de filmes “Layer-by-Layer” de polieletrólitos</i> .....	40
2.4.3. <i>Adsorção molecular em metais e eletrocatalise</i> .....	44
2.4.4. <i>Interfaces metal/polímero semicondutor</i> .....	46
3. ESPECTROSCOPIA DE POLÍMEROS SEMICONDUCTORES .....	213
3.1. Introdução aos polímeros conjugados .....	213
3.2. Espectroscopia dos polímeros conjugados .....	218
3.3. Espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova .....	222
3.4. Trabalhos realizados no IFSC .....	224
3.4.1. <i>Espectroscopia de excitação da fotocondutividade em PPV estirado</i> ....	224

3.4.2. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em MEH-PPV.....	225
3.4.3. Implementação de uma estação de espectroscopia ultrarrápida .....	227
3.4.4. Relaxação energética ultrarrápida de estados altamente excitados em MEH-PPV.....	230
4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	247
REFERÊNCIAS .....	251

## **1. INTRODUÇÃO**

Esta Tese apresenta uma descrição comentada da minha contribuição científica após minha contratação no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP), em 2003. O objetivo é detalhar um pouco mais as atividades de pesquisa que foram brevemente relatadas em meu Memorial, ressaltando as nossas contribuições científicas, a formação de estudantes, e como elas se inserem no cenário acadêmico do IFSC, do Brasil e do Mundo. Nesse período, a minha atuação científica dividiu-se em duas linhas de pesquisa principais: (i) espectroscopia não linear de interfaces, e (ii) espectroscopia de polímeros semicondutores.

Portanto, a Tese é organizada da seguinte forma. Nas seções subsequentes deste Capítulo descrevo a relevância das duas linhas de pesquisa no cenário científico mundial e o contexto das nossas contribuições no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do IFSC, enfatizando suas relações com outras linhas de pesquisa do Grupo e destacando nossas contribuições originais. No Capítulo 2, apresento uma descrição das técnicas de espectroscopia não linear de interfaces que foram implementadas no IFSC, incluindo sua teoria básica e potencialidades, seguida por comentários a respeito dos principais trabalhos realizados nessa linha de pesquisa, e anexando os artigos em periódicos arbitrados resultantes desses trabalhos. A intenção da narrativa é apenas comentar os principais avanços e conclusões, bem como o envolvimento de estudantes nos trabalhos. Maiores detalhes podem ser obtidos diretamente nos artigos em anexo. O Capítulo 3 mantém a mesma estrutura, mas apresentando inicialmente conceitos básicos sobre polímeros conjugados (semicondutores) e a fotofísica desses materiais, seguida por uma descrição dos principais trabalhos realizados nessa linha de pesquisa e anexando os artigos publicados. O Capítulo 4 apresenta comentários finais a cerca da minha trajetória acadêmica no IFSC, bem como perspectivas de trabalhos para os próximos anos.

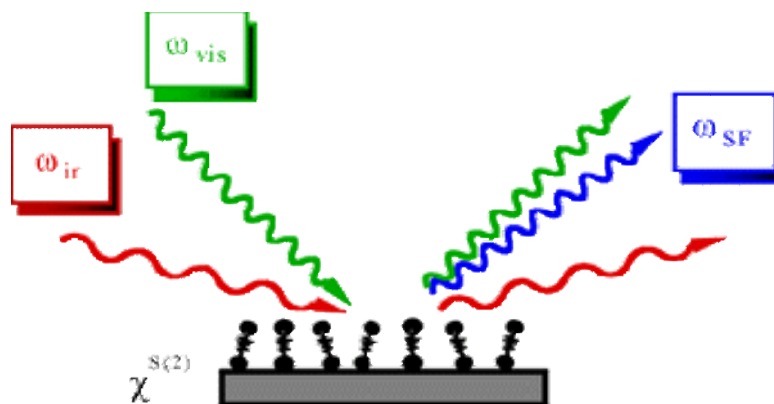
### **1.1. Relevância de superfícies e panorama da espectroscopia não linear de interfaces**

Superfícies e interfaces desempenham um papel fundamental em vários fenômenos de grande importância científica e tecnológica. Por exemplo: adsorção, corrosão, lubrificação, reações eletroquímicas, ação de detergentes e transporte através de membranas celulares, são fenômenos que ocorrem em superfícies ou interfaces envolvendo sólidos ou líquidos. Do ponto de vista científico, a estrutura e a reatividade de superfícies pode ser bem diferente daquelas no volume do mesmo material, devido a interações assimétricas experimentadas pelos átomos ou moléculas nas interfaces. O entendimento das propriedades superficiais de materiais, e como elas dependem das interações intermoleculares, pode ter um impacto tecnológico imenso, ao permitir o projeto de materiais otimizados para determinada aplicação. Um exemplo clássico disso é na área de catálise, onde o desempenho de catalizadores para a indústria química e petroquímica depende das suas propriedades interfaciais, obviamente com melhorias de desempenho representando economia financeira enorme, ou simplesmente a possibilidade de se obter novos produtos, ou o mesmo produto a partir de novas rotas de síntese mais econômicas. No contexto da nanotecnologia, ao reduzir-se as dimensões dos sistemas estudados a razão entre superfície e volume dos objetos aumenta, e com isso efeitos das interfaces podem se tornar essenciais para o entendimento das propriedades do sistema e para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas.

Pesquisas em fenômenos interfaciais vêm se desenvolvendo desde o século XIX,<sup>1</sup> mas nas últimas três décadas testemunhou-se um rápido desenvolvimento nessa área interdisciplinar, motivado principalmente por avanços em simulações computacionais<sup>2-4</sup> e pelo surgimento de novas técnicas experimentais, tais como as microscopias de tunelamento<sup>5-9</sup> e força atômica,<sup>10-11,12</sup> as difrações de nêutrons e de raios X de síncrotrons,<sup>13-19</sup> espectroscopia de fotoelétrons em condições ambientes,<sup>20</sup> absorção de raios X detectada por fotoelétrons,<sup>21</sup> etc.

Dois técnicas bastante poderosas e versáteis para o estudo de interfaces foram desenvolvidas no meio e final da década de 80 nos laboratórios do Prof. Y. R. Shen (Universidade da Califórnia, Berkeley). Trata-se da espectroscopia eletrônica e vibracional de superfícies através de processos ópticos não lineares de segunda ordem, como geração de segundo harmônico (*second-harmonic generation* – SHG) e da geração de soma de frequências (*sum-frequency generation* – SFG).<sup>22-24</sup> Em SFG, dois lasers de frequência  $\omega_1$  e  $\omega_2$  se sobrepõem na superfície da amostra e um sinal é emitido com frequência  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ , conforme ilustrado

esquemáticamente na Figura 1. SHG é um caso particular de SFG que ocorre quando  $\omega_1 = \omega_2$ .



**Figura 1 – Esquema da geração de soma de frequências em uma interface, onde um feixe de frequência visível (verde) é somado com outro no infravermelho médio (IR), resultando em um feixe refletido também visível (azul).**

Como os processos de segunda ordem são proibidos em meios com simetria de inversão na aproximação de dipolo elétrico, SHG e SFG podem ocorrer apenas na interface entre dois meios com simetria de inversão como, por exemplo, gases, líquidos e sólidos amorfos ou ainda com simetria cúbica. Isto faz com que as técnicas sejam intrinsecamente sensíveis a interfaces, de modo que apenas a superfície da amostra contribui, mesmo que o volume e a superfície tenham a mesma composição. Como técnicas ópticas são, em geral, não destrutivas e aplicáveis a qualquer interface acessível à luz. Usando-se lasers sintonizáveis no visível, SHG pode fornecer o espectro eletrônico de moléculas (ou estados do contínuo eletrônico) na superfície, enquanto que SFG utiliza lasers sintonizáveis no infravermelho médio para obter o espectro vibracional de moléculas na interface. Além da informação espectral que, em geral, está intimamente relacionada com a estrutura da superfície, ambas as técnicas permitem obter informações sobre a orientação de moléculas nas superfícies se houver um modelo razoável para a hiperpolarizabilidade das moléculas em questão.<sup>25</sup> Pode-se também monitorar adsorção molecular *in situ* e em tempo real.<sup>26</sup> Como normalmente lasers de pulsos ultracurtos são utilizados na implementação da técnica, também é possível estudar dinâmica de excitações moleculares com resolução temporal de femtossegundos (fs)

a nanossegundos (ns).<sup>27,28</sup> Todas essas características tornam a espectroscopia (vibracional) SFG extremamente poderosa e versátil para o estudo de interfaces.

Por exemplo, devido à sua sensibilidade intrínseca a interfaces ela pode ser empregada em situações onde outras técnicas falham, como no estudo da superfície livre de líquidos puros.<sup>29</sup> Desde suas primeiras aplicações, ficou claro que ela poderia analisar qualitativamente, e com alta sensibilidade, a conformação de cadeias alquila de lipídeos e surfactantes,<sup>30</sup> o que vem sendo bastante explorado na literatura até hoje.<sup>31-33</sup> A espectroscopia SFG também é muito explorada na área de eletroquímica,<sup>34,35</sup> onde sua especificidade a interfaces oferece a oportunidade única de investigar moléculas adsorvidas em eletrodos, sem qualquer contribuição dos reagentes e produtos em solução. O caráter de espectroscopia vibracional permite investigar também a interação das moléculas adsorvidas na interface com o substrato ou com outras moléculas ou íons em solução. Por exemplo, vários estudos utilizam a espectroscopia SFG para investigar a interação de monocamadas de lipídeos na superfície da água (os chamados filmes de Langmuir) com íons<sup>36</sup> ou outras biomoléculas em solução.<sup>37</sup> Portanto, a espectroscopia SFG vem se tornando cada vez mais popular na área de físico-química de interfaces, e tem contribuindo significativamente para o entendimento de como moléculas se organizam e interagem em interfaces.

Mais recentemente, a extensão da espectroscopia SFG para obtenção de imagens de interfaces foi demonstrada.<sup>38-41</sup> Com a microscopia SFG pode-se obter imagens com sensibilidade intrínseca a interfaces e discriminar regiões quimicamente distintas através do seu espectro vibracional. Algumas outras técnicas de microscopia (microscopia de foga atômica – AFM, microscopia Raman e infravermelho, microscopia a ângulo de Brewster – BAM, etc.) também têm sensibilidade para detectar uma monocamada orgânica, podem inclusive em alguns casos oferecer informações químicas e têm em geral boa resolução espacial (< 1  $\mu\text{m}$ ). Porém, todas elas possuem a desvantagem de ter aplicabilidade limitada, tornando a microscopia SFG uma alternativa bastante atrativa. Contudo, na maioria das aplicações de microscopia SFG até o momento,<sup>38-40</sup> a resolução espacial é relativamente pobre e os sistemas estudados possuem alta não linearidade, facilitando a aquisição das imagens. Além disso, o grande potencial da técnica não foi completamente explorado, pois seria de grande interesse demonstrar uma aplicação onde nenhuma outra técnica de microscopia fosse aplicável, como no



caso em que a superfície e o volume têm a mesma composição. Por isso, estamos no momento investindo também na montagem e aplicação de um microscópio SFG em nosso laboratório. Minhas contribuições na área de espectroscopia não linear de interfaces, após a contratação no IFSC-USP, serão descritas no Capítulo 2.

## 1.2. Polímeros semicondutores e suas aplicações

Por muito tempo o grande interesse na produção e desenvolvimento de polímeros foi por suas propriedades mecânicas e alta resistividade elétrica. Entretanto, uma nova classe de polímeros surgiu a partir da década de 70, com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno.<sup>42</sup> Esses materiais, chamados de polímeros conjugados, têm uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da sua cadeia principal, que resulta em uma estrutura eletrônica típica de semicondutores, como será detalhado no Capítulo 3. Assim, o interesse científico e tecnológico em polímeros conjugados foi crescendo gradualmente, pois eles combinam as propriedades mecânicas típicas de polímeros convencionais (resistência e flexibilidade) com as propriedades elétricas de semicondutores e metais. A partir da descoberta da emissão de luz em diodos poliméricos na década de 1990,<sup>43</sup> a pesquisa nesse tipo de material cresceu rapidamente, dando origem à chamada eletrônica orgânica, na qual os dispositivos eletrônicos se baseiam não só em polímeros conjugados, como também em moléculas orgânicas conjugadas pequenas, cujos filmes finos são usualmente fabricados por evaporação térmica (em contraste com filmes poliméricos, que usualmente são produzidos por técnicas de deposição mais simples e versáteis<sup>44</sup> como, por exemplo, deposição giratória – *spin-coating*, jato de tinta ou processamento em rolo). Portanto, os materiais orgânicos possuem várias aplicações potenciais em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (diodos emissores de luz orgânicos – OLEDs,<sup>45</sup> transistores por efeito de campo – FETs,<sup>46</sup> dispositivos fotovoltaicos orgânicos – OPVs,<sup>47,48</sup> biossensores,<sup>49</sup> etc.) e, conseqüentemente, ocupam lugar de destaque na pesquisa mundial em materiais de alto desempenho. A Figura 5 ilustra de modo geral a estrutura de alguns desses dispositivos, em geral baseados em multicamadas de filmes finos orgânicos e inorgânicos/metálicos.

A eletrônica orgânica promete uma revolução tecnológica.<sup>50</sup> Uma das vantagens do uso de materiais orgânicos em dispositivos eletrônicos é a multitude

de estruturas químicas disponíveis, além de misturas de compostos, resultando em materiais com diferentes características. Também permitem a produção de componentes com outras propriedades interessantes de materiais orgânicos, como flexibilidade e transparência, além de possibilitar a fabricação de dispositivos utilizando condições mais amenas e econômicas do que no caso de materiais inorgânicos. Atualmente os dispositivos eletrônicos vêm se inserindo cada vez mais nos objetos e atividades do cotidiano, e isso torna fundamental a produção de dispositivos com baixo custo e de fácil aplicação em diversos tipos de substratos. Por exemplo, a Figura 2 mostra uma TV baseada em OLEDs fabricada em substrato curvo, já disponível comercialmente, e a Figura 3 mostra uma aplicação de painéis fotovoltaicos poliméricos flexíveis.



**Figura 2 – Televisor com tela curva a base de OLEDs fabricada pela LG®.**

A variabilidade da estrutura química de materiais orgânicos é particularmente interessante para aplicação em mostradores baseados em OLEDs, como aqueles que já estão disponíveis em aparelhos móveis (Figura 4), pois possibilita maior controle das cores emitidas. A estrutura básica de OLEDs está ilustrada na Figura 5, e tipicamente consiste em um material emissor de luz disposto entre uma camada de um material transportador de elétrons em contato com um catodo, e uma camada de

material transportador de buracos em contato com um anodo. As camadas são depositadas sobre substratos transparentes para permitir a emissão da luz, e frequentemente utiliza-se óxido de índio-estanho (ITO) como anodo transparente.

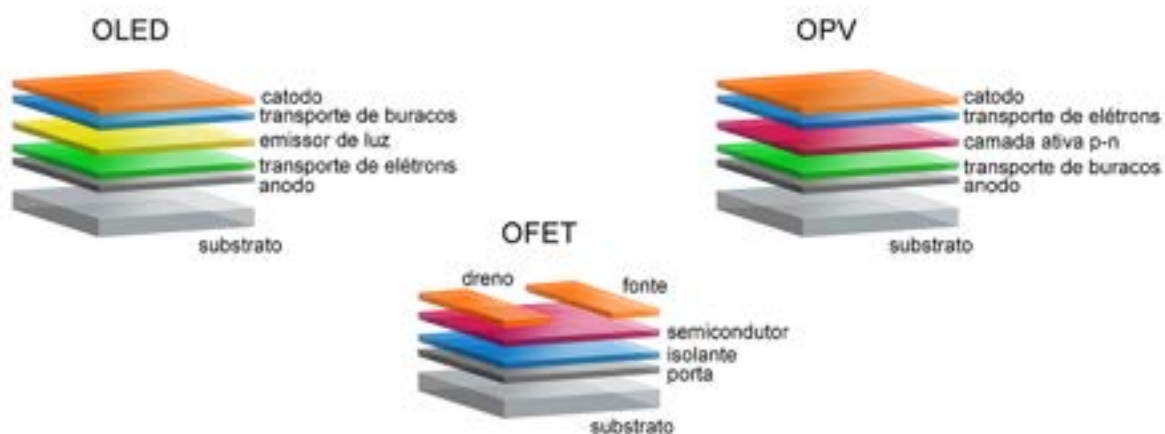


Figura 3 – Ponto de ônibus com iluminação noturna abastecida por energia solar gerada na cobertura de painéis de OPV (Konarka<sup>®</sup>).



Figura 4 – Visor AMOLED (*Active-Matrix Organic Light Emitting Diodes*) fabricado pela Samsung<sup>®</sup>, com produção em larga escala para dispositivos móveis.

Outra aplicação de destaque são as células fotovoltaicas (OPVs), onde os polímeros conjugados absorvem energia luminosa e convertem-na em energia elétrica, o que consiste em um processo de geração de energia limpa. OPVs são construídos com uma camada fotossensível com uma mistura de um material receptor e um doador de elétrons. Essa camada é depositada entre um catodo e um anodo, com uma camada para transporte de buracos e elétrons entre os eletrodos e a camada ativa (Figura 5). Entre as vantagens das células solares orgânicas em relação àquelas a base de materiais inorgânicos está a possibilidade de integrar esses dispositivos em tecidos e objetos de uso cotidiano.



**Figura 5 – Esquema das estruturas típicas de alguns dispositivos orgânicos.**

Mais uma aplicação de grande interesse é a fabricação de FETs orgânicos. Os transistores inorgânicos foram desenvolvidos na década de 50, substituindo as válvulas e sendo então responsáveis pelos grandes avanços da eletrônica nas décadas seguintes. São dispositivos fundamentais em circuitos, atuando como amplificadores ou chaveadores de corrente. Possuem três terminais, chamados dreno, fonte e porta. O eletrodo de porta modula a passagem de corrente entre dreno e fonte ao longo do material semicondutor, que é isolado do eletrodo de porta por uma camada de dielétrico, como ilustrado na Figura 5. FETs orgânicos são direcionados a aplicações diferentes dos transistores inorgânicos. Os valores de mobilidade de carga são bem mais baixos em semicondutores orgânicos, resultando em dispositivos mais lentos e inviabilizando a substituição de materiais inorgânicos em processadores, por exemplo. O interesse no uso de FETs orgânicos está na aplicação em artigos de uso cotidiano nos quais não é fundamental uma alta

velocidade de chaveamento. O desenvolvimento de transistores orgânicos possibilita a fabricação de etiquetas RFID (*Radio Frequency Identification*), memórias, displays e diversos circuitos em material orgânico para aplicação em objetos de uso comum, com a vantagem das excelentes propriedades mecânicas desses materiais e potencialmente a um custo muito mais baixo que o dos transistores inorgânicos.

Por outro lado, a utilização e produção comercial de dispositivos eletrônicos orgânicos enfrentam barreiras, como o reduzido tempo de vida em funcionamento e a eficiência que ainda vem sendo melhorada.<sup>51,52</sup> É preciso entender mais detalhadamente os processos envolvidos no funcionamento dos dispositivos visando maior eficiência e possibilitando o desenvolvimento racional de novos materiais para vencer as barreiras que atualmente limitam seu desempenho. Também se deve estudar o processo de degradação do material e os fatores que influenciam a perda de performance elétrica. As estratégias para aprimoramento desses itens vão desde a síntese de polímeros mais eficientes e resistentes a oxidação, técnicas mais eficientes de encapsulamento, até arquiteturas cada vez mais sofisticadas para construção de dispositivos.<sup>53</sup> Entretanto, os avanços tecnológicos podem ser bem mais significativos quando as causas daqueles problemas forem identificadas, como por exemplo, os mecanismos moleculares responsáveis pela limitação da eficiência e degradação dos dispositivos. Deve-se ressaltar que mesmo os processos óticos primários nesses materiais, como por exemplo a geração de portadores de carga em células solares, não são ainda completamente entendidos e não existe um consenso quanto à sua natureza.<sup>54</sup>

Para a compreensão desses mecanismos tem sido usado um arsenal de técnicas espectroscópicas convencionais.<sup>55-59</sup> Além delas, a espectroscopia ultrarrápida é outra ferramenta poderosa, pois possibilita o estudo de processos radiativos e não radiativos, na escala de tempo de femtossegundos (fs), permitindo a investigação da formação dos estados primários e sua evolução na escala de tempo de picossegundos (ps) a nanossegundos (ns).<sup>60</sup> Por exemplo, no caso de OLEDs, a emissão óptica pode ser caracterizada por espectros de fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL), dando informação sobre a recombinação de cargas e formação de éxcitons no material ativo. Espectroscopia de absorção transiente ou luminescência atrasada pode ser usada para investigar éxcitons tripleto nos materiais emissores, cuja fotofísica está intimamente relacionada à supressão da luminescência e a eficiência dos dispositivos.<sup>61</sup> Em dispositivos OPVs, tanto os

processos primários de fotogeração de carga nos materiais (na escala de tempo de fs a ps), quanto a recombinação dessas cargas ao tentar migrar para os eletrodos (na escala temporal de ns a ms), podem ser investigados com espectroscopia de absorção fotoinduzida transiente.<sup>60,62</sup> Ambos os processos influenciam diretamente na eficiência dos dispositivos. Mesmo em dispositivos que não são optoeletrônicos, como FETs, a espectroscopia pode ser uma ferramenta poderosa para sua caracterização. Por exemplo, espectros de absorção e PL dão informações indiretas sobre a agregação e ordenamento das moléculas orgânicas, que afetam o transporte de carga no semicondutor orgânico. Espectroscopia e microscopia de modulação de refletividade ou absorção podem ser usadas para mapear espacialmente a distribuição de carga e campo elétrico no canal de condução de FETs orgânicos.<sup>63</sup> De modo análogo, processos ópticos não lineares, como SHG e SFG, vem sendo utilizados para investigar a distribuição de campo elétrico em diversos dispositivos orgânicos,<sup>64-66</sup> inclusive com a possibilidade de mapear a dinâmica de transporte de carga em FETs orgânicos.<sup>67</sup>

Espero que essa breve introdução ao tema de polímeros conjugados tenha mostrado não só a sua relevância, mas também como técnicas espectroscópicas são importantes para levar a avanços científicos nessa área, com potencial impacto tecnológico. Minhas contribuições nessa área de espectroscopia de polímeros semicondutores serão descritas principalmente no Capítulo 3, embora os estudos utilizando espectroscopia não linear estejam descritos no final do Capítulo 2.

### **1.3. Contexto dos trabalhos no Grupo de Polímeros do IFSC**

Nesta seção comento sobre a relação dos meus trabalhos desenvolvidos no IFSC, dentro das duas linhas de pesquisa descritas acima, com as atividades de pesquisa de outros professores do Grupo de Polímeros do IFSC.

Logo após a implantação do Laboratório de Espectroscopia Não linear de Interfaces (LENI) no Grupo de Polímeros do IFSC, em 2005, os primeiros trabalhos realizados foram motivados pela intensa atividade de pesquisa em sensores e biossensores, coordenada pelo prof. Osvaldo Novais de Oliveira Jr. Em muitos desses sensores são utilizados filmes de polieletrólitos produzidos por adsorção camada-a-camada, os chamados filmes *Layer-by-Layer* (LbL). Embora muito fosse conhecido a respeito da estrutura geral desses filmes, pouca informação a nível

molecular era disponível, de modo que iniciamos um estudo desses filmes, usando a espectroscopia não linear de interfaces, para investigar a estrutura molecular dos filmes LbL em todas as etapas do processo de fabricação (adsorção, enxágue e secagem). Esse tipo de trabalho se estendeu por vários anos inicialmente com polieletrólitos simples disponíveis comercialmente, e depois em colaboração com a profa. Denise F. S. Petri, do Instituto de Química da USP, estudando filmes de outros polieletrólitos sintetizados pelo grupo dela.

Além dos filmes LbL, outros tipos de filmes finos utilizados na fabricação de sensores e biossensores são os filmes de Langmuir (monocamadas orgânicas na superfície da água) e de Langmuir-Blodgett (filmes de Langmuir transferidos para um substrato sólido). Inicialmente em colaboração com o prof. Osvaldo, também investigamos a estrutura e interação desses tipos de filmes usando a técnica de espectroscopia não linear de interfaces, primeiramente em filmes de Langmuir-Blodgett, que podem ser preparados previamente e depois levados ao aparato do LENI. A partir de 2008, construímos uma cuba de Langmuir que podia ser acoplada ao espectrômetro não linear, e assim iniciamos estudos em filmes de Langmuir (na superfície da água), investigando como sua estrutura é afetada pela interação com íons, polímeros ou biomoléculas em solução. Esses estudos estão em andamento até hoje.

Na área de espectroscopia de polímeros semicondutores, inicialmente os meus trabalhos foram motivados por resultados obtidos durante meu pós-doutoramento no grupo do prof. Alan Heeger, na UCSB, e portanto sem muita relação com as atividades de pesquisa desenvolvidas no Grupo de Polímeros do IFSC na área de eletrônica orgânica, que é liderada pelo prof. Roberto Faria. Entretanto, mais recentemente iniciamos estudos de interfaces metal/polímero conjugado, que são diretamente relevantes para a performance de todos os dispositivos orgânicos, e também começamos fabricar e investigar FETs poliméricos com as técnicas de espectroscopia não linear de interfaces. Nesses dois últimos tópicos, e principalmente no último, o envolvimento de estudantes e pós-doutorandos do prof. Faria foi crucial. Finalmente, as técnicas de espectroscopia resolvida no tempo aplicadas a polímeros conjugados, que implementamos recentemente, são de grande interesse para a linha de pesquisa do prof. Faria, de modo que em breve nossa interação deve ser muito incrementada.

Obviamente que além desses trabalhos motivados pelas linhas de pesquisa que já existiam no Grupo de Polímeros do IFSC antes da minha contratação, também conduzi projetos de pesquisa próprios e independentes, tanto na área de espectroscopia de polímeros conjugados (como a implantação e utilização da espectroscopia ultrarrápida), quanto na linha de espectroscopia de interfaces (como o estudo de adsorção de moléculas em metais e eletrocatalise, ou da interação da água com interfaces – em andamento). De qualquer forma, provavelmente a minha maior contribuição ao IFSC e ao Brasil foi implantar as técnicas avançadas de espectroscopia não linear de interfaces, treinando estudantes e criando uma comunidade de colaboradores e interessados na sua aplicação. O LENI ainda é o único laboratório desse tipo na América Latina, e em todo o mundo há poucas dezenas de grupos que dominam essas técnicas.



## 2. ESPECTROSCOPIA NÃO LINEAR DE INTERFACES

### 2.1. Teoria básica das espectroscopias SFG e SHG

Nesta seção descreveremos os princípios básicos e potencialidades da espectroscopia eletrônica e vibracional de superfícies através de processos óticos não lineares de segunda ordem, como geração de segundo harmônico (SHG) e geração de soma de frequências (SFG). Maiores detalhes estão disponíveis na literatura.<sup>22,25,68-72</sup>

Na espectroscopia SFG, dois feixes de laser com frequência  $\omega_1$  e  $\omega_2$  se sobrepõem em um material e um terceiro feixe é gerado com frequência  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ . SHG é um caso particular de SFG que ocorre quando  $\omega_1 = \omega_2$ , ou seja, utilizando apenas um laser de excitação. Descreve-se a seguir a teoria básica da espectroscopia SFG e suas potencialidades.

A polarização induzida pela interação da radiação de alta intensidade com a matéria pode ser representada de modo perturbativo por uma série de potências do campo elétrico da onda incidente  $\vec{E}(r, t)$ , Eq. (1). Cada ordem vem multiplicada por um termo, a susceptibilidade elétrica daquela ordem, que representa a resposta da matéria devido à interação de ordem  $n$  com o campo incidente. O processo SFG resulta do termo de segunda ordem, a susceptibilidade elétrica de segunda ordem,  $\vec{\chi}^{(2)}$  na Eq. (1). Neste contexto, os efeitos não lineares de segunda ordem decorrem da interação conjunta de dois feixes laser de frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , que no caso de interesse estão na região espectral do visível e do infravermelho médio, respectivamente.

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \dots \quad (1)$$

$\vec{\chi}^{(2)}$  é um tensor de posto 3. Substituindo o campo elétrico resultante da superposição de duas ondas de frequências  $\omega_1$  e  $\omega_2$ ,  $\vec{E}$  da Eq. (2), no termo de segunda ordem da Eq. (1), obtêm-se polarizações com novas frequências  $\omega_3$ , que por sua vez geram ondas eletromagnéticas correspondentes aos processos de geração de segundo harmônico (SHG,  $\omega_3 = 2\omega_1$  ou  $\omega_3 = 2\omega_2$ ), geração de diferença de frequências (DFG,  $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ ), retificação óptica (OR,  $\omega_3 = 0$ ) e a

geração de soma de frequências (SFG,  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ). A polarização de segunda ordem para o processo SFG está mostrada na Eq. (3). Assim, SHG e SFG são usualmente empregadas para gerar novas frequências de luz a partir de feixes de laser de alta intensidade.<sup>70,72</sup>

$$\vec{E}(\mathbf{r}, t) = \vec{E}_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_1 t)} + \vec{E}_2 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_2 t)} + c. c. \quad (2)$$

$$\vec{P}_{\text{SFG}}^{(2)} = \vec{\chi}^{(2)} : (\vec{E}_1 \vec{E}_2 e^{i[(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t]} + c. c.) \quad (3)$$

As componentes cartesianas da amplitude da polarização de segunda ordem do processo SFG, que oscila na frequência  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ , são dadas pela Eq. (4). A Figura 6 mostra o sistema de coordenadas usualmente utilizado, com a interface entre os meios 1 e 2 no plano xy, com os três feixes no plano de incidência xz, e com polarizações  $\hat{s}$  ou  $\hat{p}$ .

$$P_{\text{SFG},i}^{(2)} = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \vec{\chi}_{ijk}^{(2)} : E_{j,1} E_{k,2} \quad (4)$$

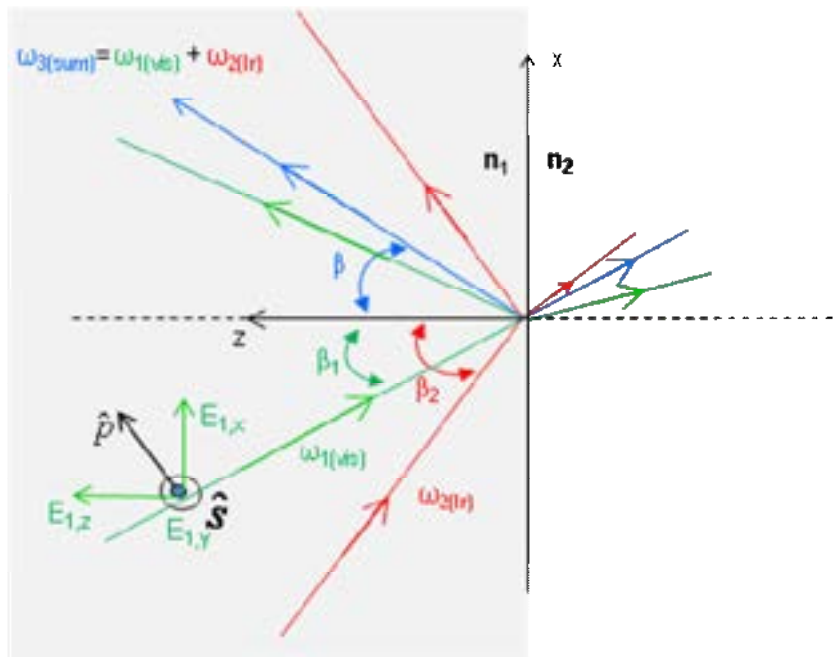


Figura 6 – Arranjo geométrico dos feixes incidentes (visível e infravermelho) e do feixe SFG.

Em um meio centrossimétrico cada elemento do tensor  $\vec{\chi}_{ijk}^{(2)}$  deve ser invariante sob a simetria de inversão, ou seja,  $\vec{\chi}_{ijk}^{(2)} = \vec{\chi}_{-i-j-k}^{(2)}$ . Contudo, por ser um tensor de posto 3, a operação de inversão em  $\chi_{ijk}^{(2)}$  troca seu sinal:  $-\vec{\chi}_{ijk}^{(2)} = \vec{\chi}_{-i-j-k}^{(2)}$ .

Portanto, conclui-se que em meios centrossimétricos  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)} = 0$ , e deste modo um sinal SFG só pode ser gerado em meios que não possuem simetria de inversão.<sup>22,68,69</sup> Entretanto, na interface entre dois meios centrossimétricos, para os quais  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)} = 0$  em cada um, as interações são assimétricas pelo menos ao longo do eixo z, de modo que a interface pode apresentar um tensor  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)} \neq 0$ . Assim, o sinal SFG só pode vir das interfaces, onde ainda há a distribuição aleatória das orientações moleculares no plano da interface, mas em geral não ao longo do eixo z. Essa é a origem da especificidade a interfaces das técnicas de espectroscopia não linear de interfaces de segunda ordem (SFG e SHG).

Diz-se nesse caso que a superfície (isotrópica no plano) possui grupo de simetria  $C_{\infty}$ , fazendo com que os 27 elementos de  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)}$  sejam reduzidos para apenas 4 não nulos (com número par de componentes x e y):

$$\overleftrightarrow{\chi}_{zxx}^{(2)} = \overleftrightarrow{\chi}_{zyy}^{(2)}, \overleftrightarrow{\chi}_{xzx}^{(2)} = \overleftrightarrow{\chi}_{yzy}^{(2)}, \overleftrightarrow{\chi}_{xxx}^{(2)} = \overleftrightarrow{\chi}_{yyz}^{(2)} \text{ e } \overleftrightarrow{\chi}_{zzz}^{(2)}. \quad (5)$$

A partir do tensor  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)}$  obtém-se a intensidade do sinal SFG através da solução de uma equação de ondas tendo como fonte a polarização não-linear de segunda ordem relativa ao processo SFG, dada pela Eq. (4).<sup>70</sup> São gerados assim dois feixes de frequência  $\omega = \omega_3$ , um na direção de reflexão e outro na direção de transmissão para os feixes incidentes ( $\omega_1$  e  $\omega_2$ ). O feixe SFG refletido é emitido com ângulo  $\beta$ , conforme ilustrado na Figura 6, que é determinado pela conservação de momento (*phase matching*) ao longo da superfície:

$$k \sin \beta = k_1 \sin \beta_1 + k_2 \sin \beta_2 \quad (6)$$

onde  $k_i$  é o vetor de onda do feixe de frequência  $\omega_i$ . A intensidade do sinal SFG refletido é então dada pela

$$I(\omega) = \frac{8\pi^3 \omega^2 \sec^2(\beta)}{c^3 n_1(\omega) n_1(\omega_1) n_1(\omega_2)} \left| \overleftrightarrow{\chi}_{\text{eff}}^{(2)} \right|^2 I_1(\omega_1) I_2(\omega_2) \quad (7)$$

onde  $I_1(\omega_1)$  e  $I_2(\omega_2)$  são as intensidades dos campos  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$ , mostrados na Figura 6, e  $\overleftrightarrow{\chi}_{\text{eff}}^{(2)}$ , definido na Eq. (8), é a susceptibilidade não linear efetiva obtida em um experimento de SFG. Nela estão contabilizadas as correções dos campos elétricos na interface em relação aos campos incidentes, através dos fatores de Fresnel  $\vec{L}(\omega_i)$ , as polarizações dos campos elétricos  $\hat{e}_i(\omega_i)$  e o tensor da susceptibilidade não linear da interface,  $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ .

$$\vec{\chi}_{\text{eff}}^{(2)} = [\hat{e}(\omega) \cdot \vec{L}(\omega)] \vec{\chi}^{(2)} : [\vec{L}(\omega_1) \cdot \hat{e}_1(\omega_1)] \cdot [\vec{L}(\omega_2) \cdot \hat{e}_2(\omega_2)] \quad (8)$$

O tensor  $L_{ij}$  é diagonal, e seus elementos são os fatores de Fresnel de transmissão usuais, apenas expressos em termos das componentes cartesianas dos campos, com a diferença que na direção  $z$  é preciso considerar que a condição de continuidade é para o deslocamento elétrico,  $D_z = \epsilon E_z = n^2 E_z$ . Em geral, o índice de refração da interface não é necessariamente igual a  $n_1$  ou  $n_2$ , de modo que se adota no modelo um valor genérico  $n'$  para o mesmo. Assim, os fatores de Fresnel são dados por:

$$\begin{aligned} L_{xx}(\Omega) &= \frac{2n_1(\Omega) \cos \gamma}{n_1(\Omega) \cos \gamma + n_2(\Omega) \cos \beta} \\ L_{yy}(\Omega) &= \frac{2n_1(\Omega) \cos \beta}{n_1(\Omega) \cos \beta + n_2(\Omega) \cos \gamma} \\ L_{zz}(\Omega) &= \frac{2n_2(\Omega) \cos \beta}{n_1(\Omega) \cos \gamma + n_2(\Omega) \cos \beta} \left( \frac{n_1(\Omega)}{n'(\Omega)} \right)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

onde  $n_i(\Omega)$  é o índice de refração do meio  $i$  na frequência  $\Omega$  do feixe considerado,  $\beta$  é seu ângulo de incidência e  $\gamma$  é o ângulo de refração do mesmo feixe no meio 2 ( $n_1(\Omega) \sin \beta = n_2(\Omega) \sin \gamma$ ).

Comumente se expressa  $\vec{\chi}_{\text{eff}}^{(2)}$  para cada conjunto de polarizações dos três feixes envolvidos ( $\hat{s}$  ou  $\hat{p}$  para cada feixe, Figura 6) em termos dos  $\vec{\chi}_{ijk}^{(2)}$  não nulos, o que leva ao conjunto de polarizações das Eqs. (10), onde índices de cada  $\vec{\chi}_{\text{eff}}^{(2)}$  referem-se às polarizações dos feixes de frequências  $\omega$ ,  $\omega_1$  e  $\omega_2$ , respectivamente.

$$\begin{aligned} \vec{\chi}_{\text{eff,ssp}}^{(2)} &= L_{yy}(\omega) L_{yy}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \sin \beta_2 \vec{\chi}_{yyz}^{(2)} \\ \vec{\chi}_{\text{eff,sps}}^{(2)} &= L_{yy}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \beta_1 \vec{\chi}_{yyz}^{(2)} \\ \vec{\chi}_{\text{eff,pss}}^{(2)} &= L_{zz}(\omega) L_{yy}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \beta \vec{\chi}_{zyy}^{(2)} \\ \vec{\chi}_{\text{eff,ppp}}^{(2)} &= -L_{xx}(\omega) L_{xx}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \cos \beta \cos \beta_1 \sin \beta_2 \vec{\chi}_{xxx}^{(2)} \\ &\quad -L_{xx}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \cos \beta \sin \beta_1 \cos \beta_2 \vec{\chi}_{zxx}^{(2)} \\ &\quad +L_{zz}(\omega) L_{xx}(\omega_1) L_{xx}(\omega_2) \sin \beta \cos \beta_1 \cos \beta_2 \vec{\chi}_{zxx}^{(2)} \\ &\quad +L_{zz}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{zz}(\omega_2) \sin \beta \sin \beta_1 \sin \beta_2 \vec{\chi}_{zxx}^{(2)} \end{aligned} \quad (10)$$

Logo, para cada conjunto de polarizações dos feixes, obtém-se experimentalmente o módulo quadrado da susceptibilidade elétrica efetiva de segunda ordem (Eqs. (10)). Por exemplo, a medida de  $\vec{\chi}_{\text{eff,ssp}}^{(2)}$  está diretamente

ligada a  $\overleftrightarrow{\chi}_{yyz}^{(2)}$  apenas. Assim, as quatro combinações de polarizações indicadas nas Eqs. (10) fornecem todos os elementos não nulos de  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)}$  para uma superfície isotrópica.

O processo SFG pode se tornar uma espectroscopia vibracional de interfaces desde que um dos feixes laser seja sintonizável no infravermelho e o outro tenha frequência no visível. Assim a resposta molecular contida na susceptibilidade não linear de segunda ordem apresenta ressonâncias nas frequências dos modos vibracionais moleculares, de modo que a intensidade do sinal SFG em  $\omega_3$  varia com a sintonização do feixe infravermelho, obtendo-se assim um espectro contendo picos nas ressonâncias vibracionais. No caso de superfícies e interfaces,<sup>70,72</sup>  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)}$  apresenta uma resposta ressonante com a frequência infravermelha,  $\overleftrightarrow{\chi}_{R,ijk}^{(2)}$ , e uma resposta não ressonante, independente de  $\omega_2$  (contribuições de todas as outras ressonâncias eletrônicas e vibracionais fora da região de interesse),  $\overleftrightarrow{\chi}_{NR,ijk}^{(2)}$  :

$$\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)} = \overleftrightarrow{\chi}_{R,ijk}^{(2)} + \overleftrightarrow{\chi}_{NR,ijk}^{(2)} \quad (11)$$

A contribuição ressonante das moléculas na interface,  $\overleftrightarrow{\chi}_{R,ijk}^{(2)}$ , está diretamente ligada ao tensor de hiperpolarizabilidade molecular de segunda ordem – propriedade molecular microscópica que também é um tensor de posto 3,  $\alpha_{lmn}^{(2)}$  – através de uma transformação de coordenadas do referencial da molécula (l,m,n) para o referencial do laboratório (i,j,k), conforme mostrado na Eq. (12). Nessa expressão, os colchetes indicam uma média sobre as orientações moleculares na interface e N é a densidade superficial de moléculas.

$$\overleftrightarrow{\chi}_{R,ijk}^{(2)} = N \sum_{lmn} \langle (\hat{i} \cdot \hat{l})(\hat{j} \cdot \hat{m})(\hat{k} \cdot \hat{n}) \rangle \alpha_{lmn}^{(2)} \quad (12)$$

A Eq. (12) mostra que se há um modelo para a polarizabilidade não linear da molécula  $\alpha_{lmn}^{(2)}$ , as medidas dos elementos do tensor  $\overleftrightarrow{\chi}_{ijk}^{(2)}$  podem ser usadas para determinar a orientação molecular média na interface.

A expressão microscópica de  $\alpha_{lmn}^{(2)}$ , obtida a partir de teoria de perturbação dependente do tempo de segunda ordem,<sup>70</sup> leva à dependência de  $\overleftrightarrow{\chi}_{R,ijk}^{(2)}$  com os modos vibracionais moleculares:

$$\alpha_{lmn}^{(2)} = \sum_q \frac{1}{2\omega_q} \frac{1}{(\omega_q - \omega_2 - i\Gamma_q)} \frac{\partial \mu_n}{\partial Q} \frac{\partial \alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q}, \quad (13)$$

onde

$$\frac{\partial \mu_n}{\partial Q} = \sqrt{\frac{2\omega_q}{\hbar}} \langle q | \mu_n | g \rangle \quad \text{e}$$

$$\frac{\partial \alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q} = \sqrt{\frac{2\omega_q}{\hbar}} \sum_n \left( \frac{\langle g | \mu_l | n \rangle \langle n | \mu_m | q \rangle}{\omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} - \frac{\langle n | \mu_l | q \rangle \langle g | \mu_m | n \rangle}{\omega_1 - \omega_{qn} + i\Gamma_{qn}} \right) \quad (14)$$

Nas Eqs. (13) e (14),  $\omega_q$  e  $\Gamma_q$  são a frequência de vibração e a largura espectral do modo vibracional  $q$  da molécula;  $\alpha^{(1)}$ ,  $\mu$  e  $Q$  são o tensor de polarizabilidade linear, o momento de dipolo e a coordenada generalizada dos modos vibracionais moleculares;  $|g\rangle$  é o estado fundamental eletrônico e vibracional de uma molécula,  $|q\rangle$  um estado vibracional excitado no estado fundamental eletrônico e  $|n\rangle$  é um estado eletrônico e vibracional excitado. Estes estados eletrônicos e vibracionais envolvidos na espectroscopia SFG estão ilustrados na Figura 7. Nota-se na Eq. (13) que quando  $\omega_2$  é sintonizado a fim de entrar em ressonância com  $\omega_q$ , há um aumento ressonante de  $\alpha_{lmn}^{(2)}$ , e portanto do sinal SFG, produzindo assim o espectro vibracional das moléculas na interface. A absorção no infravermelho e o espalhamento Raman têm suas intensidades diretamente proporcionais ao módulo quadrado de  $\frac{\partial \mu_n}{\partial Q}$  e  $\frac{\partial \alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q}$ , respectivamente mostrados nas Eqs. (14). O produto destes dois últimos termos que aparece na expressão para  $\alpha_{lmn}^{(2)}$ , Eq. (13), implica que ambos devem ser não nulos para que haja atividade SFG de um modo vibracional. Ou seja, um modo vibracional somente é ressonante em SFG se ele é simultaneamente ativo no espectro de absorção de infravermelho e no espectro Raman. Essa regra de seleção mais estrita implica que geralmente os espectros SFG são menos complexos que os Raman e infravermelho.

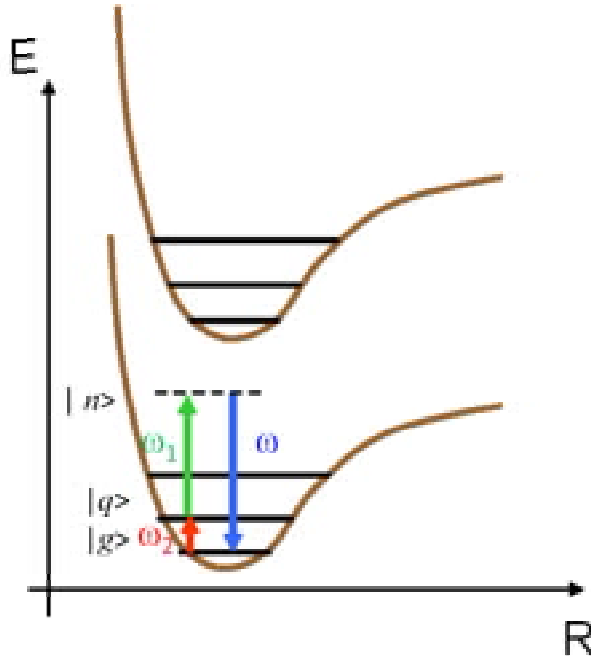


Figura 7 – Diagrama de níveis de energia envolvidos na geração de soma de frequências.

No caso de materiais onde haja um intenso campo elétrico DC,  $E_0$ , como por exemplo em dispositivos orgânicos polarizados ou na região de um eletrólito próximo à uma superfície carregada – a chamada região de dupla camada elétrica, a presença desse campo elétrico induz uma resposta não linear no volume, que é detectada, tanto no experimento de espectroscopia SFG quanto na geração de segundo harmônico (SHG), como um significativo aumento do sinal em relação àquele na ausência de campo elétrico. Nesse último caso, o experimento é conhecido como EFISHG (do inglês *electric-field induced second-harmonic generation*). Ele pode ser descrito por uma susceptibilidade de segunda ordem efetiva  $\overleftrightarrow{\chi}_{\text{eff}}^{(2)}$ , que resulta na verdade da não linearidade de terceira ordem  $\chi^{(3)}$  (permitida no volume do material) que se acopla ao campo elétrico interfacial  $E_0$ , conforme descrito pela Eq. (15).

$$P_{\text{SFG},i}^{(2)} = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \overleftrightarrow{\chi}_{\text{eff},ijk}^{(2)} E_{j,1} E_{k,2} = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \sum_l \overleftrightarrow{\chi}_{ijkl}^{(3)} E_{j,1} E_{k,2} E_{l,0} \quad (15)$$

Nessa equação,  $E_1(\omega_1)$  e  $E_2(\omega_2)$  são os campos ópticos incidentes, como na Eq. (4), e são iguais ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ) no caso de SHG. Nota-se portanto que na presença do campo  $E_0$ , SFG e SHG não são estritamente sensíveis à interface, mas a toda a região interfacial onde existe um campo intenso  $E_0$ , que é responsável por quebrar a simetria de inversão da amostra. Assim, medindo-se em um dispositivo

eletrônico orgânico polarizado o sinal SHG (ou o sinal SFG não ressonante) pode-se obter informação a respeito das componentes cartesianas do campo elétrico na região de acumulação de portadores, tanto em diodos<sup>73</sup> como transistores orgânicos.<sup>66,74</sup> Temos um trabalho em andamento exatamente nessa área, com o objetivo de mapear o campo elétrico em um FET orgânico, tanto no interior do msemicondutor como na região do dielétrico, e em todos os seus regimes de operação (região linear ou regime de saturação). Em vários trabalhos descritos na seção 2.4 também utilizamos essa mesma amplificações do sinal SFG devido ao campo elétrico interfacial como maneira de investigar a densidade de carga líquida presente em uma superfície que está em contato com um eletrólito.

Uma visão simplificada de todo o aparato experimental montado no IFSC-USP, e de como se obtém os espectros de SFG está detalhada na próxima seção.

## **2.2. Aparato experimental implementado no Grupo de Polímeros do IFSC-USP**

Para implementar a espectroscopia SFG, em geral são utilizados lasers pulsados (de fs ou ps) amplificados e de baixa taxa de repetição, de modo que a potência de pico dos pulsos seja alta ( $\sim$  GW), mas a potência média incidindo na amostra seja relativamente baixa ( $\sim$  mW), para evitar aquecimento demasiado da amostra. Entretanto, os sistemas de laser de fs amplificados têm um custo muito elevado ( $\sim$  300 mil USD) em comparação com lasers de ps ( $\sim$  100 mil USD), de modo que optamos por essa última opção. Na verdade, foi comprado inicialmente um espectrômetro SFG comercial (Ekspla, Lituânia), pois isso simplificou os processos de importação e incluiu também o sistema eletrônico de aquisição de dados e software de automação. O espectrômetro SFG é baseado em um laser de  $\text{Nd}^{+3}$ :YAG pulsado e amplificado ( $\lambda = 1064$  nm, taxa de repetição 20 Hz, duração e energia do pulso  $\sim$  30 ps e  $\sim$  30 mJ) que bombeia uma unidade geradora de harmônicos (UGH) e um Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico acoplado a sistema de geração de diferença de frequências (OPG/OPA/DFG), onde são gerados os feixes visível e infravermelho com energia suficiente para excitar os processos não lineares de interface, mesmo com  $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$  muito pequeno. Posteriormente, o aparato óptico do espectrômetro foi alterado para implementar melhorias e adaptar outras funcionalidades, como medidas de interferência para determinar a fase de  $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ .



Mais detalhadamente, o laser de bombeio passa pela UGH, onde incide em dois cristais não lineares: i) cristal dobrador de frequência que gera o feixe visível ( $\lambda = 532$  nm), e ii) cristal triplicador de frequência que gera um feixe ultravioleta ( $\lambda = 355$  nm) através da soma do segundo-harmônico do laser com seu feixe fundamental remanescente. Parte do feixe visível é redirecionada para a amostra e constitui o feixe  $\omega_{1,\text{vis}}$ . O feixe ultravioleta e uma parcela do feixe fundamental do laser (1064 nm) propagam-se para o OPG/OPA/DFG, onde processos não lineares geram e amplificam novas frequências, produzindo pulsos de alta intensidade em um intervalo de comprimentos de onda que vai de desde 420 nm, no visível, a 10  $\mu\text{m}$  (infravermelho médio). Para a espectroscopia vibracional SFG aproveitam-se os comprimentos de onda no intervalo de 2,7 a 10  $\mu\text{m}$ , correspondendo ao feixe infravermelho médio ( $\omega_{2,\text{IR}}$ ). A Figura 8 ilustra esquematicamente todo o aparato.

A superposição dos feixes de incidência ( $\omega_{1,\text{vis}}$  e  $\omega_{2,\text{IR}}$ ) na amostra gera o feixe SFG, previamente descrito. Cada feixe de incidência atravessa um polarizador a fim de estabelecer a polarização  $\hat{s}$  ou  $\hat{p}$ . Do mesmo modo seleciona-se a polarização do feixe soma ao passá-lo por um polarizador localizado no caminho entre a amostra e a detecção. A detecção é feita através de uma fotomultiplicadora, após filtros espectrais e espaciais (aberturas), além de um monocromador para rejeição de eventual fluorescência excitada por dois fótons na amostra.

Este aparato encontra-se no Laboratório de Espectroscopia Não-Linear de Interfaces (LENI) – único na América Latina a implementar esta técnica para o estudo de interfaces. O LENI é resultado de um projeto financiado pela FINEP (processo no 1597/04) para a implantação de um laboratório multi-usuários, coordenado pelo prof. Osvaldo N. Oliveira Jr., e situa-se no Grupo de Polímeros Bernhard Gross (GPBG) do Instituto de Física de São Carlos da USP.

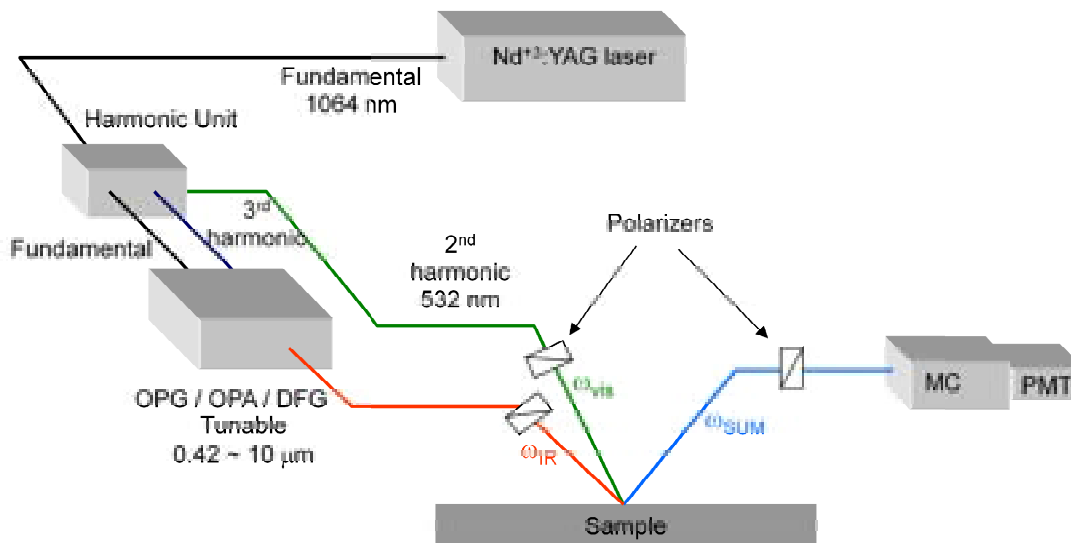


Figura 8 – Aparato experimental para espectroscopia SFG.

### 2.3. Potencialidades das espectroscopias SFG e SHG

Para referência do leitor, resumimos e destacamos nesta breve seção as principais vantagens e potencialidades das técnicas de espectroscopia SFG e SHG:

- *Intrinsecamente específicas às interfaces, discriminando a contribuição das interfaces daquelas que poderiam se originar do volume dos materiais.*
- *Como técnicas ópticas são, em geral, não destrutivas e aplicáveis a qualquer interface acessível à luz, inclusive interfaces ocultas (“buried interfaces”).*
- *Usando-se lasers sintonizáveis no visível, SHG pode fornecer o espectro eletrônico de moléculas (ou estados do contínuo eletrônico) na superfície, enquanto que SFG utiliza lasers sintonizáveis no infravermelho médio para obter o espectro vibracional de moléculas na interface. Isto ocorre porque  $\chi_{eff}^{(2)}$  sofre um aumento ressonante quando um dos lasers incidentes está sintonizado a uma transição eletrônica ou vibracional da interface. Assim, medindo-se a intensidade do sinal SFG (ou SHG) emitido em função da frequência do laser incidente, obtém-se o espectro vibracional (ou eletrônico) da superfície. Em geral, esta informação espectral está intimamente relacionada com a estrutura da interface.*

- O espectro SFG dos modos de vibração CH de hidrocarbonetos alifáticos pode ser usado para inferir qualitativamente a conformação de suas cadeias, com alta sensibilidade.<sup>31</sup>
- Ambas as técnicas permitem obter informações sobre a orientação de moléculas nas superfícies se houver um modelo razoável para a hiperpolarizabilidade das moléculas em questão. Em particular, o sinal de  $\vec{\chi}^{(2)}$  é alterado se as moléculas apontam para cima ou para baixo, permitindo uma comparação da orientação absoluta entre diferentes amostras.
- Pode-se também monitorar adsorção molecular in situ e em tempo real.
- No caso da presença de campos elétricos interfaciais,  $E_0$ , a não linearidade efetiva da interface é a integral do produto  $\vec{\chi}^{(3)} \cdot \vec{E}_0$  ao longo da espessura da região interfacial, ou seja, é proporcional ao potencial de superfície da amostra.
- É possível estudar dinâmica de excitações na interface com resolução temporal de fs a ns, dependendo do laser utilizado. Por exemplo, pode-se estudar relaxações de energia e reações fotoquímicas em interfaces com resolução temporal de picossegundos.<sup>75</sup>
- Deve-se ressaltar que a espectroscopia SFG é a uma das poucas técnicas experimentais que permite estudar a superfície livre de líquidos puros.<sup>29</sup>

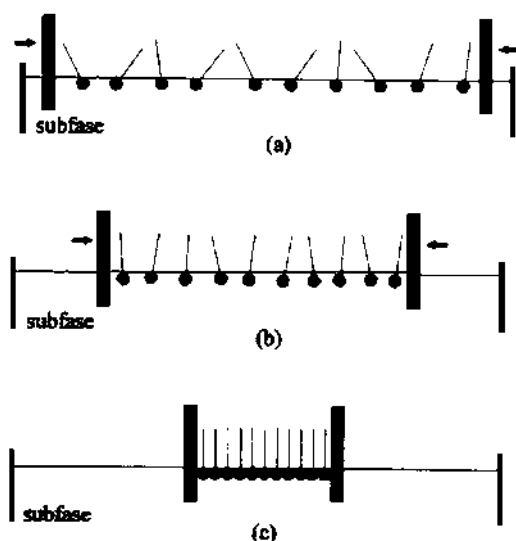
## 2.4. Trabalhos realizados no IFSC

Nesta seção descreveremos brevemente os principais trabalhos realizados a partir de 2006, após a implantação do LENI no IFSC, na área de espectroscopia não linear de interfaces. Os trabalhos afins serão agrupados em subseções, correspondentes a diferentes subáreas de atuação, e portanto não serão apresentados em ordem cronológica, como listados no Memorial.

### 2.4.1. Estrutura e interações de filmes de Langmuir

Um sistema de grande interesse científico e tecnológico onde a espectroscopia e microscopia SFG podem ser extremamente úteis na caracterização a nível molecular são os filmes de Langmuir.<sup>1,76</sup> Esses filmes são monocamadas de moléculas orgânicas anfífilicas (com uma parte hidrofílica e outra parte hidrofóbica)

flutuando na superfície da água, que podem apresentar-se numa grande variedade de fases bidimensionais (gás, líquido, cristal-líquido e sólido), servindo assim como sistemas modelo para transições de fase em 2D.<sup>13</sup> Além disso, filmes de Langmuir têm sido muito utilizados como modelos para sistemas biológicos, em particular de membranas celulares.<sup>77,78</sup> A compreensão da interação de biomoléculas com outras moléculas orgânicas e com a água é fundamental no estudo de diversas áreas das ciências, e não seria exagero dizer que tal interação é a base da vida, já que a conformação de proteínas e outras biomoléculas é primariamente determinada pela sua interação com a água. Nesse contexto, o estudo da interação de filmes de Langmuir com a água e outras moléculas orgânicas na subfase é muito relevante.

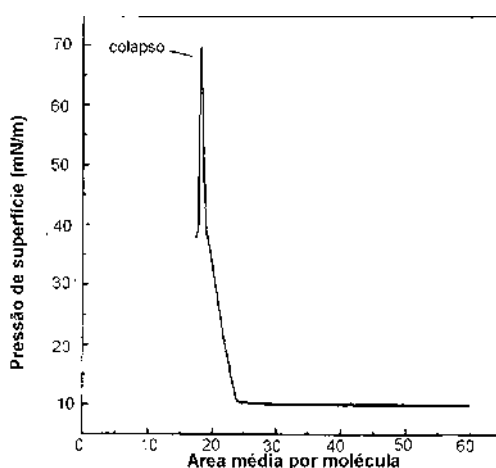


**Figura 9 – Ilustração do processo de formação de um filme de Langmuir para uma molécula anfifílica.<sup>79</sup>**

A Figura 9 ilustra o processo de formação de filmes de Langmuir para uma molécula anfifílica, que tem uma ponta hidrofílica (●) e uma cauda hidrofóbica (|). Uma pequena quantidade de moléculas anfifílicas em solução diluída é espalhada sobre a superfície limpa de um líquido (subfase, geralmente uma solução aquosa) contido em um recipiente (cuba) confeccionado de material inerte (geralmente de Teflon®). A cuba possui barreiras móveis, que comprimem as moléculas que estão inicialmente dispersas sem interagir entre si (definida como fase gasosa), passando a uma fase em que as moléculas estão mais próximas e começam a interagir (fase líquido-expandida) e então são forçadas a formar um arranjo regular, formando o

filme condensado (fase condensada). A cuba também é equipada com detectores de posição das barreiras, para determinar a área de superfície do filme, e um sensor para medir a pressão de superfície (diferença entre a tensão superficial da subfase pura e da subfase contendo o filme). Em alguns casos possui também um sistema para deposição de filmes sobre um substrato sólido (filmes de Langmuir-Blodgett) e uma ponta de prova para medida de potencial de superfície.

A partir do gráfico de pressão de superfície contra área molecular média (chamadas isotermas de pressão-área, por serem sempre determinadas à temperatura constante) pode-se obter a área de máximo ordenamento das moléculas, bem como a pressão de colapso, ou seja, quando as moléculas passam a se agrupar desordenadamente, geralmente formando multicamadas. A Figura 10 mostra a título de ilustração uma isoterma típica idealizada.



**Figura 10 – Isotherma típica idealizada.**<sup>79</sup>

A interação de filmes de Langmuir de lipídeos com quitosana foi investigada em colaboração com os Profs. Osvaldo N. Oliveira Jr., do Grupo de Polímeros, e Luciano Caseli, do Departamento de Ciências Biológicas da Unifesp (Diadema). A quitosana é um polissacarídeo derivado da casca de crustáceos que adquire carga positiva em soluções aquosas de pHs ácidos, tornando-se solúvel nessas condições, mas relativamente insolúvel em meio básico. Ela tem diversas aplicações que vão desde atividade antimicrobiana até utilização em biossensores.<sup>80</sup> Os filmes de Langmuir foram utilizados como modelo de membrana biológica e as alterações na área média por molécula e conformação molecular das caudas hidrofóbicas foram

investigadas através das isotermas de pressão superficial e da espectroscopia SFG, respectivamente. Três artigos foram publicados (artigos (1), (2) e (4) da seção 2.5) nesse tema, onde se buscou entender como a quitosana em solução interage com filmes de Langmuir de lipídeos, afetando seu empacotamento e conformação molecular. No artigo (1), utilizou-se apenas um lipídeo aniônico interagindo com quitosana, e verificou-se uma expansão das monocamadas de lipídeo, mas com um ordenamento da conformação das caudas hidrofóbicas. Isso é o contrário do esperado para uma expansão uniforme dos lipídeos, já que uma maior área por molécula levaria a caudas com mais defeitos *gauche*, ou seja, “dobras” ativadas termicamente nas cadeias alquila, quando não há restrição de empacotamento. Portanto, a combinação dos resultados mostra que a quitosana se insere parcialmente na monocamada de lipídeos, causando expansão do filme sem afetar o empacotamento das cadeias. Na verdade, com a espectroscopia SFG, notou-se um melhor empacotamento dos lipídeos devido à blindagem da repulsão eletrostática entre as suas cabeças polares pela interação com a quitosana, que tem carga oposta à do lipídeo. O artigo (2) estendeu esse estudo a um modelo mais realista de membrana celular, contendo lipídeos e também colesterol. Ele incluiu também medidas de potencial de superfície e espectroscopia por reflexão no infravermelho com modulação de polarização (PM-IRRAS), mas a espectroscopia SFG teve um papel fundamental na interpretação dos resultados, uma vez que ela deu informações seletivas a respeito do empacotamento dos lipídeos.

O artigo (3) também envolveu a interação de filmes de lipídeos aniônicos e outro polissacarídeo, a ι-carragena, que nesse caso é também aniônico. Ele nasceu de uma colaboração com a profa. Elisabete Zaniquelli, da USP de Ribeirão Preto (Departamento de Química). Estudos preliminares em seu grupo mostraram que uma enzima poderia ser imobilizada em um substrato sólido recoberto por quatro camadas de lipídeos, depositados na presença de íons de  $Zn^{+2}$  na subfase, mas somente após uma camada intermediária de ι-carragena ser adsorvida a partir de uma solução também contendo íons de  $Zn^{+2}$ . Usamos então a espectroscopia SFG para entender o mecanismo molecular desse processo de imobilização da enzima no filme. Verificamos que os íons de  $Zn^{+2}$  mediam a interação eletrostática entre as cabeças aniônicas do lipídeo e os grupos aniônicos da ι-carragena, que ficam voltados para o substrato recoberto por lipídeos. Nessa conformação, a ι-carragena

deixa exposta à solução seus grupos hidrofílicos, mas não carregados, o que propicia a adsorção da enzima. Na ausência de íons de  $Zn^{+2}$ , não há adsorção da ι-carragena e a enzima interage com uma superfície carregada negativamente (camada de lipídeos), que não é propícia à sua adsorção. Esses três trabalhos envolveram meu aluno de Mestrado e Doutorando Heurison S. Silva, que realizou os experimentos de espectroscopia SFG em filmes de Langmuir transferidos para substratos sólidos (os chamados filmes de Langmuir-Blodgett), porque na época ainda não tínhamos uma cuba de Langmuir que pudesse ser adaptada ao espectrômetro SFG para medidas *in situ* na superfície da água.

O artigo (4) é mais recente, com estudos realizados diretamente na superfície da água, onde investigamos o efeito da quitosana na atividade de uma enzima (solubilizada na subfase) que degrada lipídeos – a lipase. Os espectros SFG dos grupos C=O do lipídeo e da enzima permitiram quantificar a adsorção da enzima e monitorar a degradação dos lipídeos na presença e na ausência de quitosana na subfase. Verificamos que a quitosana altera a tendência da enzima adsorver na superfície das soluções (sem filme de Langmuir), mas não afeta a sua atividade para degradar os lipídeos.

Mais recentemente, outras colaborações nessa mesma linha de pesquisa (estrutura e interações de filmes de Langmuir com moléculas na subfase) foram concretizadas, envolvendo os grupos dos profs. Valtencir Zucolotto (IFSC) e Karen Wonrath (UEPG - Paraná), estudando respectivamente a interação de filmes de Langmuir de lipídeos com nanopartículas magnéticas funcionalizadas (artigo (5) da seção 2.5), e a interação de filmes de Langmuir de calixarenos com íons divalentes (artigo (6) da seção 2.5). No estudo envolvendo nanopartículas magnéticas funcionalizadas com diferentes polímeros, também comparamos as alterações nas isotermas dos lipídeos (expansão) com as mudanças conformacionais dos mesmos, através dos espectros SFG das caudas hidrofóbicas que indicam seu grau de empacotamento. Concluímos que no caso de lipídeos com carga negativa, as nanopartículas funcionalizadas com carga positiva puderam se inserir no filme, causando expansão mas mantendo o empacotamento das cadeias dos lipídeos. No caso de lipídeos zwitteriônicos, ocorre a remoção de lipídeos do filme pelas nanopartículas, provavelmente com recobrimento das mesmas e incorporação na região acima do filme de Langmuir (colapso da monocamada).

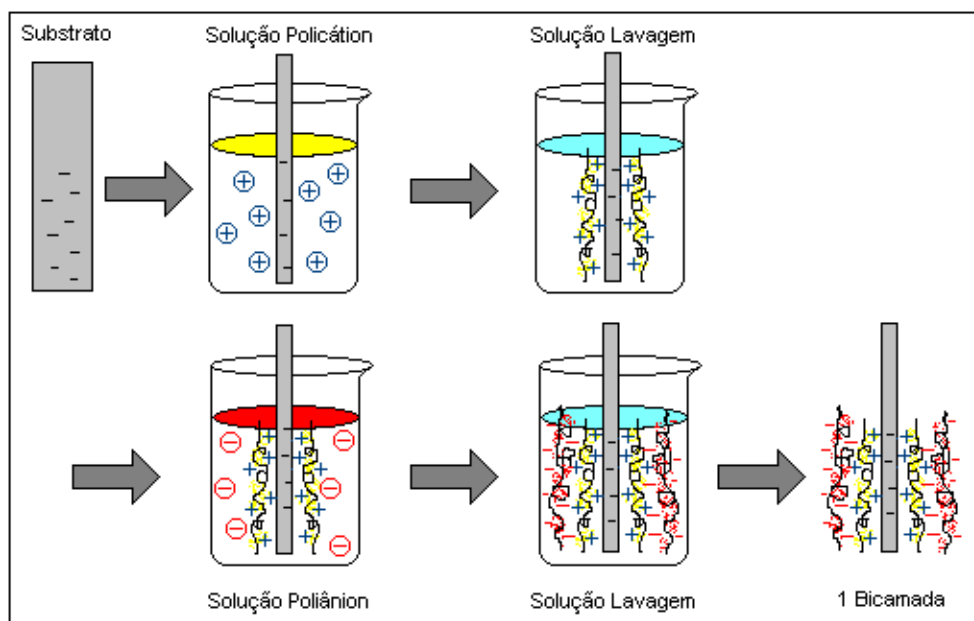
O artigo (6) investigou filmes de Langmuir de uma classe interessante de moléculas, os calixarenos, que têm uma estrutura em forma de cálice hidrofóbico com um anel inferior hidrofílico, com aplicações em sensores de íons ou pequenas moléculas, e encapsulamento de nanopartículas. Apesar da interação desses filmes de Langmuir com íons monovalentes ser bem conhecida, nesse trabalho investigamos a interação com um íon divalente, o  $\text{Cd}^{+2}$ . As isotermas mostraram uma expansão do filme ao interagir com esse íon na subfase, mas para propor um modelo para a estrutura do filme após a interação com o íon, os espectros SFG foram fundamentais. Verificamos pela dependência com a polarização do sinal SFG dos modos de vibração dos grupos *tert*-butil, na extremidade hidrofóbica do cálice, que esses grupos ficaram mais inclinados em relação à normal à superfície quando as moléculas interagiram com íons  $\text{Cd}^{+2}$ . Assim, pudemos concluir que o cálice ficou mais “aberto” devido à complexação da extremidade hidrofílica com os íons divalentes, forçando as moléculas a ocuparem uma maior área na superfície e levando à expansão da monocamada. Esses dois trabalhos envolveram meu aluno de Mestrado Thiers M. Uehara, que depois seguiu seu doutoramento com o prof. Valtencir Zucolotto e continuou a colaborar conosco.

#### **2.4.2. Estrutura de filmes “Layer-by-Layer” de polieletrólitos**

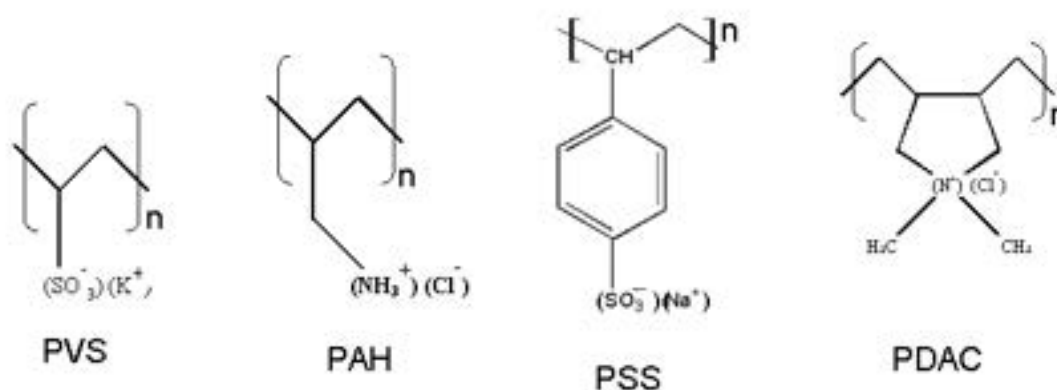
Neste tópico, o objetivo foi entender a nível molecular todas as etapas do processo de formação de filmes poliméricos automontados pela técnica de adsorção eletrostática camada-a-camada (*Layer-by-Layer*, LbL).<sup>81</sup> Estes filmes são formados pela adsorção espontânea de camadas alternadas de materiais poliméricos contendo grupos ionizáveis ao longo da cadeia principal (polieletrólitos), catiônicos e aniônicos, sobre substratos sólidos, conforme ilustrado na Figura 11. O substrato é imerso numa solução contendo poliânions ou policátions, cujas moléculas adsorvem no substrato. Isto ocorre porque em geral um substrato sólido apresenta uma densidade superficial de carga, formando uma dupla camada elétrica na interface com a solução. Se o polieletrólito em solução tem cargas de sinal oposto à carga superficial do substrato, ocorrerá adsorção física do polieletrólito por interação eletrostática. O sistema substrato/camada adsorvida é então enxaguado numa solução aquosa de pH igual à solução polimérica para remover o excesso de



polímero fracamente adsorvido, deixando apenas uma monocamada polimérica (de espessura da ordem de 1 nm) fortemente adsorvida na interface com o substrato. Entretanto, mesmo após o enxágue, em geral a camada adsorvida possui uma densidade superficial de carga maior que a do substrato, de modo que ocorre uma inversão do sinal da carga resultante na interface após a adsorção da primeira camada polimérica. Posteriormente o substrato recoberto com a primeira monocamada de polímero é imerso em uma solução de um polieletrólito com cadeias de sinal oposto à da primeira imersão. Novamente ocorrerá adsorção eletrostática de uma segunda camada polimérica na interface, que então fará com que a carga superficial do sistema tenha novamente seu sinal invertido. A repetição desses procedimentos pode gerar filmes homogêneos com um grande número de camadas (dezenas ou até mesmo centenas de camadas). Alguns exemplos de polieletrólitos estão ilustrados na Figura 12.



**Figura 11 – Processo de fabricação de filmes poliméricos por automontagem.**



**Figura 12 – Estrutura química de diversos polieletrólitos que podem ser utilizados na preparação de filmes automontados.**

Como tais filmes são muito utilizados para a fabricação de sensores por muitos pesquisadores do Grupo de Polímeros e colaboradores,<sup>82</sup> esse trabalho é de grande interesse e relevância para esses colegas (além de, é claro, para uma grande comunidade científica internacional que trabalha nessa área). Assim, nossos primeiros trabalhos nessa área foram para investigar todas as etapas do processo de automontagem de filmes LbL de polieletrólitos através da espectroscopia SFG. Esse trabalho resultou na Dissertação de Mestrado e foi parte da Tese de Doutorado do aluno Heurison Sousa e Silva, e já temos dois trabalhos publicados (artigos (7) e (8) da seção 2.5), além de um capítulo de livro submetido, e mais dois manuscritos em preparação. No artigo (7) mostramos que a espectroscopia SFG pode acompanhar a adsorção dos polieletrólitos sobre o substrato de forma indireta, pelo efeito no campo elétrico da dupla camada, de modo análogo a medidas de potencial zeta. O enxágue pode ou não resultar numa alteração significativa do potencial de superfície, dependendo da força iônica da solução de enxágue. Além disso, verificamos que durante a adsorção dos polieletrólitos, sua conformação é sempre muito desordenada, incapaz de gerar uma contribuição ao espectro SFG. Após uma secagem lenta dos filmes, eles adotam uma conformação ordenada, que é determinada basicamente pelas interações eletrostáticas de cada camada com as vizinhas. Mesmo após mais de 20 anos de pesquisa nesses filmes, descobrimos um efeito inédito: a conformação de uma camada adsorvida é modificada pela adsorção das camadas subsequentes. No artigo (8), investigamos o efeito da etapa de secagem dos filmes LbL, comparando a tradicional secagem por fluxo de N<sub>2</sub> com

uma secagem lenta, espontânea, dos filmes LbL. Mostramos que a secagem espontânea leva a filmes altamente homogêneos e relativamente ordenados, enquanto que a secagem por fluxo produz filmes inhomogêneos na escala de milímetros, provavelmente por causa do arraste hidrodinâmico dos polímeros ao longo do substrato pela frente de secagem. Esse resultado é muito relevante para aplicações dos filmes LbL em sensores, principalmente os que usam detecção eletroquímica, onde regiões expostas do substrato podem prejudicar o desempenho do sensor.

A partir dessa experiência, iniciamos uma colaboração com a Profa. Denise Petri, do Instituto de Química da USP (São Paulo) para estudar a adsorção de filmes automontados de ésteres de celulose e de poli(4-vinil-N-alquilpiridínio) sobre substratos sólidos a partir de soluções em solventes orgânicos. Cinco artigos resultaram dessa colaboração (artigos (9) a (13) da seção 2.5), e mais um encontra-se em preparação. Em três artigos [(9) a (11)], foi investigada a adsorção de ésteres de celulose sintetizados no grupo da profa. Petri, através de diversas técnicas, como elipsometria, ângulo de contato e AFM. A contribuição da espectroscopia SFG nesses trabalhos foi: i) mostrar uma maior afinidade pelo substrato (Si/SiO<sub>2</sub>) no caso de um dos solventes utilizados (acetona), com um impacto na rugosidade dos filmes; ii) mostrar que filmes produzidos com o solvente acetato de etila levam a uma conformação do polímeros que expõe mais grupos alquila na superfície, tornando-os mais hidrofóbicos. No artigo (12) foram investigados filmes LbL de até quatro camadas de um éster de celulose (CMC) e poli(4-vinil-N-alquilpiridínio), também sintetizado pelo grupo da profa. Petri, com diferentes comprimentos das cadeias alquila ligadas ao grupo catiônico piridínio. Além dos estudos com elipsometria, ângulo de contato e AFM, a espectroscopia SFG das vibrações do grupo piridínio mostrou que sua orientação média é alterada significativamente pela adsorção da camada subsequente de CMC, como no estudo anterior do artigo (7), e que o efeito era reduzido para cadeias alquila maiores (C<sub>2</sub> vs. C<sub>5</sub>). No artigo (13), foram investigadas monocamadas automontadas de poli(4-vinil-N-alquilpiridínio) com diferentes comprimentos de cadeia alquila, de 2 a 16 carbonos de comprimento. A espectroscopia SFG mostrou que quanto mais longas as cadeias, mais defeitos *gauche* elas apresentam e menor seu grau de ordenamento orientacional. Notamos também que a exposição das monocamadas automontadas a água altera

significativamente sua morfologia e ordenamento molecular. Esses trabalhos foram realizados com o envolvimento do aluno de doutorado Francisco C. B. Maia.

Mais recentemente voltamos a investigar a imobilização de enzimas, dessa vez em filmes LbL de polieletrólitos, para aplicações em biossensores. Esse trabalho foi realizado em colaboração com a profa. Marystela Ferreira, da UFSCar-Sorocaba, e resultou no artigo (14) da seção 2.5. O ponto principal foi a demonstração de um sistema sensorial para lactose, baseado em uma enzima (a  $\beta$ -Galactosidase,  $\beta$ -Gal) imobilizada em um filme LbL de polieletrólitos e outra enzima em solução (a Glucose Oxidase, GOx). A contribuição da espectroscopia SFG nesse trabalho foi comparar qualitativamente a orientação molecular média da enzima imobilizada, antes e depois da exposição ao analito Lactose. Mostramos que ao detectar o analito, a orientação média da  $\beta$ -Gal fica mais desordenada, sendo esta a primeira evidência de efeito estrutural induzido pela interação com o analito durante a detecção por enzimas imobilizadas.

### **2.4.3. Adsorção molecular em metais e eletrocatalise**

Outros projetos dentro da linha de pesquisa em espectroscopia não linear de interfaces foram o estudo da adsorção eletroquímica de bases nitrogenadas em superfícies de Au(111). Este projeto iniciou-se como colaboração com o Prof. Francisco C. Nart (*in memoriam*) do IQSC e resultou na Dissertação de Mestrado do aluno Hilton B. de Aguiar. O objetivo foi investigar a adsorção eletroquímica do 5-fluorouracil (5FU) (derivado da base nitrogenada Uracil) em uma superfície de Au(111), combinando a microscopia de tunelamento de elétrons (STM) *in situ* e voltametria cíclica (CV). Foram observadas diferentes fases adsorvidas para a molécula de 5FU, dependendo do potencial da superfície, e da densidade de defeitos na superfície. Em potenciais bastante positivos, foi observada uma fase ordenada com moléculas de 5FU perpendiculares ao substrato e formando um empilhamento  $\pi$  que leva à maior densidade superficial para moléculas desse tipo. O trabalho resultou no artigo (15) da seção 2.5.

Estudamos também filmes automontados de alcanotóis sobre superfícies de ouro, como objetivo de investigar o papel da morfologia do substrato (rugosidade, granularidade) na qualidade do filme automontado. Tem sido relatado na literatura

que substratos de ouro mais rugosos resultam em monocamadas automontadas com piores características elétricas (menor bloqueio de transferência de carga eletroquímica) e menores espessuras médias de cadeia alquila dos alcanotióis. Investigamos a relação entre a qualidade da monocamada obtida e a morfologia de diferentes substratos de ouro produzidos por evaporação térmica, comparando como diversas técnicas de caracterização (espectroscopia SFG e SHG, voltametria cíclica e STM) são sensíveis a diferentes aspectos da adsorção das monocamadas orgânicas. O trabalho resultou no artigo (16) da seção 2.5, e também fez parte da Dissertação de Mestrado do aluno Hilton B. de Aguiar.

Na área de eletrocatalise, investigamos a eletro-oxidação de etanol em eletrodos de Pt, em meio ácido, que se iniciou como uma colaboração com o Prof. Francisco C. Nart (*in memoriam*) do IQSC e sua aluna de doutorado Janaina F. Gomes. Entretanto, o prof. Nart tragicamente faleceu antes do início dos experimentos, que foram realizados em conjunto com o pós-doutorando Kleber Bergamaski, sob minha supervisão. Nesse trabalho (artigo (17) da seção 2.5), obtivemos pela primeira vez o espectro vibracional de adsorbatos no eletrodo de Pt resultantes da decomposição eletroquímica do etanol, sem interferência dos reagentes ou produtos da reação. Os espectros são extremamente complexos, e para tentar auxiliar na atribuição dos picos, cálculos teóricos do espectro vibracional de possíveis adsorbatos na platina foram realizados em colaboração com a pós-doutoranda Melissa Pinto, supervisionada pelo Prof. Roberto Faria do IFSC. Uma atribuição espectral inicial foi proposta, mas a conclusão inequívoca é que há a coexistência de diversos adsorbatos no eletrodo, mesmo antes da reação ocorrer (nos potenciais onde ocorre apenas adsorção eletroquímica). Isso sugere que a superfície da Pt é extremamente reativa para quebrar o etanol e formar diferentes adsorbatos. No artigo (18), comparamos os espectros de adsorbatos obtidos quando diferentes reagentes semelhantes ao etanol foram utilizados, incluindo moléculas mais simples, como metanol. A semelhança entre os espectros confirma que a superfície da Pt é extremamente reativa para quebrar o reagente e reformar diferentes adsorbatos a partir de moléculas simples, sugerindo que a eletro-oxidação dessas moléculas ocorre por rotas semelhantes e bastante complexas.

#### **2.4.4. Interfaces metal/polímero semicondutor**

A caracterização da estrutura molecular de interfaces entre metais e polímeros conjugados é fundamental para o desempenho de dispositivos eletrônicos a base de polímeros semicondutores, visto que a interface metal/polímero está sempre presente na forma de contato elétrico. Investigamos então o ordenamento molecular (orientação média e conformação da cadeia polimérica) de dois polímeros semicondutores bastante utilizados em dispositivos optoeletrônicos, o P3HT e o PF8, quando em contato com dois metais muito usuais, Au e Al. Os principais avanços e conclusões desse trabalho foram: i) propusemos um modelo mais completo para a não linearidade das cadeias poliméricas, permitindo a determinação quantitativa da orientação molecular média; ii) observamos transferência de carga entre Au e PF8, em acordo com o esperado pela diferença nos níveis de Fermi dos materiais; iii) explicamos a ausência de transferência de carga no caso do P3HT (que deveria ocorrer para os dois metais investigados) pela orientação das cadeias na interface e pela presença de uma barreira elétrica formada pelas cadeias laterais isolantes desse polímero; iv) descobrimos que a orientação média das cadeias na interface polímero/metal depende do método de fabricação (metal embaixo – com polímero depositado por spin coating, ou polímero embaixo – com metal depositado por evaporação térmica). Esse trabalho foi parte do doutoramento do aluno Francisco C. B. Maia e resultou no artigo (19) da seção 2.5. Como desdobramento desse estudo, a aluna de mestrado Silvia G. Motti investigou o canal de condução de transistores (FETs) poliméricos usando a espectroscopia SFG, inicialmente com o objetivo de monitorar o acúmulo de cargas no canal de condução do polímero semicondutor, e o mecanismo de degradação dos dispositivos. Entretanto, um resultado surpreendente na Dissertação de Mestrado da Silvia foi que o espectro SFG do material dielétrico orgânico pode ser usado para monitorar o campo elétrico no interior do mesmo (*electric-field-induced SFG*). Isso iniciou outro estudo para mapear a distribuição espacial do campo elétrico no dispositivo usando uma combinação de microscopia SFG e SHG (em andamento).

## 2.5. Artigos em anexo

Nos artigos em anexo que estão listados abaixo, os nomes em **negrito** correspondem a alunos de pós-graduação ou pós-doutorandos que estavam sob minha orientação.

- 1) “Probing chitosan and phospholipids interactions using Langmuir and Langmuir-Blodgett films as cell membrane models”, F. J. Pavinatto, L. Caseli, A. Pavinatto, D. S. dos Santos Jr., T. M. Nobre, M. E. D. Zaniquelli, **H. S. Silva**, P. B. Miranda, O. N. Oliveira Jr., *Langmuir* **23**, 7666-7671 (2007).
- 2) “Cholesterol mediates chitosan activity on phospholipid monolayers and Langmuir-Blodgett films”, Felipe J. Pavinatto, Cauê P. Pacholatti, Erica A. Montanha, Luciano Caseli, **Heurison S. Silva**, Paulo B. Miranda, Tapani Viitala, Osvaldo N. Oliveira Jr., *Langmuir* **25**, 10051-10061 (2009).
- 3) “Molecular view of the interaction between ι-carrageenan and a phospholipid film and its role in enzyme immobilization”, Thatyane M. Nobre, Heurison S. Silva, Rosa P. M. Furriel, Francisco A. Leone, Paulo B. Miranda, Maria Elisabete D. Zaniquelli, *J. Phys. Chem. B* **113**, 7491-7497 (2009).
- 4) “Chitosan does not inhibit enzymatic action of human pancreatic lipase in Langmuir monolayers of 1,2-didecanoyl-glycerol (DDG)”, A. L. Souza, F. J. Pavinatto, L. Caseli, D. Volpati, P. B. Miranda, O. N. Oliveira Jr., *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces* **123**, 870-877 (2014).
- 5) “A detailed investigation on the interactions between magnetic nanoparticles and cell membrane models”, **T. M. Uehara**, V. S. Marangoni, N. Pasquale, P. B. Miranda, K.-B. Lee, V. Zucolotto, *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 13063-13068 (2013).

- 6) "Interaction of para-tert-butylcalix[6]arene molecules in Langmuir films with cadmium ions and effects on molecular conformation and surface potential", E. C. Wrobel, P. M. Santos, M. Lazzarotto, O. N. Oliveira Jr, **T. Uehara**, P. B. Miranda, L. Caseli, J. Garcia, S. R. Lazaro, A. Camilo Jr., K. Wohnrath, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26168-26175 (2014).
- 7) "Molecular ordering of layer-by-layer polyelectrolyte films studied by sum-frequency vibrational spectroscopy", **Heurison S. Silva**, Paulo B. Miranda, *J. Phys. Chem. B* **113**, 10068-10071 (2009).
- 8) "Molecular Ordering in Layer-by-Layer Polyelectrolyte Films Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy: The Effects of Drying Procedures", **Heurison S. Silva**, **Thiers M. Uehara**, **Kleber Bergamaski**, Paulo B. Miranda, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 3399-3405 (2008).
- 9) "Stability and interface properties of thin cellulose ester films adsorbed from acetone and ethyl acetate solutions", J. Amim Jr., P. M. Kosaka, D. F. S. Petri, **F. C. B. Maia**, P. B. Miranda, *J. Colloid Interface Sci.* **332**, 477-483 (2009).
- 10) "Solution behavior and surface properties of carboxymethylcellulose acetate butyrate", J. Amim Jr., D. F. S. Petri, **F. C. B. Maia**, P. B. Miranda, *Cellulose* **16**, 773-782 (2009).
- 11) "Filmes ultrafinos de ésteres de celulose: preparo, caracterização e imobilização de proteínas", J. Amim Jr., D. F. S. Petri, **F. C. B. Maia**, P. B. Miranda, *Química Nova* **33**, 2064-2069 (2010).
- 12) "Structural aspects of polyanion and hydrophobically modified polycation multilayers on hydrophilic or hydrophobic surfaces", J. Amim Jr., **F. C. B. Maia**, P. B. Miranda, M. D. Urzúa, D. F. S. Petri, *Soft Matter* **8**, 2462-6470 (2012).



- 13) "Self-Assembly of Poly(4-vinyl-N-alkylpyridinium) Bromide onto Silica: Effect of Side-Chain Length on Structural Aspects at a Molecular Level", A. M. Oliveira, P. B. Miranda, D. F. S. Petri, *J. Phys. Chem. C* **116**, 18284-18291 (2012).
- 14) "Amperometric Detection of Lactose Using  $\beta$ -Galactosidase Immobilized in Layer-by-Layer Films", P. P. Campos, M. L. Moraes, D. Volpati, P. B. Miranda, O. N. Oliveira Jr., M. Ferreira, *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 11657-11664 (2014).
- 15) "Adsorption behavior of 5-fluorouracil on Au(111): an in situ STM study", **H. B. de Aguiar**, F. G. C. Cunha, F. C. Nart, P. B. Miranda, *J. Phys. Chem. C* **114**, 6663-6670 (2010).
- 16) "Adsorption of Alkylthiol Self-Assembled Monolayers on Gold and the Effect of Substrate Roughness: A Comparative Study Using Scanning Tunneling Microscopy, Cyclic Voltammetry, Second-Harmonic and Sum-Frequency Generation", **T. M. Uehara**, **H. B. de Aguiar**, **K. Bergamaski**, P. B. Miranda, *J. Phys. Chem. C* **118**, 20374-20382 (2014).
- 17) "Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy", J. F. Gomes, **K. Bergamaski**, M. F. S. Pinto, P. B. Miranda, *Journal of Catalysis* **302**, 67-82 (2013).
- 18) "How Reactive are Metal Surfaces in Solution? A Comparison of the Electrochemical Adsorption of Organic Molecules on Pt at Low Potentials", J. F. Gomes, **K. Bergamaski**, P. B. Miranda, *Electrocatalysis* **5**, 1-4 (2014).
- 19) "Molecular Ordering of Conjugated Polymers at Metallic Interfaces Probed by SFG Vibrational Spectroscopy", **F. C. B. Maia**, P. B. Miranda, *J. Phys. Chem. C* (2015), no prelo, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01527



De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))

PAVINATTO, F. J.; CASELI, L.; PAVINATTO, A.; SANTOS JÚNIOR, D.; NOBRE, T. M.; ZANIQUELLI, M. E. D.; SILVA, H. S.; MIRANDA, P. B.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Probing chitosan and phospholipid interactions using langmuir and langmuir - Blodgett films as cell membrane models. *Langmuir*, Washington, v. 23, n. 14, p. 7666-7671, 2007.

PAVINATTO, F. J.; PACHOLATTI, C. P.; MONTANHA, É. A.; CASELI, L.; SILVA, H. S.; MIRANDA, P. B.; VIITALA, T.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Cholesterol mediates chitosan activity on phospholipid monolayers and Langmuir-Blodgett films. *Langmuir*, Washington, v. 25, n. 17, p. 10051-10061, Sept. 2009

NOBRE, T. M.; SILVA, H. S.; FURRIEL, R P. M.; LEONE, F. A.; MIRANDA, P. B.; ZANIQUELLI, M. E. D. Molecular view of the interaction between 'iota'-carrageenan and a phospholipid film and its role in enzyme immobilization. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 113, n. 21, p. 7491-7497, May 2009.

SOUZA, A. L.; PAVINATTO, F. J.; CASELI, L.; VOLPATI, D.; MIRANDA, P. B.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Chitosan does not inhibit enzymatic action of human pancreatic lipase in Langmuir monolayers of 1,2-didecanoyl-glycerol (DDG). *Colloids and Surfaces B*, Amsterdam, v. 123, p. 870-877, Nov. 2014.

UEHARA, T. M.; MARANGONI, V. S.; PASQUALE, N.; MIRANDA, P. B.; LEE, K. B.; ZUCOLOTTO, V. A detailed investigation on the interactions between magnetic nanoparticles and cell membrane models. *Applied Materials and Interfaces*, Washington, v. 5, n. 24, p. 13063-13068, Dec. 2013.

WROBEL, E. C.; SANTOS, P. M.; LAZZAROTTO, M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; UEHARA, T. M.; MIRANDA, P. B.; CASELI, L.; GARCIA, J. R.; LÁZARO, S. R.; CAMILO JUNIOR, A.; WOHNATH, K. Interaction of para-tert-butylcalix[6]arene molecules in Langmuir films with cadmium ions and their effects on molecular conformation and surface potential.

Physical Chemistry Chemical Physics, Cambridge, v. 16, n. 47, p. 26168-26175, Dec. 2014.

SILVA, H. S.; MIRANDA, P. B. Molecular ordering of layer-by-layer polyelectrolyte films studied by sum-frequency vibrational spectroscopy. Journal of Physical Chemistry B, Washington, v. 113, n. 30, p. 10068-10071, July 2009.

# Molecular Ordering in Layer-by-Layer Polyelectrolyte Films Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy: The Effects of Drying Procedures

Heurison S. Silva, Thiers M. Uehara, Kleber Bergamaski, and Paulo B. Miranda\*

*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, 13560-590, São Carlos, SP, Brazil*

Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy (SFVS) has been used to investigate the effect of nitrogen-flow drying on the molecular ordering of Layer-by-Layer (LbL) films of poly(allylamine hydrochloride) (PAH) alternated with poly(styrene sulfonate) (PSS). We find that films dried by spontaneous water evaporation are more ordered and homogeneous than films dried by nitrogen flow. The latter are quite inhomogeneous and may have regions with highly-disordered polymer conformation. We propose that drying by spontaneous water evaporation reduces the effect of drag by the drying front, while during nitrogen-flow drying the fast evaporation of water "freezes" the disordered conformation of adsorbed polyelectrolyte molecules. These findings are important for many applications of LbL films, since device performance usually depends on film morphology and its molecular structure.

**Keywords:** Poly(allylamine hydrochloride) (PAH), Poly(styrene sulfonate) (PSS), Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy, Layer-by-Layer Films.

## 1. INTRODUCTION

Layer-by-layer (LbL) films have various applications in nanotechnology, including organic diodes,<sup>1,2</sup> biosensors,<sup>3</sup> optoelectronics components,<sup>4</sup> logic gates<sup>5</sup> to name a few. The LbL method is based on alternate spontaneous adsorption of molecules with opposite charges onto a solid substrate.<sup>6,7</sup> In most cases the mechanism responsible for adsorption is mainly the electrostatic interaction, but secondary interactions such as hydrophobicity, van der Waals or H-bonding are also relevant.<sup>7</sup> These films have been characterized by several techniques such as atomic force microscopy,<sup>8–10</sup> reflection-absorption infrared spectroscopy,<sup>8</sup> ellipsometry,<sup>11</sup> neutron reflectivity measurements,<sup>12</sup> small-angle X-ray reflectivity<sup>13</sup> and UV-visible<sup>10</sup> spectroscopy. A substantial amount of information has been obtained about the structure of LbL films, but in general the structural models are concerned with their layered structure. For example, with high charge density of the polyelectrolyte, the repulsion between monomers leads to more extended molecular conformation and thinner layers; with low charge density, weaker repulsion allows coiled conformations and therefore thicker layers. It is also known that the thickness per layer increases with the number of deposited layers.<sup>14</sup>

However, in order to optimize the applications of LbL films a thorough structural characterization at molecular level is often needed, but it is difficult to obtain with traditional techniques. In particular, the films are usually blow-dried with an inert gas such as nitrogen after each rinsing step. It is believed that this procedure contributes to enhance film homogeneity and its structure.<sup>15,16</sup> However, the influence of the drying procedure on the morphology and structure of LbL films is still controversial. For example, some researchers have reported that drying by nitrogen-flow facilitates film growth and/or leads to thicker films compared to those fabricated by spontaneous evaporation, which in turn are less homogeneous.<sup>17,18</sup> Oppositely, others have reported that films dried by inert gas flow are less homogeneous than films dried by spontaneous solvent evaporation.<sup>19,20</sup> Additionally, it has been reported that the drying stage also influences the amount of counterions present in the films, affecting the charge density of the polyelectrolytes and influencing directly the film assembling.<sup>21</sup>

In this paper, we investigate with Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy (SFVS), a nonlinear optical technique that probes the conformation and average orientation of molecules at interfaces, how different drying procedures affect the molecular ordering of polyelectrolyte LbL films. As a model system, we used the combination of PAH (poly(allylamine hydrochloride)) and PSS (poly(styrene

\* Author to whom correspondence should be addressed.

sulfonate)) polyelectrolytes to prepare samples on fused silica, since it is a very well-studied and characterized LbL film.<sup>14,22,23</sup> PAH is a weak polyelectrolyte,<sup>24</sup> whose charge density varies significantly with experimental conditions (pH, ionic strength, etc.). On the other hand, PSS is a strong polyelectrolyte<sup>24</sup> because its charge density is always large, in a wide range of pH values. Thus, we have investigated the effect of the drying method on films prepared at different pH values. For LbL films assembled at pH 4 we probe the molecular ordering of films where both PAH and PSS are strongly charged, and therefore the resulting films are molecularly thin with a more extended polymer conformation. For films prepared at pH 12, PSS is strongly charged but PAH is not, so that its layers will be much thicker because of a coiled chain conformation. A more detailed study with SFVS of the adsorption and structure of LbL films will be published elsewhere.<sup>25</sup>

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

### 2.1. Materials and Sample Preparation

PAH ( $M_w = 15000$ ) and PSS ( $M_w = 70000$ ) were obtained from Aldrich and used as received. LbL films on fused silica substrates (Infrared Grade, Esco Products Inc, 3 mm thick) were prepared from aqueous solutions of PAH and PSS with 0.5 mg/ml concentration and pH 4 or 12. For a given choice of pH, both polyelectrolyte solutions and the rinsing solution had the same pH value, which was adjusted by addition of HCl (from Qhemis, 37% analytical grade) and NaOH (from Aldrich, purity 99.99%). Substrates were cleaned by piranha solutions ( $H_2SO_4/H_2O_2$  at 3:1 proportions by volume) for 20 min, extensively rinsed with Milli-Q water (resistivity 18.3 M $\Omega \cdot$ cm) and dried by nitrogen-flow right before use.

The LbL films were prepared by alternate adsorption of cationic (PAH) and anionic (PSS) polyelectrolytes on the fused silica substrates, as described in literature.<sup>7,8</sup> In this work, we used two drying processes: (i) drying by slow water evaporation, (ii) nitrogen-flow drying. For slow evaporation, the films were prepared without any drying after adsorption or rinsing stages; in order to dry the samples after the self-assembly is complete, the substrates were loosely covered by a Petri dish to avoid contamination and stored for a period of 48 hours at room temperature ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ) and air humidity around 40%. Only after this period, the sum-frequency (SF) spectra were recorded. For nitrogen-flow drying, the samples were blow-dried using a nitrogen-flow from a cylindrical tip after each rinsing step. The flow was directed so that the drying front advanced along a given direction across the surface. For comparison, the SF spectra for these samples were recorded both immediately after the last nitrogen-flow drying step and after 48 hours of additional spontaneous drying, as in the slow evaporation procedure.

### 2.2. Sum-Frequency Spectroscopy

Here we describe only the fundamentals of SFVS. A detailed theory can be found elsewhere.<sup>26,27</sup> Two input laser beams at frequencies  $\omega_{\text{vis}}$  and  $\omega_{\text{IR}}$  overlap in time and space at an interface and generate an output at  $\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$  frequency in reflection. The sum-frequency (SF) signal is proportional to the square of the effective nonlinear susceptibility  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}})$  of the interface, and can be expressed as

$$I_{\text{SF}} \propto |\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2 = |\chi_{\text{NR}}^{(2)} + \chi_{\text{R}}^{(2)}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}}^{(2)} + N_s \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma} \right|^2$$

where  $\chi_{\text{NR}}^{(2)}$ ,  $\chi_{\text{R}}^{(2)}$ ,  $N_s$ ,  $A_q$ ,  $\omega_q$ ,  $\Gamma$  are the nonresonant and resonant contributions to  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ , the surface density of molecules and the oscillator strength, resonant frequency and linewidth, of the  $q$ -th vibrational mode, respectively. As second-order process, SF generation is forbidden in media with inversion symmetry in the electric-dipole approximation, but allowed at interfaces where the inversion symmetry is broken. This is why SFVS is intrinsically sensitive to interfaces. However, if molecules adsorb at an interface with random orientations, the net SF signal vanishes. Conversely, if there is a substantial SF signal, we can conclude that molecules have a net average orientation at the interface. When  $\omega_{\text{IR}}$  is near the frequency of molecular vibrations, the SF output is resonantly enhanced, yielding a vibrational spectrum of the interface. Thus, we can obtain information about the conformation and average orientational ordering of selected groups of the adsorbed polyelectrolytes in LbL films.

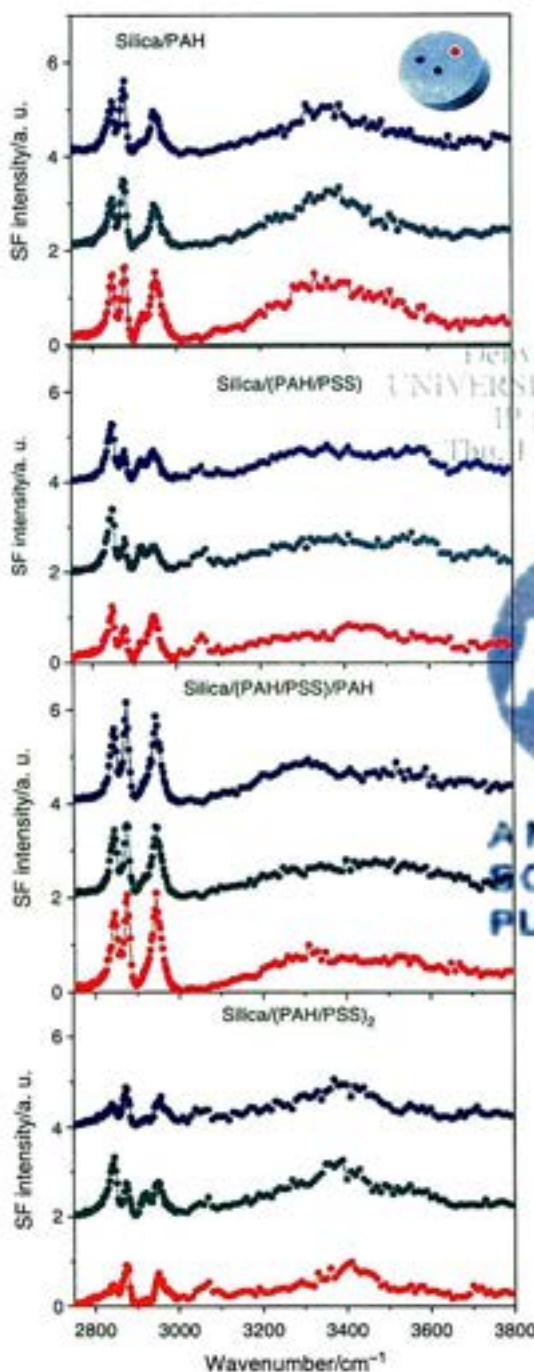
We used a commercial SF spectrometer (Ekspla, Lithuania). Briefly, a pulsed Nd<sup>3+</sup>:YAG laser provides a fundamental beam at 1064 nm (25 ps pulse duration, 20 Hz repetition rate). It pumps a harmonic unit which provides 2nd and 3rd harmonics (532 nm and 355 nm, respectively). The first is the visible beam that excites the sample (beam diameter  $\sim 1.5$  mm, pulse energy  $\sim 0.90$  mJ). The latter and part of the fundamental beam pump an OPA that generates a tunable IR beam ( $\sim 0.70$  mm diameter,  $\sim 0.15$  mJ pulse energy) that overlaps the visible beam on the sample. The incidence angles for visible and IR beams are  $60^\circ$  and  $55^\circ$ , respectively. The sum-frequency signal is spectrally filtered by a Raman notch filter and a monochromator and detected by a photomultiplier. For each spectrum, data is collected with 100 shots/data point in  $3\text{ cm}^{-1}$  increments in the  $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  range (CH stretches) and in  $10\text{ cm}^{-1}$  increments in the  $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  range (OH stretches). In this work we used SSP (S-sum, S-visible and P-infrared) polarization combination. We explore CH and OH stretches in order to probe both the polymer backbone and adsorbed water in the LbL films.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

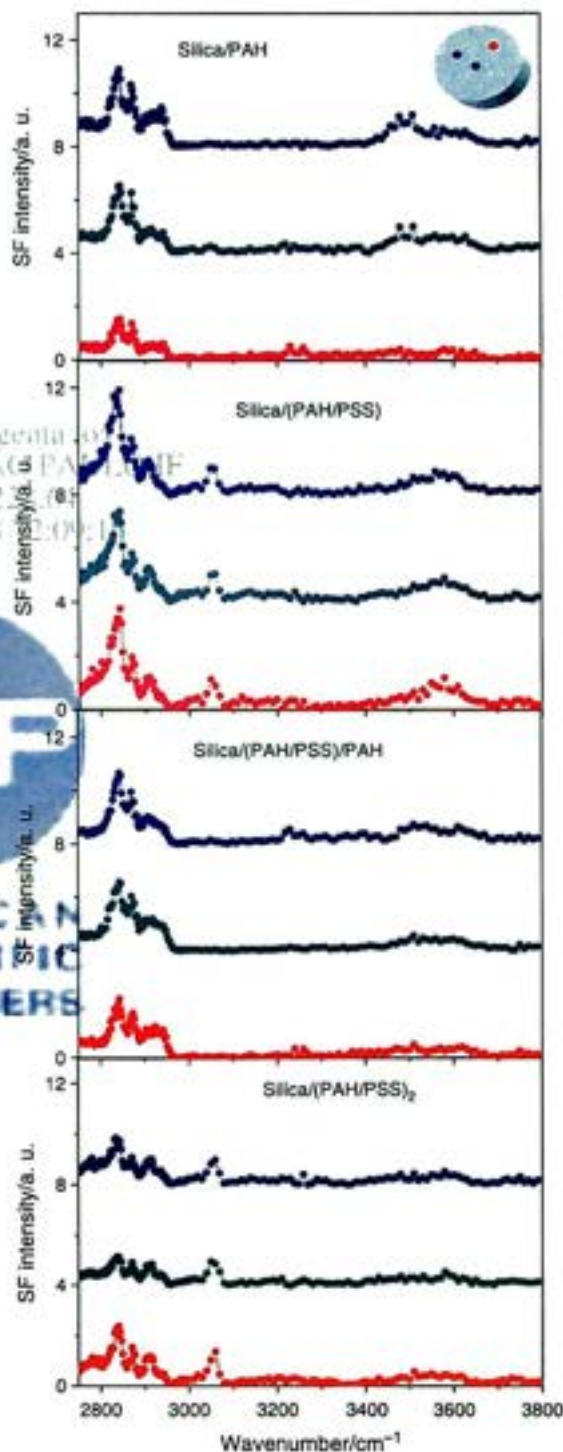
#### 3.1. Drying by Slow Water Evaporation

Initially, we present SF spectra of LbL PAH/PSS films dried by slow water evaporation. Figure 1 shows SF spectra for films prepared with pH 4 solutions. Each panel shows three measurements on different spots of

the same sample, and the four panels are for samples with increasing number of layers, namely PAH, (PAH/PSS), (PAH/PSS)/PAH and (PAH/PSS)<sub>2</sub>. Figure 2 shows SF spectra for similar films prepared with pH 12 solutions. The spectra have contributions from both



**Fig. 1.** SF spectra for films assembled on silica from pH 4 solutions after 48 hours of spontaneous drying. The spectra have been displaced vertically by two units for clarity. Each spectrum is taken on a different spot on the sample, as indicated by the color-coded sketch in the inset. The polyelectrolyte layers for each sample are indicated on the panels.



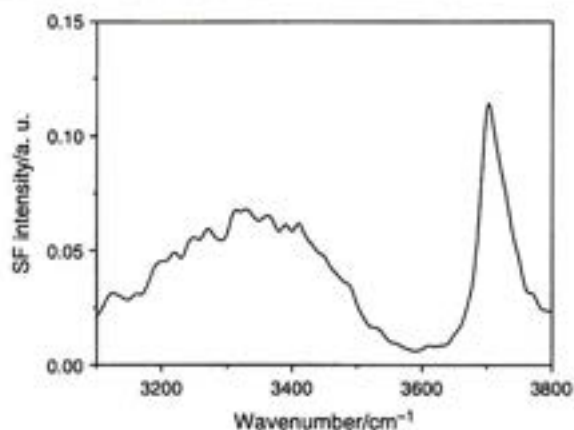
**Fig. 2.** SF spectra for films assembled on silica from pH 12 solutions after 48 hours of spontaneous drying. The spectra have been displaced vertically by four units for clarity. Each spectrum is taken on a different spot on the sample, as indicated by the color-coded sketch in the inset. The polyelectrolyte layers for each sample are indicated on the panels.

**Table I.** Observed CH and OH stretch resonances.

Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment <sup>28,31-35</sup>
2847	$\text{CH}_2$ symmetric stretch
2877	CH stretch
2919	$\text{CH}_2$ asymmetric stretch
2949	Fermi resonance between $\text{CH}_2$ symmetric stretch with the overtone of $\text{CH}_2$ bending
3060	CH stretch from disubstituted aromatic ring
3100–3300	OH stretch for well-ordered H-bonding network
3400–3600	OH stretch for disordered H-bonding network
3650	Free OH stretch

CH ( $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ) and OH stretches ( $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ), and the main features observed in the spectra presented in this work are listed in Table I, with their corresponding assignments. Both PAH and PSS contribute to CH stretches in the SF spectra, although the peak at  $3060\text{ cm}^{-1}$  is a unique contribution from the styrene group of PSS. Here we will briefly describe the interpretation of the CH peaks; a more detailed discussion of the structure and adsorption of LbL films will be presented in a forthcoming publication.<sup>25</sup> The first panel of Figure 1 shows significant CH stretch peaks, indicating that the first layer of PAH adsorbed onto the substrate has a net backbone orientation. With an additional PSS layer, the spectrum of the CH stretches changes both in intensity and shape, since it may now have contributions from both PAH and PSS. However, as the number of layers increases, we note that spectra of samples terminated by the same polymer are quite similar among them, irrespective to the number of underlying layers. This suggests that the conformations of the previously adsorbed layers are affected by the subsequent layers in such a way that only the topmost layer has net orientational order and contributes to the SF spectra, with the inner layers adopting an approximately random conformation and therefore inactive for SFVS. The same general behavior can be seen in Figure 2, although the details of the CH spectra are different due to distinct polymer conformations at pH 12. In particular, the CH intensities are about twice larger, consistent with denser layers due to lower electrostatic repulsion among less ionized chains. Now the main issue we want to address in this paper is the effect of different drying methods on the homogeneity of LbL films.

From the similarity among spectra taken on different spots we can conclude that the films are quite homogeneous on the length-scale of our laser spot ( $\sim 1\text{ mm}$ ). The OH stretches come from water remaining within the LbL films, even after 48 hours of spontaneous drying. It is evident that even after such a long drying period, a considerable amount of water remains within the films, as indicated by the broad OH stretch features above  $3100\text{ cm}^{-1}$ . It should be emphasized that this water detected by SFVS must have orientational order, that is, there must be a preferred average orientation for water molecules either pointing towards or away from



**Fig. 3.** SF spectra for the air/water interface, obtained at the free surface of pure Milli-Q water contained in a Teflon trough cleaned by piranha solution.

the substrate. Comparing Figures 1 and 2 we can see that more of this oriented water can be found on films prepared at pH 4. Since at lower pH the PAH chains have a higher charge density (more protonated polyelectrolyte), this suggests that water is oriented by its interaction with the charged sites of the polyelectrolyte chains, forming a hydration sheet around the polymer layer. For an estimate on how dense and ordered this water layer is, we compare the OH stretch intensity of these spectra with the one of the neat air/water interface, shown in Figure 3. For the air/water interface, it is believed that the signal comes from only one layer of water molecules at the interface, which is pictured as a disordered hexagonal ice basal plane with half of the H-bonds broken ( $\sim 1/4$  of surface molecules with free OH groups).<sup>28</sup> We see that the SF intensity from LbL films in the OH stretch range is in some cases ten or twenty times larger than that from the air/water interface, indicating that the co-adsorbed water layer around the polyelectrolytes is quite dense and ordered by the interaction with the surface charge.

### 3.2. Nitrogen-Flow Drying

We will now discuss LbL PAH/PSS films dried by nitrogen flow. Figure 4 presents SF spectra for films prepared with solutions at pH 4 recorded immediately after nitrogen-flow drying. They are markedly different from those in Figure 1. The SF spectra shows that immediately after drying only a strong band due to OH stretches is observed, indicating that a significant amount of water remains within the film. Now hardly any signal from the backbone of the polyelectrolytes (CH stretches, see Table I) can be detected, indicating that the polymer chains are quite disordered, assuming a centrosymmetric configuration of CH groups.

Figure 5 shows SF spectra for films prepared with pH 12 solutions, recorded immediately after nitrogen-flow drying. In this case, besides the OH stretches, some signal from CH stretches can also be observed, although at least two



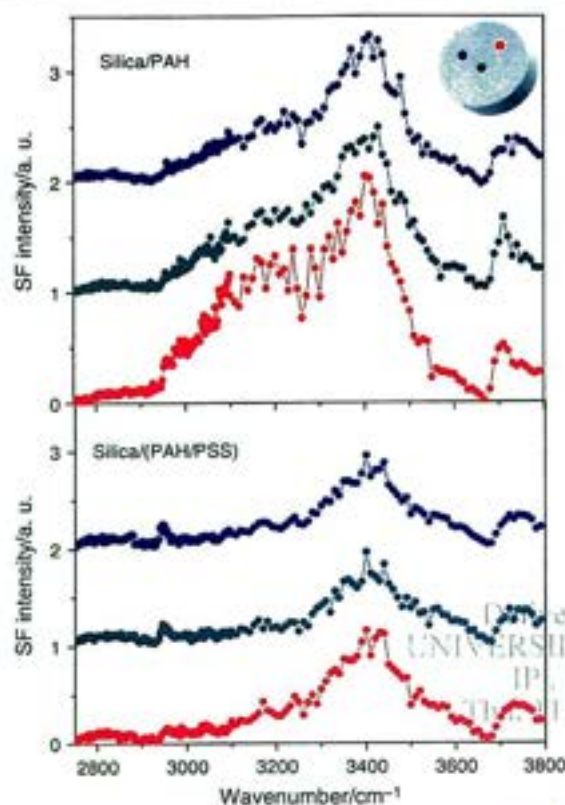


Fig. 4. SF spectra for LbL films assembled from polyelectrolyte solutions at pH 4 and recorded immediately after drying with nitrogen flow. The spectra have been displaced vertically by one unit for clarity. Each spectrum is taken on a different spot on the sample, as indicated by the color-coded sketch in the inset. The polyelectrolyte layers for each sample are indicated on the panels.

times weaker than that shown in Figure 2. This indicates that some water still remains within the films, although in lesser quantity than in films prepared at pH 4 (more protonated PAH). Now it is possible to have ordered chains in some spots, but the films are considerably more inhomogeneous than those prepared by slow water evaporation. The inhomogeneity is so large that prevented us from verifying a systematic dependence of the SF spectra on the topmost polymer layer, as in Figures 1 and 2.

Comparing Figures 4 and 5 to Figures 1 and 2 we can conclude that drying by nitrogen flow has two main effects: it leads to inhomogeneous films on the millimeter length scale and to more disordered polymer backbone conformations. In the case of nitrogen-flow drying, it is believed that the fast water evaporation causes the chains to freeze in a glassy state.<sup>29</sup> We suggest that the more disordered backbone conformations occur because the polymer configuration is quite dynamic and disordered in solution, and becomes "frozen" by the sudden removal of water. Indeed, no signal from the backbone could be detected in SF experiments probing the *in situ* adsorption of LbL films,<sup>25</sup> indicating that adsorbed polyelectrolytes immersed in water are significantly disordered. A similar effect of water on the conformation of surfactant

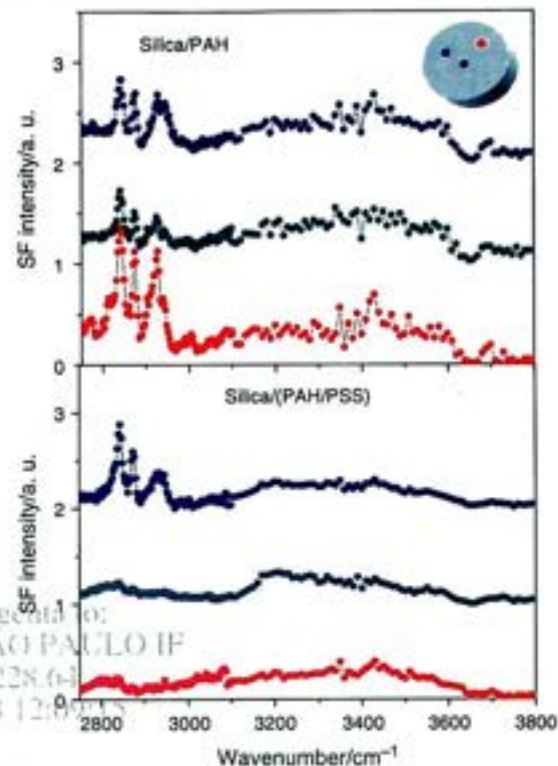


Fig. 5. SF spectra for LbL films assembled from polyelectrolyte solutions at pH 12 and recorded immediately after drying with nitrogen flow. The spectra have been displaced vertically by one unit for clarity. Each spectrum is taken on a different spot on the sample, as indicated by the color-coded sketch in the inset. The polyelectrolyte layers for each sample are indicated on the panels.

monolayers has been reported.<sup>30</sup> The inhomogeneity of the sample could be due to drag of the adsorbed polymer by the drying front. On the other hand, if the drying occurs slowly, the molecular conformation can rearrange as the water content decreases, leading to more ordered conformations upon drying and homogeneous samples because of much reduced drag.

### 3.3. Aging of the Nitrogen-Flow Drying

Figure 6 shows SF spectra for the films prepared at pH 4 and recorded 48 hours after nitrogen-flow drying. Comparing them to spectra taken immediately after nitrogen-flow drying (Fig. 4), we see that the intensity of OH stretches is at least ten times lower, indicating that the samples continue to dry out after the initial flow-drying. As the films become drier, some signal from the polymer backbone (CH stretches between 2800 and 3000  $\text{cm}^{-1}$ ) is noted, but its intensity is also at least ten times lower than that for the films obtained with slow water evaporation (Fig. 1). The recovery of the backbone signal is more pronounced for the sample with only one PAH layer than with another PSS layer on top. It is not clear if this is because a denser chain packing for the PAH/PSS bilayer would reduce the additional drying or prevent the recovery to a more ordered

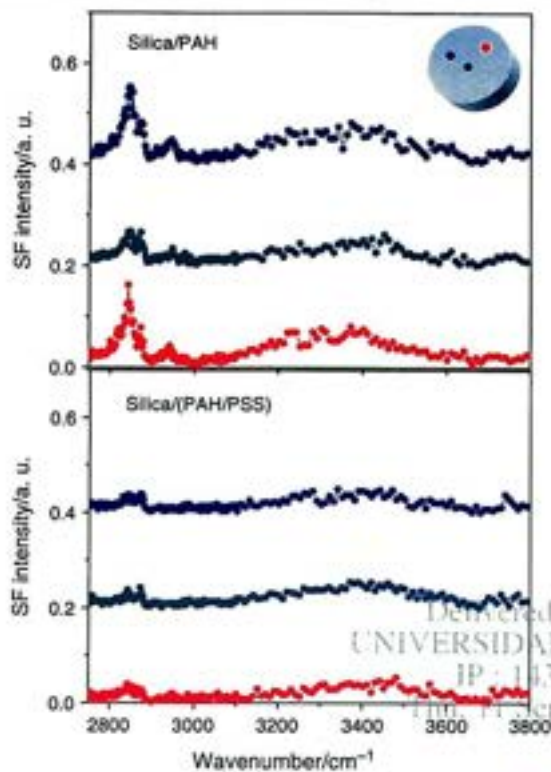


Fig. 6. SF spectra for LbL films assembled from polyelectrolyte solutions at pH 4 and recorded 48 hours after drying with nitrogen flow. The spectra have been displaced vertically by 0.2 units for clarity. Each spectrum is taken on a different spot on the sample, as indicated by the color-coded sketch in the inset. The polyelectrolyte layers for each sample are indicated on the panels.

backbone conformation. It is also evident from the backbone signal that the flow-dried sample is less homogeneous than that produced by slow water evaporation, even after 48 hours of the initial drying process. Therefore, we can conclude that the nitrogen-flow drying leads to inhomogeneous samples that still contain a significant amount of water hydrating the polyelectrolytes, which have a disordered chain conformation. After an additional slow drying for a period of 48 hours, the amount of water decreases considerably and the polymer conformation becomes less disordered, although the sample is still inhomogeneous and the chain conformation is much more disordered than in samples dried by slow evaporation.

Figure 7 shows SF spectra of films prepared at pH 12 and recorded 48 hours after nitrogen-flow drying. Comparing them to spectra taken immediately after nitrogen-flow drying (Fig. 5), we see that the intensity of OH stretches is about two times lower, indicating that the samples continue to dry out after the initial flow-drying, but to a lesser extent than for films prepared at pH 4. This should be expected, since the amount of water within the films immediately after flow-drying is lower for those prepared at pH 12. The backbone signal is initially large, although inhomogeneous, and does not change appreciably with further drying of the sample. This marked difference between the effect

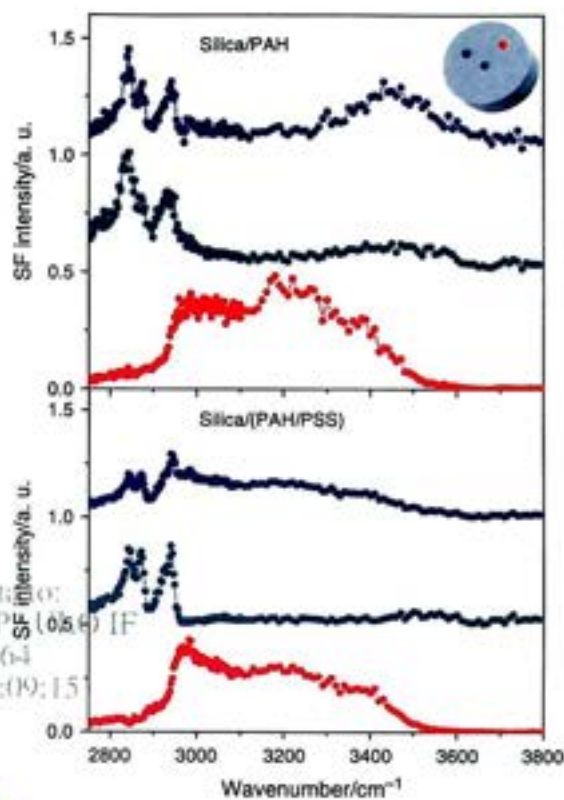


Fig. 7. SF spectra for LbL films assembled from polyelectrolyte solutions at pH 12 and recorded 48 hours after drying with nitrogen flow. The spectra have been displaced vertically by 0.5 units for clarity. Each spectrum is taken on a different spot on the sample, as indicated by the color-coded sketch in the inset. The polyelectrolyte layers for each sample are indicated on the panels.

of additional drying on films prepared at pH 4 and pH 12 can be understood by their distinct charge densities and chain conformations: at pH 4, both PSS and PAH are quite ionized and have a more extended conformation, leading to higher amounts of water hydrating the polyelectrolytes. However, the extended conformation allows a more effective spontaneous drying after 48 hours, resulting in a significant change in water content and polymer backbone ordering. At pH 12, PAH is considerably less ionized and adopts a coiled conformation, leading to less water incorporation within the films, but making more difficult any further drying.

#### 4. CONCLUSIONS

This work provides evidence that the drying process can dramatically affect the molecular ordering and homogeneity of Layer-by-Layer (LbL) polyelectrolyte films. Nitrogen-flow drying leads to inhomogeneous films on the millimeter length scale that may have regions with highly disordered polymer conformation. Drying by slow water evaporation generates more homogeneous and ordered films. We propose that slow evaporation reduces the

hydrodynamic drag effect of the drying front on adsorbed chains. Moreover, both drying methods leave a certain amount of water within the films, hydrating the polyelectrolyte chains. This water content varies significantly with the drying method, adsorbed polyelectrolyte charge density and conformation, and may change with time depending on the sample storage conditions, affecting the adsorbed film structure. These findings are important for many applications of LbL films, since usually their performance depends on film morphology and its molecular structure. Of particular relevance are the biological implications, since the presence of structured water within the films (even after drying) is a key feature for preserving biological activity of biomolecules immobilized in LbL films.

**Acknowledgments:** This work was supported by FINEP (Brazil). Heurison S. Silva, Thiers M. Uehara, and Kleber Bergamaski acknowledge fellowships from CAPES, USP and FAPESP, respectively. We thank Professors Valencir Zucolotto and Maria E. D. Zaniquelli for stimulating discussions.

## References and Notes

- M. Ferreira and M. F. Rubner, *Macromolecules* 28, 7107 (1995).
- J. H. Cheung, W. B. Stockton, and M. F. Rubner, *Macromolecules* 30, 2712 (1997).
- M. Ferreira, P. A. Fiorito, S. L. C. Torresi, and O. N. Oliveira, Jr., *Biosens. Bioelectron.* 19, 1611 (2004).
- S. Takenaka, Y. Machara, H. Imai, M. Yoshikawa, and S. Shiratori, *Thin Solid Films* 438, 346 (2003).
- H. Winnischofer, H. Toma, and K. Araki, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 1701 (2006).
- G. Decher, *Science* 277, 1232 (1992).
- O. N. Oliveira, Jr., J.-A. He, V. Zucolotto, S. Balasubramanian, L. L. H. S. Nalwa, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Handbook of polyelectrolytes and their applications. Polyelectrolyte-Based Multilayers, Self-Assemblies and Nanostructures*, edited by S. K. Tripathy, J. Kumar, and H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego (2001), Vol. 1, pp. 1-4.
- D. K. Kim, S. W. Han, C. H. Kim, J. D. Hong, and K. Kim, *Thin Solid Films* 350, 153 (1999).
- N. C. Souza, J. R. Silva, R. D. Thommazo, M. Raposo, D. T. Balogh, J. A. Giacometti, and O. N. Oliveira, Jr., *J. Phys. Chem. B* 108, 13599 (2004).
- N. C. Souza, V. Zucolotto, J. R. Silva, F. R. Santos, D. S. Dos Santos, Jr., D. T. Balogh, O. N. Oliveira, Jr., and J. A. Giacometti, *J. Colloid Interface Sci.* 285, 544 (2005).
- S. Schwarz, K.-J. Eichhorn, E. Wischerhoff, and A. Laschewsky, *Colloids and Surfaces* 159, 491 (1999).
- G. L. Kellogg, A. M. Mayes, W. B. Stockton, M. Ferreira, M. F. Rubner, and S. M. Satiya, *Langmuir* 12, 5109 (1996).
- Y. Lvov, H. Haas, G. Decher, and H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* 97, 12835 (1993).
- M. Lösche, J. Schmitt, G. Decher, W. G. Bouwman, and K. Kjaer, *Macromolecules* 31, 8893 (1998).
- Reference 7, p. 3.
- G. Decher, Y. Lvov, and J. Schmitt, *Thin Solid Films* 244, 772 (1994).
- Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, and T. Kunitake, *Colloids Surf., A* 146, 337 (1999).
- J. Chen, G. Luo, and W. Cao, *J. Colloids Interface Sci.* 238, 62 (2001).
- D. S. Patel, R. K. Aithal, G. Krishna, Y. M. Lvov, M. Tien, and D. Kuila, *Colloids Surf., B* 43, 13 (2005).
- N. C. Souza, J. R. Silva, M. A. Pereira-Da-Silva, M. Raposo, R. M. Faria, J. A. Giacometti, and O. N. Oliveira, Jr., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 4, 548 (2004).
- J. M. C. Lourenço, P. A. Ribeiro, A. M. B. Rego, and M. Raposo, *J. Colloid Interface Sci.* 313, 26 (2007).
- J. Dejeu, L. Buisson, M. C. Guth, C. Roidor, F. Membrey, D. Chéreau, and A. Foissy, *Colloids Surf., A* 288, 26 (2006).
- J.-L. Menchaca, B. Jachimska, F. Cuisinier, and E. Pérez, *Colloids Surf., A* 222, 185 (2003).
- H. Möhwald, E. Donath, and G. Sukhorukov, *Multilayer Thin Films*, edited by G. Decher and J. Schlenoff, Wiley-VCH, Weinheim (2003), p. 379.
- H. S. Silva and P. B. Miranda, manuscript in preparation.
- Y. R. Shen, *Surf. Sci.* 299/300, 551 (1994).
- Y. R. Shen, *Fundamentals of Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego (1988), Chap. 25.
- Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* 70, 2313 (1993).
- J.-F. Joanny and M. Castellano, *Multilayer Thin Films*, edited by G. Decher and J. Schlenoff, Wiley-VCH, Weinheim (2003), p. 88.
- P. B. Miranda, V. Pflumio, H. Saijo, and Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* 264, 387 (1997).
- H. L. Strauss and R. G. Snyder, *J. Phys. Chem.* 86, 5145 (1982).
- F. Wang, S. M. Buck, and Z. Chen, *J. Phys. Chem. B* 106, 11666 (2002).
- J. Kim and G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 3150 (2003).
- D. Zhang, R. S. Ward, Y. R. Shen, and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* 101, 9060 (1997).
- J.-M. Lebas, C. Garrigou-Lagrange, and M.-L. Josien, *Spectrochimica Acta* 15, 225 (1959).

Received: 29 June 2007. Accepted: 4 September 2007.



**De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))**

AMIM JUNIOR, J.; KOSAKA, P. M.; PETRI, D. F. S.; MAIA, F. C. B.; MIRANDA, P. B. Stability and interface properties of thin cellulose ester films adsorbed from acetone and ethyl acetate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 332, n. 2, p. 477-483, Apr. 2009.

AMIM JUNIOR, J.; PETRI, D. F. S.; MAIA, F.C. B.; MIRANDA, P. B. Solution behavior and surface properties of carboxymethylcellulose acetate butyrate. **Cellulose**, Dordrecht, v. 16, n. 5, p. 773-782, Oct. 2009

## FILMES ULTRAFINOS DE ÉSTERES DE CELULOSE: PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE PROTEÍNAS\*

Jorge Amim Jr. e Denise F. S. Petri\*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil

Francisco C. B. Maia e Paulo B. Miranda

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São Carlense, 400, 13566-590 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 8/6/10; aceito em 29/9/10; publicado na web em 25/10/10

ULTRATHIN CELLULOSE ESTER FILMS: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND PROTEIN IMMOBILIZATION. In this study cellulose acetate butyrate (CAB) and carboxymethylcellulose acetate butyrate (CMCAB) films adsorbed onto silicon wafers were characterized by means of ellipsometry, atomic force microscopy (AFM), sum frequency generation spectroscopy (SFG) and contact angle measurements. The adsorption behavior of lysozyme (LIS) or bovine serum albumin (BSA) onto CAB and CMCAB films was investigated. The amounts of adsorbed LIS or BSA onto CMCAB films were more pronounced than those onto CAB films due to the presence of carboxymethyl group in the CMCAB structure. Besides, the adsorption of BSA molecules on CMCAB films was more favored than that of LIS molecules. Antimicrobial effect of LIS bound to CAB or CMCAB layers was evaluated using *Micrococcus luteus* as substrate.

Keywords: cellulose ester; protein adsorption; film characterization.

## INTRODUÇÃO

A formação de filmes finos de polissacarídeos sobre superfícies sólidas tem uma importância significativa, devido principalmente à capacidade de aplicação desses filmes na imobilização de biomoléculas,<sup>1,2</sup> o que fornece condições para o desenvolvimento de biossensores.<sup>3</sup> Para esta finalidade, superfícies de polissacarídeos têm se destacado em relação aos polímeros sintéticos por serem biocompatíveis e provenientes de fontes renováveis.<sup>4</sup>

Ésteres de celulose são polímeros derivados da celulose com maior número de aplicações tecnológicas. Estes derivados de celulose são largamente utilizados em formulações de tintas e revestimentos à base de solventes orgânicos para melhorar as propriedades de fluxo (viscosidade), a capacidade de polimento, estabilidade à radiação UV, resistência ao amarelecimento, resistência a fissuras no filme e dispersão dos pigmentos.<sup>5</sup> Os ésteres de celulose mais utilizados em revestimentos são acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB).<sup>6</sup> Na formulação de revestimentos metálicos para a indústria automotiva, a presença de CAB ajuda na orientação paralela das partículas metálicas.<sup>7</sup> No segmento de tintas decorativas CAB tem sido usado como compatibilizante e agente promotor de retenção de cor, flexibilidade e resistência à umidade.<sup>8</sup>

O acetato butirato carboximetil celulose (CMCAB) é um éster de celulose insolúvel em água, mas solúvel em solventes como acetato de etila, metanol e acetona, que reúne duas características em um só material: o caráter hidrofílico dos grupos acetato e carboximetil e o caráter hidrofóbico devido ao radical butirato.<sup>9,10</sup> CMCAB pode ser obtido a partir da esterificação de carboxialquil celulose.<sup>9</sup> A diferença na estrutura química entre CMCAB e o éster de celulose CAB é a presença do grupo carboximetil (CH<sub>2</sub>COOH), como mostrado na Figura 1. As patentes encontradas sobre CMCAB focam aplicações tecnológicas, tais como a aplicação em pinturas automotivas,<sup>7</sup> na dispersão de materiais hidrofóbicos em solução aquosa, além de seu uso como

aditivo em tintas, dando mais durabilidade à impressão da mesma.<sup>11</sup> Mais recentemente, CMCAB está sendo usado como matriz para formulações farmacêuticas.<sup>6</sup> Neste trabalho, as propriedades superficiais de filmes ultrafinos de CAB e CMCAB foram investigadas através de elipsometria, microscopia de força atômica (AFM), medidas de ângulo de contato e espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências (SFG). Na literatura nota-se a ausência de estudos sobre a aplicação de filmes finos de CMCAB como substratos para adsorção de biomoléculas. Por esta razão, este trabalho explorou a aplicação de filmes finos de CMCAB como suporte para imobilização de proteínas. Foram escolhidas duas proteínas com características diferenciadas para o estudo de imobilização de biomoléculas: a lisozima (LIS), que é uma enzima com função bactericida,<sup>10</sup> e a albumina de soro bovino (BSA), que é uma proteína globular com larga aplicação no desenvolvimento de kits de diagnósticos.<sup>11</sup>

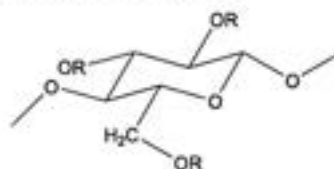


Figura 1. Representação da estrutura química do acetato butirato carboximetil celulose (CMCAB), onde R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> e R<sup>3</sup>: H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>COOH e COCH<sub>3</sub>, e do acetato butirato celulose (CAB) onde R<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> e R<sup>3</sup>: H, CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, e COCH<sub>3</sub>.

## PARTE EXPERIMENTAL

## Materiais

Lâminas de silício (Si/SiO<sub>2</sub>) adquiridas da Silicon Quest (Califórnia, EUA) foram usadas como substrato nas dimensões de 1 x 1 cm para experimentos de obtenção de filmes ultrafinos. Foram utilizados água destilada e acetato de etila (grau analítico) como solventes. Cloreto de sódio foi adquirido da Nuclear (São Paulo, Brasil). Os polímeros acetato butirato celulose (CAB) e acetato butirato carboxi-

\*e-mail: dftp@iq.usp.br

\*Artigo respeitosamente dedicado ao querido Prof. Hans Vierter

ximetil celulose (CMCAB) foram gentilmente cedidos pela Eastman do Brasil (Tabela 1). LIS (L7651, Sigma, MM = 14,3 kDa) de clara de ovo e BSA (A2153, Sigma, MM = 66 kDa) foram utilizadas sem purificação prévia.

**Tabela 1.** Características do acetato butirato celulose (CAB) e acetato butirato de carboximetilcelulose (CMCAB): massa molar média numérica ( $M_n$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), grau de esterificação para o acetato ( $DS_{AC}$ ), butirato ( $DS_{BU}$ ), carboximetil ( $DS_{CM}$ ) e hidroxila (OH)

Polímero	Código	$M_n$ (g/mol)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$DS_{AC}$	$DS_{BU}$	$DS_{CM}$	OH
Acetato butirato carboximetil celulose	CMCAB 641-0.2	20000	135	145-160	0,44	1,64	0,33	0,59
Acetato butirato celulose	CAB 381	20000	125	160	0,95	1,65	-	0,4

Dados fornecidos pelo fabricante (Eastman).

## Métodos

### Preparação dos filmes ultrafinos finos dos polímeros CAB e CMCAB

Primeiramente as lâminas de Si/SiO<sub>2</sub> foram limpas, imergindo-as em uma mistura oxidativa contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH e H<sub>2</sub>O, na proporção de 1:1:4 em volume, à temperatura de 75 °C, durante 20 min. Depois desse período, retirou-se as lâminas da mistura, lavou-se em água destilada e secou-se com jatos de nitrogênio. Em seguida, as lâminas de Si/SiO<sub>2</sub> foram colocadas em contato com soluções de CAB e CMCAB preparadas em acetato de etila na concentração de 1,5 g/L. Após 21 h de adsorção, os substratos foram lavados com acetato de etila e secos com jatos de N<sub>2</sub>. Os experimentos de desorção foram realizados deixando-se os substratos adsorvidos com os polímeros em contato com o solvente puro por 21 h. Os experimentos de adsorção e desorção foram realizados a 25 ± 1 °C.

### Adsorção de proteínas sobre os filmes ultrafinos de CAB e CMCAB

As lâminas de Si/SiO<sub>2</sub> cobertas com os filmes finos de ésteres de celulose foram imersas em soluções aquosas das proteínas LIS ou BSA na concentração de 1 g/L a 25 ± 1 °C e pH = 6,4 ± 0,1, durante 21 h. Este período garante que o equilíbrio de adsorção seja atingido. O efeito da força iônica sobre a adsorção da LIS ou BSA foi investigado preparando-se soluções dessas proteínas em 0,01 e 0,1 mol/L de NaCl. Após o período de adsorção, os substratos foram removidos das soluções, lavados com água destilada e secos com jatos de N<sub>2</sub>. Os experimentos de desorção foram realizados deixando-se os substratos recobertos com proteínas em contato com água pura ou com solução de NaCl na concentração de 0,01 ou 0,1 mol/L por 21 h.

### Elipsometria

A elipsometria consiste em medir a mudança do estado de polarização da luz após a reflexão de um feixe de luz, a partir de uma superfície isotrópica refletora.<sup>12</sup> As medidas de elipsometria foram realizadas utilizando o elipsômetro DRE - ELX02 (Ratzeburg, Alemanha) equipado com um laser He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) ajustado em um ângulo de incidência de 70,0° que cobre uma área superficial de aproximadamente 3 mm<sup>2</sup> da amostra em análise, em temperatura ambiente. Para a interpretação dos dados, utilizou-se um modelo de multicamadas formado pelo substrato, uma camada desconhecida e o meio externo. A espessura ( $d$ ) e o índice de refração ( $n$ ) da camada desconhecida podem ser calculados através das variações de fase ( $\Delta$ ) e amplitude ( $\Psi$ ) relativas à radiação incidente, das relações de Drude

e Fresnel, da equação fundamental da elipsometria (Equação 1) e de cálculos iterativos através de matrizes de Jones:<sup>13</sup>

$$e^{i\Psi} \tan \Psi = R_p/R_s = f(n_s, d_s, \lambda, \phi) \quad (1)$$

onde  $R_p$  e  $R_s$  são os coeficientes de reflexão total para as ondas paralela e perpendicular e dependem do ângulo de incidência  $\phi$ , do comprimento de onda  $\lambda$  da radiação, do índice de refração e da espessura de cada camada do modelo,  $n_s$ ,  $d_s$ . A partir dos ângulos elipsométricos  $\Delta$  e  $\Psi$  e de um modelo de multicamadas formado pelo silício, o óxido de silício, a camada de CMCAB ou CAB e ar é possível determinar somente a espessura da camada de CMCAB ou CAB. Inicialmente, a espessura da camada de SiO<sub>2</sub> das lâminas foi determinada em ar, considerando o índice de refração para o Si como  $n = 3,88 - i0,018$ <sup>14</sup> e sua espessura como infinita. Para o meio externo (ar) o índice de refração foi considerado como 1,00. Como a camada de SiO<sub>2</sub> nativa é muito fina utiliza-se  $n = 1,462$ <sup>14</sup> para calcular sua espessura, que é de aproximadamente 1,9 ± 0,2 nm. A espessura da camada de CAB e CMCAB foi calculada considerando o índice de refração nominal de  $n = 1,48$  para ambos os polissacarídeos.<sup>15</sup> A espessura da camada proteica foi calculada considerando o índice de refração nominal de  $n = 1,52$  para LIS e BSA, este valor é típico de proteínas.<sup>16</sup> As incertezas experimentais associadas à técnica de elipsometria envolvem a leitura de ângulos de dois polarizadores e do ângulo de incidência do laser, que quando propagadas no cálculo da espessura e de índice de refração geram incertezas da ordem de 10% do valor médio. As medidas elipsométricas foram feitas em triplicata para cada polissacarídeo antes e após a imobilização de LIS ou BSA. Os valores médios de espessura com os respectivos desvios padrão apresentados neste trabalho contemplam as incertezas da técnica e as replicatas.

A quantidade de proteína adsorvida,  $\Gamma$  (mg/m<sup>2</sup>), pode ser calculada através da Equação 2:<sup>17</sup>

$$\Gamma = d \cdot \rho \quad (2)$$

onde  $d$  é a espessura da camada de proteína adsorvida e  $\rho$  é densidade das proteínas e/ou polissacarídeos. Neste caso, para as proteínas<sup>17</sup>  $\rho = 1,37$  g/cm<sup>3</sup> e para os ésteres de celulose  $\rho = 1,21$  g/cm<sup>3</sup> (dado fornecido pelo fabricante).

### Microscopia de força atômica (AFM)

A caracterização da superfície dos filmes do CAB e CMCAB e das proteínas imobilizadas sobre o filme desses polímeros foi realizada através de imagens obtidas por medidas de AFM, utilizando o equipamento Molecular Imaging Pico LE Microscope. As imagens foram obtidas no modo de contato intermitente, a temperatura ambiente, usando *cantilevers* de silício com frequência de ressonância próxima de 300 kHz e constante de mola nominal de 42 N/m. As imagens apresentadas neste trabalho se referem a áreas de varredura de (1 x 1  $\mu$ m) com resolução de 512 x 512 pixels. Os valores de rugosidade média (RMS) foram obtidos pelo software PicoPlus.

### Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato em graus foram obtidas pelo método da gota séssil,<sup>18</sup> numa montagem construída no laboratório (Figura 1S, material suplementar). Gotas de água destilada de 8 e 4  $\mu$ L foram usadas para os ângulos de avanço ( $\theta_a$ ) e recesso ( $\theta_r$ ), respectivamente. A histerese no ângulo de contato ( $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ ) nos dá uma indicação da rugosidade da superfície e da heterogeneidade química da superfície.<sup>18</sup> As medidas foram feitas em triplicata para CAB e CMCAB antes e após a adsorção das proteínas.

### Espectroscopia vibracional por geração de soma de frequências (SFG)

A espectroscopia SFG é uma técnica de ótica não linear baseada na interação de dois fótons na superfície. Na espectroscopia SFG, os fótons de soma de frequências ( $\omega_{SFG} = \omega_{IR} + \omega_{VIS}$ ) são gerados pela interação de dois feixes de laser pulsado, um feixe infravermelho sintonizável de frequência  $\omega_{IR}$  e um feixe visível de frequência fixa  $\omega_{VIS}$ . Medindo-se o sinal de SFG em função da frequência do feixe de infravermelho obtém-se um espectro vibracional das moléculas na interface, sem contribuição das moléculas no volume do material.<sup>19</sup> A aplicação desta técnica permite a investigação de espectros vibracionais de polímeros presentes em uma determinada interface,<sup>20,21</sup> bem como obter informações sobre sua orientação média.

Filmes de CAB e CMCAB adsorvidos a partir de solução em acetato de etila na concentração de 1,5 g/L sobre quartzo foram utilizados nos experimentos de SFG. Os espectros de SFG dos filmes de CAB e CMCAB secos foram obtidos em um espectrômetro (Ekspla) equipado com um laser pulsado de Nd<sup>3+</sup>:YAG (taxa de repetição 20 Hz, duração do pulso 28 ps, comprimento de onda 1064 nm) que excita uma unidade geradora de harmônicos. Essa unidade produz feixes de 2º harmônico a  $\lambda = 532$  nm (visível) e de 3º harmônico a  $\lambda = 355$  nm (UV), além de permitir um sinal de saída no comprimento de onda  $\lambda = 1064$  nm (fundamental). Este fundamental e o 3º harmônico excitam um oscilador/amplificador paramétrico óptico que será responsável pela geração do feixe infravermelho (IR) sintonizável, que incidirá sobre a amostra juntamente com o feixe no visível ( $\lambda = 532$  nm). Os ângulos de incidência e energias por pulso são de 55° e ~200 mJ para o feixe na região do IR, e 61° e ~900 mJ para o feixe visível; os feixes iluminam uma região na amostra de ~0,5 mm de diâmetro. O sinal SFG é coletado por um conjunto monocromador/fotomultiplicadora em função da frequência do feixe do infravermelho e cada ponto do espectro é uma média do sinal obtido para 100 pulsos do laser. Neste estudo, os dados foram obtidos na região do IR entre 1600 e 1800 cm<sup>-1</sup> e entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup>. O sinal SFG pode ser obtido nas combinações de polarização ppp, sps e ssp, onde "s" e "p" indicam que a luz está polarizada perpendicular e paralelamente ao plano de incidência, respectivamente. A primeira, segunda e terceira letras representam a polarização da luz SFG, do visível e do infravermelho, respectivamente.

### Atividade enzimática da LIS

A ação antimicrobiana da LIS livre em solução (3 g/L) e imobilizada sobre os filmes CAB ou CMCAB foi avaliada usando-se uma dispersão aquosa de *Micrococcus luteus* (ATCC 4698), 1,33 g/L, como substrato, a 25 °C. A atividade enzimática foi medida pelo decréscimo da turbidez da dispersão ( $\Delta\tau$ ).<sup>22</sup> Este foi determinado pela transmitância a 650 nm, utilizando-se um espectrofotômetro Beckmann Coulter DU-600, após 1 h de contato da dispersão com a LIS pura ou com LIS imobilizada sobre os filmes de éster de celulose.  $\Delta\tau$  foi calculado pela Equação 3:

$$\Delta\tau = (\tau - \tau_0 / \tau_0) \times 100 \quad (3)$$

onde  $\tau_0$  é a turbidez da dispersão da bactéria antes do contato com LIS e  $\tau$  é a turbidez após 1 h de contato com LIS. Quanto maior  $\Delta\tau$ , maior é a ação bactericida da LIS.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Características dos filmes ultrafinos de CAB e CMCAB

O valor médio da espessura da camada de CAB obtido foi de  $d = 0,52 \pm 0,02$  nm sobre Si/SiO<sub>2</sub>, o que corresponde à quantidade de material adsorvido de  $\Gamma = 0,63 \pm 0,03$  mg/m<sup>2</sup>. Considerando o polímero CMCAB,

o valor médio da espessura da camada de CMCAB foi de  $d = 1,9 \pm 0,2$  nm sobre Si/SiO<sub>2</sub>, portanto, a quantidade de CMCAB adsorvido sobre Si/SiO<sub>2</sub> foi de  $\Gamma = 2,3 \pm 0,2$  mg/m<sup>2</sup>. Os valores médios das espessuras dos filmes de CAB e CMCAB formados sobre Si/SiO<sub>2</sub> indicam que somente o CAB adsorve formando uma monocamada, uma vez que a espessura média de uma monocamada homogênea de celulose<sup>23</sup> é aproximadamente de 0,5 nm. Experimentos de desorção mostraram que o processo de adsorção é irreversível para o CAB e CMCAB.

O processo de adsorção é controlado pelo balanço das interações entre polímero e substrato, substrato e solvente, polímero e solvente, como descrito por Silberberg.<sup>24</sup> A adsorção dos polissacarídeos sobre as lâminas de Si/SiO<sub>2</sub> é provavelmente dirigida por interações favoráveis entre os grupos carbonila e hidroxila dos polissacarídeos e os grupos silanol no substrato,<sup>25</sup> o que é mais intenso para o polímero CMCAB, pois  $\Gamma_{CMCAB}$  foi maior que  $\Gamma_{CAB}$ .

Imagens topográficas de AFM (Figura 2) mostram que as superfícies dos filmes de CAB e CMCAB apresentam relevo homogêneo e que os polímeros recobrem todo o substrato. Estas características são confirmadas pelos valores de rugosidade média obtidos para os filmes de CAB e CMCAB de  $0,20 \pm 0,02$  e  $0,30 \pm 0,03$  nm, respectivamente, os quais não diferem muito da rugosidade média do substrato  $0,10 \pm 0,01$  nm.<sup>26,27</sup>

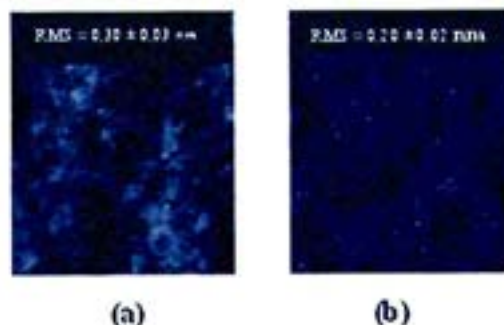


Figura 2. Imagens topográficas obtidas por AFM (1 x 1  $\mu$ m) para filmes de (a) CAB, Z = 4 nm, e (b) CMCAB, Z = 3 nm

Os valores dos ângulos de contato determinados para filmes de CAB e CMCAB  $\theta_c = 54 \pm 1^\circ$  e  $\theta_c = 60 \pm 1^\circ$ , respectivamente, evidenciaram que a molhabilidade dessas superfícies diminuiu, pois os valores de  $\theta_c$  aumentaram em relação ao SiO<sub>2</sub>,<sup>28,29</sup>  $\theta_c = 5 \pm 1^\circ$ . Portanto, a provável orientação do grupo butirato para o ar tornou as superfícies mais hidrofóbicas. Além disso, os valores relativamente baixos de  $\Delta\theta = 9 \pm 2^\circ$  obtidos tanto para CAB como para CMCAB corroboraram com a homogeneidade dos filmes observada por AFM (Figura 2).

A orientação molecular preferencial de radicais alquílicos sugerida por medidas de ângulo de contato foi investigada através de medidas de SFG. Foram obtidos os espectros de SFG dos filmes de CAB e CMCAB em três polarizações (ssp, sps e ppp). A Figura 3 mostra os espectros de SFG obtidos a seco (interface sólido-ar) na região de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup>, a qual é característica de grupos metileno e metila.<sup>28,29</sup> As bandas nos espectros obtidos na polarização ssp são mais intensas que aquelas obtidas nas polarizações sps e ppp. Além disso, os espectros na polarização ssp obtidos para CAB e CMCAB são semelhantes entre si tanto com relação à intensidade relativa das bandas como na faixa espectral em que se encontram. As bandas presentes em 2879 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>) e 2942 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>) são atribuídas ao estiramento simétrico do grupo metila e à ressonância de Fermi.<sup>28,29</sup> A presença de bandas do grupo metila neste espectro mostra que as cadeias poliméricas do CAB e CMCAB se orientam preferencialmente na interface sólido-ar de modo a arranjar os grupos CH<sub>3</sub> em média, perpendicularmente à superfície. Além disso,



a Figura 3 mostra que os espectros dos filmes de CAB e CMCAB nas polarizações *sps* e *ppp* são dominados por uma banda em  $2970\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento assimétrico do grupo metila ( $\text{CH}_3$ ). Esses espectros são similares aos obtidos em filmes de Langmuir de ácidos graxos,<sup>30</sup> indicando que as cadeias butila se encontram em média perpendiculares à superfície dos filmes poliméricos. Portanto, com os grupos  $\text{CH}_3$  ligeiramente inclinados em relação à direção normal ao substrato. Estes resultados são coerentes com a orientação do grupo butirato para a interface sólido-ar que, conseqüentemente, contribui para o maior valor de ângulo de contato para os filmes de CAB e CMCAB em relação ao  $\text{Si/SiO}_2$ .

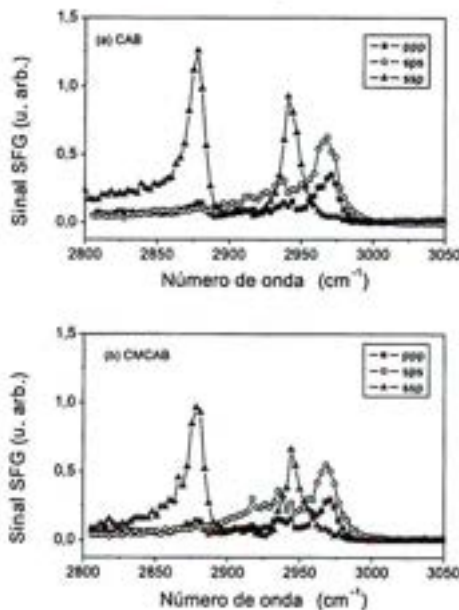


Figura 3. Espectros de SFG obtidos nas polarizações *sps*, *sps* e *ppp*, no ar, para filmes de (a) CAB e (b) CMCAB depositados sobre quartzo a partir de soluções preparadas em acetato de etila

O espectro obtido para CAB e CMCAB na região da carbonila ( $1600$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) não apresentou nenhuma banda característica do grupo, indicando que para ambos os polímeros a carbonila está randomicamente orientada na interface sólido-ar (espectro não apresentado).

#### Adsorção de LIS ou BSA sobre filmes de CAB e CMCAB

A Figura 4 mostra os valores médios das quantidades de LIS ou de BSA adsorvidas sobre os filmes de CAB e CMCAB adsorvidos sobre  $\text{Si/SiO}_2$ , em  $\text{pH} = 6,4 \pm 0,1$ , a partir de soluções aquosas ou em NaCl, na concentração de  $1,0\text{ g/L}$ , a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Comparando os valores obtidos de  $\Gamma_{\text{LIS}}$  e  $\Gamma_{\text{BSA}}$ , LIS e BSA adsorveram em maior quantidade sobre o filme de CMCAB do que sobre o filme de CAB. A preferencial interação entre LIS e CMCAB pode ser explicada pela presença do grupo carboximetil no CMCAB. Em meio aquoso, grupos carboximetil orientados para a interface sólido-líquido podem estar desprotonados, gerando cargas negativas na superfície. Como o ponto isoelétrico (pI) da LIS<sup>31</sup> é 11, em  $\text{pH} = 6,4 \pm 0,1$  a LIS encontra-se com carga líquida positiva, favorecendo interações eletrostáticas entre filme de CMCAB e LIS. Os valores de  $\Gamma_{\text{LIS}}$  determinados para o polímero poli(ácido acrílico), PAA, são da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados para CMCAB.<sup>31</sup> Além disso, ocorrem interações hidrofóbicas entre resíduos hidrofóbicos de LIS e os radicais butila. Por outro lado, o pI da BSA<sup>32</sup> é geralmente dado como uma faixa de

4,7 a 4,9. Portanto, em  $\text{pH} = 6,4 \pm 0,1$  a BSA encontra-se com carga líquida negativa, o que poderia provocar certa repulsão eletrostática pelos grupos carboxilatos da superfície de CMCAB e diminuir a adsorção. Porém, a presença do grupo carboximetil (CM) no CMCAB provavelmente intensifica as interações do tipo dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio com a proteína. A adsorção de BSA sobre filmes de PAA é uma ordem de grandeza menor que aquela observada sobre CAB ou CMCAB,<sup>31</sup> indicando que a adsorção sobre os ésteres de celulose é provavelmente dirigida por interações hidrofóbicas.

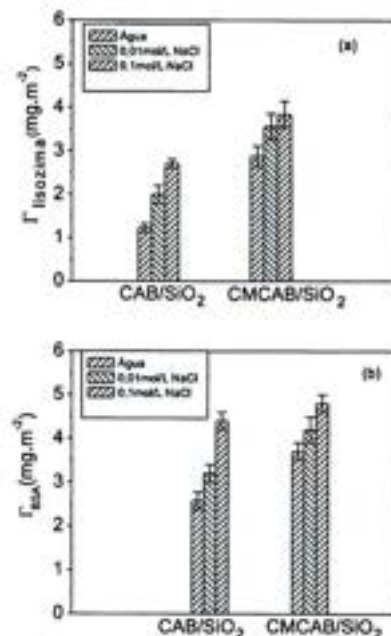


Figura 4. Valores médios da quantidade de BSA ou LIS adsorvidas ( $\Gamma$ ) sobre os filmes de CAB e CMCAB depositados sobre  $\text{Si/SiO}_2$ , a partir de soluções ( $C = 1,0\text{ g/L}$ ) preparadas em água pura,  $0,01\text{ mol/L NaCl}$  e  $0,10\text{ mol/L NaCl}$ , a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} = 6,4 \pm 0,1$

O efeito da força iônica sobre a adsorção da LIS e da BSA foi investigado como mostra a Figura 4. Os valores de  $\Gamma_{\text{LIS}}$  e  $\Gamma_{\text{BSA}}$  aumentaram quando foi adicionado NaCl nas soluções, independentemente do substrato utilizado CAB ou CMCAB. Esta tendência foi mantida quando se aumentou a força iônica do meio de  $0,01$  para  $0,1\text{ mol/L}$  de NaCl. Este comportamento pode ser explicado pela desidratação das moléculas de LIS e de BSA, devido à solvatação de íons do sal ao redor das proteínas.<sup>33</sup> Logo, as biomoléculas tendem a agregar em solução e provavelmente adsorvem sobre as superfícies do CAB e CMCAB por interações hidrofóbicas.

Para avaliar se o processo de adsorção das biomoléculas é reversível ou irreversível, todos os filmes obtidos para LIS e BSA foram deixados em contato com os seus respectivos solventes (água ou solução  $0,01$  ou  $0,1\text{ mol/L}$  de NaCl). Este controle foi realizado por meio da técnica de elipsometria, avaliando se houve variação na espessura das camadas de proteína adsorvida sobre os filmes de CAB e CMCAB. Para todos os sistemas investigados, observou-se diminuição de  $\sim 5\%$  na espessura da camada proteica, indicando que o processo é irreversível.

A imobilização de LIS e BSA sobre os filmes de ésteres de celulose modificou a molhabilidade dos filmes de CAB e CMCAB, como pode ser visto na Tabela 2. Após a adsorção de LIS e BSA, houve um decréscimo dos ângulos de contato em relação aos filmes dos ésteres de celulose, tornando os filmes mais hidrofílicos. Provavelmente, as biomoléculas orientaram os resíduos hidrofóbicos para a superfície

Tabela 2. Valores de ângulo de contato de avanço ( $\theta_a$ ), de recesso ( $\theta_r$ ) e da histerese do ângulo de contato ( $\Delta\theta$ ) em graus para LIS e BSA imobilizadas sobre os filmes de CAB e CMCAB em diferentes forças iônicas

Superfícies	Biomoléculas								
	LIS			LIS			LIS		
	Água			NaCl 0,01 mol/L			NaCl 0,1 mol/L		
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta$	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta$	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta$
CAB/SiO <sub>2</sub>	47 ± 2	29 ± 1	18 ± 2	49 ± 1	30 ± 1	19 ± 1	44 ± 1	25 ± 2	19 ± 1
CMCAB/SiO <sub>2</sub>	52 ± 1	31 ± 2	21 ± 1	46 ± 2	28 ± 1	18 ± 3	51 ± 2	30 ± 2	21 ± 3
Superfícies	BSA								
	LIS			LIS			LIS		
	Água			NaCl 0,01 mol/L			NaCl 0,1 mol/L		
	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta$	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta$	$\theta_a$	$\theta_r$	$\Delta\theta$
CAB/SiO <sub>2</sub>	50 ± 1	40 ± 1	10 ± 1	55 ± 1	39 ± 2	16 ± 2	49 ± 1	38 ± 2	11 ± 2
CMCAB/SiO <sub>2</sub>	51 ± 1	37 ± 2	14 ± 2	49 ± 1	33 ± 1	16 ± 2	50 ± 1	35 ± 2	15 ± 2

dos ésteres de celulose e, conseqüentemente, os resíduos hidrofílicos para a interface sólido-ar. Observou-se também um aumento na histerese do ângulo de contato, indicando aumento de rugosidade e/ou heterogeneidade química na superfície. As imagens topográficas de AFM obtidas para o filme contendo LIS adsorvida a partir do uso de uma solução de NaCl 0,1 mol/L indicam a presença de estruturas cujas alturas variam de 10 a 15 nm sobre filmes de CAB (Figura 2S, material suplementar) e de 10 a 12 nm sobre filmes de CMCAB (Figura 2S, material suplementar). Considerando que as dimensões cristalográficas reportadas para LIS<sup>14</sup> são 4,5 x 3 x 3 nm<sup>3</sup>, estas estruturas podem ser agregados de LIS, os quais causam aumento na histerese das medidas de ângulo de contato. Agregados de BSA também foram observados sobre os filmes de CAB e CMCAB (imagens não apresentadas). De forma geral, o tamanho médio dos agregados aumenta com o aumento da força iônica, devido à interação da água de hidratação da proteína com os íons em solução.<sup>13</sup>

Para se verificar possíveis mudanças conformacionais da LIS após imobilização sobre os filmes de CAB e CMCAB, testes enzimáticos foram realizados utilizando dispersões de *M. luteus* como substrato. Para este estudo, foram escolhidos os filmes de LIS adsorvidos a partir de 0,1 mol/L de NaCl sobre os filmes de CAB e CMCAB, porque foram aqueles que apresentaram maiores valores de  $\Gamma_{LIS}$ . A atividade enzimática de LIS livre e imobilizada foi correlacionada com o decréscimo da turbidez  $\Delta\tau$  da dispersão de micro-organismo. Após 1 h de contato dos filmes de LIS com a dispersão, os valores de  $\Delta\tau$  foram 23 ± 1% e 29 ± 1% para LIS adsorvida sobre CAB e CMCAB, respectivamente. Para efeito de comparação LIS adsorvida sobre Si/SiO<sub>2</sub>, uma superfície mais hidrofílica, apresentou  $\Delta\tau$  49 ± 4%<sup>15</sup> e LIS livre (em quantidade equivalente à adsorvida) apresentou  $\Delta\tau$  100%. A menor atividade sobre superfícies de éster de celulose pode ser explicada pela agregação das moléculas de LIS sobre os filmes de CAB e CMCAB (Figura 2S, material suplementar). A atividade enzimática da LIS é dependente da preservação de sua estrutura nativa, que ocorre quando as ligações de dissulfeto são mantidas intactas.<sup>16</sup> O mecanismo catalítico envolve os resíduos hidrofílicos Glu35 e Asp52, os quais se ligam ao anel glicosídico, de maneira que Glu35 é o responsável pela catálise ácida e Asp52 pela estabilização do íon carbônio. Os resíduos hidrofóbicos Trp62 e Trp63 estabilizam a estrutura aberta do sítio ativo.<sup>16,37</sup> A perda parcial de atividade enzimática observada para LIS imobilizada pode ser explicada por mudança conformacional, devida à adsorção ou exposição reduzida do sítio ativo causada pela agregação.

Após os experimentos de atividade biocida, os filmes de LIS foram lavados, secos e suas espessuras foram determinadas por elipsometria, com o intuito de verificar se houve desorção da enzima. Como não houve variação de espessura, os filmes foram reutilizados.

Após 1 h de contato com a dispersão, a atividade da LIS manteve-se, pois  $\Delta\tau$  foi de 32 ± 2%, mostrando que mesmo após armazenagem em dessecador a 25 °C por um dia, o nível de atividade catalítica original foi mantido. Este resultado é bastante interessante porque mostra que, embora a atividade enzimática de LIS adsorvida seja mais baixa que aquela medida para LIS livre, a estrutura após adsorção e uso é mantida, permitindo reuso.

## CONCLUSÕES

Filmes ultrafinos de CAB (-0,5 nm) e CMCAB (-2,0 nm) adsorvidos sobre lâminas de Si/SiO<sub>2</sub> tendem a expor os grupos alquila para a interface sólido-ar. Esta orientação preferencial pôde ser evidenciada por espectroscopia SFG e medidas de ângulo de contato. Vale ressaltar que para estudos de filmes finos e interfaces estas duas técnicas se complementam muito bem. A primeira fornece informações microscópicas, enquanto a segunda revela propriedades macroscópicas.

Com relação à aplicação de filmes de CAB e CMCAB como suporte para imobilização de biomoléculas, pode-se afirmar que a presença do grupo carboximetil (CM) na estrutura química do CMCAB, mesmo em pequena concentração ( $DS_{CM} = 0,33$ ) favorece a adsorção de proteínas (BSA e LIS). No caso particular de LIS, a adsorção sobre CAB ou CMCAB induziu mudanças conformacionais que provocaram redução na atividade biocida. Entretanto, esta redução pode ser compensada pelo fato de manter a atividade biocida no reuso. Do ponto de vista prático, a imobilização de LIS sobre filmes de CAB e CMCAB agrega propriedades bactericidas importantes para o uso dos mesmos como revestimento de dispositivos que requerem assepsia.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras 1S e 2S estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CNPq e CAPES (Rede Nanobiotecnologia) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Charreyre, C. M-T.; Tcherkasskaya, O.; Winnik, M. A.; Hiver, A.; Delair, T.; Cros, P.; Pichot, C.; Mandrand, B.; *Langmuir* **1997**, *12*, 3103.
- Wiegand, G.; Jaworek, T.; Wegner, G.; Sackmann, E.; *Langmuir* **1997**, *13*, 3563.

3. Delair, T.; Meunier, F.; Elaissari, A.; Charles, M.-H.; Pichot, C.; *Colloids Surf., A* **1999**, *153*, 341.
4. Sackmann, E.; *Science* **1996**, *271*, 43.
5. Edgar, K. J.; Buchanan, C. M.; Debenham, J. S.; Rundquist, P. A.; Seiler, B. D.; Shelton, M. C.; Tindall, D.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1605.
6. Edgar, K. J.; *Cellulose* **2007**, *14*, 49.
7. Walker, K. R.; Posey-Dowty J.; Seo, K. S.; Wilson, A. K.; *Surface Coatings Australia* **2002**, *39*, 11.
8. Obie, R. T.; *US PI 2004030801*, **2004**.
9. Bauer, R. D.; *US PI 2005166794*, **2005**.
10. Franck, R. W.; *Bioorg. Chem.* **1992**, *20*, 77.
11. Carter, D. C.; Ho, J. X.; *Adv. Protein Chem.* **1994**, *45*, 153.
12. Gonçalves, D.; Irene, E. A.; *Quim Nova* **2002**, *25*, 794.
13. Azzam, R. M.; Bashara, N. M.; *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland: Amsterdam, 1979.
14. Palik, E. D.; *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Inc.: London, 1985.
15. Kosaka, P. M.; Kawano, Y.; El Seoud, O. A.; Petri, D. F. S.; *Langmuir* **2007**, *23*, 1216.
16. Malmsten, M.; *Protein architecture: Interfacing molecular assemblies and immobilization biotechnology*, Marcel Dekker: New York, 2000.
17. Ortega-Vinuesa, J. L.; Tengvall, P.; Lundstrom, I.; *Thin Solid Films* **1998**, *324*, 257.
18. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons: Toronto, 1990.
19. Lambert, A. G.; Davies, P. B.; Neivandt, D. J.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2005**, *40*, 103.
20. Ye, X.; Zuo, B.; Deng, M.; Hei, Y.; Ni, H.; Lu, X.; Wang, X.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349*, 205.
21. Kristalyn, C. B.; Lu, X.; Weinman, C. J.; Ober, C. K.; Kramer, E. J.; Chen, Z.; *Langmuir* **2010**, *26*, 11337.
22. Bergmeyer, H. U.; *Methods of enzymatic analysis*, 3<sup>rd</sup> ed., Weinheim, vol. 2.
23. Holmberg M.; Berg, J.; Stemme, S.; Odberg, L.; Rasmussen, J.; Claesson, P.; *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 369.
24. Silberberg, A.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2835.
25. Kosaka, P. M.; Kawano, Y.; Salvadori, M. C.; Petri, D. F. S.; *Cellulose* **2005**, *12*, 351.
26. Petri, D. F. S.; Wenz, G.; Schunk, P.; Schimmel, T.; *Langmuir* **1999**, *15*, 4520.
27. Castro, L. B. R.; Petri, D. F. S.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 2063.
28. Chen, C.; Wang, J.; Woodcock, S. E.; Chen, Z.; *Langmuir* **2002**, *18*, 1302.
29. Opdahl, A.; Koffas, T. S.; Amitay-Sadovsky, E.; Kim, J.; Somorjai, G. A.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R659.
30. Guyot-Sionnest, P.; Hunt, J. H.; Shen, Y. R.; *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 1597.
31. Belegriou, S.; Mannelli, I.; Lisboa, P.; Bretagnol, F.; Valsesia, A.; Ceccone, G.; Colpo, P.; Rauscher, H.; Rossi, F.; *Langmuir* **2008**, *24*, 7251.
32. Sercifoglou, E.; Oberdisse, J.; Staikos, G.; *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1195.
33. Arakawa, T.; Timasheff, S. N.; *Biochemistry* **1984**, *23*, 5912.
34. Zhou, D.; Wang, X.; Birch, L.; Rayment, T.; Abell, C.; *Langmuir* **2003**, *19*, 10557.
35. Silva, R. A.; Urzúa, M. D.; Petri, D. F. S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330*, 310.
36. Blake, C. F.; Koenig, D. F.; Mair, G. A.; North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Sarma, V. R.; *Nature* **1965**, *206*, 757.
37. Kirby, A. J.; *Nature Structural Biology* **2001**, *8*, 737.

**De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))**

AMIM JUNIOR, J.; MAIA, F. C. B.; MIRANDA, P. B.; URZÚA, M. D.; PETRI, D. F. S. Structural aspects of polyanion and hydrophobically modified polycation multilayers on hydrophilic or hydrophobic surfaces. **Soft Matter**, Cambridge, v. 8, n. 24, p. 6462-6470, 2012.

OLIVEIRA, A. M.; MIRANDA, P. B.; PETRI, D. F. S. Self-assembly of poly(4-vinyl- N- alkylpyridinium) bromide onto silica : effect of side-chain length on structural aspects at a molecular level. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 116, n. 34, p. 18284-18291, Aug. 2012.

CAMPOS, P. P.; MORAES, M. L.; VOLPATI, D.; MIRANDA, P. B.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N.; FERREIRA, M. Amperometric detection of lactose using  $\beta$ - Galactosidase immobilized in layer-by-layer films. **Applied Materials and Interfaces**, Washington, v. 6, n.14, p. 11657-11664, July 2014.

AGUIAR, H. B.; CUNHA, F. G. C.; NART, F. C.; MIRANDA, P. B. Adsorption behavior of 5-fluorouracil on Au(111) : an in situ STM study. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 114 n. 14, p. 6663-6670, Apr. 2010.

UEHARA, T. M.; AGUIAR, H. B.; BERGAMASKI, K.; MIRANDA, P. B. Adsorption of alkylthiol self-assembled monolayers on gold and the effect of substrate roughness: a comparative study using scanning tunneling microscopy, cyclic voltammetry, second-harmonic generation, and sum-frequency generation. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, n. 35, p. 20374-20382, Aug. 2014.

GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; PINTO, M. F. S.; MIRANDA, P. B. Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 302, p. 67-82, June 2013.

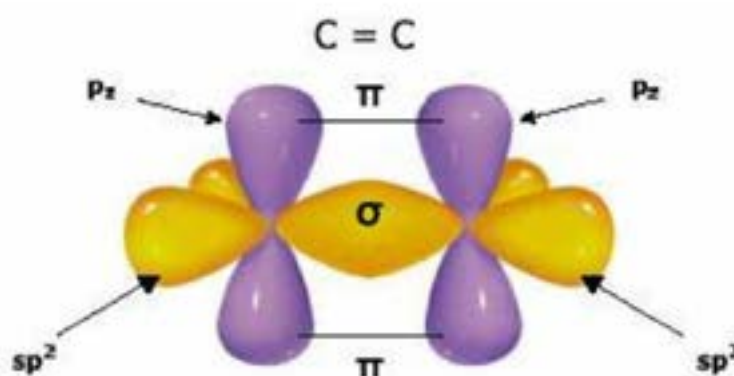
GOMES, J.F.; BERGAMASKI, K.; MIRANDA, P. B. How reactive are metal surfaces in solution? a comparison of the electrochemical adsorption of organic molecules on Pt at low potentials. **Electrocatalysis**, New York, v. 5, n. 1, p. 1-4, Jan. 2014.

MAIA, F. C. B.; MIRANDA, P. B. Molecular ordering of conjugated polymers at metallic interfaces probed by SFG vibrational spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 119, n. 13, p. 7386-7399, Mar. 2015.

### 3. ESPECTROSCOPIA DE POLÍMEROS SEMICONDUTORES

#### 3.1. Introdução aos polímeros conjugados

A estrutura eletrônica dos polímeros conjugados está intimamente ligada à sua estrutura química, sendo consequência da sobreposição dos orbitais  $p_z$ , ou seja, das ligações  $\pi$ , como mostrado esquematicamente na Figura 13.

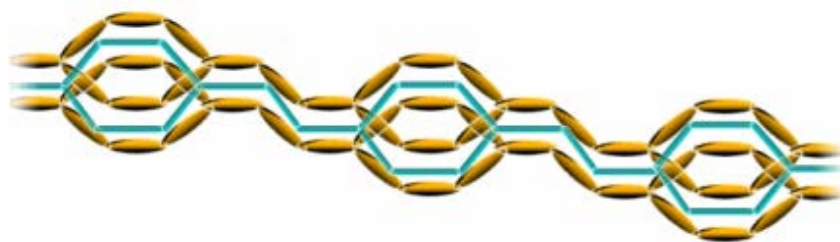


**Figura 13 – Representação das ligações  $sp^2$  entre dois átomos de carbono mostrando a ligação  $\sigma$  e os orbitais  $p_z$ , responsáveis pela a ligação  $\pi$ .**

As ligações  $\sigma$  formam o esqueleto do polímero, com energia de ligação da ordem de 10 eV. As ligações  $\pi$  causam uma alternância entre as ligações simples e duplas, formando uma nuvem eletrônica ao longo da cadeia polimérica, como esquematizado na Figura 14. Nas ligações  $\pi$ , com energia de ligação entre 2 e 3 eV, dependendo da estrutura química do polímero, os elétrons estão sujeitos a interação com o campo elétrico da luz na faixa espectral que se estende do vermelho ao ultravioleta (UV), 2 a 6 eV.

Há basicamente duas abordagens teóricas para a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados, a molecular e a de semicondutores. Do ponto de vista molecular, o polímero é tratado como um conjunto de oligômeros com uma distribuição gaussiana de segmentos conjugados.<sup>83</sup> Do ponto de vista da física do estado sólido, o polímero é um semicondutor unidimensional infinito com fortes interações elétron-fônon, em geral tratando as interações coulombianas e de correlação e interações intercadeia como perturbações, resultando em elétrons  $\pi$

deslocalizados ao longo da cadeia. As duas abordagens contribuem para o entendimento das propriedades físicas e são mais adequadas no limite do segmento conjugado pequeno, constituído por poucos monômeros (molecular), e no limite do segmento conjugado infinito, ou formado por um número muito grande de monômeros (estado sólido).

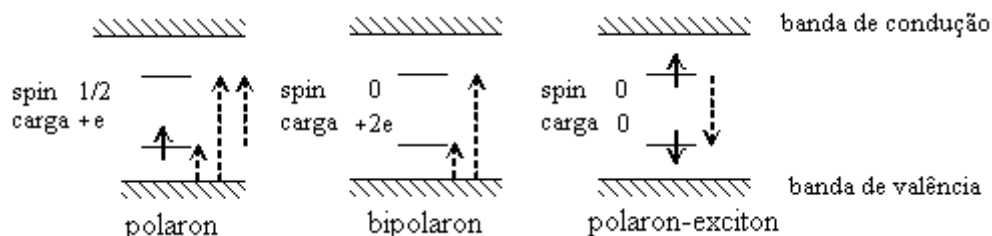


**Figura 14 – Estrutura química de um polímero conjugado [poli(para-fenileno vinileno) (PPV) mostrando a nuvem eletrônica formada pela alternância entre as ligações simples e duplas.**

Quanto ao aspecto elétrico, um elétron (ou buraco) injetado em uma cadeia polimérica, via dopagem química ou fotoexcitação, provoca uma distorção das ligações C-C que se estende por alguns monômeros, sendo gerados dois níveis no interior da lacuna de energia, conforme ilustra a Figura 15.<sup>84</sup> Esse trecho da cadeia, carregado eletricamente, recebe o nome de polaron e pode se mover livremente em três dimensões no polímero, mas com maior mobilidade ao longo da cadeia polimérica. Esse fato dá origem ao fenômeno da eletroluminescência (EL), que pode ser explicado resumidamente da seguinte maneira: elétron e buraco são injetados em um filme polimérico e se deslocam até um eventual encontro, com a formação de um estado ligado ou par elétron-buraco, chamado de éxciton, que também pode difundir-se pelas cadeias poliméricas em três dimensões (transferência de energia intercadeias ou intracadeia). A recombinação radiativa do par elétron-buraco produz a EL. Os processos envolvidos na eletroluminescência orgânica são,<sup>51</sup> portanto: 1- injeção de carga, via eletrodos; 2- transporte de cargas, via *hopping*; 3- formação de éxciton, processo que depende da mobilidade do material e da distribuição do campo elétrico na amostra; 4- recombinação radiativa.

Pode ocorrer também a interação entre dois polarons formando um bipolaron, energeticamente mais estável<sup>85</sup>, gerando também dois níveis de energia no interior da lacuna (veja a Figura 15).<sup>59</sup> No caso inverso, um fóton é absorvido pelo polímero

formando um par elétron-buraco, com eventual separação de cargas e captura pelos eletrodos. Esse é o princípio de funcionamento dos dispositivos fotovoltaicos.



**Figura 15 – Esquema de níveis de energia para polaron e bipolaron positivamente carregado e um polaron-exciton neutro. As setas tracejadas correspondem a transições ópticas permitidas, induzidas pela presença de carga no polímero.**

No caso da formação de um par elétron-buraco via fotoexcitação, a recombinação radiativa dá origem ao fenômeno da fotoluminescência (PL). A semelhança dos espectros de fotoluminescência (PL) e de EL levou a atribuir a tais fenômenos uma origem da mesma natureza.

Os polímeros, quando na forma de filmes ou em solução, estão sujeitos à formação de defeitos, tanto físicos (tal como torção da cadeia devido a processos térmicos) como fotoquímicos (tal como a quebra da conjugação pela formação de carbonila devido à foto-oxidação da cadeia). Os dois tipos de defeitos diminuem o comprimento de conjugação, sendo que os últimos se caracterizam por níveis de energia no interior da lacuna<sup>86</sup> e são responsáveis pela captura de portadores de carga ou éxcitons, com subsequente recombinação não radiativa.

Os polímeros conjugados, apesar da grande variedade de estruturas químicas, apresentam estruturas eletrônicas semelhantes, que lhes conferem um caráter semicondutor. A Figura 16 ilustra a estrutura de bandas do poly(parafenileno vinileno) - PPV, bem como os éxcitons e as transições ópticas permitidas.<sup>87</sup> A maior diferença de um polímero para outro é a energia de absorção e, conseqüentemente, a de emissão. Exemplos da semelhança na forma dos espectros de dois polímeros com estruturas diferentes podem ser vistos nas Figuras 17(a) e (b) que mostram, respectivamente, as estruturas químicas e os espectros de absorção e de emissão de um derivado do politiofeno<sup>88</sup> e de um do polifluoreno<sup>89</sup>. Nota-se o deslocamento de energia do máximo de absorção e de emissão.



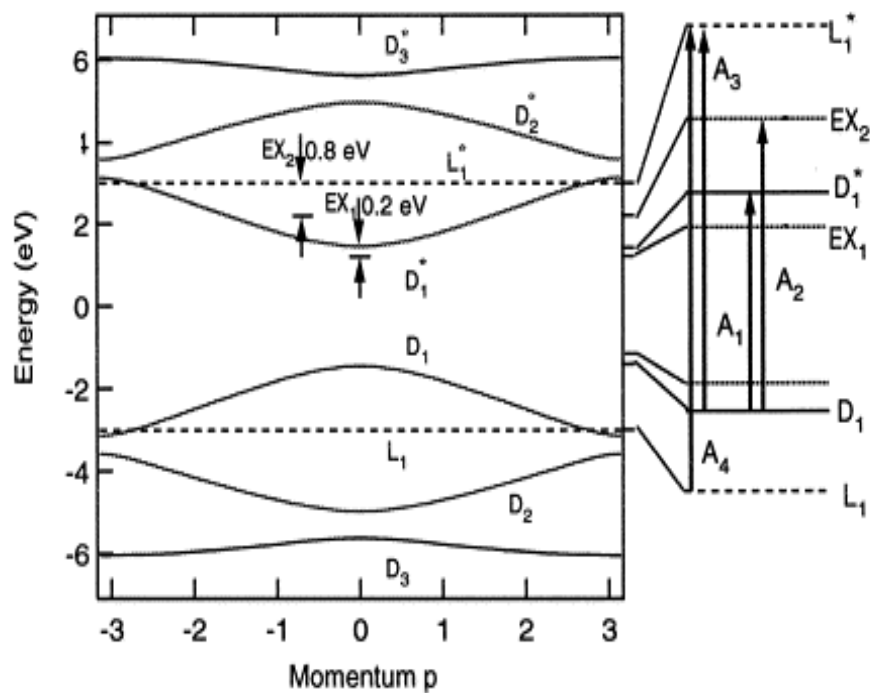


Figura 16 – Estrutura de bandas de energia para o PPV. Transições ópticas e éxcitons estão indicados à direita do gráfico.

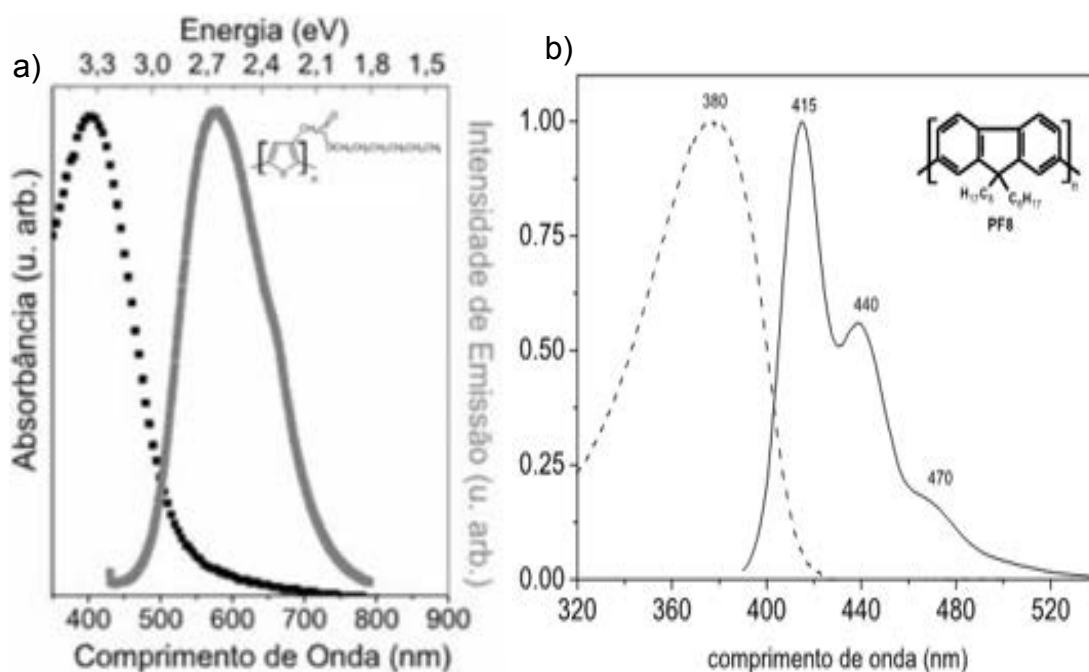
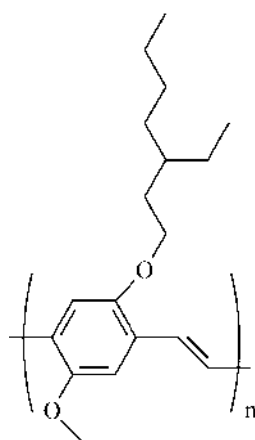


Figura 17 - Espectros de absorção e PL de derivados do: a) politiofeno<sup>84</sup> e do b) polifluoreno.<sup>85</sup>

Dentro de uma única família de polímeros, tais energias podem variar dependendo de fatores como:

1. Temperatura: deslocamento para o vermelho do máximo de absorção em temperaturas baixas, consequência da diminuição dos defeitos térmicos de torção das cadeias que leva a aumento do comprimento de conjugação médio;<sup>90</sup>
2. Método de deposição: deslocamento para o vermelho de filmes depositados por *casting* em relação aos depositados por *spin-coating*;<sup>91</sup>

Pode-se então tomar a similaridade eletrônica dos polímeros conjugados luminescentes como hipótese, de modo que entendendo um polímero, por exemplo o poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno vinileno] – MEH-PPV (Figura 18), pode-se generalizar o resultado para os demais. Com esta suposição, é possível construir um quadro geral da estrutura eletrônica dos polímeros conjugados a partir dos resultados experimentais e dos teóricos na literatura científica para o MEH-PPV.



**Figura 18 - Estrutura química do MEH-PPV.**

O MEH-PPV é um derivado solúvel do *poli*(para-fenileno vinileno) PPV, com a única diferença do deslocamento para o vermelho do máximo de absorção, causado pela adição das cadeias laterais. Foi escolhido para a maioria dos trabalhos a serem descritos na seção 3.4 por ser um dos polímeros conjugados luminescentes mais estudados, tanto pelas suas propriedades ópticas quanto pela facilidade de processamento, de modo que nossos resultados puderam ser comparados e discutidos em relação ao conhecimento acumulado na literatura.

Nas seções seguintes será feita uma discussão das propriedades espectroscópicas de polímeros conjugados, tomando o MEH-PPV como exemplo, tanto no âmbito da espectroscopia de absorção e emissão (estacionária) quanto de espectroscopia resolvida no tempo.

### 3.2. Espectroscopia dos polímeros conjugados

Nas espectroscopias estacionárias as amostras são continuamente irradiadas com um feixe de luz, estados excitados são continuamente criados e eliminados e eventualmente um estado estacionário é alcançado quando sua concentração permanece constante. As espectroscopias estacionárias são usualmente aplicadas na medição de espectros de absorção e emissão.

E. K. Miller *et al.*<sup>92</sup> fez um estudo sobre a absorção de estado fundamental polarizada de uma amostra altamente estirada (alinhada) de MEH-PPV, na faixa de energia 2 – 6 eV, cujos resultados são mostrados na Figura 19 e resumidos na Tabela 1.

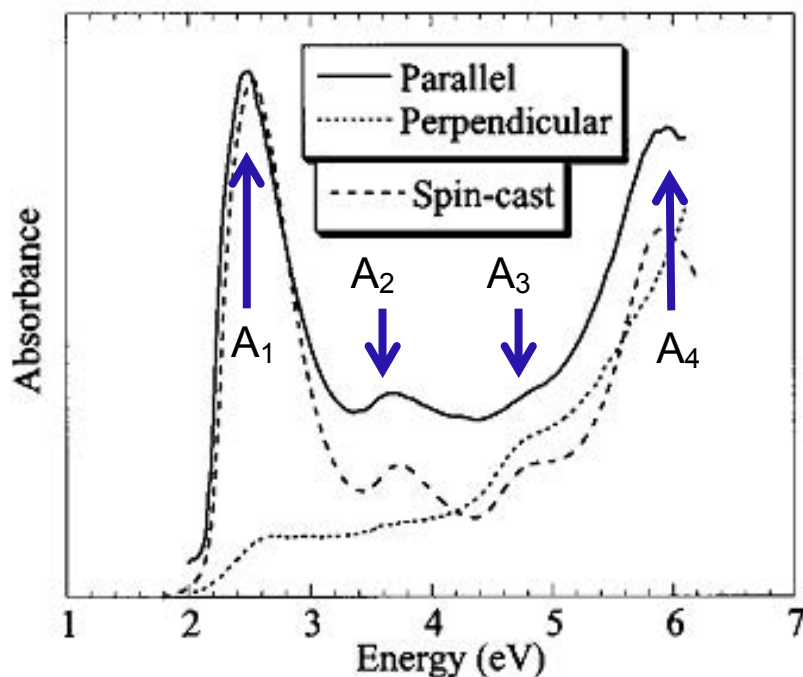


Figura 19 – Espectros de absorção obtidos por Miller *et al.*,<sup>92</sup> em que uma amostra estirada de MEH-PPV é irradiada com luz polarizada. Para comparação é mostrado o espectro de uma amostra não estirada (spin-cast). As setas indicam o máximo das bandas de absorção, denominadas A1, A2, A3 e A4.

A origem das bandas no espectro de absorção pode ser representada por um diagrama de energia semelhante ao do PPV que está esquematizado na Figura 16, mas levemente deslocado espectralmente para o vermelho por causa da substituição lateral do tipo éster (-O-R).

**Tabela 1 – Resultados do estudo da absorção polarizada do MEH-PPV. A polarização da luz incidente é determinada em relação à direção de estiramento das cadeias.**

Banda de absorção (eV)	Polarização
2,5	Paralela
3,6	Paralela
4,7	Razão (perpendicular : paralela) = 2:1
6,0	Paralela

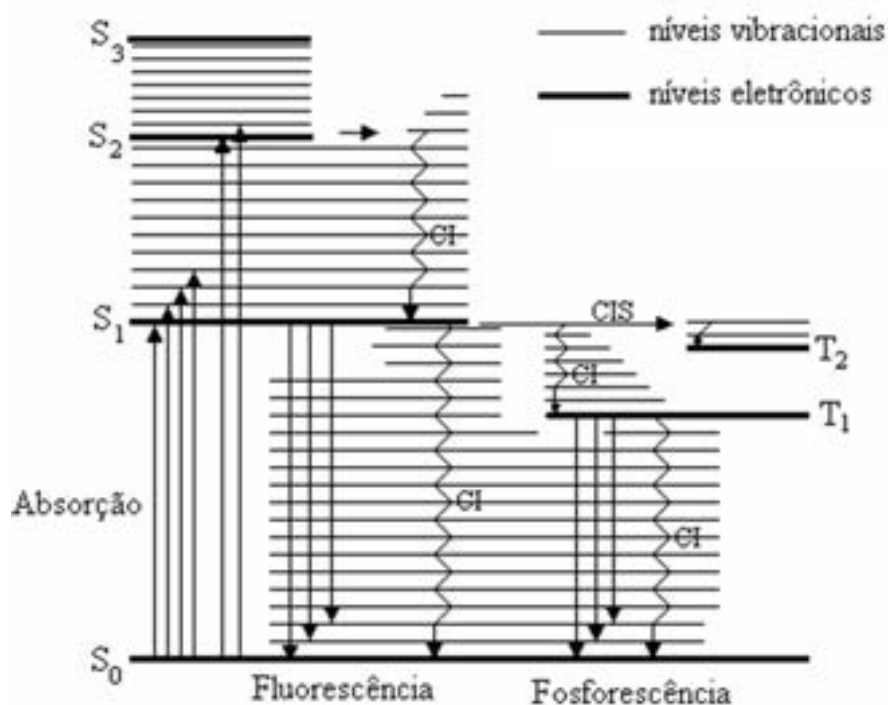
A primeira banda de absorção, A1, é devida à transição entre as bandas  $\pi-\pi^*$ , gerando um éxciton EX1 de pequena energia de ligação, e é a que atraiu mais atenção, devido ao fato de ser a região de energia em que ocorrem os processos ópticos e elétricos que tornam possível a construção de dispositivos optoeletrônicos com esses materiais. Quanto ao aspecto óptico, é a banda que define a luminescência do polímero, pois de acordo com a regra de Kasha<sup>93</sup> os estados excitados de mais alta energia rapidamente relaxam para o primeiro estado excitado, e é a partir desta banda que ocorre a recombinação radiativa, ou fotoluminescência (PL).

As bandas mais energéticas foram relativamente pouco estudadas, principalmente por suposição da regra de Kasha, que afirma que os estados mais altos de energia relaxam para os mais baixos de mesma multiplicidade de spin, a partir de onde decaem radiativamente. Esses outros estados excitados são atribuídos a éxcitons intracadeia originados de outras transições eletrônicas, como as D1-L1\* e L1-L1\* da Figura 16.

A dinâmica das excitações em materiais moleculares é comumente resumida no diagrama de Jablonski, Figura 20. O diagrama esquematiza os processos de foto-absorção a partir do estado fundamental singlete  $S_0$  para os estados singletos excitados,  $S_1$ ,  $S_2$ , e assim por diante. Os estados excitados relaxam não radiativamente, por conversão interna (CI) para  $S_1$ , a partir do qual podem ocorrer os processos de relaxação radiativa para  $S_0$  (fluorescência), ou cruzamento intersistema (CIS) para um estado tripleto (T) com subsequente relaxação radiativa

para  $S_0$  (fosforescência – muito mais lenta que a fluorescência, por se tratar de uma transição proibida por spin), ou não radiativa por CI para  $S_0$ . A partir de  $S_1$  pode ocorrer também a relaxação não radiativa por CI para  $S_0$ . A escala de tempo típica desses fenômenos é da ordem de:<sup>94</sup>

- conversão interna: <50 fs
- formação de éxciton causado por distorção da cadeia: ~100 fs
- transferência de energia intercadeia: 0,1 – 1 ps
- transferência de energia intracadeia: 0,01 – 0,1 ps
- fluorescência (recombinação do éxciton): ~ 1 ns
- fosforescência: ~ 0,1 – 1 ms.



**Figura 20 – Diagrama de Jablonski. Os estados singletos são indicados por S, os estados tripleto por T, CI indica conversão interna e CIS, cruzamento intersistema. As transições radiativas são indicadas por setas retilíneas e os decaimentos não radiativos por setas curvilíneas.**

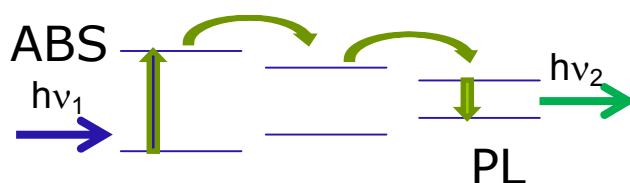
A partir dessas considerações pode-se concluir que os estados emissivos são sempre os mesmos. Se assim não fosse, seria visto um deslocamento do máximo da PL para excitação no UV. A ausência desse deslocamento foi comprovada com nosso estudo<sup>95</sup> da PL com excitação nas bandas mais energéticas do MEH-PPV, no

UV, que será discutido na seção 3.4.2. Esse fato levou à suposição de que ocorre uma rápida conversão interna, em uma escala de tempo bem menor que da PL do MEH-PPV (~ 300 ps). No entanto, a eficiência de luminescência, no visível, com excitação no UV é muito baixa (principalmente acima de 4,6 eV), o que indica que os estados excitados relaxam em sua maior parte não radiativamente, numa escala de tempo muito rápida.

Outro aspecto importante na fotofísica de materiais moleculares, que não está contemplado no diagrama de Jablonski da Figura 20, é a possibilidade de transferência de energia entre éxcitons mais energéticos (provenientes das cadeias com menores comprimentos de conjugação) para os menos energéticos (das cadeias de maior comprimento de conjugação). Essa transferência ocorre por interações dipolo-dipolo, segundo o mecanismo de Förster,<sup>96</sup> de acordo com o qual a taxa de transferência  $k_T$  depende da sobreposição entre o espectro de emissão do éxciton doador,  $f_e^{(D)}(\nu)$ , e o espectro de absorção do éxciton aceitador,  $f_a^{(A)}(\nu)$ , das orientações relativas dos dipolos de transição (fator  $\kappa$ ), e da distância intermolecular  $R$ , conforme descrito na equação (16),

$$k_T = \frac{\kappa^2 e^4}{16\pi n^4 m^2 R^6} \int_0^\infty f_e^{(D)}(\nu) f_a^{(A)}(\nu) \frac{d\nu}{\nu^2} \quad (16)$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $m$  é a massa do elétron e  $n$  é o índice de refração do meio. Tal transferência de energia está ilustrada esquematicamente na Figura 21 e é o principal fator que leva ao deslocamento espectral entre os máximos de absorção e emissão do polímero conjugado, conforme ilustrado na Figura 17.



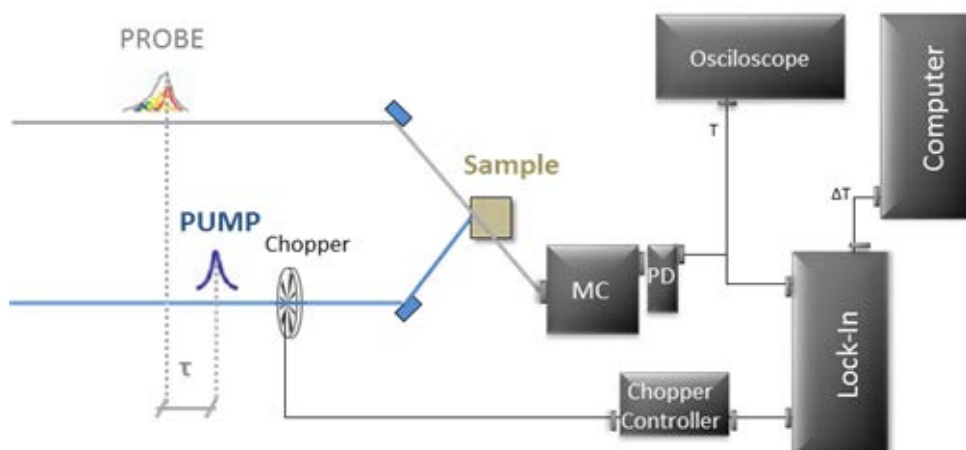
**Figura 21 – Modelo de transferência de energia entre segmentos conjugados de diferentes comprimentos (mais longos à direita, com menor energia do éxciton).**

### 3.3. Espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova

Muito tem sido feito para o entendimento dos processos óticos nos polímeros conjugados. No entanto, a atribuição definitiva das excitações primárias não é uma tarefa simples e tem havido uma discussão científica constante ao longo dos anos, com alguns autores defendendo que a absorção ótica leva à formação de polarons, ou portadores de carga, e outros defendendo a fotogeração primária de éxcitons intracadeia ou intercadeia. Nesse contexto, a espectroscopia resolvida no tempo pode ser uma técnica fundamental para distinguir as excitações primárias (iniciais) daquelas resultantes de processos subsequentes, como transferência de carga, recombinação, ou cruzamento intersistemas.<sup>97,98</sup> Já os estados emissivos, cuja dinâmica pode ser estudada com o emprego da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo, são atribuídos a éxcitons singlete intracadeia.<sup>97,99</sup>

A técnica mais importante para investigar processos eletrônicos dinâmicos em estados excitados é a espectroscopia de absorção transiente por bombeio e prova (PPS, do inglês *Pump-Probe Spectroscopy*) usando laser pulsado de femtossegundos para gerar estados excitados. Na detecção, a técnica utiliza um pulso de luz branca de femtossegundos atrasado em relação ao pulso de excitação, com o objetivo de detectar variações na transmissão da amostra induzida pelo pulso de excitação. A Figura 22 mostra o esquema de um sistema PPS ultrarrápido. Basicamente, o pulso de bombeio excita a amostra e, após um tempo de atraso  $\tau$ , que é ajustado por uma linha de atraso ótica, um pulso de prova de luz branca mede a transmissão da amostra opticamente excitada. Experimentos de PPS medem, então, a transmissão diferencial normalizada,  $\Delta T/T(\lambda, \tau)$ , entre a amostra excitada ( $T_{on}$ ) e a não excitada ( $T_{off}$ ) quando bombeada por um comprimento de onda específico  $\lambda_{pump}$ . A resolução temporal da técnica é, portanto, limitada pela convolução das durações dos pulsos de bombeamento e de prova. A transmissão diferencial é proporcional à densidade de moléculas que foram excitadas,  $\Delta N_{exc}(\tau)$ , à secção transversal  $\sigma(\lambda)$  da absorção no comprimento de onda de prova  $\lambda$  e à espessura da amostra  $l$ :<sup>100</sup>

$$\frac{T_{on} - T_{off}}{T_{off}} = \frac{\Delta T(\omega, \tau)}{T_{off}} \propto \Delta N_{exc}(\tau) \sigma(\omega) l \quad (17)$$

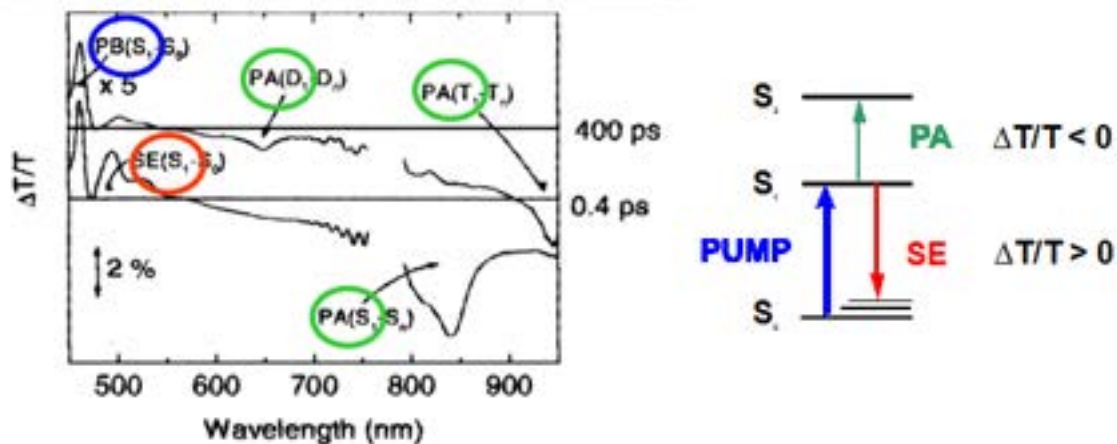


**Figura 22 – Esquema básico de experimentos do tipo “pump-probe”. MC = Monocromador; PD = Fotodiodo.**

Assim, a transmitância diferencial contém ambas as informações, o espectro das transições a partir do estado excitado,  $\sigma(\lambda)$ , e a informação dinâmica (transiente) da população do estado excitado,  $\Delta N_{\text{exc}}(\tau)$ . A Figura 23 mostra um exemplo de medidas típicas de PPS ultrarrápida para um polímero conjugado, m-LPPP – cadeia de poli(para-fenileno) incorporada em uma estrutura molecular tipo escada.<sup>101</sup> Os dois espectros mostrados na figura foram medidos 0,4 e 400 ps após a fotoexcitação por pulsos de comprimento de onda de 387 nm. Após a excitação é possível observar duas bandas de transmissão diferencial positivas. A primeira em torno de 470 nm, que se superpõe à banda de absorção do polímero, é devida à transparência fotoinduzida (*photobleaching* – PB), que é associada à redução da absorção de luz devido à excitação da cadeia polimérica. Isso é consequência da redução da população do estado fundamental após a fotoexcitação. A segunda banda positiva, em torno de 500 nm, é resultado da emissão estimulada (*stimulated emission* – SE) das moléculas que relaxam de volta ao estado fundamental. Devido à transferência de energia e à relaxação conformacional molecular, a banda é deslocada para o vermelho em relação à banda de absorção. A terceira banda de transmissão diferencial, que é negativa, pode ser observada em torno de 830 nm, e é consequência da absorção fotoinduzida (PA) das moléculas excitadas, do estado excitado ( $S_1$ ) para outros estados singletos ( $S_n$ ). Para tempos mais longos (400 ns), a SE é consideravelmente reduzida e outras duas bandas de PA aparecem, uma em



$\approx 640$  nm e outra em  $\approx 950$  nm. A última é resultado de um cruzamento intersistemas, conduzindo a uma população de moléculas no estado excitado tripleto ( $T_1$ ), do qual luz pode ser absorvida e conduzida a outros estados tripletos. A banda em  $\approx 640$  nm, denominada ( $D_1$ - $D_n$ ) é o espectro de absorção de cargas livres (polarons), produzidas em tempos posteriores ao da dissociação dos éxcitons. Em resumo, a técnica de PPS ultrarrápida é capaz de monitorar simultaneamente a variação de população do estado fundamental (PB) das populações dos estados singletos e tripletos (SE e PA, respectivamente), e de pólarons foto gerados, na escala de 100 fs a poucos ns depois da fotoexcitação.



**Figura 23 – Típico resultado de PPS em polímeros conjugados (adaptado da ref. 101). O painel da direita ilustra as transições responsáveis por algumas das características do espectro.**

### 3.4. Trabalhos realizados no IFSC

#### 3.4.1. Espectroscopia de excitação da fotocondutividade em PPV estirado

Esse trabalho foi iniciado ainda quando trabalhava na UNESP de Bauru, mas o trabalho experimental só foi completado após minha contratação no IFSC-USP. Ele resultou no artigo (1) da seção 3.5, mas não envolveu nenhum aluno, pois naquele

momento ainda não estava supervisionando nenhum estudante, e os coautores foram colaboradores tanto da UNESP quanto do IFSC (na época, pós-doutorandos sob supervisão do prof. Roberto Faria). O objetivo do trabalho era investigar se a diferença entre os espectros de excitação da fotocondutividade em filmes finos de polímeros semicondutores, obtidos em diferentes geometrias experimentais (estrutura tipo fotodiodo vs. contatos superficiais), era devido à anisotropia da condutividade elétrica nas duas geometrias. Isso porque na geometria tipo fotodiodo, a fotocorrente atravessa o filme polimérico ao longo da espessura, ou seja, em média perpendicular às cadeias poliméricas, enquanto que no caso da geometria de contatos superficiais, a condução se dá no plano da amostra, primordialmente ao longo das cadeias. Verificou-se que, embora a fotocorrente na direção paralela às cadeias fosse ~ 20 vezes maior que na direção perpendicular, o espectro de excitação da fotocorrente era semelhante nos dois casos. Tal observação era consistente com a noção de uma fotogeração de portadores de carga relativamente independente do comprimento de onda de excitação.

Usando um aparato experimental semelhante, montado nos laboratórios da UNESP de Bauru, investigamos também o espectro de excitação da fotocondutividade em filmes sol-gel de SnO<sub>2</sub>, que estavam sendo investigados pelo prof. Luis Vicente Scalvi, do Departamento de Física da UNESP de Bauru. Observamos um grande aumento da fotocondutividade com excitação no ultravioleta, que está relacionado à recombinação de elétrons e buracos com oxigênio adsorvido nos contornos de grão do filme. O trabalho resultou no artigo (2) da seção 3.5.

#### **3.4.2. Fotoluminescência excitada no ultravioleta em MEH-PPV**

A espectroscopia estacionária (absorção e fotoluminescência – PL) do polímero semicondutor MEH-PPV (veja Figura 18) já era bastante explorada desde o final da década de 90. Entretanto, pouco se conhecia a respeito de como a eficiência e o espectro da luminescência variava para excitação no UV, em altas energias (até ~ 6 eV). Isso nos motivou a realizar esses experimentos, buscando um deslocamento do espectro da PL para excitação no UV, caso a relaxação energética dos estados altamente excitados não fosse tão mais rápida que o decaimento

radiativo da PL. A ausência desse deslocamento foi comprovada com nosso estudo da PL com excitação no UV das bandas mais energéticas do MEH-PPV, artigo (3) da seção 3.5. Esse fato levou à conclusão de que ocorre uma rápida conversão interna para o éxciton menos energético ( $S_1$ ), de onde ocorre a PL. No entanto, a eficiência de luminescência no visível, com excitação no UV é muito baixa (principalmente acima de 4,6 eV), como mostrado na Figura 24, o que indica que os estados excitados relaxam em sua maior parte não radiativamente, numa escala de tempo muito rápida.

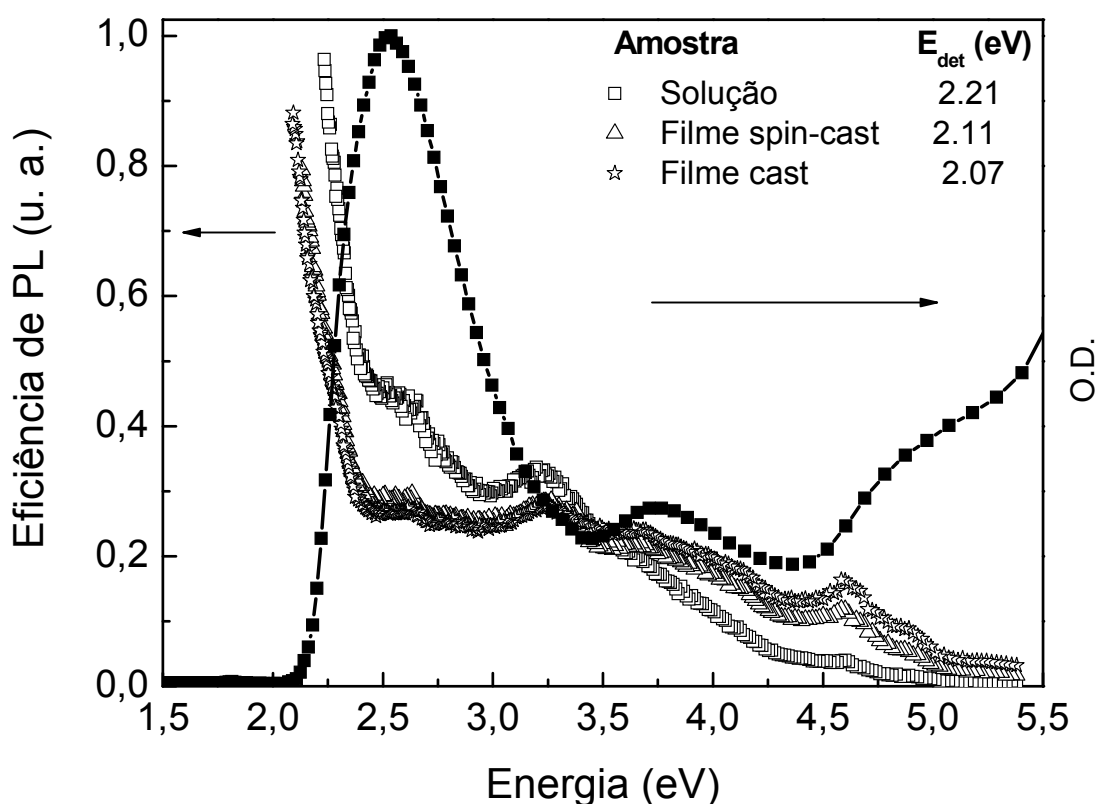


Figura 24 - Espectros de excitação da PL do MEH-PPV na forma de filmes depositados por spin-casting, casting e na forma de solução.<sup>95</sup>

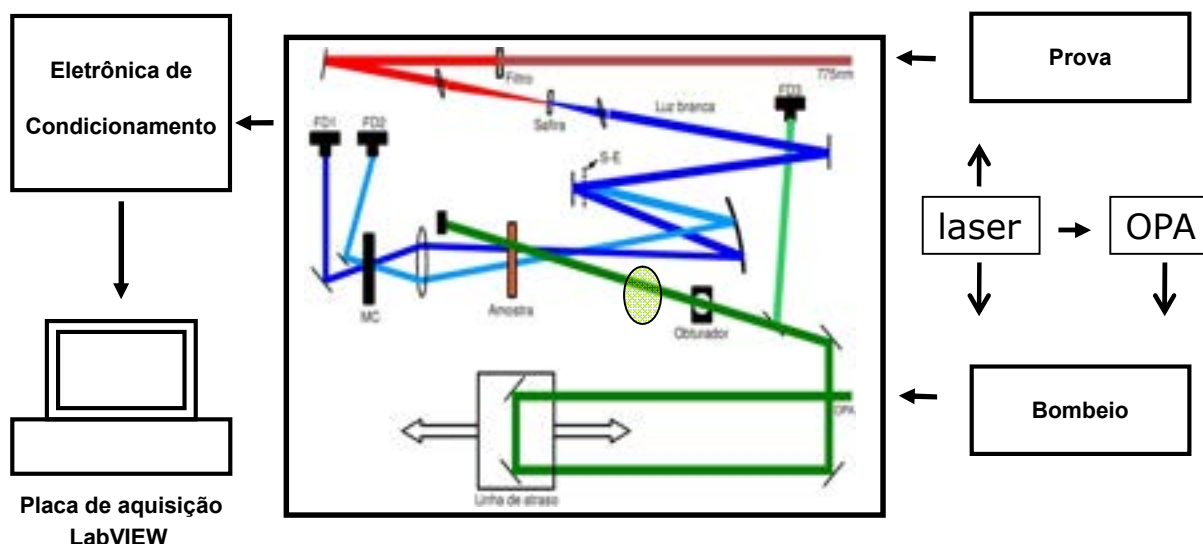
Uma possibilidade é que a PL com excitação no UV seja proveniente somente a partir da excitação dos segmentos emissores, via conversão interna, de modo que os segmentos menores (com maior lacuna de energia, excitados mais diretamente) não contribuem com a PL, mas isso implica na não ocorrência ou em uma taxa de transferência de energia dos segmentos menores para os maiores muito baixa, de modo que outros processos não radiativos sejam os responsáveis pela relaxação

energética. Tal hipótese é pouco provável, sendo mais plausível que parte dos estados mais energéticos relaxe por CI para o éxciton emissor  $S_1$ , do qual ocorre transferência de energia dos segmentos menores para os maiores (processo esquematizado na Figura 21), de onde finalmente ocorre a PL, e a outra parte dos estados energéticos relaxem diretamente por CI para o estado fundamental  $S_0$ , com probabilidade crescente para este último à medida que a energia de excitação aumenta. Outra possibilidade é a supressão da PL por defeitos, por exemplo, induzidos termicamente, com a captura de éxcitons.<sup>102</sup> Outra observação a ser feita é a queda acentuada na eficiência da PL quando excitada com energias acima de 4,6 eV. Essa região é relacionada, na literatura, com um estado de transferência de carga, devido ao aumento da fotocondutividade do polímero, quando ali excitado. A queda na eficiência de PL pode então estar relacionada à captura de cargas por defeitos. Esse trabalho resultou na Dissertação de Mestrado do aluno Marcelo M. Faleiros, e motivou a continuação desses estudos através da espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova, que foi o assunto da Tese de Doutorado do estudante. A seguir, descreverei a implementação de uma estação para espectroscopia ultrarrápida em polímeros semicondutores, durante o doutoramento do Marcelo, e na seção 3.4.4 apresentarei brevemente alguns resultados obtidos com essa técnica, mas que ainda não foram publicados.

### ***3.4.3. Implementação de uma estação de espectroscopia ultrarrápida***

Parte do trabalho de doutorado do aluno Marcelo M. Faleiros foi implementar um aparato para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova apropriado para experimentos em filmes finos de polímeros conjugados. O estudo desses filmes por meio da espectroscopia de bombeio e prova sofre complicações adicionais. As cadeias poliméricas sofrem foto-oxidação quando expostas a oxigênio ( $O_2$ ) e luz, e, portanto, devem ser excitadas com baixas fluências e em ambiente a vácuo. Isto limita a energia de bombeio a uma fração de  $\mu J$ , acarretando um baixo sinal a ser detectado. Para obter boas medidas é necessário aumentar a sensibilidade de detecção. Valores típicos da transmissão diferencial ( $\Delta T/T$ ) a serem medidos são da ordem de 1%, com ruído desejável menor que 0,1%.

A Figura 25 mostra o esquema do aparato experimental montado para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova.



**Figura 25 - Esquema do aparato experimental para espectroscopia ultrarrápida de bombeio e prova. FD1, FD2 e FD3 são, respectivamente, fotodiodo 1, fotodiodo 2 e fotodiodo 3; S-E, semiespelho; MC, monocromador.**

O pulso de saída do laser de Ti:safira, CPA (*chirped pulse amplification*) 2000 Clark, com emissão em 775 nm, taxa de repetição de 1 kHz e duração do pulso de aproximadamente 150 fs, foi dividido por um divisor de feixe (*beamsplitter*) em dois feixes, um intenso com aproximadamente 400  $\mu\text{J}$  e outro fraco, com aproximadamente 100  $\mu\text{J}$ . O feixe forte foi usado para bombear um amplificador paramétrico ótico (OPA, Light Conversion – TOPAS), gerando luz sintonizável na faixa de 460 – 2000 nm, com energia de 5 a 50  $\mu\text{J}$ . O feixe fraco foi usado para geração de supercontínuo de luz branca. Os feixes foram direcionados por espelhos, na mesa ótica, para a estação experimental esquematizada na Figura 25.

Para a excitação da amostra na região visível foi usado o OPA sintonizado em 480 nm (2,59 eV). Para estender a faixa espectral dos pulsos de bombeio para a região do UV, foi montada uma estação modular, sobre uma placa independente da mesa ótica, para geração do segundo e terceiro harmônicos do laser de bombeio, em 388 nm (3.2 eV) e 258 nm (4.8 eV), respectivamente.

O pulso de prova foi produzido por geração de supercontínuo em uma placa de safira de 1 mm de espessura. O feixe fraco em 775 nm passou por filtros de densidade neutra de modo a ser atenuado a uma energia de 1 a 2  $\mu\text{J}$ . Foi então focalizado por uma lente com distância focal de 10 cm na placa de safira, gerando luz branca com um espectro que cobre uma faixa de  $\sim 700$  nm, de 420 nm até aproximadamente 1150 nm (1,08 a 2,89 eV). O pulso de prova apresentou uma boa estabilidade (flutuação de cerca de 10%) e excelente padrão espacial, com instabilidades apenas devido a flutuações de potência e *chirp* do laser, durante algumas horas de funcionamento.

Após a geração do supercontínuo, o feixe foi colimado por uma lente de sílica com distância focal de 19 mm e o feixe de excitação em 775 nm foi removido por dois filtros de cor do tipo KG3. O feixe de luz branca foi então dividido por um semiespelho (S-E) em um feixe de prova e outro de referência, que foram direcionados para a amostra por um espelho côncavo com 20 cm de distância focal. Após a amostra, os pulsos de prova e de referência passam por um monocromador para selecionar o comprimento de onda de prova e são detectados por meio de fotodiodos (FD1 e FD2 na Figura 25).

O feixe de bombeio, seja qual for a origem (laser, OPA, SHG ou THG) passa por um estágio de translação, o qual ajusta seu caminho ótico e determina o atraso do pulso de prova em relação ao pulso de bombeio. É então direcionado à amostra por um espelho plano de alumínio, passando por uma lente de  $\text{CaF}_2$ , com 20 cm de distância focal e um filtro de densidade neutra variável, OD de 0 a 2, e por um obturador. Uma fração do pulso de bombeio ( $\sim 10\%$ , separada por uma lâmina de vidro, no caso do feixe visível, ou  $\text{CaF}_2$ , no caso do feixe UV) foi monitorada por um fotodiodo (FD3) para normalizar suas flutuações. Em uma medida de bombeio e prova, o feixe de bombeio se sobrepõe completamente ao feixe de prova, e o feixe de referência atravessa uma região não excitada da amostra. Este último é utilizado para normalizar as flutuações de intensidade do feixe de prova, aumentando a sensibilidade do aparato. O sinal de transmissão diferencial é obtido modulando-se o feixe de bombeio com um *chopper* e detectando as variações de transmissão no feixe de prova usando um amplificador *lock-in*.

A sensibilidade obtida com o aparato foi compatível com os resultados da literatura, com a transmissão diferencial mínima detectável menor que 0,1%, com os

melhores resultados alcançando 0,02%, o que permitiu o estudo de filmes finos de polímeros semicondutores. Tal montagem, juntamente com as técnicas de geração de segundo harmônico (SHG – *second harmonic generation*) e geração de terceiro harmônico (THG – *third harmonic generation*) do laser de bombeio para a excitação das amostras, permitiu a realização dos estudos da relaxação de energia de estados altamente excitados em polímeros semicondutores.

#### **3.4.4. Relaxação energética ultrarrápida de estados altamente excitados em MEH-PPV**

Usando a estação de espectroscopia ultrarrápida por bombeio e prova, foi estudada a dinâmica da relaxação energética das fotoexcitações (éxcitons) na segunda e terceira bandas de absorção do MEH-PPV (veja a Figura 19), respectivamente em 3,6 e 4,7 eV (345 e 258 nm). Tais bandas são citadas na literatura por aumentarem o sinal de fotocondutividade quando excitadas, em relação à banda no visível. No entanto, elas geram luminescência idêntica no visível,<sup>95</sup> o que implica em uma rápida relaxação não radiativa. O estudo da evolução dos estados mais energéticos é inédito na literatura, pois se considera a priori que a relaxação ocorre mais rapidamente do que a resolução temporal experimental. Os resultados mostraram que a relaxação energética é sim muito rápida (menor do que 300 fs) para fotoexcitação na primeira e na segunda banda, e que elas têm relaxação idêntica. Já a excitação na terceira banda, com máximo em 4,7 eV, produz uma banda de absorção fotoinduzida (PA) em ~ 570 nm, que evolui para emissão estimulada (SE) em um tempo da ordem de 300 fs, conforme discutido a seguir.

A Figura 26 mostra espectros de SE na faixa espectral 750 – 560 nm (1,66 – 2,22 eV). Nos primeiros 150 fs há uma banda de PA, larga e fraca, na faixa espectral entre 640 e 750 nm e uma banda mais estreita e também fraca, entre 560 e 630 nm. A primeira ocorre numa região onde normalmente se espera PA, mas a segunda está justamente na região espectral onde usualmente se observa SE. Entretanto, esta última banda evolui para SE em um tempo menor do que 300 fs. A fim de visualizar melhor essa evolução, a Figura 27 mostra as dinâmicas (normalizadas) de SE em 520, 570 e 630 nm nos primeiros ps.

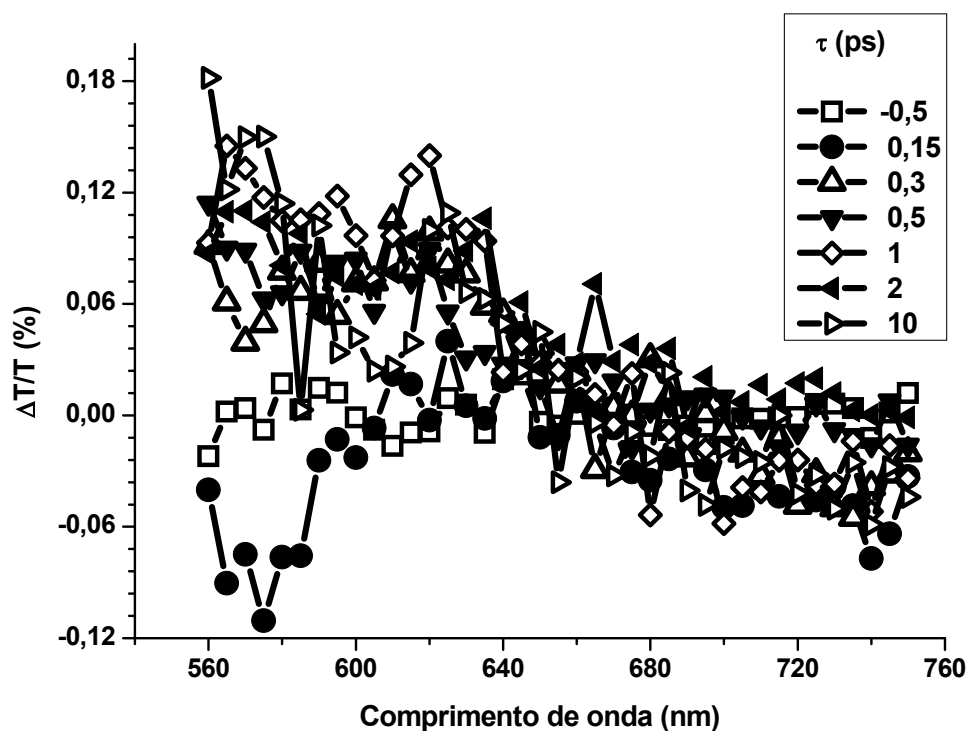


Figura 26 – Espectros de absorção transiente do MEH-PPV com bombeio em 258 nm e prova na faixa 560 – 750 nm em função do atraso entre bombeio e prova.

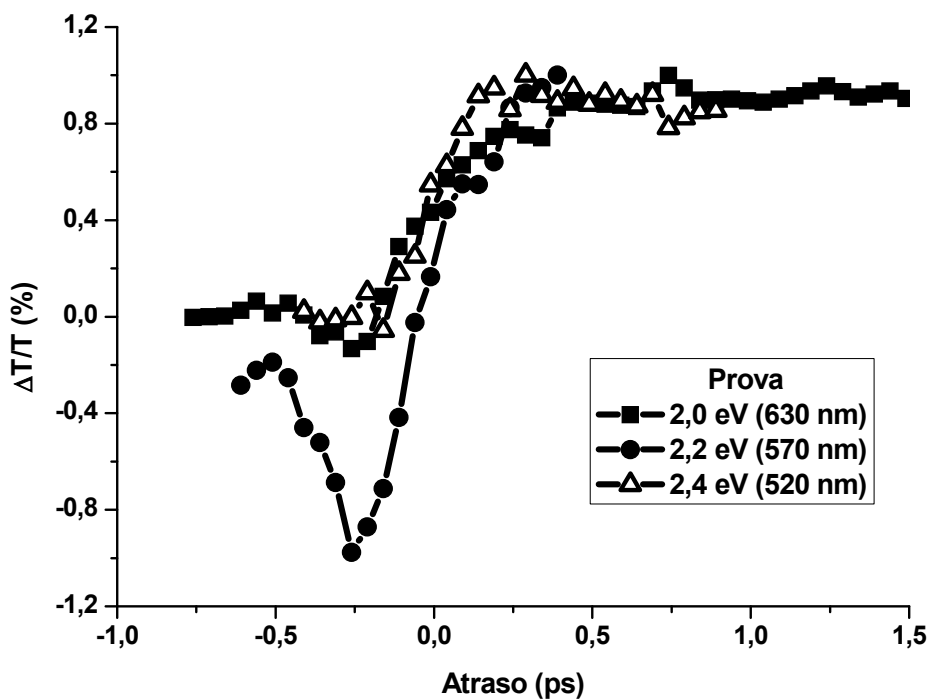


Figura 27 – Dinâmica normalizada para os comprimentos de onda de prova de 2,0 eV (630 nm), 2,2 eV (570 nm) e 2,4 eV (520 nm) com bombeio em 258 nm.



A Figura 28 mostra um diagrama de energia com uma proposta de interpretação desses resultados de dinâmica após excitação em 4,7 eV. A banda  $S_3$  é acessada diretamente com bombeio no UV, a partir da qual é gerada uma banda de PA em 2,2 eV. Essa banda representa uma transição para um éxciton de paridade oposta com máximo em 6,9 eV, que foi proposta teoricamente mas nunca confirmada diretamente.<sup>87</sup> Após 300 fs, a excitação do estado  $S_3$  relaxa para os éxcitons menos energéticos por conversão interna (CI), de onde ocorre a SE. Essa é a primeira vez que se resolve a relaxação de bandas mais energéticas para a primeira banda responsável pela luminescência em polímeros conjugados, e também é a primeira evidência de que existem estados mais energéticos do que os relatados na literatura (até ~ 6,0 eV).

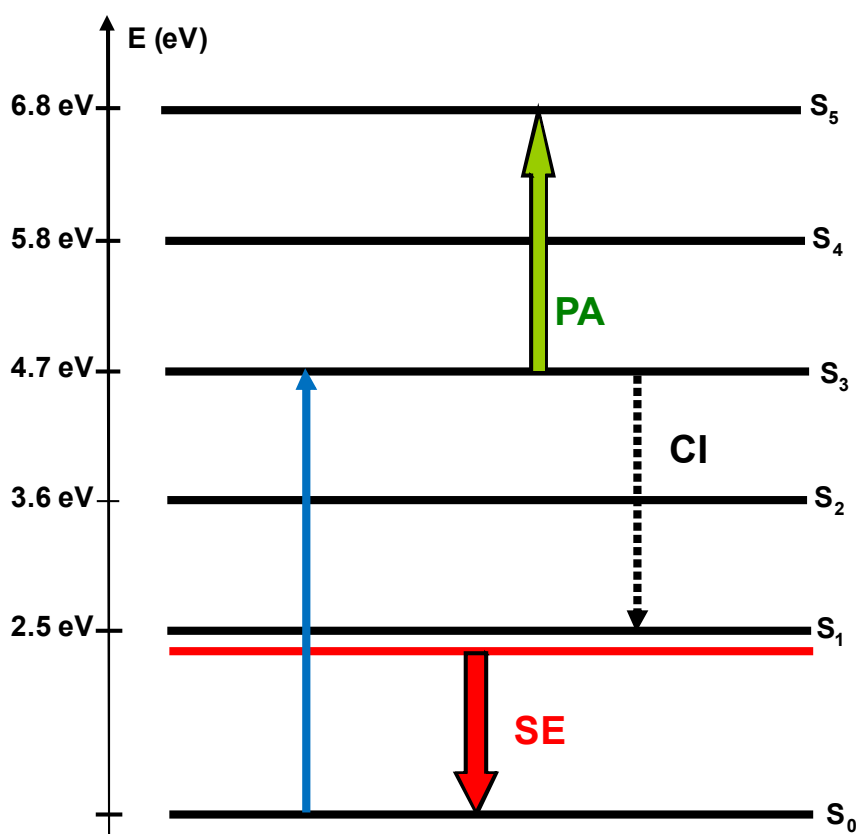


Figura 28 – Diagrama de energia mostrando os processo ópticos que ocorre como consequência da excitação em 4,7 eV no MEH-PPV.

### 3.5. Artigos em anexo

Nos artigos em anexo que estão listados abaixo, os nomes em **negrito** correspondem a alunos de pós-graduação ou pós-doutorandos que estavam sob minha orientação.

- 1) "Photoconductivity excitation spectrum for stretch-oriented PPV", P. B. Miranda, L. F. Santos, F. T. Reis, L. V. A. Scalvi, *Synthetic Metals* **154**, 77-80 (2005).
- 2) "Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol-gel SnO<sub>2</sub>", V. Geraldo, L. V. A. Scalvi, E. A. Morais, C. V. Santilli, P. B. Miranda, T. J. Pereira, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2825-2828 (2005).
- 3) "Photoluminescence of MEH-PPV with ultraviolet excitation", **Marcelo M. Faleiros**, Paulo B. Miranda, *Synthetic Metals* **160**, 2409-2412 (2010).

**De acordo com as políticas editoriais, este artigo não pode ser depositado em repositório de acesso aberto. Para acesso ao artigo completo entre em contato com o(a) autor(a) ou com o Serviço de Biblioteca e Informação IFSC - USP ([bib@ifsc.usp.br](mailto:bib@ifsc.usp.br))**

MIRANDA, P. B.; SANTOS, L. F.; REIS, F. T.; SCALVI, L. V. A. Photoconductivity excitation spectrum for stretch-oriented PPV. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 154, n.1/3, p. 77-80, Sept. 2005.

GERALDO, V.; SCALVI, L. V. A.; MORAIS, E. A.; SANTILLI, C. V.; MIRANDA, P. B.; PEREIRA, T. J. Ultraviolet excitation of photoconductivity in thin films of sol-gel Sn'O IND.2'. **Journal of the European Ceramic Society**, Oxford, v. 25, n. 12, p. 2825-2828, 2005.

FALEIROS, M. M.; MIRANDA, P. B. Photoluminescence of MEH-PPV with ultraviolet excitation. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 160, n. 23/24, p. 2409-2412, Dec. 2010.



#### 4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nesta Tese apresentei e discuti os principais trabalhos publicados desde minha contratação, em 2003, no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo. Desde então, minha atuação em pesquisa vem se dividindo em duas linhas de pesquisa, a espectroscopia não linear de interfaces e a espectroscopia de polímeros semicondutores. Nessa última, os resultados são mais modestos em termos quantitativos, pela falta de uma infraestrutura de laboratório própria e pelo menor número de estudantes envolvidos. Entretanto, a sua relevância é significativa, com a implementação do aparato para espectroscopia ultrarrápida em polímeros semicondutores no Grupo de Fotônica do IFSC, que foi utilizado para investigar processos de relaxação de energia nesses materiais na escala temporal de sub-picossegundos.

Na área de espectroscopia não linear de interfaces, os trabalhos realizados englobaram diversos tópicos em físico-química de interfaces, como a adsorção molecular em metais, eletrocatalise, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett, filmes poliméricos automontados (LbL – *Layer-by-Layer*) e, mais recentemente, interfaces envolvendo polímeros semicondutores. Entretanto, todos os trabalhos têm como tema comum o entendimento da organização de moléculas e das interações intermoleculares na interface entre dois meios.

Dentre os principais trabalhos apresentados nessa linha, vale aqui ressaltar alguns que em minha opinião contribuíram com avanços significativos no entendimento da organização e/ou interação entre moléculas nas interfaces. Um desses foi o estudo da fabricação de filmes LbL de polieletrólitos, onde pudemos obter resultados inéditos a respeito de como as interações eletrostáticas afetam a conformação molecular, e como o processo de secagem pode induzir inhomogeneidade macroscópica nos filmes, mesmo em sistemas que haviam sido investigados há mais de 20 anos. O papel da eletrostática no processo de imobilização de enzimas em filmes de Langmuir-Blodgett, mediada por um polissacarídeo aniônico, também foi outra contribuição de destaque que trouxe uma visão molecular sem precedentes para esse tema. O mesmo pode-se dizer sobre a interação de filmes de Langmuir de calixarenos com íons divalentes na subfase, onde a espectroscopia não linear forneceu detalhes sobre a alteração da

conformação molecular que seriam difíceis de obter com outras técnicas experimentais. Outro trabalho que teve resultados surpreendentes foi nossa investigação da eletro-oxidação de etanol em eletrodos de Pt, onde obtivemos pela primeira vez um espectro vibracional na região de *fingerprint* molecular dos adsorbatos resultantes da decomposição do etanol. A complexidade do espectro mostrou a coexistência de diversos adsorbatos, sugerindo um mecanismo de reação mais complicado do que se imaginava, e revelou que a superfície da Pt é bastante reativa, mesmo em ambiente eletroquímico. Finalmente, o recente estudo da interação entre polímeros semicondutores e metais é também de grande relevância, pois essas interfaces são ubíquas em dispositivos eletrônicos orgânicos, na forma de contatos elétricos. Nossos resultados mostraram que a orientação molecular na interface desempenha um papel importante na transferência de carga interfacial, e que esse ordenamento depende do método de fabricação da interface (metal evaporado sobre polímeros, ou polímero depositado sobre metal).

Entretanto, talvez minha maior contribuição nesse período tenha sido a implantação do Laboratório de Espectroscopia Não linear de Interfaces (LENI) no Grupo de Polímeros do IFSC, e a divulgação das técnicas de espectroscopia não linear de interfaces na comunidade científica nacional. Esse laboratório é o único na América Latina a disponibilizar essas técnicas que têm grande potencial para complementar vários estudos de interface que vêm sendo realizados no Brasil. Espero que isso tenha ficado claro a partir da descrição que fiz dos trabalhos resultantes de colaborações científicas.

Devo ainda mencionar aqui que todos os trabalhos realizados no IFSC foram independentes dos meus ex-orientadores de doutorado ou pós-doutorado e que, na medida do possível e em sua grande maioria, envolveu estudantes de graduação e pós-graduação sob minha orientação. Portanto, nesses quase 10 anos desde a implantação do LENI, conseguimos formar uma pequena comunidade de usuários da espectroscopia SFG/SHG treinados em sua operação, e outros colaboradores que conhecem suas potencialidades e têm interesse na sua utilização.

Baseando-se nos trabalhos que temos em andamento, as perspectivas para os próximos anos são bastante promissoras. Na linha de pesquisa de espectroscopia não linear de interfaces, pretendemos estender o trabalho com polímeros conjugados a investigações de dispositivos eletrônicos. Mais

especificamente, pretendemos usar a microscopia SHG e SFG para mapear o campo elétrico no semicondutor e na camada dielétrica de transistores orgânicos, em todos os seus regimes de operação. Esse estudo pode fornecer subsídios para aperfeiçoar os modelos teóricos do funcionamento de transistores orgânicos. A microscopia SFG também será utilizada para imagear filmes de Langmuir mistos, ou mesmo eventuais separações de fase no filme induzidas pela interação com moléculas na subfase, com a vantagem sobre outras técnicas de discriminar as contribuições de moléculas adsorvidas no filme daquelas que se encontram dissolvidas na subfase. Outro trabalho em andamento é a investigação de monocamadas de água adsorvidas do vapor sobre a superfície do mineral gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). A adsorção de água em minerais tem grande relevância geológica, mas nesse caso um interesse adicional decorre da descoberta pelo prof. Milton F. de Souza (do IFSC) de que microcristais de gipsita (comumente conhecidos como “gesso”) levemente hidratados e compactados apresentam elevada resistência mecânica, comparável à do concreto. A hipótese levantada é que a água intersticial “confinada” se comporta como uma “cola” molecular para os cristalitos, de modo que entender a interação da água com esse mineral pode talvez comprovar tal hipótese.

Na linha de pesquisa de espectroscopia de polímeros semicondutores, pretendemos buscar financiamento para a implantação no IFSC de um laboratório completo para espectroscopia resolvida no tempo em materiais orgânicos (absorção transiente ultrarrápida – na escala de fs a ps e também na escala de ns a ms, agregando ainda outras técnicas, como luminescência resolvida no tempo). Tal laboratório abriria novas fronteiras na pesquisa brasileira sobre a fotofísica de materiais utilizados em dispositivos optoeletrônicos orgânicos, e também deve ser implantando nos moldes de um laboratório multi-usuários.





## REFERÊNCIAS

- 1 ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *The Physical Chemistry of Surfaces, 6th ed.*; Wiley-Interscience: New York, 1997.
- 2 GAO, J.; JORGENSEN, W. Theoretical Examination of Hexanol-Water Interfaces. **J. Phys. Chem.** v. 92, p. 5813-5822, 1988.
- 3 KLEIN, M. L. Conformations of Flexible Molecules in Fluid Phases. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** v. 88, p. 1701-1705, 1992.
- 4 CHANG, T.-M.; DANG, L. X.; PETERSON, K. A. Computer Simulation of Chloroform with a Polarizable Potential Model. **J. Phys. Chem. B.** v. 101, p. 3413-3419, 1997.
- 5 BINNING, G.; ROHRER, H. Scanning Tunneling Microscopy - from Birth to Adolescence. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** v. 26, p. 606-614, 1987.
- 6 GRITSCH, T.; COULMAN, D.; BEHM, R. J.; ERTL, G. Mechanism of the CO-induced  $1\times 2 \rightarrow 1\times 1$  structural transformation of Pt(110). **Phys. Rev. Lett.** v. 63, p. 1086-1089, 1989.
- 7 STROSCIO, J. A.; EIGLER, D. M. Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope. **Science**, v. 254, p. 1319-1326, 1991.
- 8 WIDRIG, C. A., ALVES, C. A.; PORTER, M. D. Scanning tunneling microscopy of ethanethiolate and n-octadecanethiolate monolayers spontaneously absorbed at gold surfaces. **J. Am. Chem. Soc.** v. 113, p. 2805-2810, 1991.
- 9 STIPE, B. C.; REZAEI, M. A.; HO, W. Single-Molecule Vibrational Spectroscopy and Microscopy. **Science**. v. 280, p. 1732-1735, 1998.
- 10 OVERNEY, R. M. *et al.* Friction measurements on phase-separated thin films with a modified atomic force microscope. **Nature**. v. 359, p. 133-135, 1992.
- 11 TSAO, Y.-H.; EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. Long-range attractive force between hydrophobic surfaces observed by atomic force microscopy. **Science**. v. 262, p. 547-550, 1993.

- 12 ZHAO, B.; BRITTAIN, W. J.; ZHOU, W.; CHENG, S. Z. D. Nanopattern Formation from Tethered PS-*b*-PMMA Brushes upon Treatment with Selective Solvents. **J. Am. Chem. Soc.** v. 122, p. 2407-2408, p. 2000.
- 13 ALS-NIELSEN, J.; JACQUEMAIN, D.; KJAER, K.; LEVEILLER, F.; LAHAV, M.; LEISEROWITZ, L. Principles and applications of grazing incidence X-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface. **Phys. Rep.** v. 246, p. 251-313, 1994.
- 14 LEE, E. M.; THOMAS, R. K.; CUMMINS, P. G.; STAPLES, E. J.; PENFOLD, J.; RENNIE, A. R. Determination of the structure of a surfactant layer adsorbed at the silica/water interface by neutron reflection. **Chem. Phys. Lett.** v. 162, p. 196-202, 1989.
- 15 LU, J. R.; SU, T. J.; LI, Z. X.; THOMAS, R. K.; STAPLES, E. J.; TUCKER, I.; PENFOLD, J. Structure of Monolayers of Monododecyl Dodecaethylene Glycol at the Air-Water Interface Studied by Neutron Reflection. **J. Phys. Chem. B.** v. 101, p. 10332-10339, 1997.
- 16 LIN, B.; SHIH, M. C.; BOHANON, T. M.; ICE, G. E.; DUTTA, P. Phase diagram of a lipid monolayer on the surface of water. **Phys. Rev. Lett.** v. 65, p. 191-194, 1990.
- 17 MAGNUSSEN, O. M. *et al.*, Self-assembly of organic films on liquid metal. **Nature.** v. 384, p. 250-252, 1996.
- 18 KENN, R. M. *et al.* Mesophases and crystalline phases in fatty acid monolayers. **J. Phys. Chem.** v. 95, p. 2092-2097, 1991.
- 19 KUZMENKO, I.; KAGANER, V. M.; LEISEROWITZ, L. Packing of Hydrocarbon Chains and Symmetry of Condensed Phases in Langmuir Monolayers. **Langmuir.** v. 14, p. 3882-3888, 1998.
- 20 SALMERON, M.; SCHLÖGL, R. Ambient pressure photoelectron spectroscopy: A new tool for surface science and nanotechnology, **Surf. Sci. Rep.**, V. 63, p. 169-199, 2008.

- 21 VELASCO-VELEZ, J.-J.; WU, C. H.; PASCAL, T. A.; WAN, L. F.; GUO, J.; PRENDERGAST, D.; SALMERON, M. The structure of interfacial water on gold electrodes studied by x-ray absorption spectroscopy, **Science** V. 346, p. 831-834, 2014.
  
- 22 SHEN, Y. R. Surfaces probed by nonlinear optics. **Surf. Sci.** v. 299/300, p. 551-562, 1994.
  
- 23 SHEN, Y. R. A few selected applications of surface nonlinear optical spectroscopy. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA.** v. 93, p. 12104-12111, 1996.
  
- 24 MIRANDA, P. B.; SHEN, Y. R. Liquid Interfaces: A Study by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy. **J. Phys. Chem. B.** v. 103, p. 3292-3307, 1999.
  
- 25 ZHUANG, X.; MIRANDA, P. B.; KIM, D.; SHEN, Y. R. Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. **Phys. Rev. B.** v. 59, p. 12632-12640, 1999.
  
- 26 VOGEL, V.; MULLIN, C. S.; SHEN, Y. R.; KIM, M. W. Surface density of soluble surfactants at the air/water interface: Adsorption equilibrium studied by second harmonic generation. **J. Chem. Phys.** v. 95, p. 4620-4625, 1991.
  
- 27 GUYOT-SIONNEST, P. Two-phonon bound state for the hydrogen vibration on the H/Si(111) surface. **Phys. Rev. Lett.** v. 67, p. 2323-2326, 1991.
  
- 28 CHIN, R. P.; BLASE, X.; SHEN, Y. R.; LOUIE, S. G. Anharmonicity and Lifetime of the CH Stretch Mode on Diamond H/C(111)-(1×1). **Europhys. Lett.** v. 30, p. 399-404, 1995.
- 29 DU, Q.; SUPERFINE, R.; FREYSZ, E.; SHEN, Y. R. Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface. **Phys. Rev. Lett.** v. 70, p. 2313-2316, 1993.
  
- 30 BAIN, C. D. Sum-frequency vibrational spectroscopy of the solid/liquid interface. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** v. 91, p. 1281 -1296, 1995.
  
- 31 GUYOT-SIONNEST, P.; HUNT, J. H.; SHEN, Y. R. Sum-frequency vibrational spectroscopy of a Langmuir film: Study of molecular orientation of a two-dimensional system. **Phys. Rev. Lett.** v. 59, p. 1597-1600, 1987.

- 32 MIRANDA, P. B.; PFLUMIO, V.; SAIJO, H.; SHEN, Y. R. Chain -Chain Interaction between Surfactant Monolayers and Alkanes or Alcohols at Solid/Liquid Interfaces, **J. Am. Chem. Soc.** v. 120, p.12092-12099, 1998.
- 33 MA, G.; ALLEN, H. C. DPPC Langmuir Monolayer at the Air-Water Interface: Probing the Tail and Head Groups by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy. **Langmuir** v. 22, p. 5341-5349, 2006.
- 34 VIDAL, F.; TADJEDDINE, A.; HUMBERT, C.; DREESEN, L.; PEREMANS, A.; THIRY, P. A.; BUSSON, B. The influence of surface defects in methanol dissociative adsorption and CO oxidation on Pt(110) probed by nonlinear vibrational SFG spectroscopy, **J. Electroanal. Chem.** v. 672, p. 1–6, 2012.
- 35 BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A.; Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today** v. 202, p. 197–209, 2013.
- 36 GURAU, M. C.; LIM, S.-M.; CASTELLANA, E. T.; ALBERTORIO, F.; KATAOKA, S.; CREMER, P. S. On the Mechanism of the Hofmeister Effect, **J. Am. Chem. Soc.** v. 126, p. 10522-10523, 2004.
- 37 DING , B.; SOBLOSKY , L.; NGUYEN, K.; GENG, J.; YU, X.; RAMAMOORTHY, A.; CHEN, Z. Physiologically-Relevant Modes of Membrane Interactions by the Human Antimicrobial Peptide, LL-37, Revealed by SFG Experiments, **Sci. Rep.** v. 3, 1854, 2013.
- 38 FLÖRSHEIMER, M.; BRILLERT, C.; FUCHS, H. Chemical Imaging of Interfaces by Sum Frequency Microscopy. **Langmuir**, v. 15, p. 5437-5439, 1999.
- 39 CIMATU, K. C.; BALDELLI, S. Sum Frequency Generation Microscopy of Microcontact-Printed Mixed Self-Assembled Monolayers. **J. Phys. Chem. B.** v. 110, p. 1807-1813, 2006.
- 40 CIMATU, K. C.; BALDELLI, S. Sum Frequency Generation Imaging Microscopy of CO on Platinum. **J. Am. Chem. Soc.** v. 128, p. 16016-16017, 2006.
- 41 MIYAUCHI, Y.; SANO, H.; MIRZUTANI, G. Selective observation of starch in a water plant using optical sum-frequency microscopy. **J. Opt. Soc. Am. A.** v. 23, p. 1687-1690, 2006.

- 42 CHIANG, C. K. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Phys. Rev. Lett.** v. 39, p. 1098–1101, 1977.
- 43 BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature** v. 347, p. 539–541, 1990.
- 44 KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 93, p. 394-412, 2009.
- 45 DUGGAL, A. R.; HELLER, C. M.; SHIANG, J. J.; LIU, J.; LEWIS, L. N. Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes for Lighting. **J. Disp. Technol.** v. 3, p. 184-192, 2007.
- 46 HOROWITZ, G. Organic Field-Effect Transistors. **Advanced Materials** v. 10, p. 365–377, 1998.
- 47 KIPPELEN, B; BRÉDAS, J. L. Organic photovoltaics. **Energy and Environment Science**. v. 2, p. 241-332, 2009.
- 48 CAI, W.; GONG, X.; CAO, Y. Polymer solar cells: recent development and possible routes for improvement in the performance. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v. 94, p. 114-127, 2010.
- 49 ZHENG, W.; HE, L. Label-Free, Real-Time Multiplexed DNA Detection using Fluorescent Conjugated Polymers. **J. Am. Chem. Soc.** v. 131, p. 3432-3433, 2009.
- 50 FACCHETTI, A.  $\pi$ -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. **Chem. Mater.** v. 23, p. 733–758, 2010.
- 51 GEFFROY, B.; ROY, P.; PRAT, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. **Polymer International**. v. 55, p. 572–582, 2006.
- 52 LOO, Y.-L.; McCULLOCH, I. Progress and Challenges in Commercialization of Organic Electronics. **MRS Bulletin** v. 33, p. 653–662, 2008.

- 53 BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic solar cells. **Advanced Functional Mater.** v. 11, p. 15-26, 2001.
- 54 GRANCINI, G.; MAIURI, M.; FAZZI, D.; PETROZZA, A.; EGELHAAF, H-J.; BRIDA, D.; CERULLO, G.; LANZANI, G. Hot exciton dissociation in polymer solar cells. **Nature Materials.** v. 12, p. 29-33, 2012.
- 55 WEI, X.; HESS, C.; VARDENY, Z. V. Studies of photoexcited states in polyacetylene and poly(paraphenylenevinylene) by absorption detected magnetic resonance: the case of neutral photoexcitations. **Phys. Rev. Lett.** v. 68, p. 666-669, 1992.
- 56 BOUDRIOUA, A.; HOBSON, P. A.; MATTERSON, B.; SAMUEL, I. D. W.; BARNES, W. L. Birefringence and dispersion of the light emitting polymer MEH-PPV. **Synthetic Metals.** v. 111-112, p. 545-547, 2000.
- 57 KEIVANIDIS, P. E.; BALUSCHEV, S.; MITEVA, T.; NELLES, G.; SCHERF, U.; YASUDA, A.; WEGNER, G. Up-conversion photoluminescence in polyfluorene doped with metal(II)-octaethyl porphyrins. **Advanced Materials** v. 15, p. 2095-2098, 2003.
- 58 AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J. Molecular dynamics and local molecular conformation in solid materials studied by nuclear magnetic resonance. **Brazilian J.Phys.** v. 36, p. 61-74, 2006.
- 59 GADERMAIER, C.; GRASSE, F.; PERISSINOTTO, S.; GRAF, M.; GALBRECHT, F.; SCHERF, U.; LIST, E. J. W.; LANZANI, G. Stark Spectroscopy of excited-state transitions in a conjugated polymer. **Phys. Rev. Lett.** v. 100, 057401 (4 pages), 2008.
- 60 LANZANI, G.; CERULLO, G.; POLLI, D. GAMBETTA, A.; ZAVELANI-ROSSI, M.; GADERMAIER, C. Photophysics of conjugated polymers: the contribution of ultrafast spectroscopy. **Physica Status Solidi (a).** v. 201, p. 1116-1131, 2004.
- 61 KING, S. M.; CASS, M.; PINTANI, M.; COWARD, C.; DIAS, F. B.; MONKMAN A. P.; ROBERTS, M. The contribution of triplet-triplet annihilation to the lifetime and efficiency of fluorescent polymer organic light emitting diodes, **J. Appl. Phys.** v. 109, 074502 (5 pages), 2011.

- 62 TACHIBANA, Y.; MOSER, J. E.; GRATZEL, M.; KLUG, D. R.; DURRANT, J. R. Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films, **J. Phys. Chem.** v. 100, p. 20056-20062, 1996.
- 63 SCIASCIA, C.; CELEBRANO, M.; BINDA, M.; NATALI, D.; LANZANI, G.; CABANILLAS-GONZALEZ, J. R. Electric field and charge distribution imaging with sub-micron resolution in an organic Thin-Film Transistor. **Organic Electronics** v. 13, p. 66–70, 2012.
- 64 MORRIS, J. D. *et al.* Mapping electric field distributions in biased organic bulk heterojunctions under illumination by nonlinear optical microscopy. **Appl. Phys. Lett.** v. 102, p. 033301 (4 pages), 2013.
- 65 TAGUCHI, D.; INOUE, S.; ZHANG, L.; LI, J.; WEIS, M.; MANAKA, T.; IWAMOTO, M. Analysis of Organic Light-Emitting Diode As a Maxwell-Wagner Effect Element by Time-Resolved Optical Second Harmonic Generation Measurement. **J. Phys. Chem. Lett.** v. 1, p. 803-807, 2010.
- 66 ANGLIN, T. C.; SOHRABPOUR, Z.; MASSARI, A. M. Nonlinear Spectroscopic Markers of Structural Change during Charge Accumulation in Organic Field-Effect Transistors. **J. Phys. Chem. C.** v. 115, p. 20258-20266, 2011.
- 67 MANAKA, T.; LIM, E.; TAMURA, R.; IWAMOTO, M. Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical second-harmonic generation. **Nat. Photonics.** v. 1, p. 581-584, 2007
- 68 LAMBERT, A. G.; DAVIES, P. B.; NEIVANDT, D. J. Implementing the Theory of Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy: A Tutorial Review. **App. Spec. Rev.** v. 40, p. 103-145, 2005.
- 69 SHEN, Y. R. Optical Second Harmonic Generation at Interfaces. **Annu. Rev. Phys. Chem.** v. 40, p. 327-350, 1989.
- 70 VOGEL, V.; SHEN, Y. R. Air/liquid interfaces and adsorbed molecular monolayers studied with nonlinear optical techniques. **Annu. Rev. Mater. Sci.** v. 21, 515-534, 1991.
- 71 SHEN, Y. R. *The Principles of Non-linear Optics*, Wiley-interscience, New York, 1984.

- 72 BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*, 3a Ed., Academic Press, San Diego, USA, 2007.
- 73 LIM, E.; TAGUCHI, D.; IWAMOTO, M.; Probing charging effects induced in ITO/polyimide/6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)-pentacene/Au diodes by time-resolved optical second harmonic generation measurement. **Chem. Phys. Lett.** v. 515, p. 306-309, 2011
- 74 MANAKA, T.; LIM, E.; TAMURA, R.; YAMADA, D.; IWAMOTO, M. Probing of the electric field distribution in organic field effect transistor channel by microscopic second-harmonic generation. **Appl. Phys. Lett.** v. 89, 072113 (3 pages), 2006.
- 75 McGUIRE, J. A.; SHEN, Y. R. Ultrafast Vibrational Dynamics at Water Interfaces. **Science** v. 313, p. 1945-1948, 2006.
- 76 ROBERTS, G. E. *Langmuir-Blodgett Films*, New York, Plenum, 1990.
- 77 MORAES, M. L.; BONARDI, C.; MENDONÇA, C. R.; CAMPANA, P. T.; LOTESBERGER, J.; TONARELLI, G.; OLIVEIRA JR, O.N.; BELTRAMINI, L.M. Cooperative effects in phospholipid monolayers induced by a peptide from HIV-1 capsid protein. **Coll. Surf. B** v. 41, p. 15-20, 2005.
- 78 PAVINATTO, F. J.; CASELI, L.; PAVINATTO, A.; SANTOS JR., D. S.; NOBRE, T. M.; ZANIQUELLI, M. E. D.; SILVA, H. S.; MIRANDA; P. B.; OLIVEIRA JR., O. N. Probing Chitosan and Phospholipid Interactions Using Langmuir and Langmuir-Blodgett Films as Cell Membrane Models. **Langmuir** v. 23, p. 7666-7671, 2007.
- 79 PETTY, M. C. *Langmuir-Blodgett Films*, Cambridge University, 1996.
- 80 KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. **Enzyme Microbial Tech.** v. 35, p. 126–139, 2004.
- 81 DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, p. 1232-1237, 1997.
- 82 FERREIRA, M.; FIORITO, P. A.; OLIVEIRA JR., O. N.; TORRESI, S. I. C. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer



- (LbL) adsorption technique. **Biosensors Bioelectronics** v. 19, p. 1611–1615, 2004.
- 83 CHANG, R et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chem. Phys. Lett.**, v. 317, p.142-152, 2000.
- 84 SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; BRÉDAS, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. **Phys. Rep.** v. 319, p. 231-235, 1999.
- 85 FRIEND, R. H.; BRADLEY, D. D. C.; TOWNSEND, P. D. Photo-excitation in conjugated polymers. **J. Phys. D: Appl. Phys.** v. 20, p. 1367-1384, 1987.
- 86 JAISWAL, M.; MENON, R. Polymer electronic materials: a review of charge transport. **Polymer International**. v. 55, p. 1371-1384, 2006.
- 87 BRAZOVSKII, S.; KIROVA, N.; BISHOP, A. R. Theory of electronic states and excitations in PPV. **Optical Materials**. v. 9, p. 465-471, 1998.
- 88 GONÇALVES, V. C. **Síntese e caracterização de derivados do politiofeno para utilização em sensores**. 2010. 160 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2010.
- 89 SIMAS, E. R. **Fotoquímica de polímeros conjugados contendo centros de transferência de carga e migração de energia**. 2010. 107 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2010.
- 90 COSSIELLO, R. F.; KOWALSKI, E.; RODRIGUES, P. C.; AKCELRUD, L.; BLOISE, A. C.; AZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; ATVARIS, T. D. Z. Photoluminescence and relaxation processes in MEH-PPV. **Macromolecules**. v. 38, p. 925-932, 2005.
- 91 ARNAUTOV, S. A., NECHVOLODOVA, E. M.; BAKULIN, A. A.; ELIZAROV, S. G.; KHODAREV, A. N.; MARTYANOV, D. S.; PARASCHUK, D. Yu. Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation. **Synthetic Metals**, v. 147, p. 287-291, 2004.

- 92 MILLER, E. K.; YOCHIDA, D.; YANG, C. Y.; HEEGER, A. J. Polarized ultraviolet absorption of highly oriented poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl)-hexyloxy)paraphenylene vinylene. **Phys. Rev. B** v. 59, p. 4661, 1999.
- 93 KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. **Discuss. Faraday Soc.** v. 9, p.14-19, 1950.
- 94 DYKSTRA, T. E.; HENNEBICQ, E.; BELJONNE, D.; GIERSCHNER, G. C.; BITTNER, E. R.; KNOESTER, J.; SCHOLLES, G. D. Conformational disorder and ultrafast exciton relaxation in PPV-family conjugated polymers. **J. Phys. Chem. B** v. 113, p. 656-667, 2009.
- 95 FALEIROS, M. M.; MIRANDA, P. B. Photoluminescence of MEH-PPV with ultraviolet excitation. **Synthetic Metals** v. 160, p. 2409-2412, 2010.
- 96 FÖRSTER, TH. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. **Annalen der Physik** v. 2, p. 55-75, 1948. Tradução em Inglês: *Biological Physics*, p. 148-160, ed. Mielczarek, E.V., Greenbaum, E., Knox, R.S. American Institute of Physics, New York, 1993.
- 97 KERSTING, R.; LEMMER, U.; MAHRT, R. F.; LEO, K.; KURZ, H.; BÄSSLER, H.; GÖBEL, E. O. Femtosecond energy relaxation in  $\pi$ -conjugated polymers. **Phys. Rev. Lett.** v. 70, p. 3820-3823, 1993.
- 98 MIRANDA, P. B; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Ultrafast photogeneration of charged polarons in conjugated polymers. **Phys. Rev. B** v. 64, p. 081201 (4 pages), 2001.
- 99 HAYES, G. R.; SAMUEL, I. D. W.; PHILLIPS, R. T. Exciton dynamics in electroluminescent polymers studied by femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy. **Phys. Rev. B** v. 52, p. R11569-R11572, 1995.
- 100 CABANILLAS-GONZALEZ, J.; GRANCINI, G.; LANZANI, G. Pump-Probe Spectroscopy in Organic Semiconductors: Monitoring Fundamental Processes of Relevance in Optoelectronics. **Adv. Mater.** v. 23, p. 5468-5485, 2011.
- 101 GRAUPNER, W; *et. al.* Femtosecond relaxation of photoexcitations in a poly(para-phenylene)-typer ladder polymer, **Phys. Rev. Lett.** v. 76, p. 847-850, 1996.

- 102 SMILOWITZ, L.; HAYS, A.; HEEGER, A. J.; WANG, G.; BOWERS, J. E. Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene-vinylene]: Solutions, gels, films, and blends. **Journal of Chemical Physics**. v. 98, n. 8, p. 6504-6509, 1993.