



**EFEITOS DAS INTERAÇÕES INTER E INTRAMOLECULARES NA
FOTOFÍSICA E MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE DERIVADOS DE
CARBAZOL**

DIÉRICON SOUSA CORDEIRO

Goiânia

Janeiro de 2018

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS
DE TESES E
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

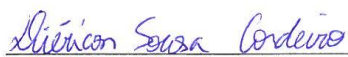
Nome completo do autor: Diéricon Sousa Cordeiro

Título do trabalho: EFEITOS DAS INTERAÇÕES INTER E INTRAMOLECULARES NA FOTOFÍSICA E MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE DERIVADOS DE CARBAZOL

3. Informações de acesso ao documento:

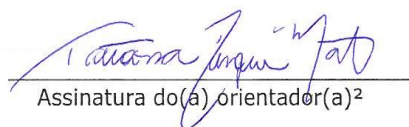
Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.



Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:



Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 21 / 02 / 18

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**EFEITOS DAS INTERAÇÕES INTER E INTRAMOLECULARES NA
FOTOFÍSICA E MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE DERIVADOS DE
CARBAZOL**

DIÉRICON SOUSA CORDEIRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração:
Físico-Química de Materiais

Orientadora:
Prof.^a Dr.^a Tatiana Duque Martins

Goiânia
Janeiro de 2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Cordeiro, Diéricon Sousa
EFEITOS DAS INTERAÇÕES INTER E INTRAMOLECULARES NA
FOTOFÍSICA E MORFOLOGIA DE FILMES FINOS DE DERIVADOS
DE CARBAZOL [manuscrito] / Diéricon Sousa Cordeiro. - 2018.
xxiii, 115 f.: il.

Orientador: Prof. Tatiana Duque Martins.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2018.
Bibliografia. Apêndice.
Inclui abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de
tabelas.

1. Fotofísica. 2. Filmes Finos. 3. Espectroscopia de
Fluorescência.. 4. 9-vinilcarbazol. 5. Poli(N-vinilcarbazol). I. Martins,
Tatiana Duque, orient. II. Título.

CDU 543.392



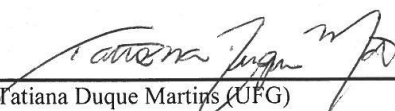
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado de Diéricon de Sousa Cordeiro, aluno regularmente matriculado no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Mestre em Química.

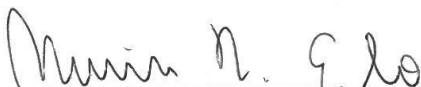
Aos dias 31 (trinta e um) de janeiro do ano de 2018 (dois mil e dezoito), com início às 09:00 hs (nove horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Prof. Dra. Tatiana Duque Martins (UFG), Prof. Dr. Neucírio Ricardo de Azevedo (UFG) e Prof. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto (UFG), sob a presidência da primeira, para julgar a dissertação de Diéricon Sousa Cordeiro intitulada: "Efeitos das interações inter e intramoleculares na fotofísica e morfologia de filmes finos de derivados de carbazol". A presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, o candidato foi arguido pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Prof. Dra. Tatiana Duque Martins: APROVADO
Prof. Dr. Neucírio Ricardo de Azevedo: APROVADO
Prof. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto: aprovado

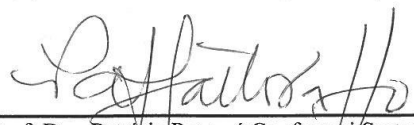
A seguir, na presença do público e do candidato, a presidente da Banca Examinadora declarou que Diéricon Sousa Cordeiro, candidato ao título de Mestre em Química foi: Aprovado (☒); Reprovado (☐). Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, a senhora presidenta cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Themerson Blenner Cavalcante Souza, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora. Goiânia, 31 de janeiro de 2018.



Prof. Dra. Tatiana Duque Martins (UFG)



Prof. Dr. Neucírio Ricardo de Azevedo (UFG)



Prof. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto (UFG)

*Por isso não temas, porque estou contigo;
não te assustes, porque sou o teu Deus;
Eu te fortaleço, ajudo e sustento com
a mão direita da minha justiça.*

Isaías 45:24

*“I must confess it was very unexpected and I am very startled at
my metamorphosis into a chemist.”*

Ernest Rutherford

Dedico essa obra a minha mãe, Eldina.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo, por ter me dado forças e fé nessa caminhada que se iniciou na graduação e que se estende até o atual momento, pois sem Ele eu não sou nada.

Agradeço imensamente à toda minha família e a todos aqueles que acreditaram e estiveram ao meu lado, dando todo o suporte necessário na minha vida acadêmica.

Em especial agradeço:

À minha orientadora, Profa. Dra. Tatiana Duque Martins, por quem tenho total admiração e respeito profissional e pessoal. Agradeço por todo apoio, pelos ensinamentos, orientações e por ter acreditado em mim.

À minha mãe, avó e tia, que foram as pessoas que me deram todo suporte durante todos esses anos de jornada acadêmica, sem elas, com certeza ter chegado até aqui teria sido quase impossível.

Ao Instituto de Química e à Universidade Federal de Goiás pelo apoio institucional e pela infraestrutura.

Ao CNPq pela bolsa durante esses dois anos de mestrado.

À Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto pela oportunidade e orientação no estágio docência em Introdução à Química do Estado Sólido, que se tornou uma grande e enriquecedora experiência.

Aos Professores Denilson Rabelo, Patrícia Pommé Confessori Sartoratto, Emília Celma de Oliveira Lima, Elias Yuki Ionashiro, Tatiana Duque Martins e Jesiel Carvalho, por suas contribuições nas disciplinas ministradas.

Aos meus amigos, Deivid, Gislaine, Thaynara, Ruth, Gabriela, Eduardo, Thauann, Thamara, Talline, Marcos Vitor, Gustavo, Gabriel, pelos momentos de descontração, pelas palavras positivas e por acreditar na minha capacidade.

Aos amigos do LENANO, Antônio, Ramon, Geovany, em especial o Lucas pela parceria, pelos momentos nada haver, pelas conversas produtivas e pelas as que não acrescentam em nada, pelas teorias malucas, hipóteses revolucionárias, e claro, pela amizade que se estende desde a graduação.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Chaves Ribeiro pela ajuda no tratamento dos dados de fluorescência resolvida no tempo.

Ao LabMic pelas imagens de MFA e MET.

À UNICAMP pelas imagens de MFA.

Ao Laboratório de Histofisiologia-ICB pelas imagens de Microscopia de Fluorescência.

Ao Grupo de Física de Materiais e Cristalografia pelo suporte para confecção dos filmes finos e pelos registros das análises de fluorescência fotoestacionária.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS.....	xx
RESUMO	xxi
ABSTRACT	xxii
INTRODUÇÃO	xxiii
CAPÍTULO 1: ESPECTROSCOPIA MOLECULAR.....	1
1.1. Espectroscopia Eletrônica	2
1.1.1. A Aproximação de Born-Oppenheimer	2
1.1.2. Absorção e Emissão da Radiação Eletromagnética	3
1.2. Princípios de Fotofísica Molecular: Transições Eletrônicas e Diagrama de Jablonski.....	6
1.2.1. Probabilidade de Transição	10
1.2.2. Regras de seleção para transição entre estados eletrônicos	12
1.2.3. Princípio de Frank-Condon – Transições Vibrônicas	13
1.2.4. Processos de Desativação Bimoleculares	17
1.3. Espectroscopia de Fluorescência Molecular	18
1.3.1. Fluorescência fotoestacionária	18
1.3.2. Fluorescência resolvida no tempo	21
CAPÍTULO 2: PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO CARBAZOL	24
2.1. Fotofísica do carbazol e derivados	24

2.2. Aplicações do carbazol e seus derivados em dispositivos eletroluminescentes e células solares	27
CAPÍTULO 3: FILMES FINOS.....	30
CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS ..	33
4.1. Microscopia de Força Atômica	33
4.1.1. Funcionamento de um MFA	33
4.1.2. Formação da Imagem.....	34
4.1.3. Modos de Operação	35
4.1.3.1. Modo contato	37
4.1.3.2. Modo não-contato	38
4.1.3.3. Modo contato Intermitente	38
4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	39
4.3. Microscopia de Fluorescência	40
CAPÍTULO 5: OBJETIVOS DESTE TRABALHO	43
5.1. Objetivos Gerais	43
5.2. Objetivos Específicos	43
CAPÍTULO 6: MATERIAIS E MÉTODOS	44
6.1. Equipamentos e Reagentes	44
6.1.1. Reagentes	44
6.1.2. Equipamentos	44
6.2. Metodologia.....	45
6.2.1. Preparo das soluções do 9-vinilcarbazol (9VCz).....	45
6.2.2. Preparo das soluções do Poli(N-vinilcarbazol) (PVCz).....	45
6.2.3. Filmes Finos LbL por automontagem	46
6.2.4. Filmes Finos LbL por spin-coating.....	47
6.2.5 Espectros de excitação e emissão de fluorescência em condições fotoestacionárias	48
6.2.6 Curvas de decaimento de fluorescência.....	49

CAPÍTULO 7: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
7.1. Fotofísica dos compostos em solução	51
7.1.1. Soluções do 9-vinilcarbazol	51
7.1.2. Soluções do Poli(N-vinilcarbazol)	56
7.2. Fotofísica no Estado Sólido.....	61
7.2.1. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por automontagem	61
7.2.2. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por spin-coating	63
7.2.3. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por automontagem.....	66
7.2.4. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por spin-coating.	68
7.3. Morfologia.....	70
7.3.1. Microscopia de Força Atômica.....	70
7.3.1.1. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por spin-coating.....	70
7.3.1.2. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por automontagem ...	71
7.3.1.3. Filmes Finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzido por spin-coating.....	72
7.3.1.4. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzido por automontagem.....	74
7.3.2. Microscopia de Fluorescência	75
7.3.2.1. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por automontagem.....	75
7.3.2.2. Filmes Finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por spin-coating.....	78
7.3.2.3. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por automontagem..	83
7.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão	86
7.3.3.1. Filmes finos do Poli(N-vinilcarbazol).....	86
7.3.4. Análise Conjunta das Imagens de Microscopia.....	91
CAPÍTULO 8: CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
CAPÍTULO 9: PERSPECTIVAS FUTURAS	95

CAPÍTULO 10: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
APÊNDICE.....	105
SÚMULA CURRICULAR	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Ilustração contendo informações sobre as energias e frequências que compõem o Espectro Eletromagnético.....	1
Figura 1.2. Processos de absorção e emissão entre os estados de menor energia (m) e de maior energia (n).....	4
Figura 1.3. Ilustração do Diagrama de Jablonski.....	7
Figura 1.4. Espectro de Absorção $S_0 \rightarrow S_1$, Fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$, e fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$ do antraceno em ciclohexano.....	9
Figura 1.5. Ilustração da versão clássica do princípio de Franck-Condon.....	14
Figura 1.6. Ilustração da versão quântica do princípio de Franck-Condon.....	15
Figura 1.7. Sobreposição da função Ψ^2 para transições não-radiativas entre um estado fundamental (i) e um estado excitado (f).....	16
Figura 1.8. Esquema óptico de um espectrofluorímetro fotoestacionário.....	19
Figura 1.9. Ilustração do Princípio do TCSPC.....	22
Figura 2.1. Estrutura química da unidade carbazol.....	24
Figura 2.2. Orbitais Moleculares da unidade carbazol: a) LUMO; b) HOMO.....	25
Figura 2.3. Configurações dos excímeros formados pelas unidades do 9-vinilcarbazol no PVCz: a) <i>full-overlap</i> ; b) <i>partial-overlap</i>	27

Figura 4.1. Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.....	34
Figura 4.2. Ilustração da varredura 3D da superfície de uma amostra no MFA.....	35
Figura 4.3. Potencial de Lennard-Jones.....	36
Figura 4.4. Sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina. A grande maioria desses sinais podem ser detectados por diferentes tipos de microscópios eletrônicos de transmissão.....	39
Figura 4.5. Esquema óptico de um microscópio de fluorescência.....	41
Figura 6.1. Estrutura química do (a) 9-vinilcarbazol e (b) Poli(N-vinilcarbazol)....	44
Figura 6.2. Esquema de confecção dos filmes finos por automontagem.....	47
Figura 6.3. Esquema de confecção dos filmes finos por spin-coating.....	48
Figura 7.1. Espectros de Excitação e Fluorescência das Soluções do 9VCz com intensidades normalizadas e não normalizadas.....	52
Figura 7.2. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo vs comprimento de onda de emissão obtidas para a solução 10^{-4} mol L ⁻¹ da molécula 9VCz.....	55
Figura 7.3. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo obtidas para a solução 10^{-4} mol L ⁻¹ da molécula 9VCz.....	55
Figura 7.4. Espectros de Fluorescência da Solução do 10^{-5} g L ⁻¹ PVCz e 10^{-3} mol L ⁻¹ do 9VCz com intensidades normalizadas.....	57
Figura 7.5. Espectros de Excitação e Fluorescência das Soluções do PVCz com intensidades normalizadas e não normalizadas. λ_{ex} = 338 nm; λ_{em} = 369 nm.....	58

Figura 7.6. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo vs comprimento de onda de emissão obtidas para a solução 10^{-5} g L ⁻¹ do polímero PVCz.....	59
Figura 7.7. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo obtidas para a solução 10^{-5} g L ⁻¹ do polímero PVCz.....	60
Figura 7.8. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLa do 9VCz e da solução 10^{-4} mol L ⁻¹ do 9VCz.....	62
Figura 7.9. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLs do 9VCz e da solução 10^{-4} mol L ⁻¹ do 9VCz.....	64
Figura 7.10. Espectros de Emissão dos Filmes finos LbLa e LbLs do 9VCz.....	65
Figura 7.11. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLa do PVCz e da solução.....	67
Figura 7.12. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLs do PVCz e da solução.....	69
Figura 7.13. Imagens topográficas de MFA 7x7µm dos Filmes LbLs do 9VCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.....	70
Figura 7.14. Imagens topográficas de MFA 7x7µm dos Filmes LbLa do 9VCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.....	71
Figura 7.15. Imagens topográficas de MFA 7x7µm dos Filmes LbLs do PVCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.....	73
Figura 7.16. Imagens topográficas de MFA 7x7µm dos Filmes LbLa do PVCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.....	74
Figura 7.17. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa monocamada do PVCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x.	75
Figura 7.18. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa bicamada do PVCz. Aumento: a) 20x; b) 40x.	76

Figura 7.19. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa tricamada do PVCz. Aumento: a) 20x; b) 40x.....	77
Figura 7.20. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs monocamada do PVCz. Aumento: a) 10x; b) 20x.....	79
Figura 7.21 Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs monocamada do PVCz. Aumento: c) 40x; d) 40x.....	80
Figura 7.22. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs bicamada do PVCz. Aumento: a) 20x; b) 40x.....	81
Figura 7.23. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs tricamada do PVCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x.....	82
Figura 7.24. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa monocamada do 9VCz. Aumento: a) 20x; b) 40x.....	83
Figura 7.25. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa bicamada do 9VCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x.....	84
Figura 7.26. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa tricamada do 9VCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x.....	85
Figura 7.27. Imagens de MET do Filme Fino em monocamada do PVCz. Escala: a) 10 μm ; b) 5 μm	87
Figura 7.28. Imagens de MET do Filme Fino em monocamada do PVCz. Escala: c) 2 μm ; d) 0,5 μm	88
Figura 7.29. Imagens de MET do Filme Fino em bicamada do PVCz. Escala: a) 10 μm ; b) 5 μm	89
Figura 7.30. Imagens de MET do Filme Fino em bicamada do PVCz. Escala: c) 2 μm ; d) 0,5 μm	89
Figura 7.31. Imagens de MET do Filme Fino em tricamada do PVCz. Escala: a) 10 μm ; b) 5 μm ; c) 2 μm	90

Figura 7.32 Imagens de MET do Filme Fino em tricamada do PVCz.

Escala: d) 0,5 μm**91**

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1. Descrição dos parâmetros para formação dos filmes finos por spin-coating.....	48
Tabela 7.1. Tempos de decaimentos radiativos de fluorescência e parâmetros pré-exponenciais obtidos pelo ajuste multi-exponencial para a solução 10^{-4} mol L ⁻¹ do 9VCz.	56
Tabela 7.2. Tempos de decaimentos radiativos de fluorescência e parâmetros pré-exponenciais obtidos pelo ajuste bi exponencial para a solução 10^{-5} g L ⁻¹ do PVCz... ..	60

LISTA DE ABREVIACES E SBOLOS

λ	Comprimento de onda
c	Velocidade da luz
h	Constante de Planck
S_0	Estado eletrônico fundamental singlete
S_1	Estado eletrônico excitado singlete de menor energia
T_1	Estado eletrônico excitado triplete de menor energia
ϕ_F	Rendimento quântico
9VCz	9-vinilcarbazol
PVCz	Poli(N-vinilcarbazol)
MFA	Microscopia de Força Atômica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MM	Massa Molar
eV	Elétron-volts
LabMIC	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução
LbL	Layer-by-Layer
LbLa	Layer-by-Layer por automontagem
LbLs	Layer-by-Layer por spin-coating
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação

RESUMO

Com o objetivo de aplicar derivados de carbazol como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos, o estudo de espectroscopia de fluorescência fotoestacionária e com resolução temporal do 9-vinilcarbazol (9VCz) e seu respectivo polímero o Poli(N-vinilcarbazol) (PVCz) foi realizado nesse trabalho, quando em solução e quando na forma de filmes finos produzidos por métodos distintos: *Layer-by-Layer* por automontagem e por *spin-coating*, afim de comparar o efeito na fotofísica das técnicas de confecção de filmes finos, que também tiveram sua morfologia caracterizada por distintas técnicas de microscopia. Os resultados espectroscópicos das soluções evidenciaram as soluções 10^{-4} mol L⁻¹ e 10^{-5} g L⁻¹ para a molécula e para o polímero, respectivamente, como as soluções ideais para produção dos filmes finos. Os filmes finos preparados pela técnica de automontagem apresentaram bandas estruturadas para a molécula, no entanto para o polímero, observou-se que a técnica por *spin-coating* apresenta menor agregação e espectros mais estruturados, com isso, bandas vibracionais melhor definidas foram visualizadas. Além disso, notou-se que a intensidade de fluorescência apresentou uma diminuição à medida que se aumenta o número de camadas depositadas umas sobre as outras na produção dos filmes finos do 9VCz, no entanto, no filme de PVCz em tricamada, obtido por automontagem a fluorescência tem maior intensidade. A morfologia registrada indica a formação de filmes finos, porém, é possível observar a formação de agregados na superfície dos filmes finos, agregação essa que também é evidenciada pelos dados de espectroscopia de fluorescência fotoestacionária e resolvida no tempo.

Palavras-chaves: 9-vinilcarbazol, Poli(N-vinilcarbazol), Fotofísica, Filmes Finos, Espectroscopia de Fluorescência.

ABSTRACT

To apply carbazole derivatives as active layers in photovoltaic devices, the steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopy of 9-vinylcarbazole (9VCz) and its respective polymer, Poly (N-vinylcarbazole) (PVCz) in solution and thin films prepared by distinct techniques were carried out in this work. Layer-by-Layer by self-assembling and by spin-coating thin films were prepared in order to compare the effects of the distinct techniques on the final photophysics. They also had their morphology characterized by distinct techniques of microscopy. The spectroscopic fluorescence showed that the ideal solutions for producing the thin films were those at concentrations of 10^{-4} mol L⁻¹ and 10^{-5} g L⁻¹ for molecule and polymer, respectively. Thin films of the molecule prepared by the self-assembling technique showed structured bands, however, for the polymer, we observed that the spin-coating technique resulted in a film with less aggregation and structured spectra, thus, well defined vibrational bands could be observed. In addition, it was observed that the fluorescence intensity decreases as the number of layer deposition increases in the 9VCz thin films, however, in the self-assembling tri-layer PVCz film, spectra with higher intensity were recorded. Microscopy indicates the formation of thin films; however, it is possible to observe the formation of aggregates on the surface of the thin films, which are also evidenced by steady-state fluorescence.

Keywords: 9-vinylcarbazole, Poli(N-vinylcarbazole), Photophysics, Thin Film, Fluorescence Spectroscopy.

INTRODUÇÃO

Materiais com propriedades fotoluminescentes, eletroluminescentes e fotocondutoras encontram aplicações científicas e tecnológicas bastante diversas. Os derivados de carbazol tem sido utilizado para esses fins e conhecer os processos de produção de filmes finos desses materiais, assim como as propriedades fotofísicas em solução e no estado sólido e as propriedades morfológicas desses materiais se torna indispensável para o desenvolvimento de um dispositivo fotoluminescente, eletroluminescente ou fotovoltaico. Com isso, a espectroscopia molecular nos fornece conceitos fundamentais para um estudo detalhado da fotofísica por meio das espectroscopias de fluorescência fotoestacionária e resolvida no tempo do sistema em solução e em estado sólido.

CAPÍTULO 1: ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Espectroscopia molecular é o estudo da absorção e emissão de radiação eletromagnética por moléculas (BARROW, 1962). Os tipos de estados ou níveis de energia envolvidos nas mudanças que caracterizam o que chamamos de transição, depende da quantidade de energia da radiação absorvida. Na região da radiação ultravioleta e luz visível, os estados envolvidos nas transições são os estados eletrônicos. Absorção na região do infravermelho resulta em transições que envolvem estados vibracionais e rotacionais. Na região das micro-ondas ocorrem transições entre os estados rotacionais. Os comprimentos de onda específicos da radiação absorvida da região do espectro eletromagnético depende da diferença entre os estados envolvidos na transição (MUELLER; TRUHLAR, 2002).

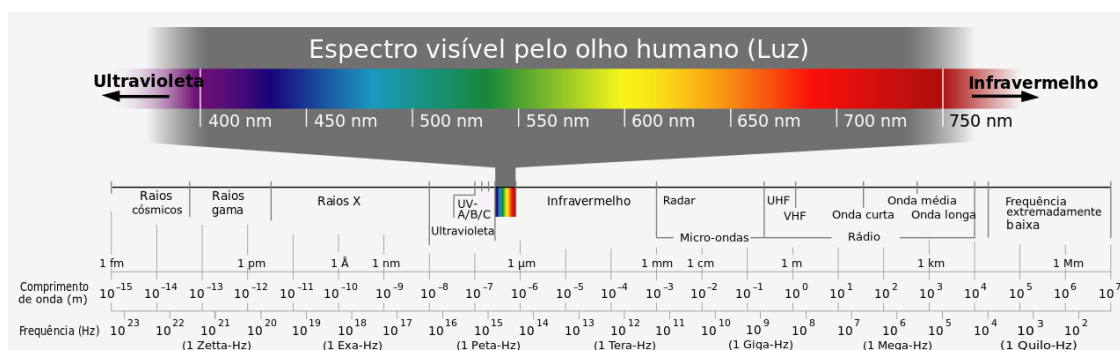


Figura 1.1. Ilustração contendo informações sobre as energias e frequências que compõem o Espectro Eletromagnético.

A energia de um fóton¹ da radiação eletromagnética é inversamente proporcional a seu comprimento de onda, λ , de acordo com a equação 1.1, em que c é a velocidade da luz no vácuo, $\tilde{\nu}$ o número de onda e h a constante de Planck:

¹ Em 1905, Einstein propôs que a radiação eletromagnética (ou simplesmente a luz) era quantificada e existia em quantidades elementares (quanta) que foram chamados de fótons.

$$E_{fóton} = hc\tilde{\nu} \quad (1.1)$$

Assim, a frequência da radiação ν é determinada por:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\tilde{\nu} \quad (1.2)$$

Com unidade de s^{-1} ou Hertz. A energia de um fóton é determinada pelo produto da frequência pela constante de Planck, h .

$$E_{fóton} = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (1.3)$$

Com isso, a energia de um fóton absorvido é a diferença entre a energia dos estados envolvidos na transição (MUELLER; TRUHLAR, 2002).

$$\Delta E_{transição} = E_{fóton} \quad (1.4)$$

1.1. Espectroscopia Eletrônica

1.1.1. A Aproximação de Born-Oppenheimer

Em uma molécula a energia cinética T consiste de contribuições eletrônicas T_e e nucleares T_n , enquanto a energia potencial V é composta da repulsão coulombiana entre elétrons V_{ee} , entre núcleos V_{nn} , e das forças atrativas entre elétrons e cada núcleo V_{en} . Assim, o hamiltoniano H que descreve a energia de moléculas diatômicas ou poliatômicas é dado por:

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} \quad (1.5)$$

Quando tomamos a energia cinética nuclear como $T_n = 0$, e a potencial V_{nn} constante, surge um conjunto de funções de onda eletrônica ψ_e que satisfazem a equação de Schrödinger:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.6)$$

$$\text{Em que,} \quad H_e = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (1.7)$$

Isso é possível devido à *Aproximação de Born-Oppenheimer*, que assume que o movimento nuclear é extremamente menor que o movimento eletrônico, logo se considera que o núcleo se mantém estacionário, assim, ψ_e e E_e envolve coordenadas nucleares somente como parâmetros (HOLLAS, 2004). Portanto, a função de onda total Ψ devido a aproximação Born-Oppenheimer pode ser fatorada:

$$\Psi = \psi_e(q, Q) \psi_n(Q) \quad (1.8)$$

Em que q e Q são as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente. A função de onda ψ_n também contém a função de vibracional ψ_v e a rotacional ψ_r :

$$\psi_n = \psi_v \psi_r \quad (1.9)$$

Logo,

$$\Psi = \psi_e \psi_v \psi_r \quad (1.10)$$

E

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1.11)$$

Em que, E representa a energia total, E_e, E_v e E_r representam as energias eletrônica, vibracional e rotacional, respectivamente. Uma vez que as energias tenham sido separadas, torna-se possível estudar a espectroscopia rotacional, vibracional, eletrônica e de RMN separadamente (HOLLAS, 2004).

1.1.2. Absorção e Emissão da Radiação Eletromagnética

Consideremos dois estados de energias estacionários m e n de uma molécula, com esse par de estados sendo eletrônicos. Podem ocorrer três tipos de processos

quando o par de estados é submetido a uma radiação de energia $hc\tilde{\nu}$, que corresponde à diferença de energia ΔE dos dois estados. Esses processos são:

- a) Absorção: Uma molécula M absorve uma quantidade de energia $hc\tilde{\nu}$ e é excitada do estado m para o n gerando uma molécula excitada M^* :



- b) Emissão espontânea: Uma molécula excitada no estado n emite espontaneamente radiação eletromagnética de energia $hc\tilde{\nu}$ retornando ao estado m :



- c) Emissão estimulada: nesse tipo de emissão é necessário que um *quantum* de radiação eletromagnética com energia $hc\tilde{\nu}$ induza ou estimule a molécula a perder energia e passar do estado n para o m :

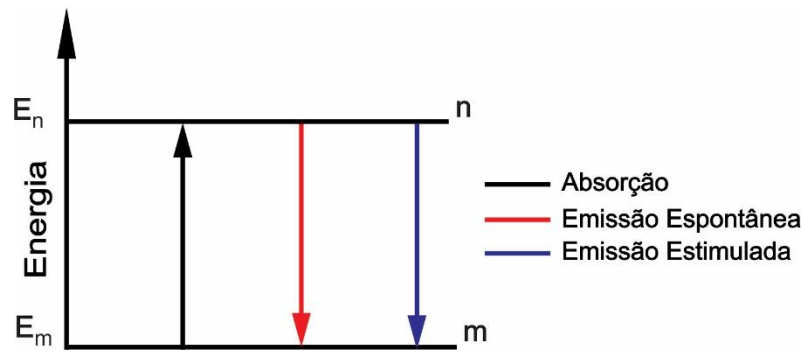


Figura 1.2. Processos de absorção e emissão entre os estados de menor energia (m) e de maior energia (n).

A taxa de população N_n do estado n pela absorção é dado por:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m B_{mn} \rho(\tilde{\nu}) \quad (1.15)$$

Em que B_{mn} é chamado de coeficiente de Einstein de absorção e $\rho(\tilde{\nu})$, a densidade de radiação, dado por:

$$\rho(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi h c \tilde{\nu}^3}{\exp\left(\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right) - 1} \quad (1.16)$$

Em que k é a constante de Boltzmann e T a temperatura dada em Kelvin. Na emissão estimulada a mudança de população N_m é:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n B_{nm} \rho(\tilde{\nu}) \quad (1.17)$$

Para emissão espontânea, a mudança de população é dada por:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n A_{nm} \quad (1.18)$$

Em que, A_{nm} é o coeficiente de Einstein de emissão. Quando em equilíbrio, as populações N_n e N_m estão relacionadas pela lei de distribuição de Boltzmann por

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (1.19)$$

Se os estados n e m apresentam o mesmo grau de degenerescência ($g_n = g_m$). Fazendo uma relação entre a equação 1.16 e o momento em que as populações atingem seus valores no equilíbrio dado por:

$$\frac{dN_n}{dt} = (N_n - N_m) B_{nm} \rho(\tilde{\nu}) - N_n A_{nm} = 0 \quad (1.20)$$

Temos que:

$$A_{nm} = 8\pi h c \tilde{\nu}^3 B_{nm} \quad (1.21)$$

Em que A_{nm} representa o coeficiente de Einstein para emissão. Pela equação 1.21 podemos observar que a emissão espontânea aumenta rapidamente à medida que $\tilde{\nu}$ aumenta (HOLLAS, 2004).

1.2. Princípios de Fotofísica Molecular: Transições Eletrônicas e Diagrama de Jablonski.

Os processos físicos resultantes dessa interação da radiação eletromagnética não-ionizante com uma molécula ou um sistema de moléculas são chamados de *Processos Fotofísicos* (BIRKS, 1970).

Os processos fotofísicos, assim como os processos fotoquímicos, são iniciados pela absorção de um fóton da radiação eletromagnética da região do visível ou ultravioleta, gerando um estado eletronicamente excitado. Esses estados ocorrem devido à transição de um elétron de um orbital molecular no estado eletrônico fundamental para um orbital molecular de maior energia desocupado pela absorção de um fóton. Devido à quantização da energia dos estados eletrônicos, o fóton absorvido deve ter energia correspondente a essa diferença entre os estados eletrônicos envolvidos na transição. No estado eletrônico fundamental, uma molécula se encontra no nível mais baixo de energia S_0 . Ao ser excitado o elétron é promovido a um estado de maior energia de mesma multiplicidade de spin. A partir do estado eletrônico excitado singleto, se há um acoplamento spin-órbita eficiente, o elétron pode sofrer uma alteração de spin e, por meio de processo isoenergético de conversão intersistemas, popular um estado eletrônico excitado tripleto. Cada estado eletrônico apresenta n estados vibracionais ν_n , que podem imediatamente serem preenchidos após o processo de excitação, gerando o espectro de excitação (LAKOWICZ, 2006; SUZUKI, 1967).

O estado excitado possui tempo de vida bastante curto, devido à ocorrência de processos de desativação que liberam a energia extra para que o elétron retorne ao estado eletrônico fundamental. Os processos de desativação física do estado excitado podem ser classificados de acordo com a quantidade de espécies envolvidas no processo. Quando no processo de desativação apenas uma molécula é envolvida, os processos são unimoleculares. Se duas ou mais moléculas participam do processo de desativação, chamamos de processos bimoleculares (WARDLE, 2009).

As propriedades dos estados excitados e seus processos de desativação são representados no diagrama de Perrin-Jablonski. Ele é uma maneira simples de visualizar os possíveis processos radiativos e não radiativos: absorção, conversão interna, fluorescência, cruzamento entre sistemas, fosforescência, e relaxação vibracional.

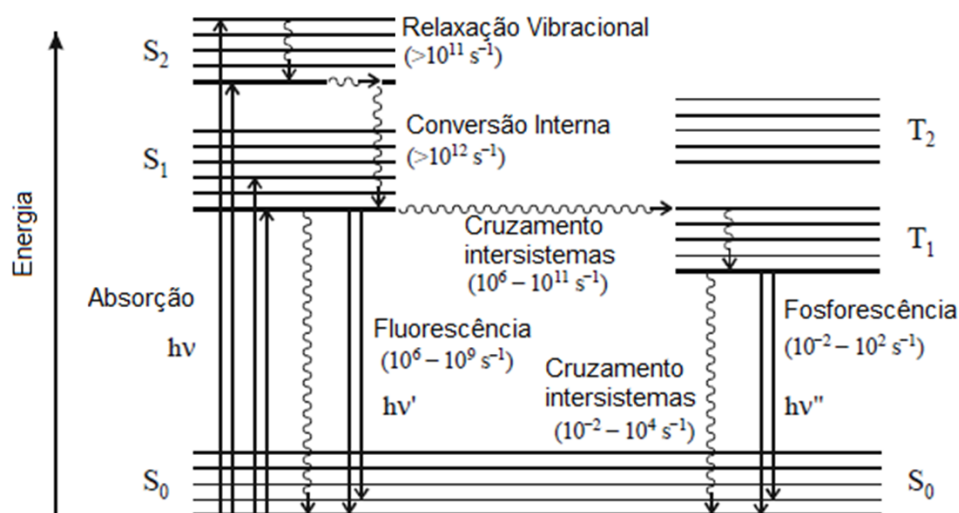


Figura 1.3. Diagrama de Jablonski (MONTALTI et al., 2006).

Nele, os estados eletrônicos singlete são identificados como S₀, (estado eletrônico fundamental), e S₁, S₂, ... S_n, para estados singletos de energia superior. Os estados tripleto, são indicados como T₁, T₂, ... T_n.

➤ Transições Radiativas

Dentre os processos de desativação dos estados eletrônicos excitados de caráter radiativo encontramos a fluorescência e fosforescência. O processo de fluorescência envolve uma transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade (singlete), comumente partindo do nível vibracional de menor energia do estado eletrônico de maior energia, $S_1 (v = 0)$, qualquer nível vibracional do estado eletrônico fundamental S_0 , sendo representada como $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$. A transição $S_1 (v = 0) \rightarrow S_0(v = 0)$, chamada de transição (0-0), é a mesma para absorção e fluorescência, ou seja, é registrada com a mesma energia tanto no espectro de excitação quanto no de emissão. É observada como uma sobreposição entre o espectro de absorção e o espectro de fluorescência. A similaridade de geometria dos níveis vibracionais no estado fundamental e no estado excitado faz com que o espectro de fluorescência se assemelhe ao espectro de absorção (imagem especular). No entanto, em algumas situações, a energia de emissão é menor que a energia de excitação, principalmente devido a efeitos do meio. O *gap* de energia entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência é chamado de Desvio de Stokes (*Stokes Shift*), expresso em número de onda. A fluorescência ocorre em uma escala de tempo bastante curta, na ordem de $10^{-12} - 10^{-6}$ segundos (LAKOWICZ, 2006; VALEUR, 2012), a absorção é ainda mais rápida, em torno de 10^{-15} s.

Dentre os processos de desativação radiativa, além da fluorescência, podemos observar a *Fosforescência*. A fosforescência, assim como a fluorescência se inicia com a absorção de um fóton $h\nu$ do estado eletrônico de menor energia para um estado eletrônico singlete com energia superior $S_0 \rightarrow S_1$. Após a absorção e a formação de um estado excitado, ocorrem perdas de energia na forma de calor, chamadas de *relaxações vibracionais*. Se essa perda de energia ocorrer de forma lenta, ocorre o acoplamento

spin-órbita e assim por cruzamento intersistemas, o qual envolve uma mudança na multiplicidade, leva à formação de um sistema tripleto. Logo, com o sistema tripleto populado, ocorre a desativação do estado tripleto de menor energia para o estado fundamental, $T_1 (\nu = 0) \rightarrow S_0 + h\nu$, essas emissões provenientes do T_1 , são chamadas de fosforescência. A transição $T_1 \rightarrow S_0$ é uma transição proibida por regra de seleção, logo a constante de velocidade é muito baixa, isso faz com que a emissão de um fóton por fosforescência seja da ordem de $10^{-3} - 10^{-2}$ s. (VALEUR, 2012)

O espectro de fosforescência aparece em regiões de maiores comprimentos de onda em relação à fluorescência, pois a diferença energética entre o estado tripleto T_1 , e o estado fundamental S_0 , é menor que a diferença de energia entre os estados singletos S_1 e S_0 . Os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência de um hidrocarboneto aromático como o antraceno são bastante representativos e estão apresentados na figura 1.4.

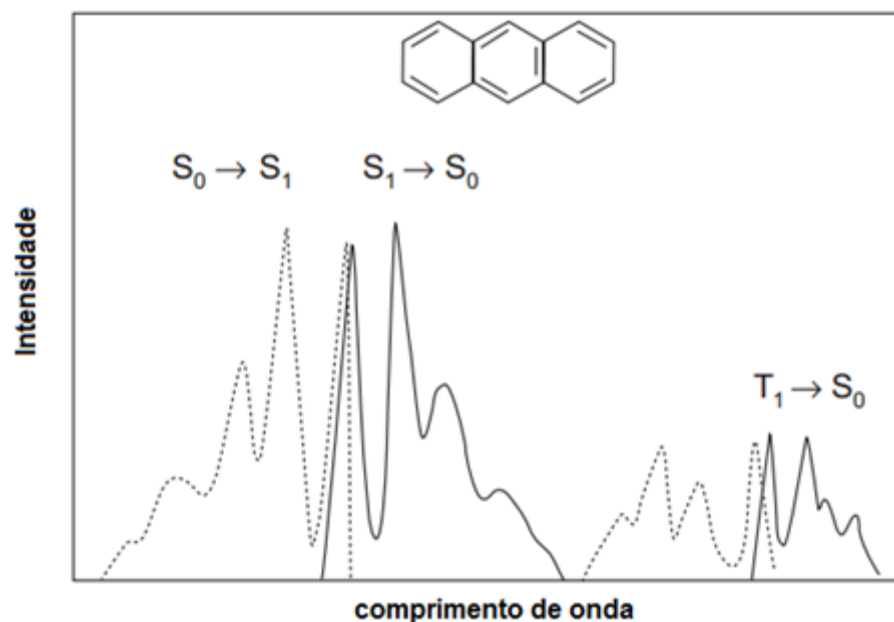


Figura 1.4. Espectro de Absorção $S_0 \rightarrow S_1$, Fluorescência $S_1 \rightarrow S_0$, e fosforescência $T_1 \rightarrow S_0$, do antraceno em ciclohexano (WARDLE, 2009).

➤ Transições Não Radiativas

Entre os processos de desativação não radiativos bimoleculares, temos o cruzamento intersistemas e conversão interna. O cruzamento intersistemas em princípio é proibido, pois o cruzamento entre estados de diferentes multiplicidades não é permitido. Porém, o acoplamento spin-órbita, ou seja, entre o momento magnético do orbital e o momento magnético do spin, pode ser suficiente para que a transição ocorra. No entanto, para que seja possível essa transição é necessária que a transição ocorra entre estados vibracionais isoenergéticos entre os estados S_1 e T_n .

O cruzamento intersistemas pode ocorrer no intervalo de $10^{-7} - 10^{-9}$ segundos e a probabilidade da transição depende exclusivamente dos estados eletrônicos envolvidos. Quando temos uma transição $S_0 \rightarrow S_1$ do tipo $n \rightarrow \pi^*$, o cruzamento intersistemas é bastante eficiente. Assim, como o cruzamento intersistemas, a conversão interna é uma transição não radiativa entre dois estados, no entanto, na conversão interna os estados envolvidos possuem a mesma multiplicidade de spin, $S_2 (v = 0) \rightarrow S_1 (v = n)$ e $T_2 (v = 0) \rightarrow T_1 (v = n)$. A conversão interna ocorre comumente na ordem de $10^{-14} - 10^{-11}$ segundos entre estados excitados, e entre S_1 e S_0 na ordem de $10^{-9} - 10^{-7}$ segundos (VALEUR, 2012).

1.2.1. Probabilidade de Transição

Uma molécula que inicialmente se encontra no estado m pode absorver um fóton de energia $hc\tilde{\nu}$ se a equação 1.4 for satisfeita. Essa condição é chamada de *condição de Bohr*, uma vez satisfeita essa condição a probabilidade de um fóton ser absorvido depende da magnitude do vetor chamado de elemento matriz do momento dipolo elétrico entre dois estados. Definido por:

$$\mathbf{R}_{mn} = e \int \psi_m^* \left(\sum_i \mathbf{r}_i - \sum_I Z_I \mathbf{r}_I \right) \psi_n d\tau = e \mathbf{M}_{mn} \quad (1.22)$$

Em que, Z_I é o número atômico, $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{r}_I$ representam os vetores posição do elétron e do núcleo respectivamente. O valor $(\sum_i \mathbf{r}_i - \sum_I Z_I \mathbf{r}_I)$ é chamado de operador momento dipolo elétrico. $\mathbf{R}_{mn}$ pode ser representado como a taxa de migração de carga entre os estados m e n . Se temos $m = n$, $\mathbf{R}_{mn}$ é apenas o momento de dipolo do estado m . O quadrado do momento de transição $\mathbf{M}$ é chamado de força do dipolo de transição, denotado pelo símbolo $\mathbf{D}$.

$$\mathbf{D}_{mn} = \mathbf{M}_{mn}^2 = \mathbf{M}_{mn(x)}^2 + \mathbf{M}_{mn(y)}^2 + \mathbf{M}_{mn(z)}^2 \quad (1.23)$$

Em que,

$$\mathbf{M}_{mn(x)} = \int \psi_m^* \left(\sum_i x_i - \sum_I Z_I x_I \right) \psi_n d\tau \quad (1.24)$$

Ainda, x_i e x_I são as coordenadas no eixo x do elétron e do núcleo respectivamente. Se a incidência de radiação eletromagnética é linearmente polarizada, temos que a probabilidade do fóton de energia $hc\tilde{\nu}$ ser absorvido pela molécula depende não da magnitude de $\mathbf{M}_{mn}$, mas de sua componente na direção da polarização da luz, isto é, a radiação eletromagnética é absorvida mais efetivamente quando a direção da polarização da radiação incidente e da transição coincidem (SUZUKI, 1967). O coeficiente de Einstein para absorção está relacionado com o momento de transição pela expressão:

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2 c} \mathbf{M}_{mn}^2. \quad (1.25)$$

A força do oscilador da transição $m \rightarrow n$, f_{mn} , ou intensidade da transição de absorção é dada por (BIRKS, 1970):

$$f_{mn} = \frac{mc}{n\pi e^2} \int \sigma d\tilde{\nu}_{mn} = \frac{4.39 \times 10^{-9}}{n} \int \epsilon d\tilde{\nu}_{mn} \quad (1.26)$$

Onde σ representa a seção transversal de absorção e ϵ a absorvidade molar. A força do oscilador da transição está relacionada com o coeficiente de Einstein para absorção e pelo momento de transição por:

$$f_{mn} = \frac{mhc^2\tilde{\nu}_{mn}}{\pi e^2} B_{mn} = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \tilde{\nu}_{mn} M_{mn}^2. \quad (1.27)$$

Se M_{mn} é dado em unidades de angstrom, a equação se reduz a:

$$f_{mn} = 1.085 \times 10^{-5} \tilde{\nu}_{mn} M_{mn}^2. \quad (1.28)$$

O coeficiente de Einstein para emissão espontânea pode ser escrito também em função da força do oscilador da transição de acordo com a seguinte expressão:

$$A_{nm} = 8\pi hc \tilde{\nu}^3 B_{mn} = \frac{8\pi^2 e^2}{mc} \tilde{\nu}_{mn}^2 f_{mn} = 0,667 \tilde{\nu}_{mn}^2 f_{mn} \quad (1.29)$$

Mesmo se a matriz elemento do momento dipolo elétrico é zero para a transição, se a matriz elemento do momento dipolo magnético é diferente de zero, a transição pode ocorrer, porém, com uma pequena probabilidade de ocorrência (SUZUKI, 1967).

1.2.2. Regras de seleção para transição entre estados eletrônicos

Energia, multiplicidade e simetria são as propriedades básicas que caracterizam um estado eletrônico. Essas propriedades são importantes regras de seleção que tem grande influência na probabilidade de transição entre estados eletrônicos diferentes (BIRKS, 1970).

- Multiplicidade:

Transições entre estados de diferentes multiplicidades são proibidas, ou seja, singleto-singleto e tripleto-tripletto são permitidas, e singleto-tripletto e tripleto-singleto são proibidas. No entanto, há sempre uma fraca interação entre a função de onda das diferentes multiplicidades via acoplamento spin-orbita. Como resultado, a função de onda para o estado singleto sempre apresenta uma pequena fração da função de onda do estado tripleto e vice-versa $\Psi = \alpha^1\psi + \beta^3\psi$, isto leva a uma pequena, mas significativa, intensidade durante a transição entre o estado singleto e o estado tripleto ou vice-versa (VALEUR, 2012)

- Simetria:

Por razões simétricas, uma transição pode ser proibida. Os detalhes das razões simétricas são obtidos da teoria matemática de grupos e suas consequências nas probabilidades de transição podem ser previstas pela teoria. É importante notar que uma transição proibida por simetria pode, no entanto, ser observada porque as vibrações moleculares causam algum desvio na simetria molecular (VALEUR, 2012).

1.2.3. Princípio de Frank-Condon – Transições Vibrônicas

De acordo com a aproximação de Born–Oppenheimer (1.1.1), o movimento dos elétrons é consideravelmente mais rápido do que o movimento nuclear. Promover um elétron para um orbital molecular antiligante após a excitação leva em torno de 10^{-15} segundos, o que é bastante rápido quando comparado ao tempo de vibração molecular que é entre $(10^{-10} - 10^{-12})$ segundos, logo, a transição eletrônica ocorre com uma estrutura nuclear estacionária. Classicamente, a transição ocorre quando a

separação internuclear é igual ao comprimento da ligação de equilíbrio do estado eletrônico de menor energia, o qual, é a base do princípio de Franck-Condon, ilustrado na Figura 1.5, em que a molécula realiza uma transição vertical que termina ao encontrar a curva potencial do estado excitado.

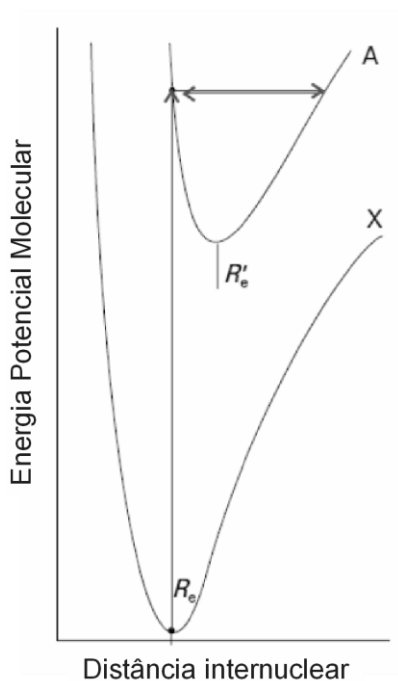


Figura 1.5. Ilustração da versão clássica do princípio de Franck-Condon (PETER ATKINS, 2005).

Qualitativamente, a transição ocorre do estado vibracional do estado eletrônico de menor energia para estado vibracional que mais se assemelha a este no estado eletrônico de maior energia. Dessa forma, a função de onda vibracional sofre a menor alteração, o que corresponde à preservação do estado dinâmico dos núcleos conforme exigido pelo princípio de Franck-Condon. Quando ocorre a máxima sobreposição das funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos envolvidos na transição, essa máxima sobreposição é chamada de máximo de Franck-Condon (VALEUR, 2012).

A descrição quântica do princípio de Franck-Condon é baseada na avaliação do momento de transição do dipolo elétrico entre o estado vibracional fundamental e o estado vibracional de maior energia. Na Figura 1.6, temos a representação quântica do princípio de Franck-Condon, observamos a transição do estado vibracional fundamental para um estado vibracional que apresenta a função de onda mais semelhante à função de onda do estado vibracional fundamental.

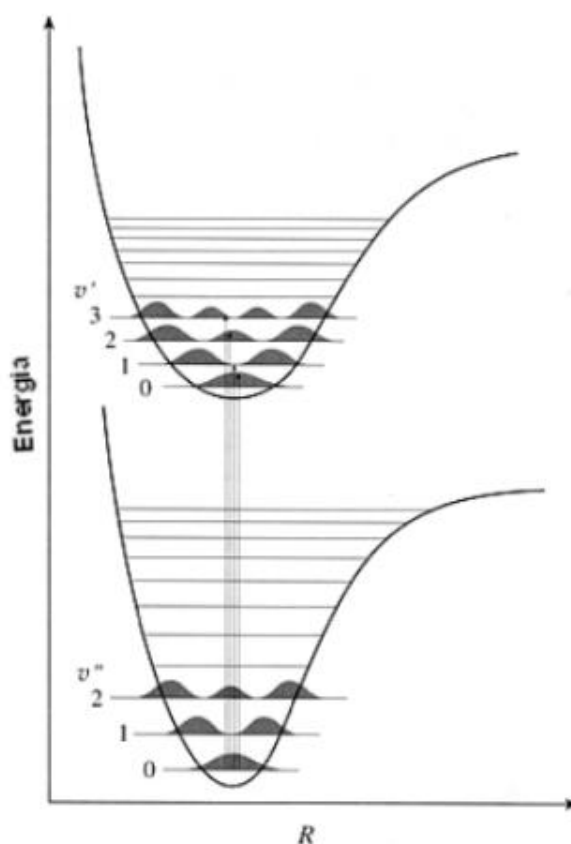


Figura 1.6. Ilustração da versão quântica do princípio de Franck-Condon (PETER ATKINS, 2005).

As intensidades relativas das transições são proporcionais ao quadrado do momento de transição do dipolo elétrico, que é chamado de Fator de Franck-Condon. As variações na eficiência das transições não-radiativas resultam das diferenças no

fator de Franck-Condon devido às sobreposições das funções de ondas vibracionais (PETER ATKINS, 2005).

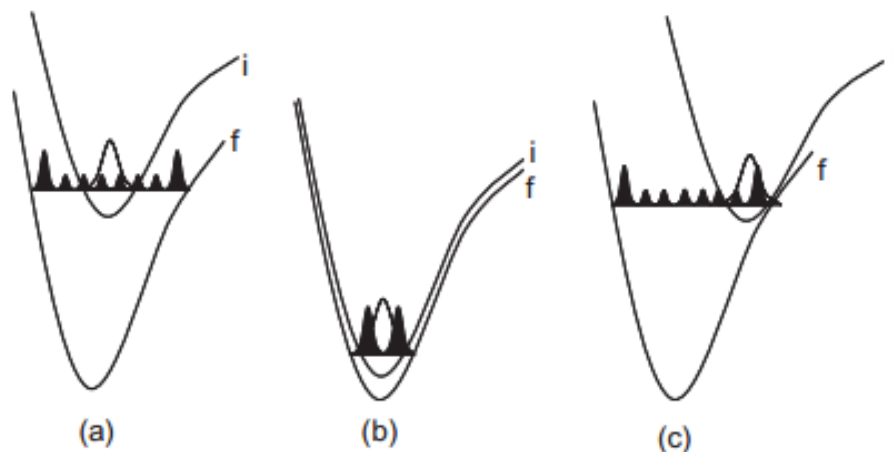


Figura 1.7. Sobreposição da função Ψ^2 para transições não-radiativas entre um estado fundamental (i) e um estado excitado (f) (WARDLE, 2009).

Na figura 1.7 observamos três casos diferentes de sobreposição das funções de onda. No primeiro caso, figura 1.7(a), os estados eletrônicos possuem similaridade na geometria, e uma grande diferença entre os estados eletrônicos. Essa similaridade é mostrada pela coincidência dos mínimos alinhados na curva. Com o estado eletrônico fundamental em $\nu = 0$, e o excitado em $\nu = 7$, a sobreposição entre as funções de onda Ψ^2 são bastante pequenas, e isso faz com que o processo de desativação não-radiativo seja bastante lento, logo nesse sistema o processo de desativação terá competitividade entre a fluorescência e processos não radiativos, sendo a fluorescência a mais favorável. Na figura 1.7(b), a diferença entre os níveis de energia inicial e final é bastante pequena e com similaridade na geometria, com isso, ocorre uma boa sobreposição entre as funções de onda Ψ^2 do estado inicial e final, levando o sistema a uma rápida desativação via processos não radiativos. No terceiro caso, figura 1.7(c), além de se observar uma grande diferença de energia entre o estado inicial e o estado excitado, observamos uma diferença de geometria. Mesmo com essa diferença de

energia e geometria, há uma significativa sobreposição das funções de onda isoenergética do estado vibracional $v = 0$ do estado eletrônico inicial e a $v = 7$ do estado eletrônico final. Logo, o processo de desativação via processos não radiativos é bastante rápido (WARDLE, 2009).

1.2.4. Processos de Desativação Bimoleculares

Processos de desativação que envolvem duas moléculas são chamados de Processos de Desativação Bimoleculares. O mecanismo de desativação bimolecular envolve transferência de energia de uma molécula para outra. Esses processos são geralmente conhecidos como processo de *quenching* ou supressão. O processo fotofísico de *quenching* é representado por:



Em que, M^* é a molécula no estado excitado, M no estado fundamental, e Q chamado de *quencher*.

Muitos dos processos de desativação bimoleculares são baseados em colisões entre moléculas no estado excitado e um *quencher* Q . Em alguns mecanismos de desativação bimoleculares, ocorre a transferência de energia ou elétrons a longa distância, levando à formação de complexos moleculares no estado excitado. Esses complexos são chamados de *excímeros* e *exciplexos*.

- Excímero ou dímero excitado: Interação entre uma molécula no estado excitado M^* com a mesma espécie, porém, no estado fundamental M , levando à formação de um agregado molecular.



- Exciplexo: Interação entre uma molécula M^* no estado excitado e uma outra molécula (*quencher*) Q no estado fundamental, levando à formação de complexo excitado formado por duas espécies distintas.



Assim como ocorre a desativação de M^* por vias radiativas, os complexos formados $[MM]^*$ e $[MQ]^*$ podem sofrer desativação por caminhos radiativos gerando um perfil espectral diferente da molécula M .



Esses agregados possuem propriedades fotofísicas bastante distintas daquelas da molécula isolada, e a presença dessas entidades são observadas pela alteração no perfil do espectro de emissão e excitação, alterando desde a intensidade das bandas até a formação de novas bandas no espectro ou supressão espectral (SUZUKI, 1967; VALEUR, 2012).

1.3. Espectroscopia de Fluorescência Molecular

1.3.1. Fluorescência fotoestacionária

A espectroscopia de fluorescência quando comparada à espectrofotometria de absorção, é uma técnica instrumental bastante popular devido à sua alta sensibilidade e seletividade espectral (ENGELBORGHES; EDITORS, 2014).

Espectro de emissão e excitação são registrados usando um espectrofluorímetro como mostra a figura 1.8.

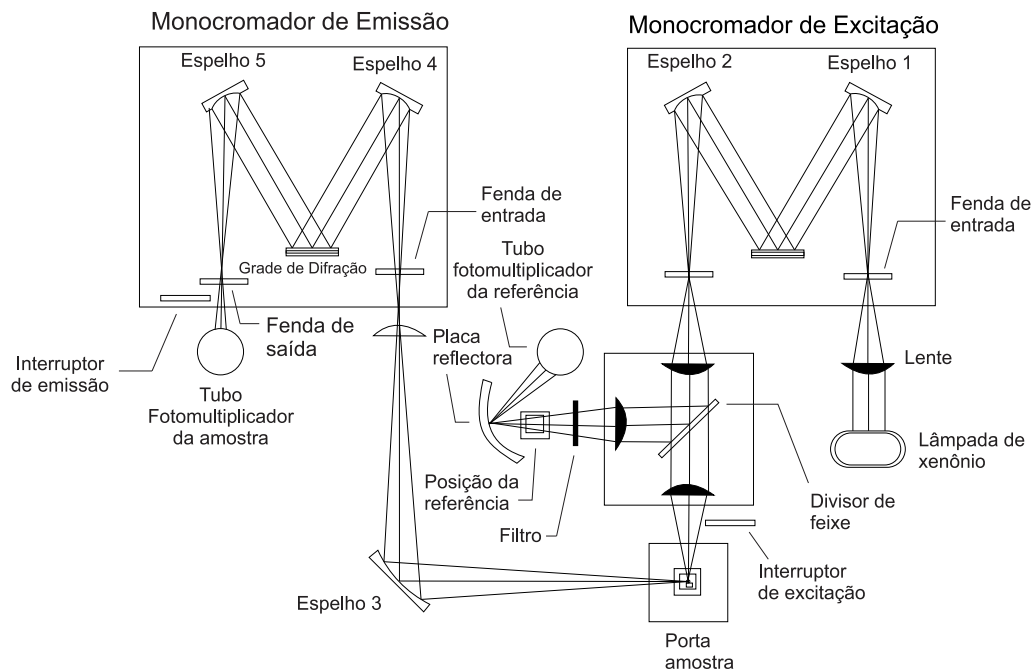


Figura 1.8. Esquema óptico de um espectrofluorímetro foto estacionário.

Vamos chamar de N_0 a quantidade de fótons incidentes durante um período dado de tempo, e $[A]$ a concentração do fluoróforo². αN_0 representa a quantidade de fótons absorvidos por unidade de volume envolvido no processo de excitação,



Em que k_a é a constade de velocidade para absorção e 1A e ${}^1A^*$ representa o fluoróforo no estado fundamental singlete e no estado excitado singlete respectivamente.

Sobre incidência de luz continuamente a concentração de $[{}^1A^*]$ permanece constante, isto é, $[{}^1A^*]$ está em estado estacionário. Medidas sob estas condições são chamadas de medidas fotoestacionárias (VALEUR, 2012). As constantes de velocidade de alguns processos fotofísicos são dados a seguir:

² Um fluoróforo ou fluorocromo é um componente de uma molécula responsável por sua fluorescência.

k_r^S : constante de velocidade para decaimento radiativo $S_1 \rightarrow S_0$ com emissão de fluorescência.

k_{ci}^S : constante de velocidade para conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$.

k_{cis}^S : constante de velocidade para cruzamento intersistemas.

$k_{nr}^S = k_{ci}^S + k_{cis}^S$: constante de velocidade para processos não radiativos no estado singlete. Assim como na cinética química clássica, a taxa de concentração molecular no estado excitado é expressa por uma equação diferencial, e levando em consideração o estado estacionário temos:

$$\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = 0 = k_a \alpha N_0 - (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1A^*] \quad (1.36)$$

$k_a \alpha N_0$ representa a quantidade de fótons absorvidos por unidade de volume e por unidade de tempo. $k_a \alpha N_0$ pode ser escrita como αI_0 , onde I_0 é a intensidade da incidência de luz. A concentração de $[{}^1A^*]$ portanto, é dado por:

$$[{}^1A^*] = \frac{\alpha I_0}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (1.37)$$

A intensidade de fluorescência fotoestacionária é representada por

$$i_F = k_r^S [{}^1A^*] = \alpha I_0 \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = \alpha I_0 \Phi_F \quad (1.38)$$

Isso mostra que a intensidade de fluorescência fotoestacionária pela absorção de fóton é chamada de rendimento quântico de fluorescência Φ_F . É conveniente expressar a intensidade de fluorescência fotoestacionária pela absorção do fóton como uma função do comprimento de onda dos fótons emitidos:

$$\int_0^\infty F_\lambda(\lambda_F) d\lambda_F = \Phi_F \quad (1.39)$$

Em que, $F_\lambda(\lambda_F)$ representa o espectro de fluorescência ou espectro de emissão. Em termos práticos a medida da variação da intensidade de fluorescência como função do comprimento de onda, para um comprimento de onda de excitação fixo λ_E gera uma variação no $F_\lambda(\lambda_F)$, gerando o espectro de fluorescência. A variação na intensidade de fluorescência em função do comprimento λ_E para um dado comprimento de onda de emissão λ_F fixo, fornece o espectro de excitação (LAKOWICZ, 2006; VALEUR, 2012).

1.3.2. Fluorescência resolvida no tempo

A integração da Equação 1.36 fornece a evolução temporal da taxa de concentração das moléculas no estado excitado. Sendo $[^1A^*]_0$ a concentração de moléculas no estado excitado no tempo $t = 0$ como resultado da excitação por um pulso de luz temos:

$$[^1A^*] = [^1A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (1.40)$$

onde τ_S , é o tempo de vida de decaimento do estado S_1 , que é dado por:

$$\tau_S = \left(\frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \right) \quad (1.41)$$

Se a única maneira de desativação de S_1 para S_0 for por emissão de fluorescência, o tempo de vida é dado por:

$$\tau_r = \left(\frac{1}{k_r^S} \right) \quad (1.42)$$

onde τ_r , é chamado de tempo de decaimento radiativo (VALEUR, 2012). O tempo de decaimento radiativo é uma das características mais importantes de uma molécula fluorescente, pois, permite a observação da dinâmica dos fenômenos que

ocorrem na molécula. Pode-se calcular o tempo de decaimento radiativo teoricamente usando a relação de Stricker-Berg (STRICKLER; BERG, 1962).

Atualmente, as medidas de tempo de decaimento radiativo têm sido feitas baseando-se na contagem dos fótons que são emitidos pela amostra excitada, com correlação temporal em relação ao pulso da fonte de excitação conhecida como *Time-correlated Single-Photon Counting (TCSPC)*.

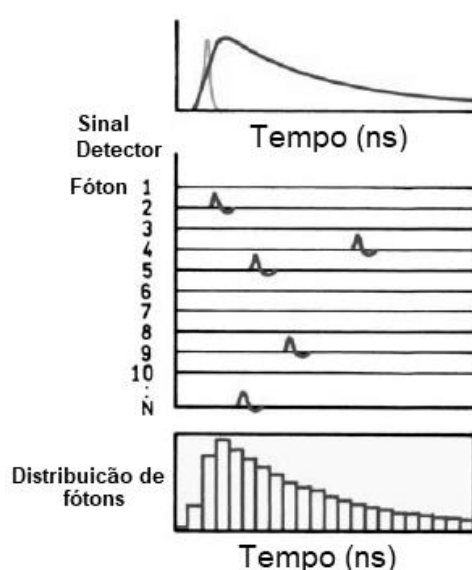


Figura 1.9. Ilustração do Princípio do TCSPC (LAKOWICZ, 2006).

Devido à complexidade de análise de dados de tempo de decaimentos radiativos ou de fluorescência e a dificuldade de analisá-los apenas por meio da observação das curvas de decaimento, métodos matemáticos para analisar esses dados tem sido propostos, incluindo análise não-linear de mínimos quadrados por transformação de Laplace (GAFNI; MODLIN; BRAND, 1975), Método Prony (ZHANG et al., 1996) e outros métodos analíticos. O método mais utilizado nos dias de hoje, e o mais confiável é o de mínimos quadrados, que assume um modelo que descreve os dados, com o objetivo de testar se o modelo é consistente com os dados,

para então obter os parâmetros que vinculam os dados experimentais de decaimentos com os dados calculados teoricamente. O parâmetro de ajuste, o chi quadrado (χ^2) é dado pela seguinte expressão:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sigma_k^2} [N(t_k) - N_c(t_k)]^2 = \sum_{k=1}^n \frac{[N(t_k) - N_c(t_k)]^2}{N(t_k)} \quad (1.43)$$

Com N sendo o número de canais usados na análise e σ_k^2 o desvio padrão de cada ponto. Não é conveniente interpretar os valores do χ^2 uma vez que esse parâmetro é dependente do número de pontos que são analisados. Por isso, usa-se o valor reduzido de χ^2 que é dado por:

$$\chi_R^2 = \frac{\chi^2}{(n - p)} \quad (1.44)$$

Em que n é o número de pontos, p é o número de parâmetros flutuantes e a diferença entre eles representa o grau de liberdade. Valores de χ_R^2 acima de 1,2 são considerados significativos e valores menores que 1,2 devem ser avaliados com atenção, levando em consideração as características do sistema (LAKOWICZ, 2006; MARTINS, 2006).

CAPÍTULO 2: PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO CARBAZOL

2.1. Fotofísica do carbazol e derivados

O carbazol, assim como os seus derivados, faz parte de uma classe de heterociclos nitrogenados formados por anel benzênico fundido a um grupo indol, nas posições 2 e 3. O carbazol e seus derivados apresentam um baixo potencial de ionização que, associados a compostos que se comportam como aceptores de elétrons, formam rapidamente complexos de transferência de carga (RAY, 1997). Devido às suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas, esses compostos são bastante estudados, pois apresentam papel cromóforo em sistemas poliméricos, tais como poli(vinilcarbazol). Além do papel cromóforo, esses compostos apresentam excelentes propriedades fotocondutoras (DUTTA, 1996).

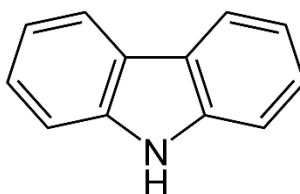


Figura 2.1. Estrutura química da unidade carbazol.

A intensidade de fluorescência do carbazol é relativamente alta, pois observamos que quando um átomo de nitrogênio em um heterociclo se encontra ligado em ligações simples a átomos de carbono, podemos observar que as transições envolvendo os elétrons não-ligantes apresentam comportamento e propriedades semelhantes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Com isso, os orbitais não-ligantes ficam perpendiculares ao plano do anel, permitindo a sobreposição aos orbitais p do carbono adjacente, como se observa na Figura 2.2 (VALEUR, 2012).

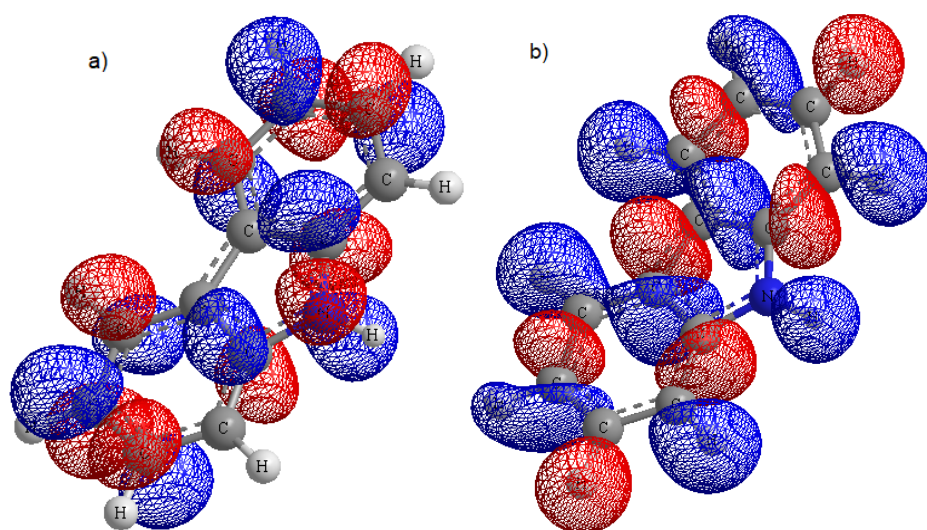


Figura 2.2. Orbitais Moleculares da unidade carbazol: a) LUMO; b) HOMO.

Carbazol e seus derivados têm encontrado diversas aplicações devido às suas propriedades fotofísicas únicas como alto rendimento quântico da fluorescência, um perfil espectral bem definido, apresentando um Φ_F de 0,38 e um tempo de vida de fluorescência de 15 ns, além da capacidade de formar excímeros tanto no estado singlete como no tripleto (DUTTA, 1996; SKILTON; SAKUROVS, 1982). De acordo com Johnson (JOHNSON, 1975), a banda de absorção em 345 nm é referente à excitação de um elétron do estado eletrônico fundamental para o estado eletrônico excitado de menor energia ($S_0 \rightarrow S_1$) ou a transição ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$, de acordo com a notação de Platt (PLATT, 1949). A banda em 295 nm é relativa à excitação de um elétron do estado eletrônico fundamental para o segundo estado eletrônico excitado ($S_0 \rightarrow S_2$) e é referente à transição ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$. A transição ${}^1A \leftarrow {}^1L_a$, corresponde à fluorescência do carbazol, e é referente à transição $S_1 (\nu = 0) \rightarrow S_0 (\nu = 0)$ (GALLEGO; MENDICUTI; MATTICE, 2003). O espectro de fluorescência apresenta bandas vibracionais bastante estruturadas, com máximos em 370 e 390 nm.

O carbazol apresenta capacidade de formação de dímeros quando no estado eletrônico fundamental, além da formação de excímero e complexos de transferência de carga quando em solução e em meio rígido em uma concentração suficientemente alta (NG; GUILLET, 1981). Na literatura encontra-se que o carbazol forma dois excímeros distintos: o excímero com a configuração sanduíche e outro no qual os anéis estão parcialmente sobrepostos (DAVIDSON et al., 1996; NG; GUILLET, 1981; PHOTOCHEMISTRY, 1984; ROBERTS et al., 1981; ROBERTS; CURETON; PHILLIPS, 1980; SAKAI et al., 1993; SKILTON; SAKUROVS, 1982). A grande capacidade de formação de excímeros, faz com que o carbazol comumente apresente curvas bi-exponenciais ou multiexponenciais para o seu decaimento de fluorescência. No entanto, quando isolado e em meio apolar, o decaimento de fluorescência do carbazol é geralmente monoexponencial (Equação 2.1) (SKILTON; SAKUROVS, 1982).

$$I(t) = Ae^{\frac{-\delta_1}{t}} \quad (2.1)$$

Portanto, o estudo das medidas de decaimento de fluorescência se torna bastante importante para compreender a cinética de formação e desativação dos diversos excímeros intramoleculares e intermoleculares que se podem formar (GHIGGINO; WRIGHT; PHILUPS, 1978; ROBERTS et al., 1981).

Nos sistemas poliméricos que contêm unidades carbazol, como exemplo o poli(vinilcarbazol), é possível visualizar diferentes decaimentos que se relacionam a três tipos de entidades emissoras distintas, em que duas são excímeros e a terceira é a própria molécula isolada. O tempo de decaimento longo de $\tau_F = 15$ ns, corresponde à unidade carbazol isolada, outro tempo de decaimento de $\tau_F = 2$ ns é referente à fluorescência de um excímero de mais alta energia, representado estruturalmente pela

eclipsação de apenas um anel aromático da unidade formadora do excímero (*partial-overlap*). Um outro excímero na conformação sanduíche (*full-overlap*), apresenta tempo de decaimento que variam de 5 á 30 ns (GHIGGINO; WRIGHT; PHILUPS, 1978; ROBERTS et al., 1981; SKILTON; SAKUROVS, 1982; YAMAMOTO; YOSHIDA, 1976).

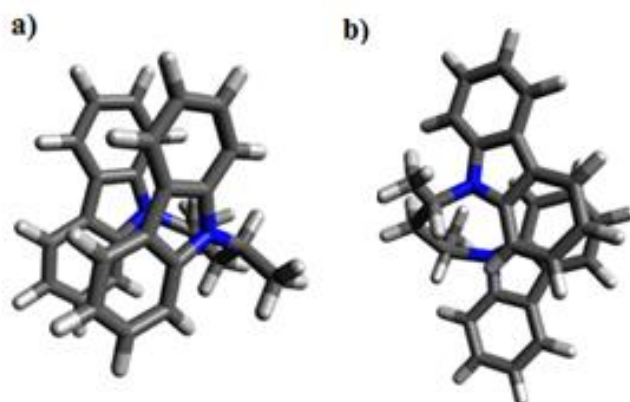


Figura 2.3. Configurações dos excímeros formados pelas unidades do 9-vinilcarbazol no PVCz: a) *full-overlap*; b) *partial-overlap*.

A capacidade de transporte de buracos apresentada pelo carbazol o torna bastante promissor em aplicações fotocondutoras (HU; YANG; KARASZ, 1994) e por isso encontram aplicação em dispositivos fotovoltaicos (SATHIYAN et al., 2016), portanto, compreender sua fotofísica se torna indispensável.

2.2. Aplicações do carbazol e seus derivados em dispositivos eletroluminescentes e células solares

Devido às propriedades luminescentes do carbazol e seus derivados, assim como sua propriedade fotocondutora, o uso destes materiais em optoeletrônica se tornou bastante popular nos últimos anos. A sua emissão caracteristicamente na região

do azul fez com que o carbazol fosse exhaustivamente estudado na produção de dispositivos orgânicos emissores luz (OLED) (KARTHIK et al., 2016; SHI et al., 2016). Por exemplo, Xiaoming et al (WU et al., 2014), utilizaram-se das propriedades de formação de excímeros e exciplexos de derivados de carbazol para produzir dispositivos orgânicos emissores de luz branca, combinando, portanto, as propriedades de emissão característica de cada entidade formada para obtenção de luz branca. A fosforescência observada no carbazol e derivados também tem sido de bastante proveito na aplicação em diodos orgânicos fosforescentes emissores de luz (PhOLED) (XIANG et al., 2016; YU et al., 2017). Os PhOLEDs, utilizam tanto os excitons (entidades carregadas que se formam na absorção de luz e responsáveis pela emissão de fluorescência quando de sua recombinação) singletos como os tripletos para teoricamente aproximar a eficiência quântica interna em 100%, que é quatro vezes mais elevada que a fluorescência. Para conseguir uma eficiência elevada, os emissores fosforescentes com base em complexos de metais pesados são habitualmente dopados em materiais hospedeiros orgânicos adequados para reduzir a ocorrência de supressão e a aniquilação tripleto-tripletto (TANG et al., 2015).

Mediante ao avanço de pesquisas em células solares, atualmente tem-se células solares de terceira geração, que incluem células solares baseadas em pontos quânticos (PQs), células multi-junção, células de portadores quentes (*hot carriers*), células solares sensibilizadas por corantes (DSSC), células solares orgânicas e células solares híbridas. O carbazol, devido à sua capacidade de transporte de buracos como já mencionado e à sua estabilidade térmica e química, além do fato de ser um material rico em elétrons do tipo-p, se tornou um dos materiais mais importantes como camada ativa em células solares orgânicas (SATHIYAN et al., 2016; SIVAKUMAR et al., 2017; XIE; WÜRTHNER, 2017).

O carbazol, como mencionado anteriormente, é um sistema tricíclico consistindo de um anel pirrol fundido a dois anéis de benzeno. A presença do pirrol aumenta a natureza rica em elétrons do carbazol, e sua total aromaticidade confere a ele a propriedade de transporte de buracos, uma vez que ao ser excitado, o par de elétrons isolado do nitrogênio ocupam o LUMO gerando um buraco no sistema que se deslocaliza pela estrutura. Devido ao nitrogênio do anel pirrol, o carbazol pode ser facilmente funcionalizado, gerando uma gama de materiais com as mais diversas aplicações. É baseado nisso que o carbazol, já conhecido e estudado desde a década de 70, ainda vem sendo extremamente estudado e utilizado. Atualmente, é possível propor combinações do carbazol e derivados com os mais diversos tipos de materiais com o intuito de se obter dispositivos fotovoltaicos, de forma a aumentar significativamente a eficiência desses dispositivos (DASKEVICIENE et al., 2017; GRATIA et al., 2015; HEO et al., 2013; XU et al., 2014).

CAPÍTULO 3: FILMES FINOS

Layer-by-Layer (LbL) é uma técnica de produção de filmes finos frequentemente utilizada para fins de estudo de materiais nanoestruturados em matriz sólida. A técnica de deposição de filmes finos LbL tem sido bastante empregada na produção de materiais nanoestruturados com diversas aplicações, incluindo compósitos estruturais, membranas de filtração, células solares, dispositivos eletroluminescentes e fotoluminescentes, sensores, biossensores, células solares, baterias, entre outros (BORGES et al., 2014; VOZAR et al., 2009).

A técnica de formação de filmes finos por automontagem foi proposta por Savig (NETZER; SAGIV, 1983), baseada no processo de adsorção química. A metodologia utilizada consistia basicamente da imersão de um substrato sólido, quimicamente modificado, numa solução contendo moléculas bifuncionais. A partir da década de 90, Decher e colaboradores (DECHER; HONG; SCHMITT, 1992) apresentaram a técnica de automontagem baseada em processos de adsorção física, através das interações eletrostáticas entre moléculas que apresentam grupos iônicos. O método proposto, permite o controle da espessura dos filmes a cada camada depositada, uma vez que a absorvância é diretamente proporcional à quantidade de material absorvente (PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; JUNIOR, 2001). Atualmente, se sabe que as interações que ocorrem entre polieletrólitos altamente carregados são principalmente eletrostáticas, porém, é possível interações secundárias do tipo Van der Waals e ligação de hidrogênio (ALENCAR et al., 2009), ampliando o uso dessa técnica e permitindo o preparo de filmes finos poliméricos, de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, proteínas, aglomerados inorgânicos, coloides, materiais biológicos, entre outros sistemas. Desta forma, Decher ampliou a versatilidade da automontagem, uma vez que permitiu ampliar a gama de materiais utilizados (XIANG; LU; JIANG,

2012). Devido à adsorção dos materiais no substrato sólido a partir das soluções ser espontânea, ou seja, sem nenhuma intervenção externa, a técnica é chamada de automontagem.

Quando comparada a outras técnicas de formação de filmes finos, a automontagem por adsorção física apresenta baixo custo e simplicidade nos equipamentos necessários como vantagem, além de permitir a obtenção de filmes sobre substratos com diferentes formas e tamanhos e possibilitando ajustar parâmetros químicos e físicos. Esses parâmetros estão relacionados às soluções usadas para preparo dos filmes, a força iônica, concentração, tempo de imersão do substrato e pH. No entanto, quando comparamos os filmes finos por adsorção física aos filmes por adsorção química, observa-se menor grau de organização molecular, sendo esta a principal desvantagem dos filmes finos preparados por adsorção física (FARIA, 2016; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; JUNIOR, 2001; RAPOSO, M; JUNIOR, 1998). As forças de interações envolvidas na formação dos filmes finos por adsorção física são bastante inferiores à força de ligação química, contudo, em sistemas poliméricos essas interações são comuns e ocorrem em grande número, fazendo com que as camadas fiquem fortemente aderidas ao substrato e sejam consideravelmente estáveis (RAPOSO, M; JUNIOR, 1998).

Filmes finos nanoestruturados também têm sido produzidos através da técnica de *spin-coating*. A deposição ocorre à medida que uma solução do material é aplicada ao substrato e se inicia uma rotação controlada que espalha a solução do material sobre o substrato de forma homogênea e ele acaba depositado no substrato, formando uma camada bastante fina. O equipamento utilizado nessa técnica é chamado de *spin-coater*.

Diversos materiais têm sido usados para produzir filmes finos pela técnica de *spin-coating* entre eles a produção de células solares (SIWACH; SHARMA; MOHAN, 2017; SUTTER-FELLA et al., 2014; UZUM et al., 2017; XIAO et al., 2014).

CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

Na análise de filmes finos a principal informação se dá através da análise morfológica da superfície ou da amostra presente no filme. Diversas técnicas microscópicas são utilizadas para esses fins, entre elas a microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, microscopia de fluorescência para filmes finos que apresentam sistemas fluorescentes, microscopia óptica confocal, análise por microsonda eletrônica, entre outras técnicas. Neste trabalho utilizamos a Microscopia de Força Atômica combinada à Microscopia Eletrônica de Transmissão e Microscopia de Fluorescência para realizar uma detalhada análise da morfologia dos filmes finos obtidos.

4.1. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (MFA) é uma técnica que informa sobre a estrutura de superfície com resolução e alta precisão. Ela nos permite, por exemplo, obter imagens que mostrem a disposição de átomos individuais em uma amostra, ou a estrutura de moléculas individualmente. A MFA é bastante diferente de outras microscopias, pois a imagem não se forma ao focar luz ou elétrons em uma superfície, como um microscópio óptico ou eletrônico (EATON, 2010), se forma no contato de uma ponta de dimensões nanométricas(cantiléver) sobre a superfície em análise.

4.1.1. Funcionamento de um MFA

O princípio básico de funcionamento do MFA está representado na figura 4.1. As imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e o cantiléver. A varredura é feita por meio de um sistema piezoelétrico, com deslocamento nas posições x, y e z, e com precisão de décimo de Angstrom. O deslocamento é controlado por um circuito de realimentação cuja função

é manter a força e/ou altura constante. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, é necessário um sistema de detecção extremamente sensível, assim, é colocado uma agulha na sonda do cantiléver com baixa constante de mola.

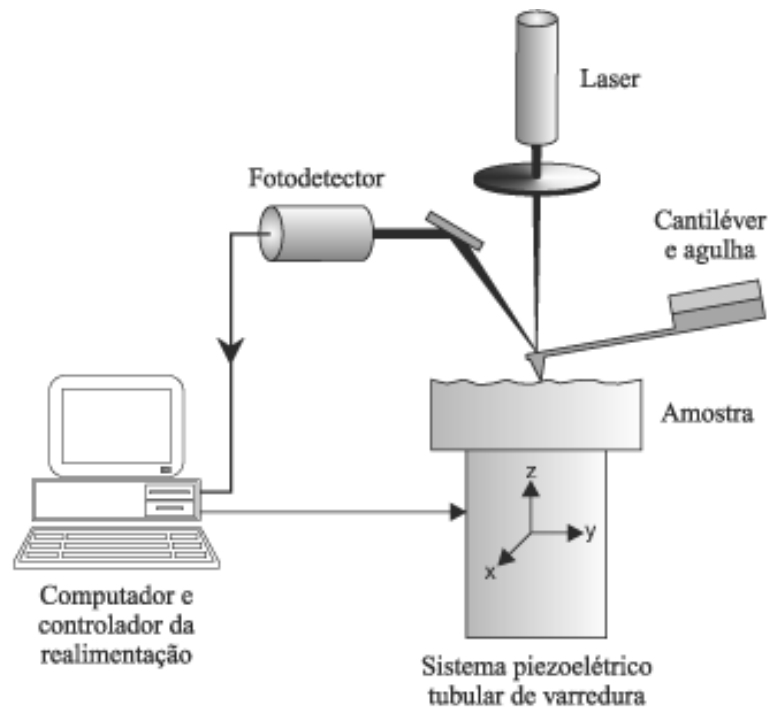


Figura 4.1. Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica (MARCELO et al., 1997).

Logo, a deflexão no cantiléver causada pela interação da agulha com a amostra pode ser medida. Um sistema ótico, com laser e um fotodetector, determinam o quanto o cantiléver deflete devido a topografia da amostra.

4.1.2. Formação da Imagem

Com os dados da deflexão do cantiléver nos eixos x, y e z, gera-se a imagem por meio de um software. No modo contato, a força que o cantiléver exerce sobre a amostra, provocada pelo deslocamento do eixo z do piezo, permite a quantificação de propriedades do material sendo analisado. No entanto, esta força deve ser controlada para que não ocorra danos ao sistema amostra-agulha (MARCELO et al., 1997). A

agulha vai ao longo da primeira linha, andando em pequenos passos e a cada passo realiza uma medida. No final de cada linha, a agulha volta sobre ela e as informações do retorno da agulha também são armazenadas. Após atingir a posição inicial da linha a agulha, então, passa para a próxima linha a ser analisada e assim sucessivamente até o fim da área pré-estabelecida para análise. Na varredura existem dois tipos de aquisição de dados, uma lenta que corresponde à varredura das linhas paralelas, e a rápida que corresponde à varredura ponto a ponto em uma determinada linha. Esse esquema é representado na figura 4.2.

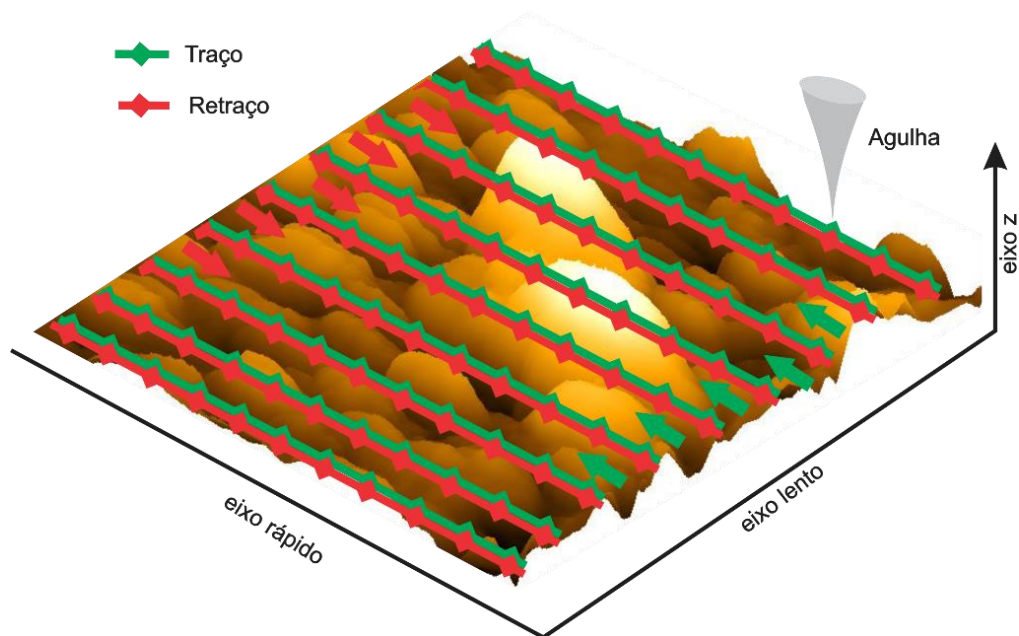


Figura 4.2. Ilustração da varredura 3D da superfície de uma amostra no MFA.

4.1.3. Modos de Operação

A base do funcionamento da MFA se dá pelas forças de interação entre os sistemas microscópicos a distâncias extremamente pequenas ou as forças que agem na interação amostra-sonda. Um modelo de potencial usado com frequência para representar essas interações é o potencial Lennard-Jones. Esse potencial descreve a interação entre dois átomos neutros e consiste em um termo que descreve a parte

atraente da interação (interação van de Waals) e uma parte descrevendo as interações repulsivas, assumido ser proporcional a $1/r^{12}$. Esse potencial descreve as forças que se revelam dominantes nas interações entre a sonda e a superfície da amostra, que são cruciais para a obtenção do perfil topográfico por MFA, principal objetivo desta técnica. O potencial de Lennard-Jones é descrito pela seguinte equação (VOIGTLÄNDER, 2015):

$$U(r) = 4U_0 \left[\left(\frac{R_a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{R_a}{r} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

Onde, U_0 é a profundidade do poço de potencial, r a distância entre o átomo da agulha e o átomo da amostra, e R_a a distância na qual o potencial entre a agulha e a amostra é zero.

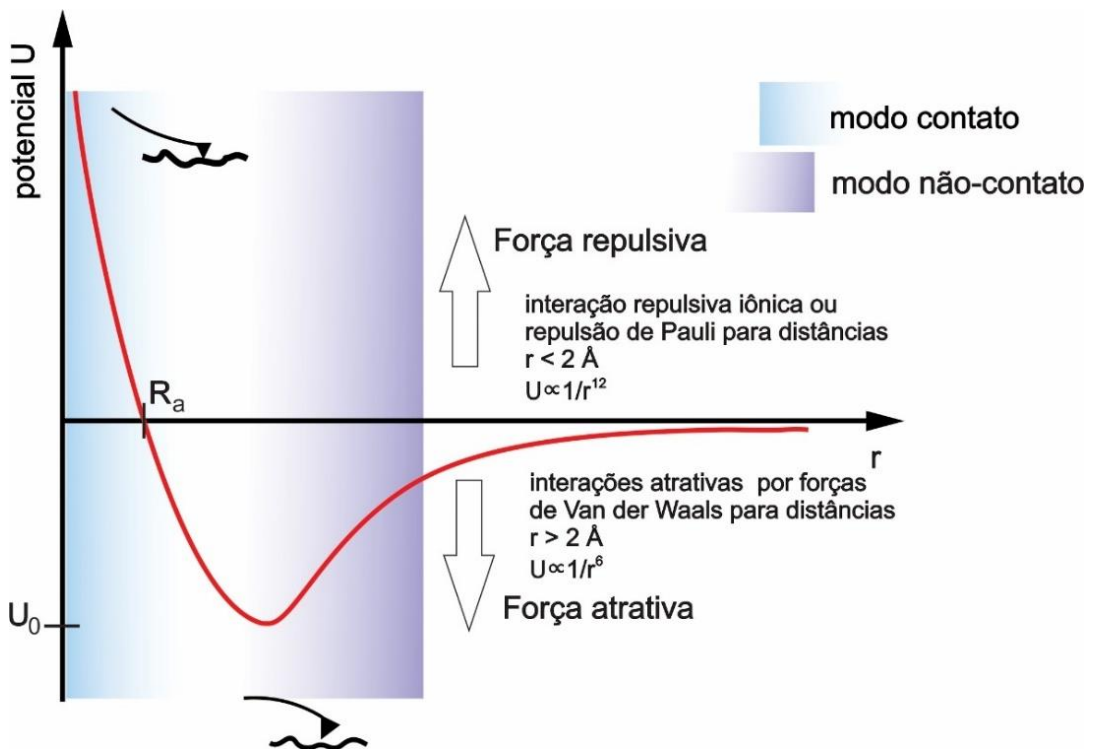


Figura 4.3. Potencial de Lennard-Jones.

O termo $1/r^{12}$ da equação 4.1 está associado à repulsão eletrostática entre duas moléculas ou átomos quando as suas nuvens eletrônicas se aproximam. O termo $1/r^6$ é resultado de uma interação dipolo-dipolo ou interação de Van der Waals, portanto, associado à atração. O termo atrativo é dominante a grandes distâncias, já a curtas distâncias é o termo repulsivo que domina o valor final do potencial (CHIQUITO, 1999; KITTEL; FAN, 1957). O MFA apresenta três modos de operação diferentes: modo contato, modo não-contato e modo intermitente.

4.1.3.1. Modo contato

O Modo contato foi o primeiro modo desenvolvido para o MFA. É o modo mais simples conceitualmente e foi a base para o desenvolvimento dos modos posteriores. Assim sendo, o modo contato ajuda a entender como as outras técnicas funcionam. Embora as limitações do modo contato tenha induzido o desenvolvimento de modos que possam examinar diferentes amostras em diferentes ambientes e dar informações diferentes, o modo contato ainda é uma técnica extremamente poderosa e útil. O modo de contato é capaz de obter imagens de alta resolução. É também o mais rápido de todos os modos topográficos, uma vez que a deflexão do cantiléver conduz diretamente à topografia da amostra, de modo que não é necessário somar medidas de oscilação que possam diminuir a imagem. Neste modo o cantiléver permanece em contato com a superfície durante a varredura. Quando a sonda e a superfície da amostra entram em contato, a forças resultantes da interação responsável pela deflexão do cantiléver é dada pela lei de Hooke:

$$F = -kz \quad (4.2)$$

Em que, F é a força resultante da interação, k a constante elástica do cantiléver, e z a deflexão (EATON, 2010).

4.1.3.2. Modo não-contato

O modo não-contato é baseado na oscilação do cantiléver, geralmente com um elemento piezoelétrico adicional, e tipicamente em sua frequência de ressonância. Quando o cantiléver se aproxima da superfície da amostra, a oscilação muda devido à interação entre a sonda e o campo de força da amostra. O efeito é um amortecimento da oscilação, o que leva a uma redução na frequência e amplitude da oscilação. Uma das grandes vantagens dos modos oscilantes no MFA é que eles podem diminuir o tamanho das forças da sonda-amostra, mantendo alta sensibilidade à topografia da amostra. Para operar no modo não-contato, a sonda deve estar suficientemente próxima da superfície da amostra para atingir essa alta sensibilidade, sem passar para o regime repulsivo utilizado no modo contato (EATON, 2010). O modelo do oscilador forçado pode ser usado para descrever o movimento do cantiléver (ALBRECHT et al., 1991). Para detectar as variações de frequência no modo não-contato são usados dois métodos. O primeiro mede as variações de amplitude (ou fase) resultantes das variações de frequência (modelação da amplitude) e o outro mede diretamente as próprias variações de frequência (modelação da frequência) (SOUZA, 2014).

4.1.3.3. Modo contato Intermitente

No modo contato intermitente um sinal oscilante é gerado e aplicado ao cantiléver mecanicamente, de modo que a sonda seja oscilada perto da sua frequência de ressonância. A oscilação da sonda é monitorada à medida que ela é aproximada da superfície da amostra. A alteração detectada na oscilação (seja detectada por amplitude, fase ou frequência), é usada em um loop de feedback para manter a interação sonda-amostra constante. Se uma grande amplitude de oscilação for aplicada, a sonda deixará a região onde não há interação entre a amostra e a sonda para a região

de repulsão através da região de atração, realizando essa oscilação entre as regiões. Esta técnica envolve grandes forças da entre a amostra e a ponta da sonda, por isso pode ser mais destrutiva, porém, é mais fácil de implementar (EATON, 2010).

4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) difere das demais microscopias óticas, uma vez que é usado no lugar da fonte luminosa feixes de elétron com energia entre 100 e 300 KeV. Elétrons nessa escala de energia são tidos como radiação ionizante e uma das vantagens de utilizar radiação ionizante é a produção de uma grande quantidade de sinais secundários da amostra (WILLIAMS; CARTER, 1996), como mostra a figura 4.4.

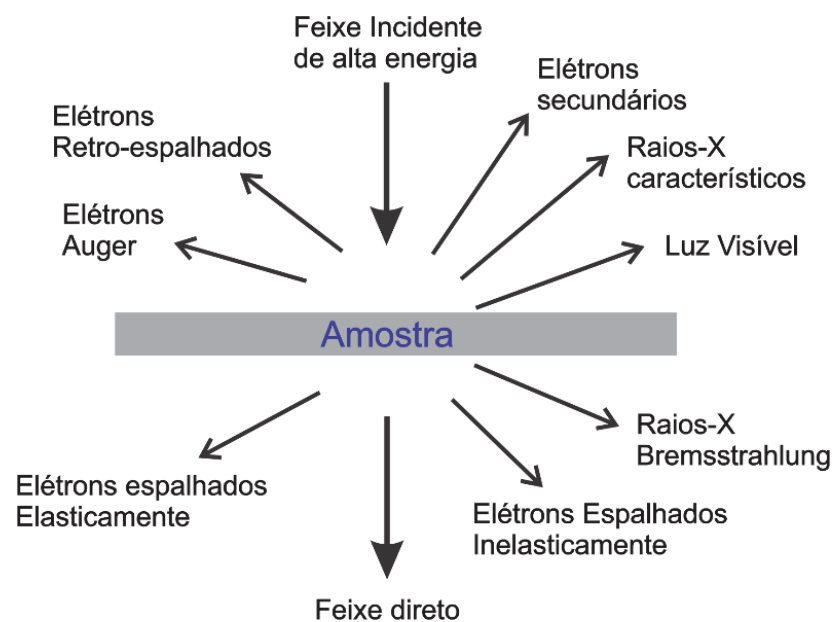


Figura 4.4. Sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina. A maioria desses sinais podem ser detectados por diferentes tipos de microscópicos eletrônicos de transmissão.

Muitos dos sinais são usados na microscopia eletrônica de análise, dando informações químicas e muitos outros detalhes a respeito da amostra. O microscópio

eletrônico de transmissão opera em dois modos: o modo de obtenção de imagens, o qual é utilizado para obter informações através de imagens dos aspectos físicos da amostra em uma escala nanométrica, e no modo de difração, onde é possível verificar se a amostra é cristalina, amorfa ou apresenta ambas as fases. O MET ainda permite analisar a composição química de regiões da amostra através da técnica de *Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

4.3. Microscopia de Fluorescência

A técnica de microscopia de fluorescência consiste do uso de fontes luminosas para irradiar uma amostra, que, por sua vez contém fluoróforos. O processo de formação das imagens de microscopia de fluorescência pode ser feito por diversas técnicas ópticas. Além da vasta aplicação nas ciências biológicas (DÖRR et al., 2017; HOGUE et al., 2014; KING et al., 2013), a microscopia de fluorescência tem sido uma grande ferramenta no estudo de sistemas químicos, tais como nanoestruturas de peptídeos (GAZIT; ALBERTAZZI, 2017), sistemas coloidais (ALENCAR et al., 2014; ZANG; TANG, 2015), polímeros conjugados (FENG et al., 2014; TRAUB et al., 2012) e etc.

O microscópio de fluorescência possui uma série de modificações importantes para se obter imagens brilhantes e bem definidas. Eles possuem filtros especiais e método único de iluminação para a produção de imagens. Para uma imagem de alto contraste, a iluminação e a objetiva são posicionadas do mesmo lado da amostra. Assim, as lentes objetivas funcionam tanto como lentes condensadoras, que entregam a radiação excitante, quanto a fluorescência emitida pela amostra. Os filtros são projetados para isolar e manipular dois conjuntos distintos de comprimentos de onda, os de excitação e os de fluorescência. Uma fonte de luz como uma lâmpada de xênon

ou de mercúrio, chamada de epi-iluminador, é necessária já que uma banda fina de comprimentos de onda curtos é usada para excitar os fluoróforos. A iluminação consiste de uma lâmpada, lentes coletoras, outras lentes e filtros. Quanto à lâmpada, 100 W de mercúrio ou 75 W de xênon são geralmente usadas. Um conjunto de três filtros essenciais (filtro de excitação, espelho dicróico e filtro de barreira, para emissão) são montados na forma de um cubo no caminho óptico entre o epi-iluminador e a objetiva, como mostra figura 4.5. O filtro de excitação seletivamente transmite uma banda de comprimentos de onda curtos para excitar o fluoróforo na amostra. O espelho dicróico reflete a luz de comprimento de onda curto em direção às lentes objetivas e amostra, mas transmite a luz fluorescente de comprimento de onda longo em direção ao detector. O filtro de barreira transmite a banda de emissão de fluorescência, mas bloqueia qualquer comprimento de onda de excitação residual. Os comprimentos de onda fluorescentes formam então a imagem no olho ou na câmera (DAVIDSON, 2013).

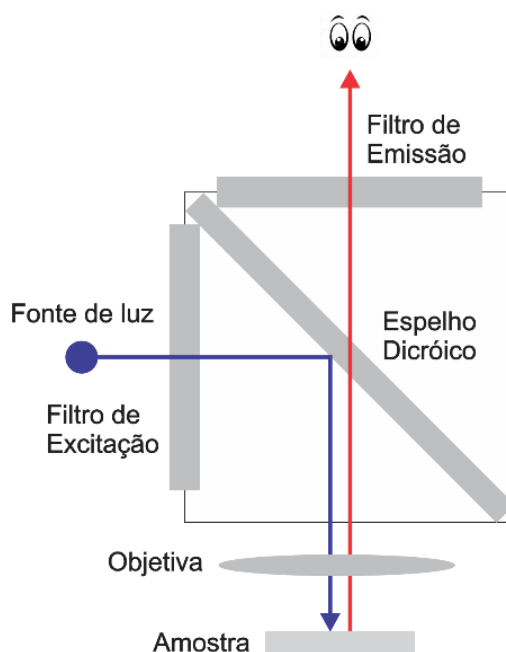


Figura 4.5. Esquema óptico de um microscópio de fluorescência.

A microscopia de fluorescência opera em diversas técnicas: microscopia de fluorescência por imagem de transferência de energia por ressonância de *Forster* (*fluorescence microscopy: Forster resonance energy transfer imaging – FRETIm*), microscopia de fluorescência com resolução temporal (*fluorescence microscopy: fluorescence lifetime imaging - FLIM*), microscopia de fluorescência de campo largo (*wide-field fluorescence microscopy*), microscopia de fluorescência confocal (*confocal fluorescence microscopy*), entre outras. (ENGELBORGHES; EDITORS, 2014).

CAPÍTULO 5: OBJETIVOS DESTE TRABALHO

5.1. Objetivos Gerais

Descrever as propriedades morfológicas e fotofísicas de filmes finos de 9-vinilcarbazol e Poli(N-vinilcarbazol) e multicamadas, produzidos por diferentes técnicas, identificando, principalmente, os agregados que se formam como resultado das interações inter e intramoleculares que atuam nos sistemas.

5.2. Objetivos Específicos

- ✓ Descrever as propriedades fotofísicas do 9-vinilcarbazol e do análogo polimérico poli(N-vinilcarbazol) em solução e no estado sólido por meio da espectroscopia de fluorescência fotoestacionária e resolvida no tempo.
- ✓ Avaliar o efeito das forças inter e intramoleculares na formação de agregados, os estados excitados que são acessados no processo de excitação e que participam dos processos de desativação tanto radiativa, quanto não-radiativa e sua participação em processos de transferência de energia, tanto em solução como nos filmes finos.
- ✓ Caracterizar detalhadamente a morfologia dos filmes finos preparados por técnicas distintas, utilizando microscopias distintas e complementares, de modo a eleger a melhor técnica de preparo de filmes finos e o derivado de carbazol mais adequado para aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

CAPÍTULO 6: MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. Equipamentos e Reagentes

6.1.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no presente trabalho foram o 9-vinilcarbazol (Sigma-Aldrich; 98%; MM: 193,24 Da) e o Poli(N-vinilcarbazol) (ADS, MM: 25.000 Da). Para o preparo das soluções utilizou-se como solvente o Clorofórmio (Sigma-Aldrich; Grau HPLC; $\geq 99,9\%$; MM: 119,38 Da).

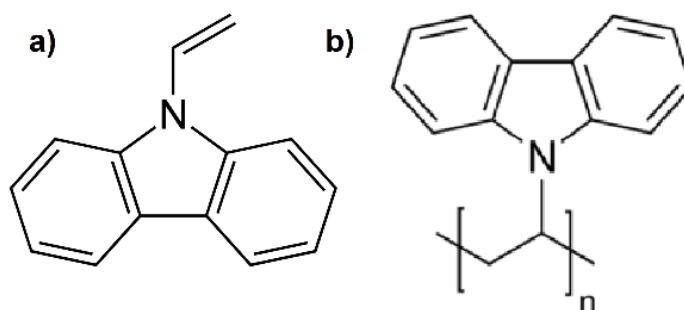


Figura 6.1. Estrutura química do (a) 9-vinilcarbazol e do (b) Poli(N-vinilcarbazol).

6.1.2. Equipamentos

Os espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias das soluções e dos filmes finos preparados foram registrados em um espectrofluorímetro Fluorog-3 da Horiba situado no Grupo de Cristalografia e Física de Materiais localizado no Instituto de Física da UFG e no espectrofluorímetro Fluoromax 4 da Horiba situado no Laboratório de Espectroscopia e Nanomateriais, localizado no Laboratório de Espectroscopia e Nanomateriais (LENano), no Instituto de Química da UFG. Os tempos de vida de fluorescência das soluções foram obtidas pelo espectrofluorímetro Fluoromax 4.

Os Filmes Finos *Layer-by-Layer* produzidos pela técnica de *spin-coating* foram preparados no *spin-coater* G3P-8 da marca *Specilaty Coating Systems*, situado no Laboratório de Física de Materiais e Cristalografia do Instituto de Física.

As imagens de Microscopia de Força Atômica foram obtidas pelo Microscópio de Força Atômica (MFA/STM), *Agilent Technologies* 5500, situado no Laboratório de Microscopia (LabMIC), localizado no Instituto de Física da UFG e pelo Microscópio de Força Atômica *Nanosurf Flex*, situado na Universidade Estadual de Campinas.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) Jeol, JEM-2100, equipado com EDS, *Thermo scientific*, situado no LabMIC.

Imagens de Microscopia de Fluorescência foram obtidas pelo microscópio Olympus BX43 e sistema de captura e análise de imagens CellSens (Olympus, Japan), situado no Laboratório de Histofisiologia situado no Instituto de Ciências Biológicas da UFG.

6.2. Metodologia

6.2.1. Preparo das soluções do 9-vinilcarbazol (9VCz)

Para o preparo das soluções de 9VCz, foi utilizado como solvente o clorofórmio. Foram preparadas soluções de 10^{-3} a 10^{-6} mol L⁻¹ por diluição, a partir de uma solução-mãe de concentração 10^{-3} mol L⁻¹. Todas as soluções preparadas foram armazenadas em frascos âmbar e conservadas na temperatura de 7.5°C.

6.2.2. Preparo das soluções do Poli(N-vinilcarbazol) (PVCz)

As soluções do PVCz nas concentrações de 10^{-2} a 10^{-5} g L⁻¹ foram preparadas em clorofórmio também por diluição, a partir de uma solução 10^{-2} g L⁻¹ do polímero. Todas as soluções preparadas foram armazenadas em frascos âmbar e conservadas na temperatura de 7.5°C.

6.2.3. Filmes Finos LbL por automontagem

Na técnica de automontagem, da maneira como foi adaptada neste trabalho, a solução usada para confeccionar o filme fino é colocada em um recipiente e o substrato de vidro, limpo e seco, é imerso na solução por um tempo pré-estabelecido, determinado experimentalmente. O tempo de imersão do substrato foi otimizado de acordo com homogeneidade de formação do filme-teste. Após a imersão, retirou-se o substrato contendo o filme depositado, o qual foi mantido em estufa por 48 h a 40 °C para total remoção do solvente.

Imersões consecutivas, com posteriores processos de remoção do solvente foram empregados para o preparo dos filmes finos em multicamadas utilizados neste trabalho. As soluções utilizadas para o preparo dos filmes em mono, bi e tricamadas foram eleitas com base nos resultados de espectroscopia de fluorescência fotoestacionária. Buscava-se as soluções com as maiores intensidades de fluorescência e a menor presença de agregados formados no estado fundamental possível. No entanto, não se buscou evitar a presença de excímeros. Para formação de cada camada o substrato foi submerso na solução durante um período de 420 segundos onde foi observado um média de 36,7 segundos para evaporação do solvente na formação de cada camada.

Na etapa 1, conforme observa-se no esquema apresentado na Figura 6.2, executa-se a imersão do substrato na solução para formação da monocamada, seguido da evaporação e remoção total do solvente (etapa 2). Para finalização da monocamada segue-se para etapa onde o substrato é seco em estufa para remoção total do solvente (etapa 3). Na etapa 4 tem-se a formação da bicamada a qual é finalizada seguindo pela etapa 5 e 6. A Etapa 7 configura a formação da tricamadas finalizando-se na etapa 9 (secagem em estufa).

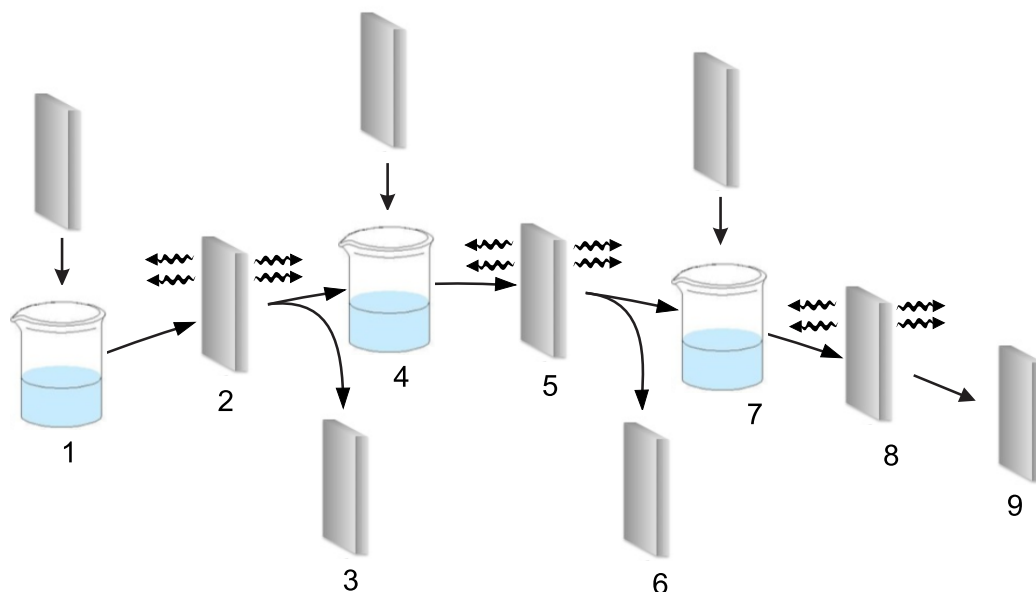


Figura 6.2. Esquema de confecção dos filmes finos por automontagem.

Lamínulas de vidro 22x22 mm foram utilizadas como substratos para confecção dos filmes finos. A lavagem do substrato foi realizada com solução de ácido clorídrico 3 mol L⁻¹, detergente, água, e água destilada e deionizada e secos em estufa.

6.2.4. Filmes Finos LbL por *spin-coating*

Na etapa 1 da preparação, conforme o esquema apresentado na Figura 6.3, ocorre a deposição da solução no substrato para formação da monocamada, seguido da rotação do substrato e evaporação do solvente (etapa 2). Para finalização da monocamada o substrato é seco em estufa para remoção total do solvente (etapa 3). Deposições subsequentes geram filmes em bi e tricamada.

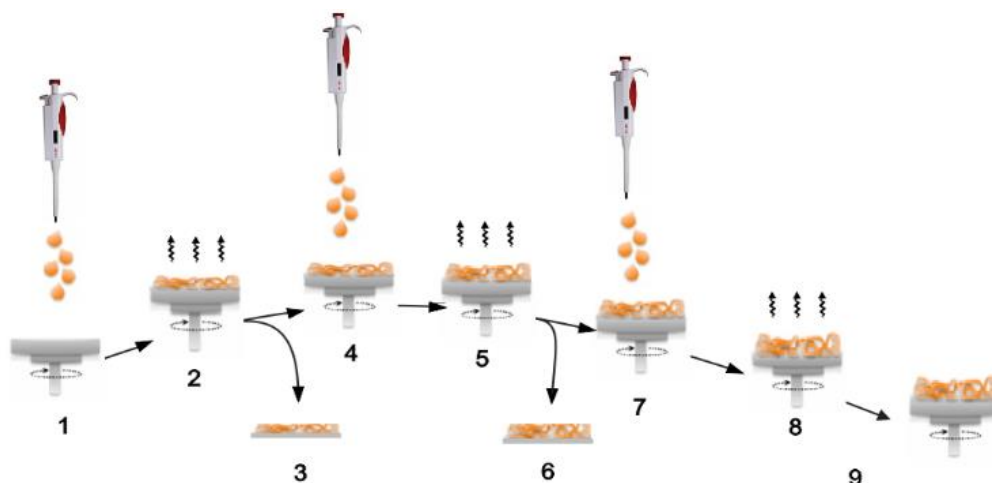


Figura 6.3. Esquema de confecção dos filmes finos por *spin-coating*.

Tabela 6.1. Descrição dos parâmetros para formação dos filmes finos por spin-coating.

	<i>Camadas</i>	<i>Alíquotas (μL)</i>	<i>Rotação (rpm) – tempo (s)</i>		<i>Nº de etapas utilizadas</i>
			<i>Step 1</i>	<i>Step 2</i>	
9VCz	monocamada	150	2000-30	1200-40	1
	bicamada	150	2000-30	1200-40	2
	tricamada	150	2000-30	1200-40	3
PVCz	monocamada	150	2000-30	1200-40	1
	bicamada	150	2000-30	1200-40	2
	tricamada	150	2000-30	1200-40	3

6.2.5 Espectros de excitação e emissão de fluorescência em condições fotoestacionárias

Os espectros de excitação e de emissão de fluorescência obtidos para as soluções tanto da molécula quanto do polímero foram obtidos em cubetas de quartzo, com o detector em um ângulo de 90° com relação à luz de excitação, utilizando-se fendas 2 nm tanto para a saída do monocromador de excitação quanto para a entrada

do monocromador de emissão. Os espectros de excitação foram registrados nos comprimentos de onda máximos de fluorescência, que estão em cada gráfico apresentado. Os espectros de emissão de fluorescência foram registrados com excitação nos máximos observados para a excitação e que também estão apresentados em cada gráfico apresentado. Para facilitar a análise de perfil espectral, gráficos com intensidade normalizada nos máximos espectrais foram construídos e estão também apresentados.

6.2.6 Curvas de decaimento de fluorescência

As curvas de decaimento de fluorescência foram obtidas para as soluções da molécula e do polímero, seguindo dois protocolos: a) excitação em um comprimento de onda mais próximo possível do máximo de excitação de cada amostra (345 nm), realizada por LED de 345 nm com largura de pulso de 741ps e com emissão monitorada em comprimentos de onda correspondentes a picos de fluorescência encontrados nos espectros fotoestacionários. Cada curva contém a anotação do comprimento de onda de emissão de observação. As curvas obtidas dessa maneira estão apresentadas nos Apêndices; b) pelo experimento *Time-Resolved Emission Spectroscopy* (TRES), que adquire curvas de decaimento de fluorescência em intervalos de comprimentos de onda de emissão pré-definidos, dentro de uma faixa espectral também pré-definida pelo experimentalista e com excitação única, no caso, 345 nm. Os intervalos de comprimentos de onda foram de 10 nm e a faixa de aquisição variou de acordo com a amostra e estão apresentadas em cada curva obtida. As curvas estão apresentadas nos Apêndices e as mais relevantes estão apresentadas ao longo do capítulo 7, quando necessárias.

O tratamento dos dados é realizado pelo ajuste exponencial das curvas experimentais e o melhor ajuste é dado por meio do parâmetro de ajuste não-linear χ^2 (chi quadrado reduzido). Valores próximos a 1 são considerados ajustes adequados. As curvas foram tratadas uma a uma, mesmo as obtidas por TRES, que poderiam ser tratadas pelo modo global. No entanto, como se sabe que os agregados emitem em regiões distintas das unidades isoladas, a separação é importante para averiguar a mudança de comportamento dependente do comprimento de onda de emissão.

CAPÍTULO 7: RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. Fotofísica dos compostos em solução

As soluções foram analisadas por espectroscopia de fluorescência fotoestacionária, de onde se obtém os espectros de excitação e emissão das soluções, e por espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo, de onde se obtém as curvas de decaimento de fluorescência. Para cada solução, variáveis como comprimento de onda de emissão, de excitação, e a fenda, que afeta a resolução espectral, tiveram que ser alterados a fim de obter espectros com a melhor resolução possível. No entanto, após escolhidos os melhores parâmetros para os registros dos espectros, essas variáveis se mantiveram durante toda a análise, para que se pudesse comparar intensidades e formas espectrais.

7.1.1. Soluções do 9-vinilcarbazol

Nas figuras 7.1(a) e 7.1(b) estão apresentados os espectros de fluorescência obtidos para as soluções de 9VCz e nas figuras 7.1(c) e 7.1(d) estão os espectros de excitação.

Na análise dos espectros de fluorescência do 9VCz observamos que o espectro de fluorescência da solução 10^{-3} mol L⁻¹ apresenta um deslocamento para região de menor energia (*red-shift*) quando comparado aos espectros das soluções mais diluídas, como é mostrado na figura 7.1. Uma banda vibracional de maior energia na região de 338 nm é observada somente na solução 10^{-3} mol L⁻¹. Além do deslocamento, observa-se a formação de um ombro em 387 nm que se estende aproximadamente até 525 nm, evidenciando a formação de agregados devida aos efeitos de altas concentrações. Para as soluções 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol L⁻¹, observam-se os seguintes deslocamentos de Stokes: 758, 676 e 586 cm⁻¹, respectivamente, indicando que à medida que a concentração diminui, os máximos de emissão e excitação se aproximam. Em todos

os espectros também observamos o efeito de auto-absorção devido à sobreposição das bandas de emissão e excitação, que resulta numa diminuição na intensidade da banda (0,0) dos espectros de fluorescência.

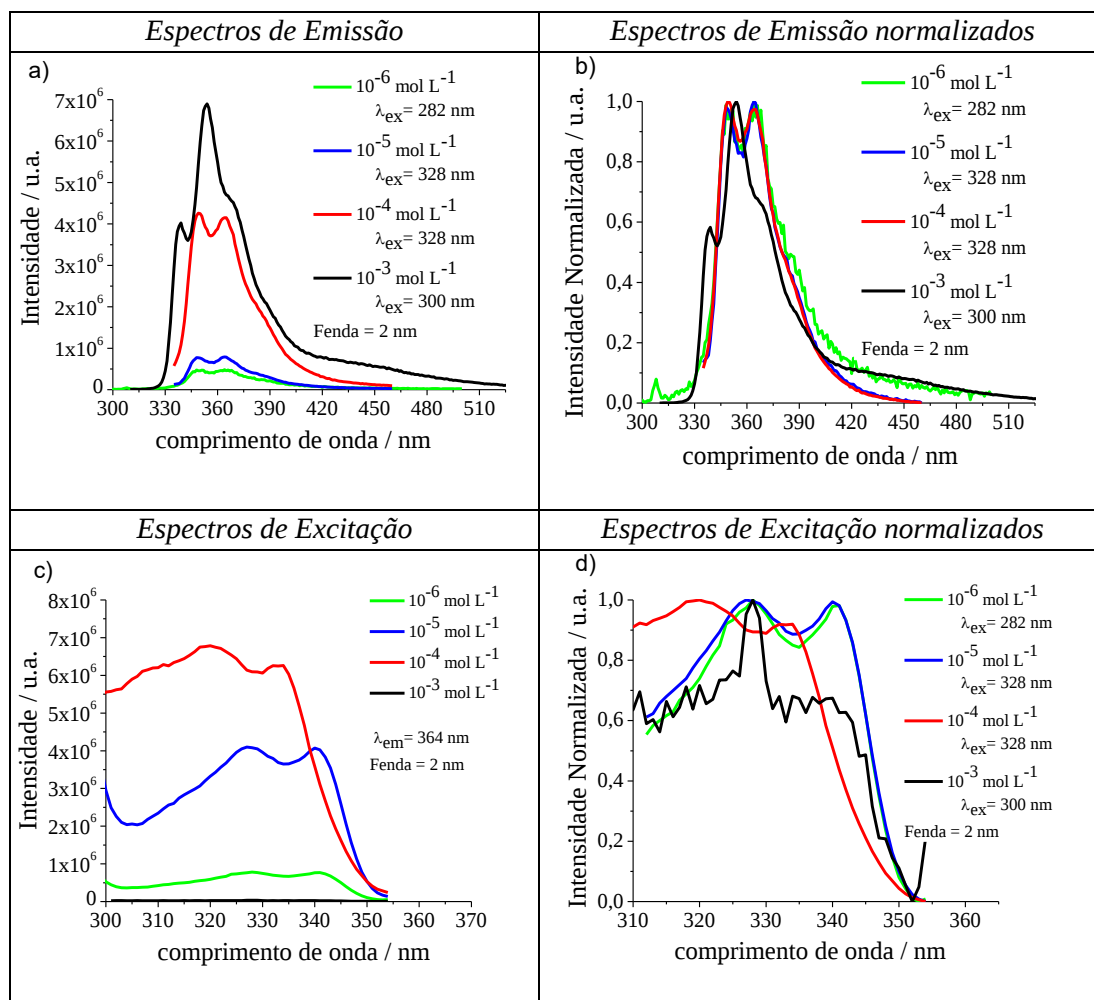


Figura 7.1. Espectros de Excitação e Fluorescência das Soluções do 9VCz com intensidades normalizadas e não normalizadas.

Devido à alta concentração, a banda (0,0) do espectro de fluorescência da solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ apresenta uma intensidade inferior à banda (0,0) da solução $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ causada pela supressão na fluorescência (*quenching*). Nos espectros de fluorescência das soluções 10^{-4} , 10^{-5} e $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ do 9VCz observou que as bandas vibracionais são bastante estruturadas e semelhantes entre si apresentando diferenças somente na intensidade de fluorescência.

Nas figuras 7.1(a) e 7.1(b), o deslocamento das bandas vibracionais da solução 10^{-4} mol L⁻¹ fica bastante evidente, assim como a similaridade dos espectros de emissão das demais soluções.

Os espectros de excitação (Figuras 7.1(c) e 7.1(d)) apresentam perfis similares, no entanto, o espectro da solução mais diluída apresenta intensidade muito baixa, mas por efeito do comprimento de onda de emissão escolhido para o registro do espectro, uma vez que essa solução não emite na região comum às demais soluções, pois seu espectro de fluorescência é deslocado. O espectro da solução 10^{-4} mol L⁻¹, solução também concentrada, apresenta-se deslocado para comprimentos de onda maiores, mas com intensidade bem maior em relação as demais soluções, enquanto os espectros das soluções mais diluídas são bastante similares em perfil e região espectral de ocorrência. As diferenças de perfis entre as soluções mais diluídas e mais concentradas evidencia que há agregação no estado fundamental nas duas soluções mais concentradas e que ela não ocorre a partir da solução 10^{-5} mol L⁻¹. No entanto, essa solução não forneceu filmes finos com bom rendimento quântico e, como o espectro de fluorescência da solução 10^{-4} mol L⁻¹ é bastante similar ao das soluções mais diluídas, ela foi a escolhida para o preparo dos filmes.

Pelas curvas apresentadas nas figuras 7.2 e 7.3 e pelos dados apresentados na tabela 7.1 observa-se que a solução 10^{-4} mol L⁻¹ do 9VCz apresenta um decaimento multi-exponencial, o que era esperado, uma vez que o estudo fotoestacionário evidenciou a presença de agregados luminescentes nessa solução e que, portanto, existem estados excitados acessados que diferem daqueles esperados para a unidade carbazol isolada. No entanto, a análise em comprimentos de onda de emissão diferentes evidencia que em comprimentos de onda mais energéticos, a curva tem comportamento bi-exponencial e que a partir da emissão em 410 nm obtém-se o

comportamento multi-exponencial. Comparando-se esses dados com os espectros fotoestacionários apresentados na Figura 7.1, observa-se que essa região é onde se espera ter atividade mais intensa dos agregados de menor energia e, portanto, a mudança de comportamento está relacionada com a formação dos excímeros em comprimentos de onda maiores.

As curvas bi-exponenciais apresentam tempos mais curtos, em torno de 1 ns, com alta participação na curva total em especial nas curvas de decaimento registradas em comprimentos de onda de emissão menores (em torno de 80% a 90%, como evidenciado pelos valores dos fatores pré-exponenciais) e que diminuem conforme maior é o comprimento de onda de emissão, caindo a 50% de participação na curva total. Há também tempos mais longos, em torno de 3 ns, com participação bastante pequena nos comprimentos de onda de emissão menores e que aumenta a quase 40% de participação na curva total nos comprimentos de onda maiores. A partir de 420 nm ocorre um tempo de vida mais longo, em torno de 8 ns, com pequena participação também.

Os tempos muito curtos podem ser efeito de ressonância entre o sinal da amostra e a luz de referência, uma vez que se observa uma sobreposição do sinal do LED à curva de decaimento. O tempo de vida em torno de 3 ns corresponde à participação das unidades isoladas de carbazol e tempos de vida mais longos são devidos aos excímeros que se formam na solução.

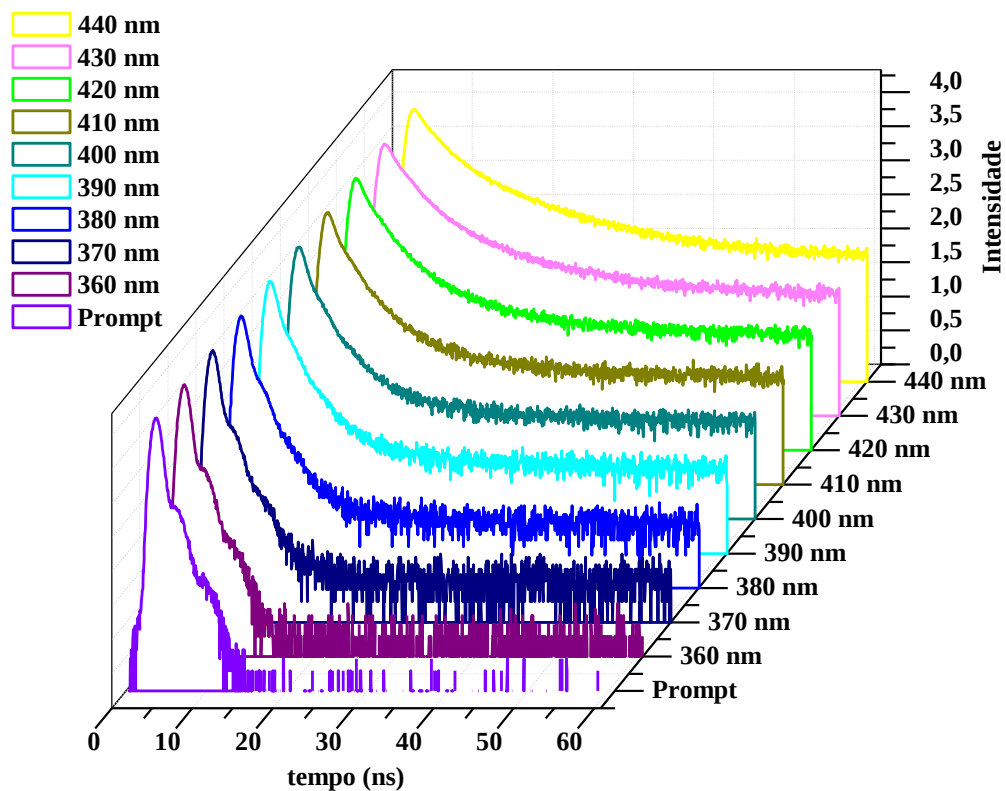


Figura 7.2. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo vs comprimento de onda de emissão obtidas para a solução 10^{-4} mol L $^{-1}$ da molécula 9VCz.

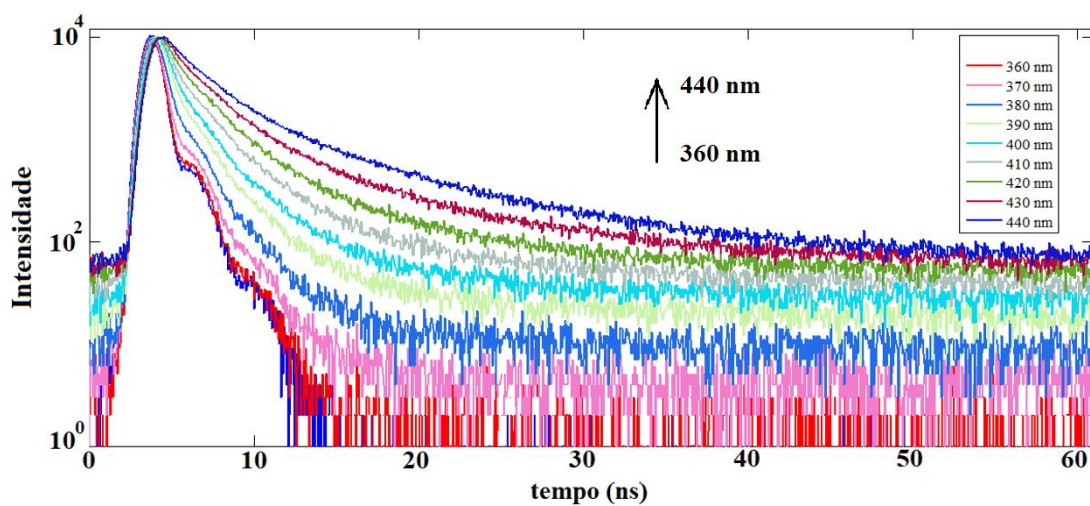


Figura 7.3. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo obtidas para a solução 10^{-4} mol L $^{-1}$ da molécula 9VCz.

Tabela 7.1. Tempos de decaimentos de fluorescência, parâmetros pré-exponenciais e valores de χ^2 obtidos pelo ajuste multi-exponencial executado para a solução 10^{-4} mol L⁻¹ do 9VCz.

$\lambda(\text{nm})$	370	380	390	400	410	420	430	440
A_1	0,9518	0,9566	0,9703	0,9031	0,7384	0,6204	0,5655	0,5694
τ_1 (ns)	0,9219	0,7194	0,7748	0,8369	0,5871	0,6610	0,8012	0,9603
A_2	0,0482	0,0434	0,0297	0,0969	0,2339	0,3412	0,3732	0,3486
τ_2 (ns)	3,0775	2,8719	3,6351	3,4749	1,8368	2,0891	2,2242	2,4765
A_3					0,0277	0,0384	0,0613	0,0823
τ_3 (ns)					5,6675	7,1395	7,9338	9,1605
χ^2	1,235	1,241	1,107	1,081	1,117	1,267	1,121	1,139

7.1.2. Soluções do Poli(N-vinilcarbazol)

Os espectros de excitação e fluorescência das soluções do PVCz são mostrados na figura 7.5. Uma característica bastante evidente nos espectros de fluorescência das soluções 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} g L⁻¹ é a ausência de bandas vibracionais estruturadas na região de maior energia (350 nm – 400 nm). Essas bandas nessa região são características de unidades isoladas do monômero carbazol (JOHNSON, 1975).

Em relação às diferenças de concentrações das soluções, observa-se que à medida que se diminui a concentração das soluções ocorre o surgimento de bandas vibracionais evidenciando a diminuição de excímeros formados. Além das bandas nas regiões que são características das unidades carbazol que são observadas à medida que se diminui a concentração, observa-se também uma banda em 370 nm e um ombro em aproximadamente 415 nm que são resultados da formação de excímeros

intermoleculares quando dois grupos carbazóis se posicionam numa configuração bastante específica (YE; CHEN; MA, 2010). As configurações são denominadas de *full-overlap excimer* ou f-PVCz quando ocorre uma sobreposição total das unidades carbazol e *partial-overlap excimer* ou p-PVCz quando ocorre uma sobreposição parcial de um anel adjacente (MEDICI; BONON, 2012; SAMUEL et al., 1997; ZHANG et al., 2002).

A banda vibracional que surge em aproximadamente 415 nm é descrita como sendo resultado da formação do f-PVCZ devido a maior sobreposição da nuvem eletrônica π que gera uma maior estabilização e conseqüentemente leva a uma emissão em um comprimento de onda maior. Portanto, a banda na região de 370 nm é consequência da formação do p-PVCz que tem uma sobreposição menor, o que leva a uma emissão em um comprimento de onda de menor, região de maior energia (MEDICI; BONON, 2012). A banda na região de 370 nm é observada como sendo a região onde se tem o pico máximo de fluorescência nas soluções 10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4} g L⁻¹. No entanto, a solução 10^{-5} g L⁻¹ apresenta o máximo de fluorescência em 354 nm, mesmo valor observado na solução 10^{-3} mol L⁻¹ do 9VCz. Os espectros de fluorescência da solução 10^{-5} g L⁻¹ do PVCz e 10^{-3} mol L⁻¹ do 9VCz são bastante similares em suas estruturas vibracionais, conforme apresentado na Figura 7.4.

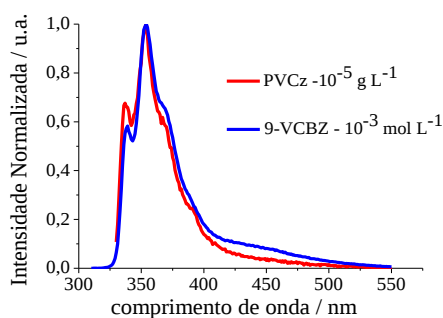


Figura 7.4. Espectros de Fluorescência da Solução do 10^{-5} g L⁻¹ PVCz e 10^{-3} mol L⁻¹ do 9VCz com intensidades normalizadas.

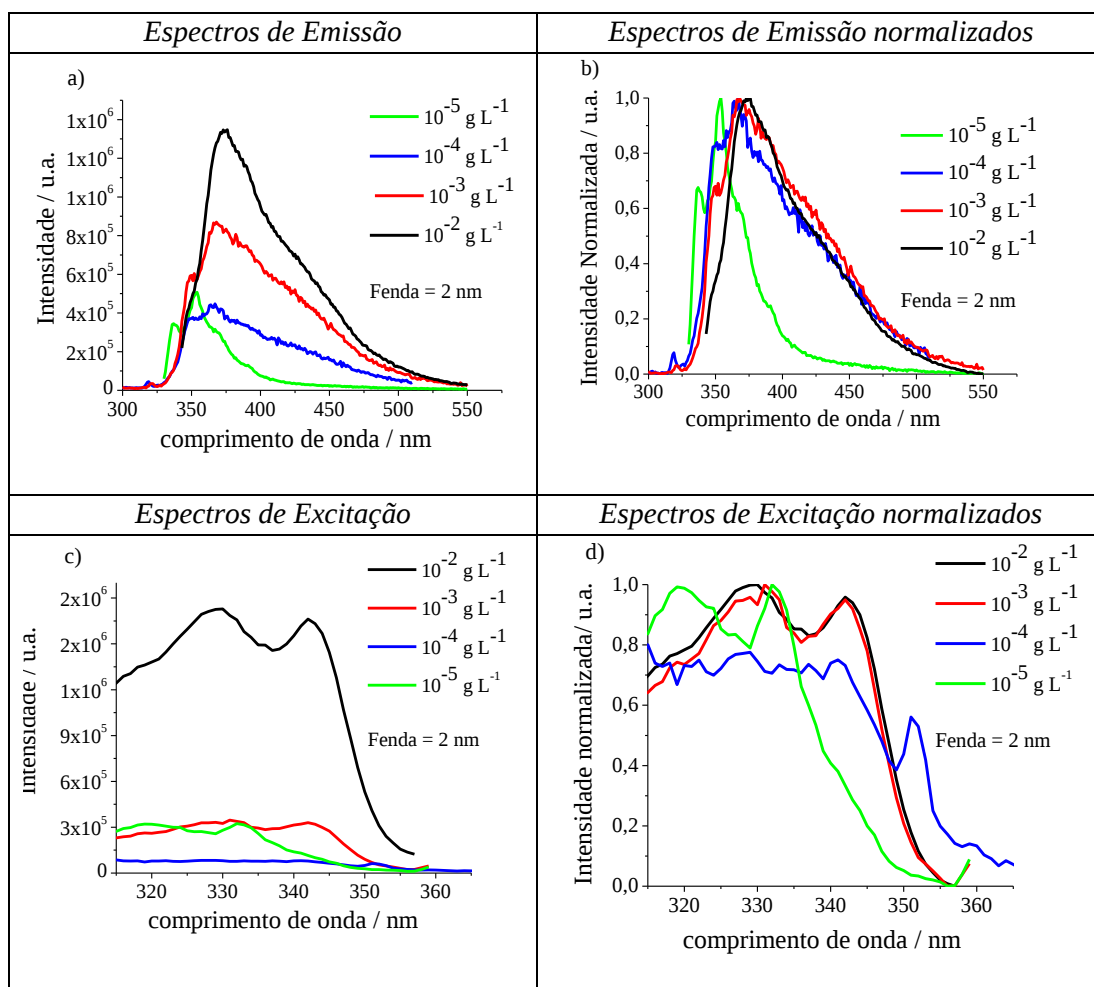


Figura 7.5. Espectros de Excitação e Fluorescência das Soluções do PVCz, com intensidades normalizadas e não normalizadas. $\lambda_{\text{ex}} = 338 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 369 \text{ nm}$.

Podemos observar que à medida que a concentração da solução aumenta, os máximos de fluorescência se deslocam para regiões de menor energia (*red-shift*) evidenciando a formação de agregados em estados excitados devido a altas concentrações. Os espectros de excitação das soluções do PVCz (Figuras 7.5(c) e 7.5(d)) se mostram bastantes similares aos das soluções do 9VCz. As bandas nas regiões em 328 nm e 340 nm são observadas em ambas as estruturas.

De acordo com as informações obtidas do estudo das soluções do PVCz por espectroscopia de fluorescência fotoestacionária, a solução ideal para confecção dos filmes finos poliméricos é a solução 10^{-5} g L^{-1} .

Curvas de decaimento de fluorescência podem informar sobre a ocorrência e os estados excitados que estão envolvidos nos processos radiativos observados na espectroscopia em condições fotoestacionárias. As Figuras 7.6 e 7.7 apresentam as curvas de decaimento de fluorescência obtidas para a solução de polímero selecionada para a confecção dos filmes finos e a tabela 7.2 apresenta os dados de tempos de decaimento de fluorescência obtidos do tratamento dessas curvas.

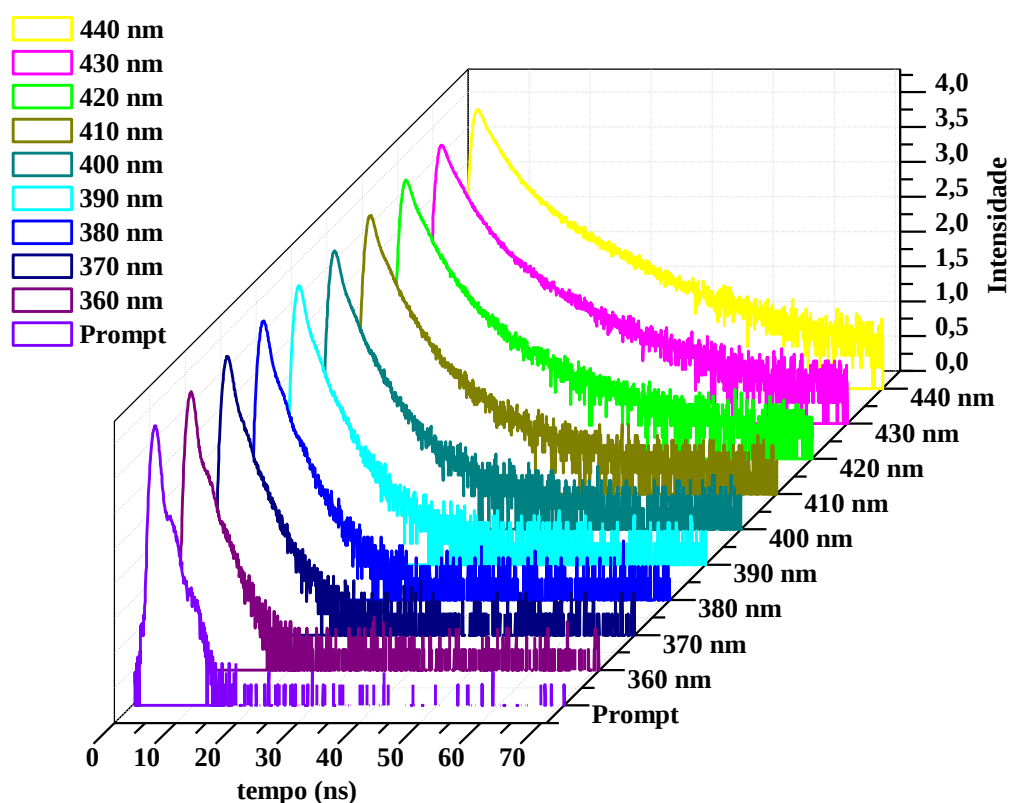


Figura 7.6. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo vs comprimento de onda de emissão obtidas para a solução 10^{-5} g L $^{-1}$ do polímero PVCz

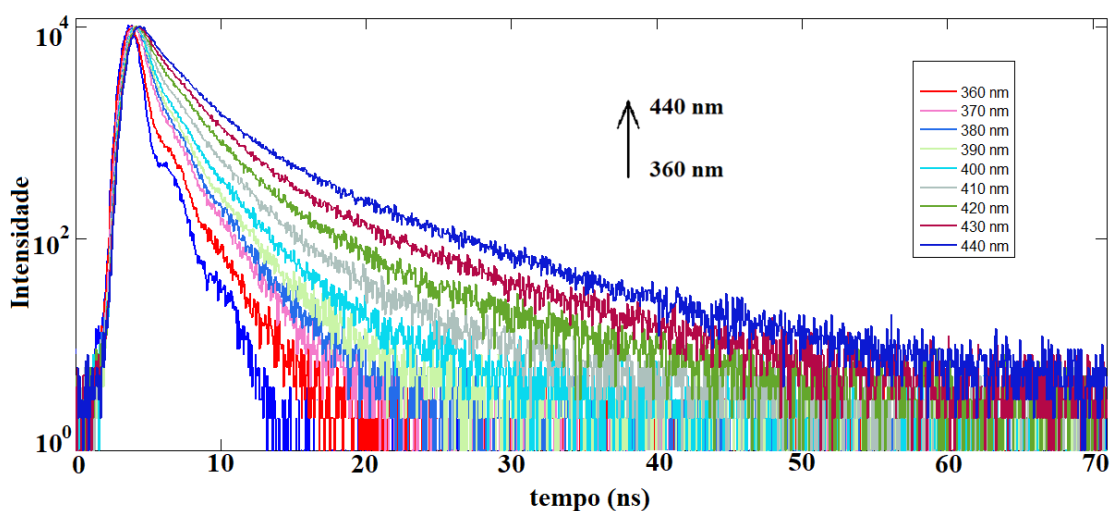


Figura 7.7. Curvas de decaimento de fluorescência vs tempo obtidas para a solução 10^{-5} g L^{-1} do polímero PVCz

Tabela 7.2. Tempos de decaimentos radiativos de fluorescência e parâmetros pré-exponenciais obtidos pelo ajuste bi exponencial para a solução 10^{-5} g L^{-1} do PVCz.

$\lambda(\text{nm})$	360	370	380	390	400	410	420	430	440
A_1	0,9737	0,9438	0,9621	0,9231	0,8809	0,8786	0,8697	0,8604	0,8551
$\tau_1 \text{ (ns)}$	0,3029	0,5474	0,5663	0,7131	0,9276	1,1175	1,4615	1,4804	1,7515
A_2	0,0263	0,0562	0,0379	0,0769	0,1191	0,1241	0,1303	0,1396	0,1449
$\tau_2 \text{ (ns)}$	1,8920	2,2953	2,4832	2,7560	3,3427	3,8240	4,8753	5,6311	6,8406
χ^2	1,174	1,037	1,056	1,221	1,048	1,146	1,144	1,111	1,128

Observa-se pelas figuras 7.5 e 7.6 e pela tabela 7.2 que o comportamento do decaimento de fluorescência da solução de polímero é bi-exponencial em toda a faixa de emissão inspecionada. Os tempos de vida mais curtos têm grande participação na curva total e o tempo de vida mais longo aumenta de 1,9 ns nos comprimentos de onda

de emissão mais energéticos para 6 ns nos comprimentos de onda menos energéticos. Esses comprimentos de onda correspondem à emissão dos excímeros presentes na solução polimérica que são mais importantes conforme o comprimento de onda de emissão é maior. A alteração de valor indica que há uma má resolução entre os tempos de decaimento de excímeros inter e intracadeias, já que ambos estão presentes. Isso também é um efeito frequentemente observado, ao invés de se observar a utilização de uma curva calculada com mais componentes exponenciais e é indicação da existência de mais entidades emissoras que apenas um tipo de excímero. Observa-se que há um deslocamento do início do decaimento com relação ao sinal de referência, o que é indicação da existência de fenômenos de transferência de carga, esperados nesse sistema. Provavelmente, ele é o responsável pela grande participação do tempo de vida curto nas curvas de decaimento de fluorescência, uma vez que não é possível, na resolução que o equipamento permite, afirmar o valor curto com exatidão.

7.2. Fotofísica no Estado Sólido.

Neste capítulo será apresentado o estudo da fotofísica dos derivados de carbazol na forma de filmes finos.

7.2.1. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por automontagem

Os espectros eletrônicos de excitação e fluorescência dos filmes produzidos por automontagem (LbLa) do 9VCz monocamada, bicamada e tricamada foram registrados e comparados uns aos outros, como mostra a figura 7.8. Os espectros de fluorescência dos filmes finos do 9VCz automontados por imersão foram obtidos no comprimento de onda de excitação em 336 nm, na faixa espectral de 340 a 540 nm. Como se pode observar na Figura 7.8, os espectros de fluorescência dos filmes

apresentam estruturas vibracionais bastante semelhantes entre si e muito bem estruturadas. A região de emissão se encontra entre 350 nm e 470 nm, evidenciando a emissão na região do azul. Os comprimentos de onda dos máximos de emissão são os mesmo em todos os filmes finos, portanto não se observa deslocamento espectral à medida que se depositam mais camadas para formar os filmes finos.

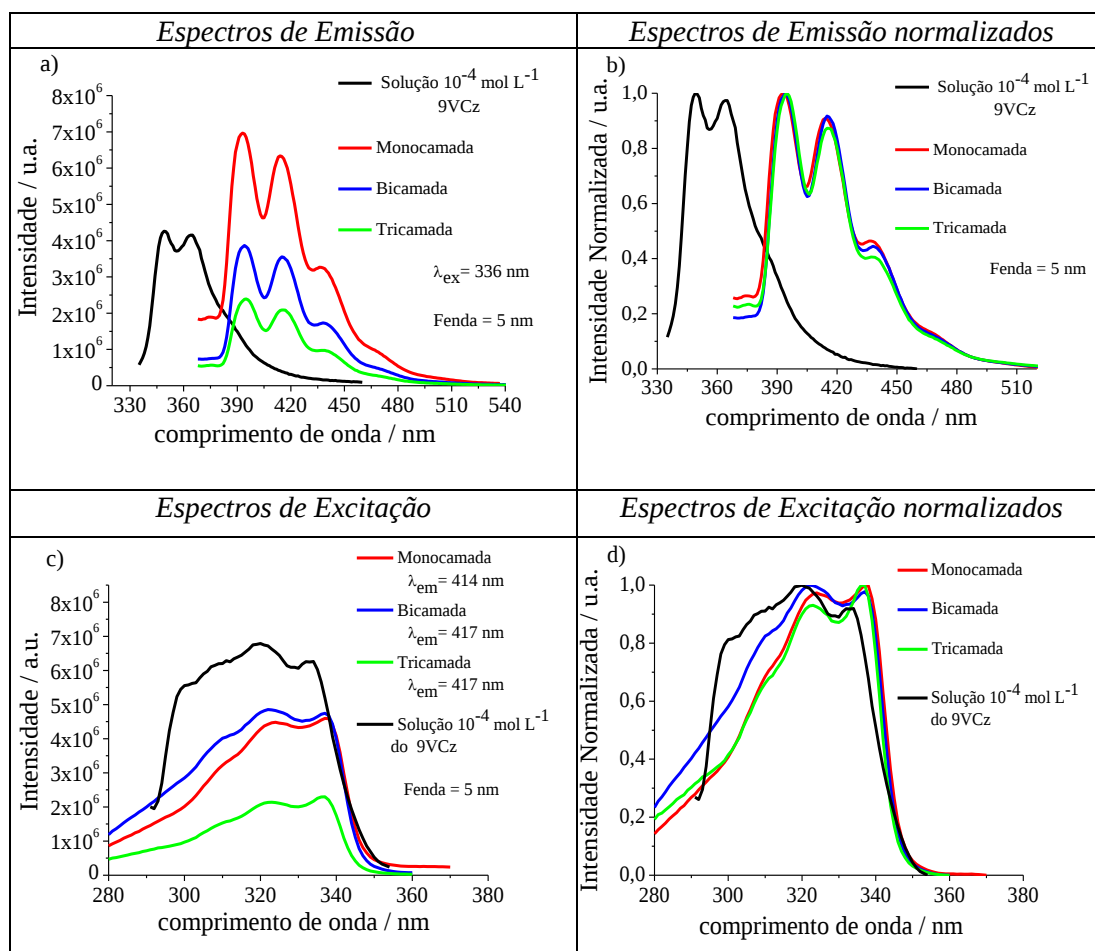


Figura 7.8. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLa do 9VCz e da solução 10^{-4} mol L $^{-1}$ do 9VCz.

Na figura 7.8(a) é possível observar que a intensidade dos espectros de emissão diminui à medida que as camadas são depositadas, no entanto, a estrutura vibracional se mantém similar, como é mostrado na figura 7.8(b). Quando comparados aos espectros obtidas para a solução de origem (Figura 7.1), observa-se que as bandas de

emissão dos filmes finos LbLa apresentam um grande deslocamento para regiões de menor energia (*red-Shift*), sendo os máximos de emissão dos filmes finos entre 393 nm e 415 nm e das soluções entre 358 nm e 353 nm.

O filme fino em monocamada apresenta uma intensidade de fluorescência bastante superior ao da solução usada para preparo dos filmes. Nas soluções as moléculas possuem uma maior liberdade de movimento em meio ao solvente, nos filmes, a difusão molecular é bastante limitada e isso faz com que as forças inter e intramoleculares sejam mais expressivas e tenham maior atuação no perfil espectral, por levar a uma maior probabilidade de formação de agregados moleculares que apresentam propriedades fotofísicas diferentes daquelas da molécula isolada. Nota-se um deslocamento de bandas dos espectros dos filmes finos em relação à solução na ordem de 3190 cm^{-1} .

Os espectros de excitação mostrados nas Figuras 7.8(c) e 7.8(d), são bastante similares, ocorrendo entre 300 e 350 nm, com máximos em 345, 321 e um ombro em 310 nm. A intensidade do espectro de excitação da tricamada é menor que os demais, assim como o observado para o espectro de emissão.

7.2.2. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por *spin-coating*

Os espectros de fluorescência dos filmes finos produzidos por *spin-coating* (LbLs) do 9VCz foram registrados em dois comprimentos de onda de excitação diferentes: 367 nm e 320 nm. Os espectros de excitação e de fluorescência com comprimento de onda de excitação em 367 nm são mostrados na Figura 7.9. Observamos que os espectros de fluorescência dos filmes apresentam similaridade à medida que se deposita outra camada não alterando a estrutura das bandas vibrônicas. Quando se comparam os espectros de fluorescência dos filmes por *spin-coating* com

os obtidos para os filmes automontados verifica-se a ausência da banda em 393 nm, porém as bandas com picos na região de 415 nm e 438 nm dos filmes automontados estão presentes também nos filmes por *spin-coating* em 416 nm e 437 nm. Os espectros de excitação apresentam pouca estrutura vibracional, mas é possível observar um pico na região de 321 nm e um ombro que surge na região 363 nm.

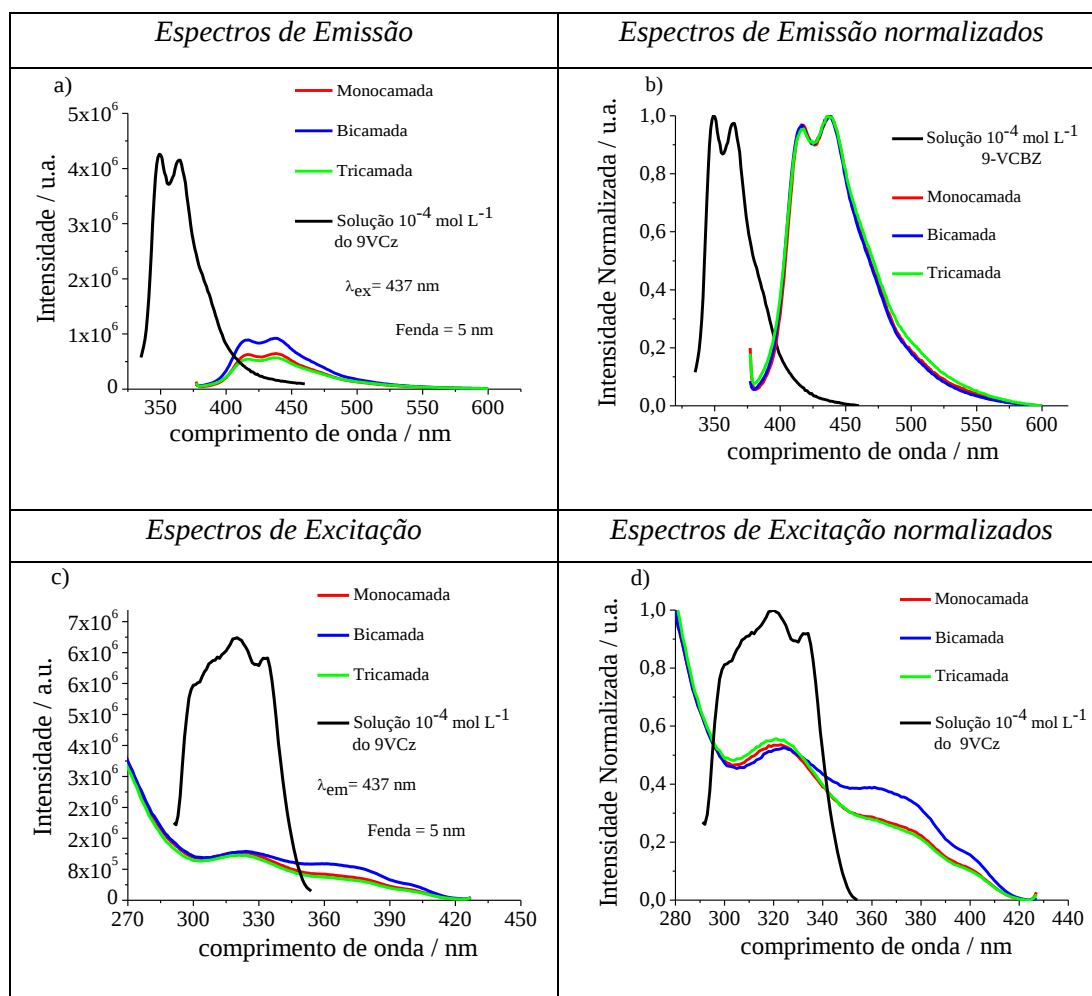


Figura 7.9. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLs do 9VCz e da solução 10^{-4} mol L $^{-1}$ do 9VCz.

Na figura 7.9(a) observamos que a intensidade de fluorescência pouco se altera a partir da deposição da segunda camada. O filme em bicamada mostra uma intensidade superior aos demais filmes finos. O perfil espectral de fluorescência se mostra bastante semelhante nos três filmes como mostra a figura 7.9(b) e um

deslocamento para o vermelho com relação à solução de origem indica a formação de agregados no estado excitado. Como os espectros de excitação são distintos daqueles obtidos para a solução (Figura 7.1), esses agregados também estão presentes no estado eletrônico fundamental.

Os espectros de excitação mantêm seu perfil espectral à medida que se aumenta as camadas, porém apresenta um perfil bastante diferente daqueles obtidos para os filmes automontados e em relação à unidade carbazol isolada em solução diluída. Os filmes finos LbLs apresentam uma intensidade bastante inferior ao da solução usada para preparo dos filmes. Nota-se um deslocamento de bandas dos espectros dos filmes finos em relação à solução na ordem de $4590,61\text{ cm}^{-1}$. É possível observar o descolamento de bandas nos filmes finos e as diferenças de intensidades dos filmes em relação à solução.

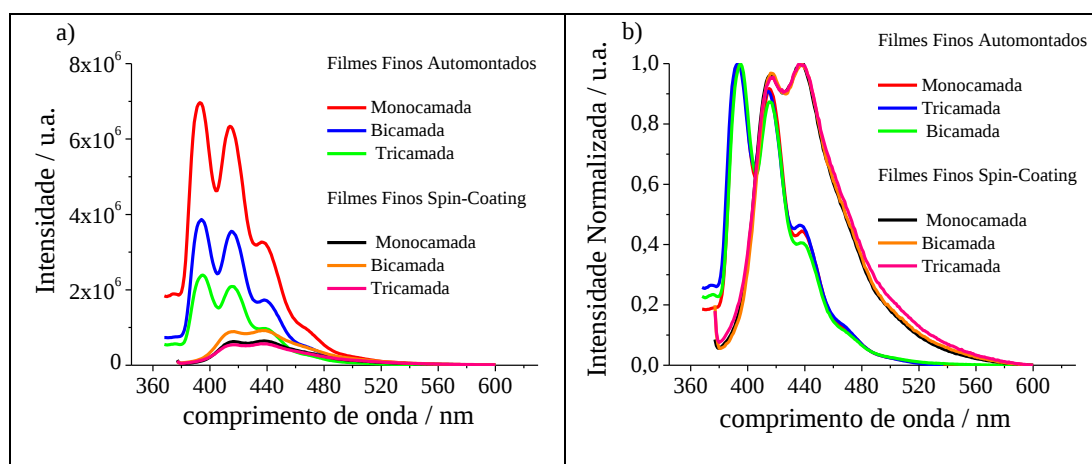


Figura 7.10. Espectros de Emissão dos Filmes finos LbLa e LbLs do 9VCz.

Essa grande perda de intensidade nos filmes LbLs indica vantagem no processo de preparo dos filmes por automontagem, pois verificamos que a intensidade de emissão nos filmes preparados por *spin-coating* é extremamente menor que a observada para os filmes automontados, além da perda da resolução vibracional quando se compara esses espectros aos dos filmes automontados, como mostra a figura

7.10. Observa-se também que a banda em 390 nm presente nos filmes finos LbLa e ausente nos filmes LbLs sofreu um efeito de auto-absorção, uma vez que esses filmes apresentam banda de excitação que se estende até aproximadamente 400 nm. A excitação dos filmes LbLa se estende até 350 nm, o que indica que a natureza dos agregados que se formam em ambos os filmes é bastante distinta.

7.2.3. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por automontagem

Na figura 7.11 observamos os espectros eletrônicos de excitação e de fluorescência dos filmes LbLa do PVCz. Os espectros de excitação foram registrados no comprimento de onda de emissão em 390 nm e os de fluorescência com comprimento de onda em excitação em 318 nm. Observamos uma emissão no azul de alta intensidade e a ausência de deslocamento dos espectros de excitação e fluorescência à medida que se depositam mais camadas. O alargamento espectral tanto nos espectros de emissão quanto nos espectros de fluorescência evidencia a formação de agregados.

Quando em polímero, o carbazol e seus derivados apresentam maiores probabilidades de formar excímeros intramoleculares, ao interagir com as unidades vizinhas na cadeia polimérica. Por sua vez, esses excímeros, por possuírem propriedades fotofísicas distintas da molécula isolada, acabam alterando o perfil espectral de emissão e de excitação se pré-formados, alterando desde a intensidade ao surgimento de novas bandas.

Assim, no espectro de fluorescência da bicamada ocorre uma pequena perda na intensidade de emissão em relação aos espectros obtidos para as demais camadas, como mostra a figura 7.11(a), no entanto, observa-se que ocorre um aumento de intensidade nos espectros de excitação à medida que se aumenta as camadas dos filmes como observado na figura 7.11(c). O perfil espectral é mantido tanto na emissão

quanto na excitação, evidenciando que o aumento de camadas não gera deslocamentos nem formação de novos agregados. Os filmes finos LbLa do PVCz apresentam um pequeno deslocamento de Stokes na ordem de $2480,8 \text{ cm}^{-1}$. Também se observa que os espectros de emissão da solução de origem e dos filmes LbLa são bastante distintos e ocorrem em regiões espectrais distintas, o que é também evidência da agregação.

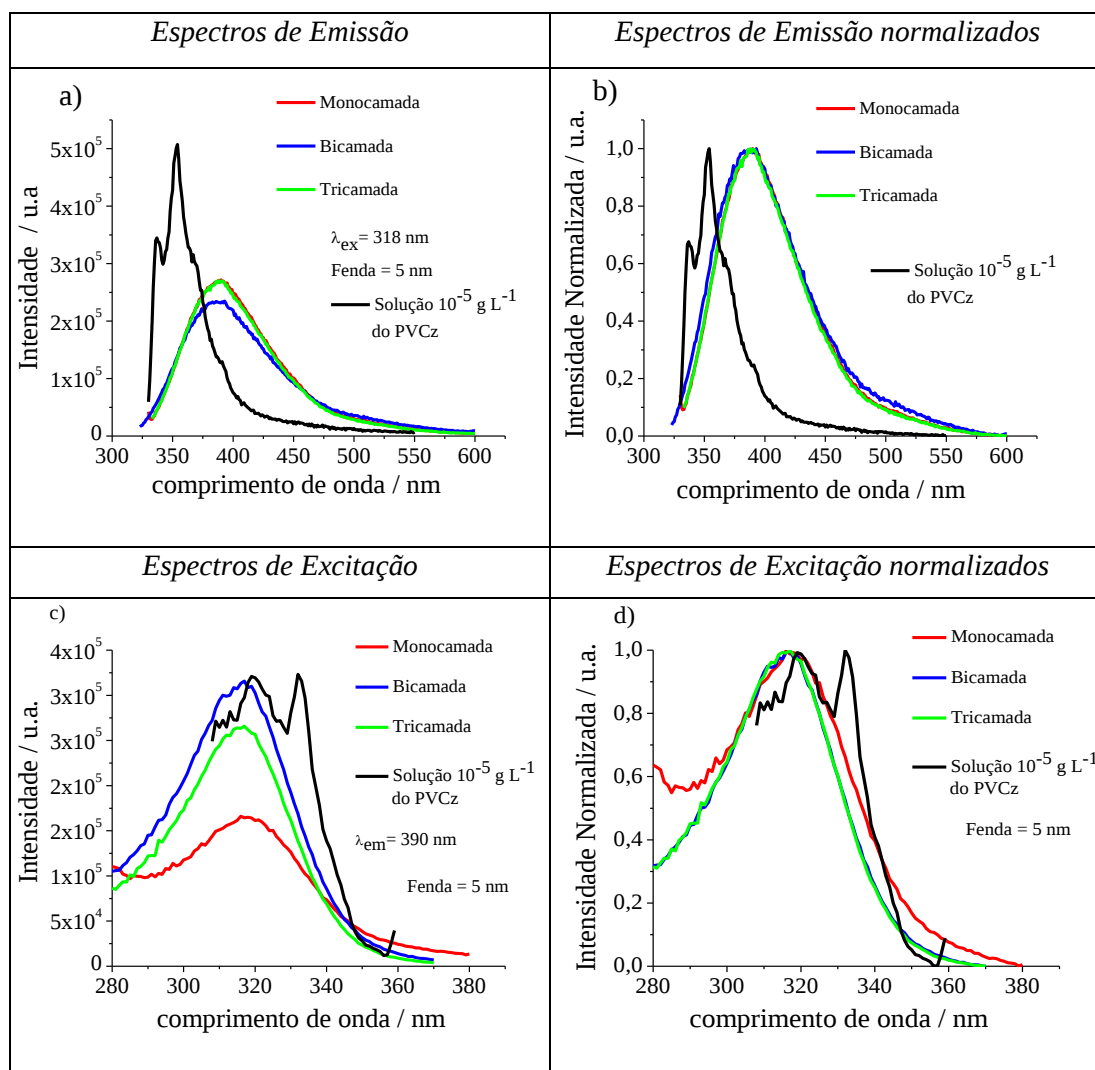


Figura 7.11. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLa do PVCz e da solução.

Observamos também que os espectros de fluorescência dos filmes LbLa não apresentam bandas vibracionais bem definidas. A perda de intensidade em relação à solução já é esperada, pois, a mobilidade das cadeias poliméricas no filme é extremamente menor que em solução diluída e à medida que ocorre a evaporação do

solvente do filme fino, agregados formados durante a deposição perdem a capacidade de mudar sua conformação.

7.2.4. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por *spin-coating*

Nos filmes finos LbLs do PVCz, os espectros de fluorescência foram registrados com dois comprimentos de ondas de excitação diferentes: 320 e 368 nm como mostra a figura 7.12. O perfil espectral de fluorescência se mostrou bastante semelhante ao perfil dos espectros obtidos para os filmes finos LbLa. É possível verificar que a intensidade e o máximos de fluorescência permaneceram bastante próximos. O espectro de excitação da monocamada e bicamada mostram bandas levemente estruturadas com seus máximos em 326 e 369 nm. Ainda no espectro de excitação, o perfil espectral de excitação da tricamada não se assemelha aos demais, mostrando uma sutil semelhança com o espectro de excitação do monômero 9-vinilcarbazol. A grande sobreposição espectral faz com que haja uma perda de intensidade nos espectros de fluorescência.

Foi observado que no comprimento de onda de excitação em 367 nm, os espectros de fluorescência dos filmes finos por *spin-coating* apresentam bandas vibrônicas bem estruturadas, com máximos em 415 e 438 nm. Esse perfil se assemelha aos obtido pelos filmes finos por *spin-coating* do 9VCz. No entanto, observamos uma grande diminuição na intensidade de emissão em relação ao comprimento de onda de excitação em 320 nm. Também se observa um pequeno deslocamento para a região de menor energia (*Red-shift*). Na figura 7.12 podemos comparar os resultados obtidos dos espectros de fluorescência dos filmes finos nos comprimentos de onda em $\lambda_{\text{ex}} = 367$ nm e $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm com o espectro de fluorescência da solução usada no preparo dos filmes. A diferença de intensidade, de o perfil espectral e de deslocamentos espectrais

é bastante notável, visto que, o espectro obtido em solução apresenta uma intensidade bastante inferior aos espectros dos filmes finos preparados. Esse ganho de intensidade quando no estado sólido sugere que a formação de agregados leva a um maior rendimento quântico sem, no entanto, levar a uma emissão em região espectral distinta do azul.

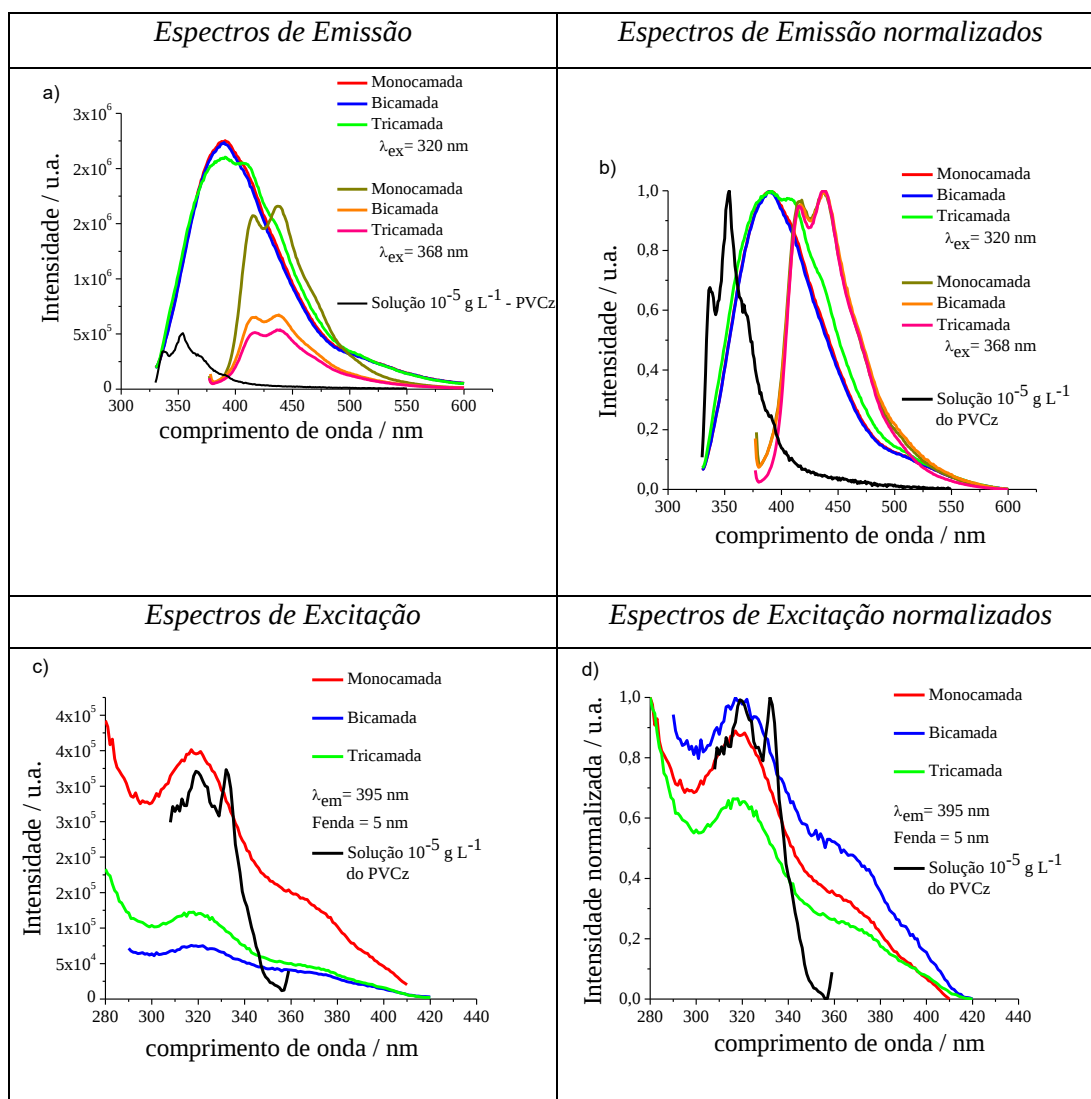


Figura. 7.12. Espectros de Excitação e Fluorescência dos Filmes Finos LbLs do PVCz e da solução.

7.3. Morfologia

Os filmes finos preparados por ambas as técnicas apresentam transparência e homogeneidade, requisitos indispensáveis para a aplicação como camadas ativas em dispositivos fotovoltaicos. No entanto, é necessária uma avaliação mais acurada da morfologia, uma vez que os filmes são compostos por grande quantidade de agregados, como evidenciado pela espectroscopia de fluorescência. É importante saber, portanto, o efeito da agregação na micromorfologia e encontrar parâmetros de controle para a morfologia.

7.3.1. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força de atômica (MFA) foi utilizada como uma das técnicas para estudo morfológico dos filmes finos. O software usado no tratamento das imagens foi o *Gwyddion* versão 2.49.

7.3.1.1. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por *spin-coating*

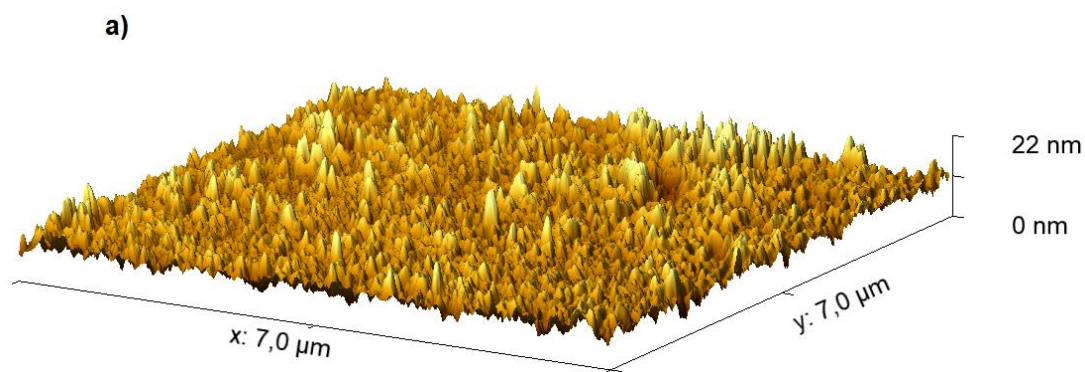


Figura 7.13. Imagens topográficas de MFA 7x7μm dos Filmes LbLs do 9VCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada. (continua)

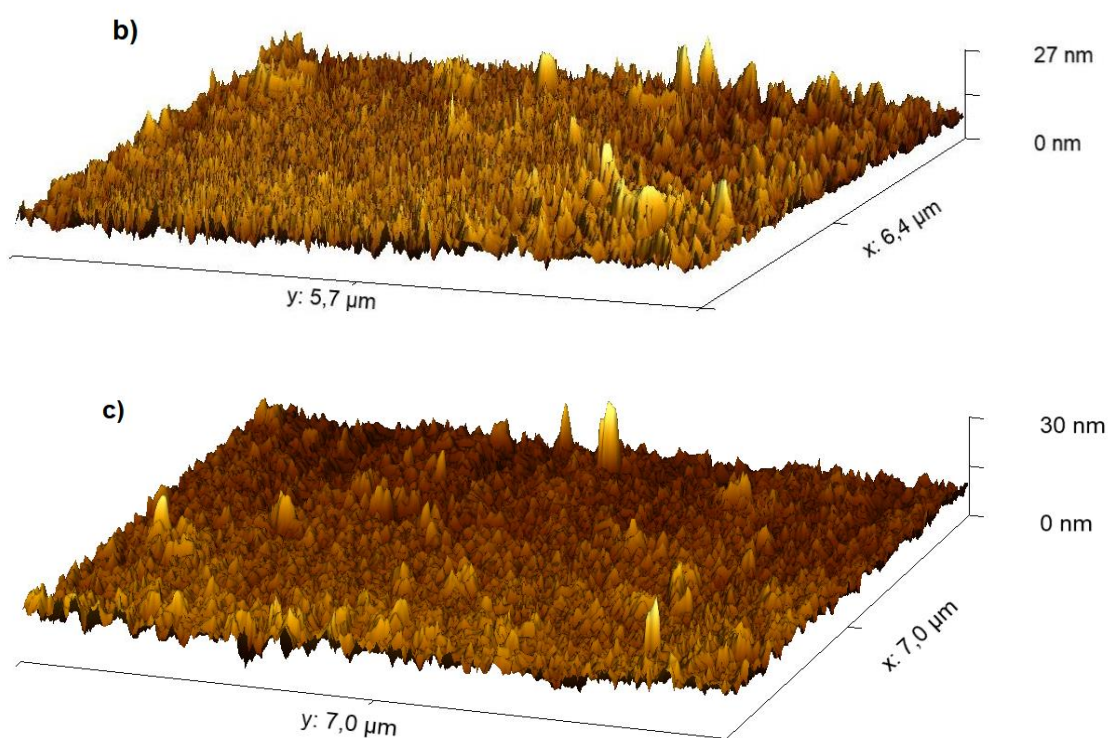


Figura 7.13. Imagens topográficas de MFA 7x7μm dos Filmes LbLs do 9VCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.

7.3.1.2. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por automontagem

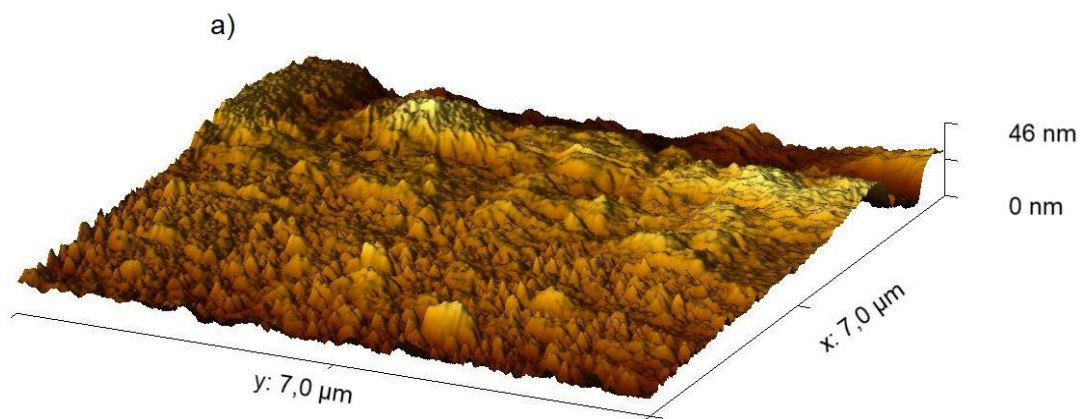


Figura 7.14. Imagens topográficas de MFA 7x7μm dos Filmes LbLa do 9VCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada. (continua).

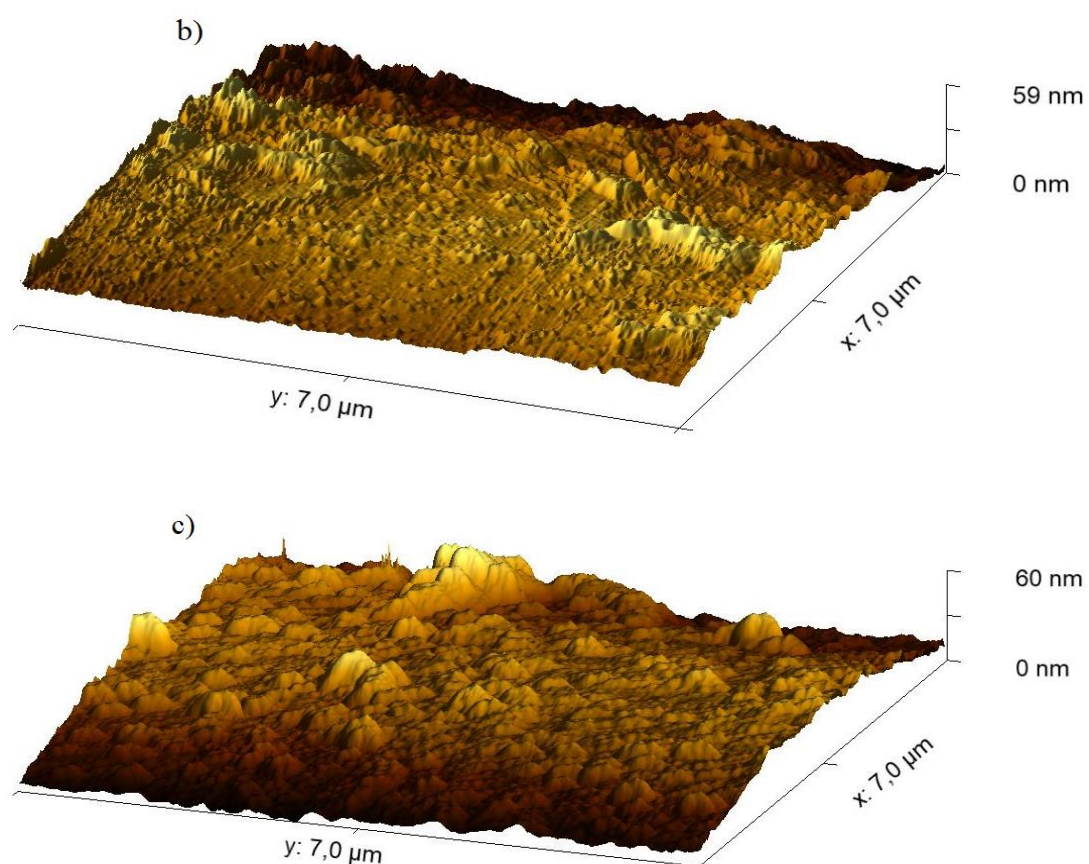


Figura 7.14. Imagens topográficas de MFA 7x7μm dos Filmes LbLa do 9VCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.

7.3.1.3. Filmes Finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzido por *spin-coating*

A Figura 7.15 apresenta as imagens topográficas obtidas para os filmes LbLs do polímero. Observa-se que a espessura dos filmes não ultrapassa os 100 nm, mesmo nos filmes de tricamada. Entretanto, a múltipla deposição leva a uma maior homogeneidade e menor rugosidade do filme, indicando que há uma acomodação entre as camadas que diminui defeitos com a inserção das cadeias sobrepostas umas às outras. Isso pode ser devido à preferência da unidade carbazol em se organizar como agregado organizado, com sobreposição dos anéis benzênicos do indol em sobreposição ou parcial ou total, para dar os excímeros parciais ou sanduíches.

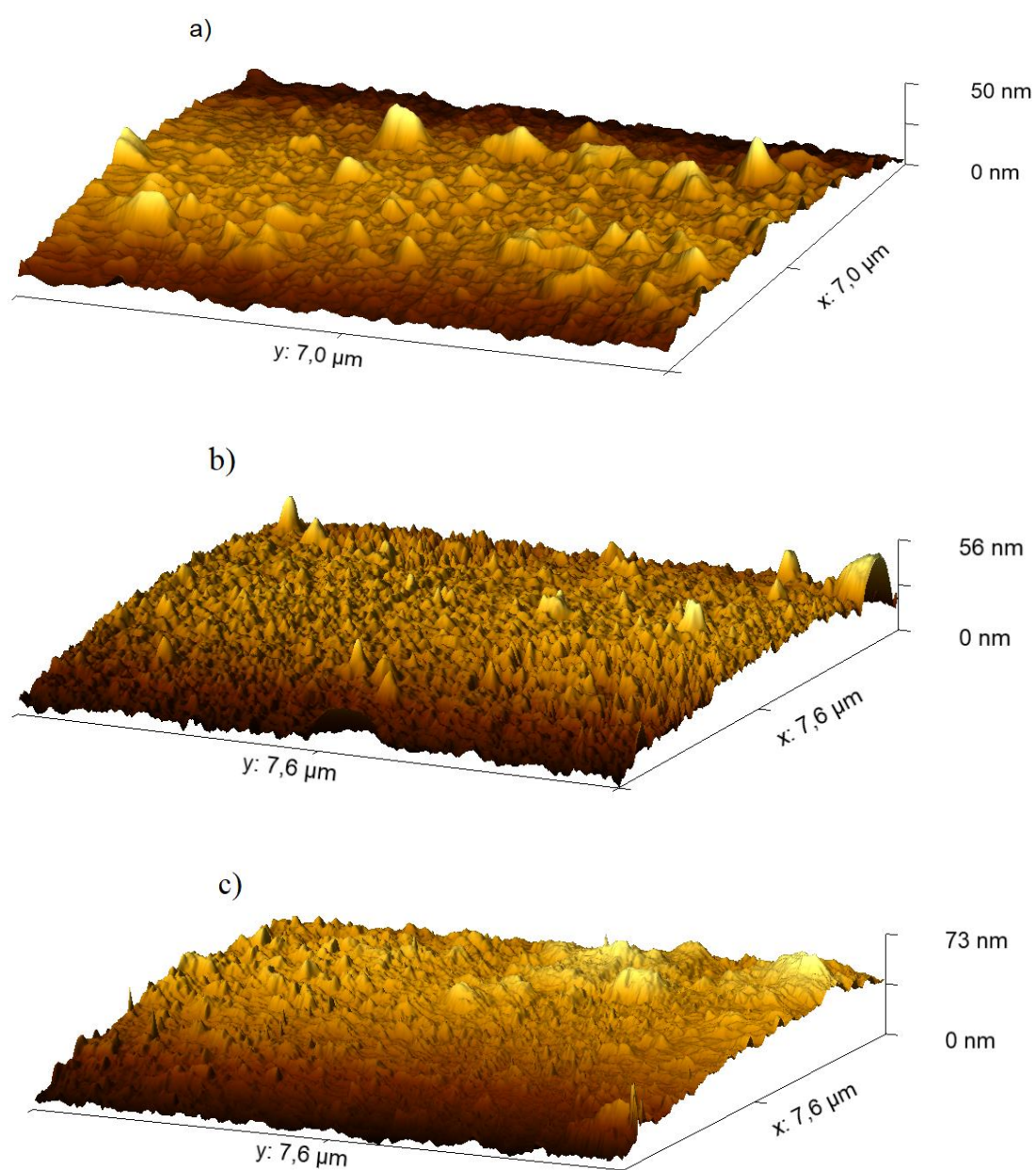


Figura 7.15. Imagens topográficas de MFA $7 \times 7 \mu\text{m}$ dos Filmes LbLs do PVCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.

7.3.1.4. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzido por automontagem

A Figura 7.16 apresenta as imagens topográficas obtidas para os filmes LbLa do Polímero. Observa-se que essa técnica fornece filmes com maior rugosidade e com acúmulos de material em certas regiões, o que indica menor homogeneidade. Também se observa que a sobreposição de mais camadas leva a filmes mais espessos e com acúmulo que leva a bicamada e tricamada a espessura de micrometros. A sobreposição de camadas neste caso não leva a uma maior homogeneidade, como observado para o *spin-coating*.

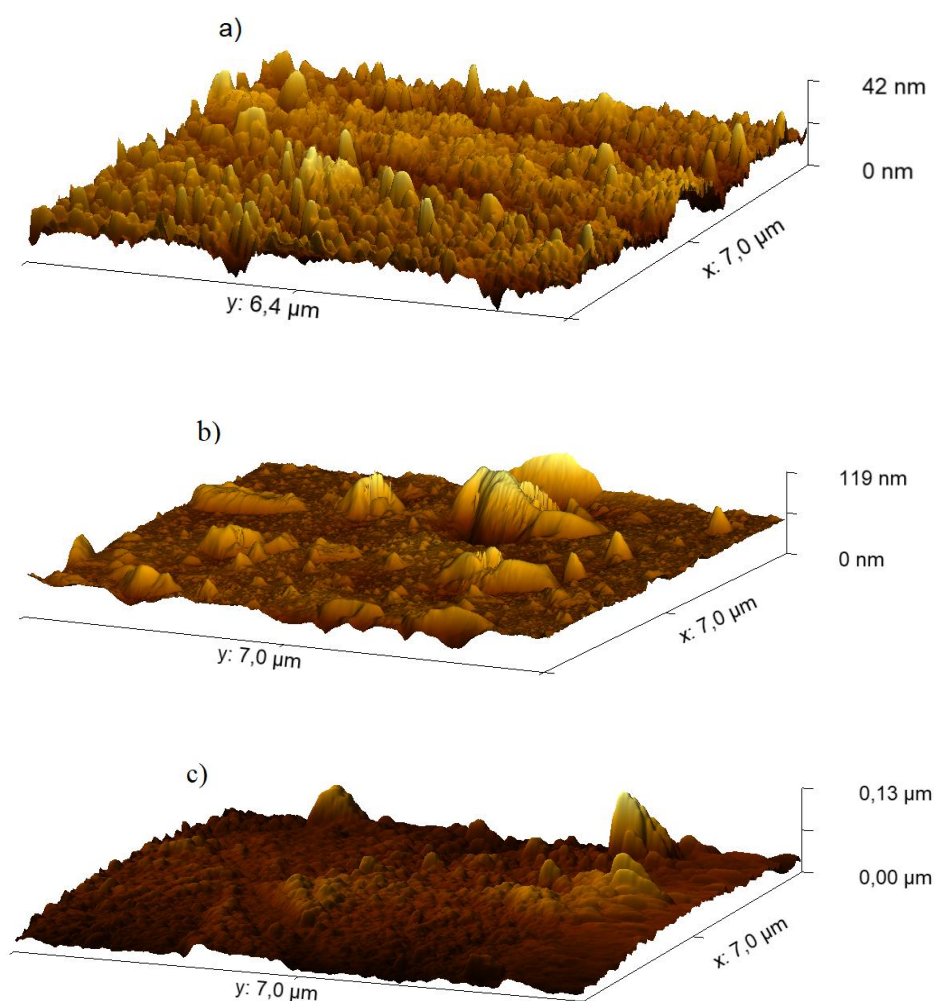


Figura 7.16. Imagens topográficas de MFA 7x7μm dos Filmes LbLa do PVCz: a) monocamada; b) bicamada; c) tricamada.

7.3.2. Microscopia de Fluorescência

7.3.2.1. Filmes finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por automontagem

As Figuras 7.17, 7.18 e 7.19 apresentam as micrografias de fluorescência obtidas para os filmes LbLa monocamada, bicamada e tricamada, respectivamente. Em todas as imagens observa-se a fluorescência característica da presença de agregados do carbazol, sendo mais numerosos no filme tricamada, como era de se esperar. Por essa técnica observa-se o mesmo que por MFA: agregados maiores e mais numerosos conforme maior é o número de camadas na preparação e que os filmes não são homogêneos nem uniformes.



Figura 7.17. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa monocamada do PVCz. Aumento: a) 20x; b)40x. (continua)

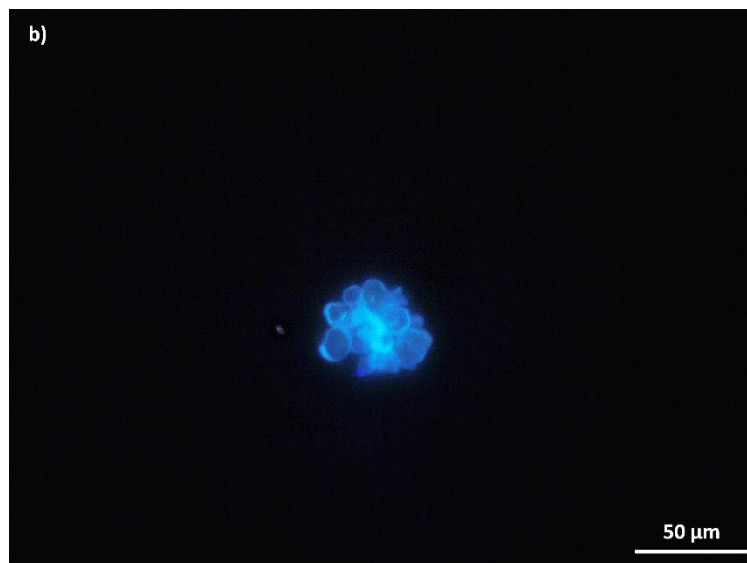


Figura 7.17. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa monocamada do PVCz. Aumento: a) 20x; b)40x.

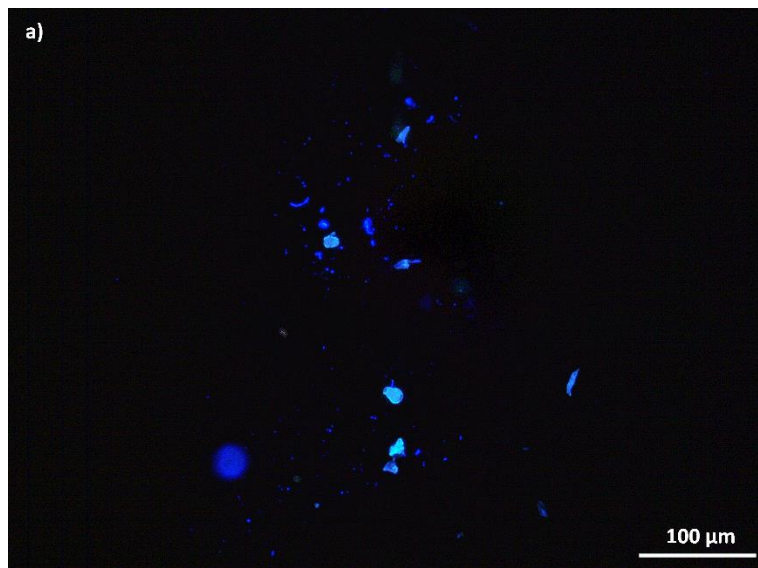


Figura 7.18. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa bicamada do PVCz. Aumento: a) 20x; b) 40x. (continua)

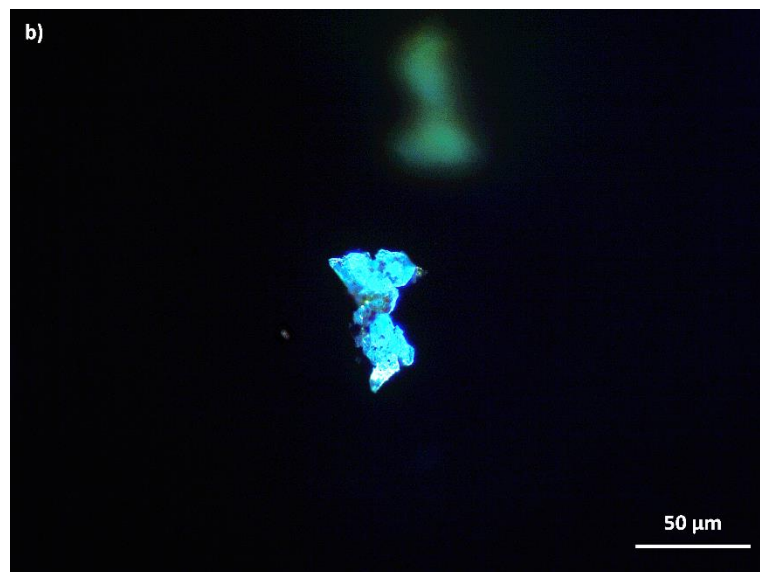


Figura 7.18. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa bicamada do PVCz. Aumento: a) 20x; b) 40x.

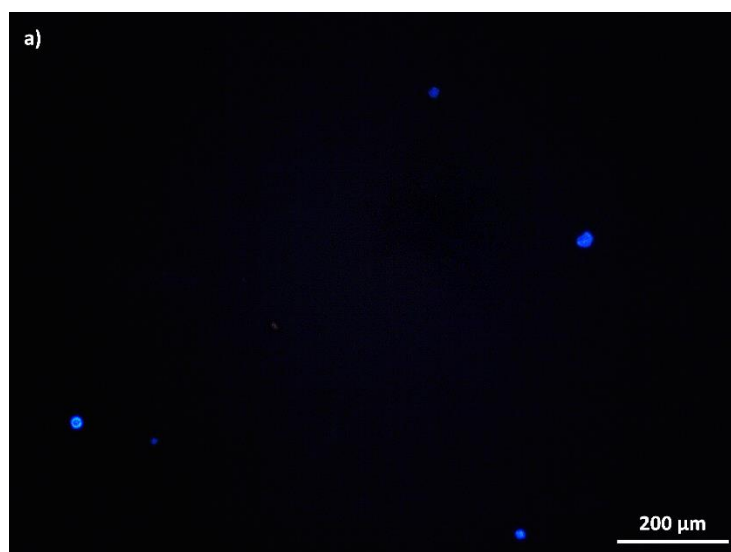


Figura 7.19. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa tricamada do PVCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x. (continua)

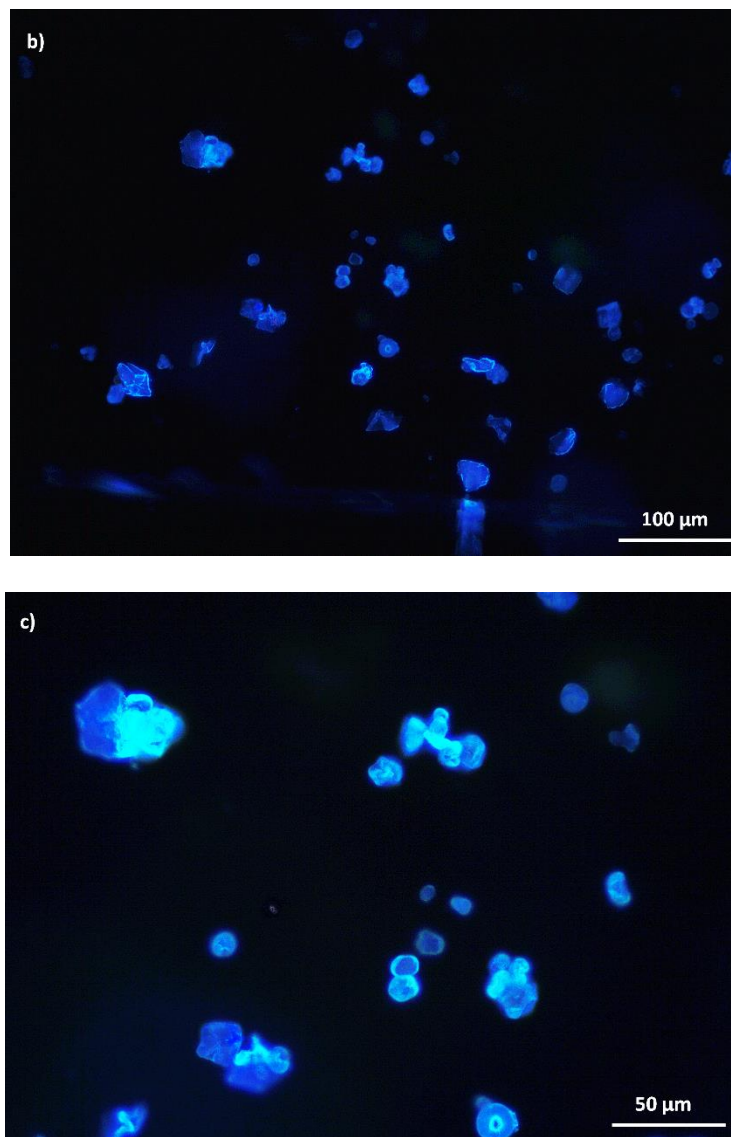


Figura 7.19. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa tricamada do PVCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x.

7.3.2.2. Filmes Finos LbL do Poli(N-vinilcarbazol) produzidos por *spin-coating*

As Figuras 7.20, 7.21, 7.22 e 7.23 apresentam as micrografias de fluorescência obtidas para os filmes do polímero produzidos por *spin-coating*. Observa-se que os agregados obtidos pela técnica de *spin-coating* são bastante similares em dimensões, e que os filmes obtidos são bastante mais homogêneos e uniformes que os filmes

obtidos pela automontagem. Observa-se também que com o aumento de camadas é mais difícil de se obter a imagem dos agregados, o que era de se esperar, já que os espectros de fluorescência registrados para os filmes multicamadas produzidos por *spin-coating* apresentaram diminuição de intensidade (veja Figura 7.9).

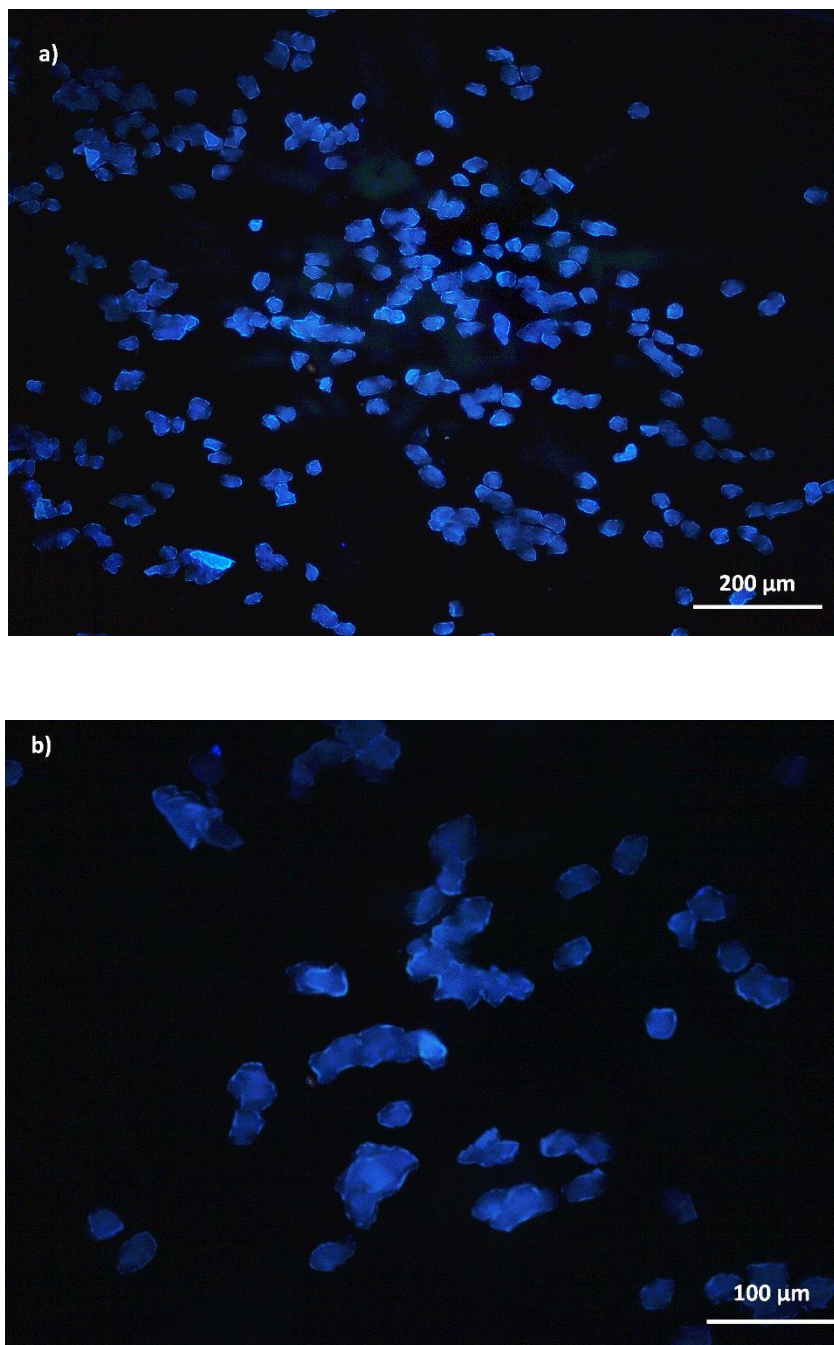


Figura 7.20. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs monocamada do PVCz. Aumento: a) 10x; b) 20x.

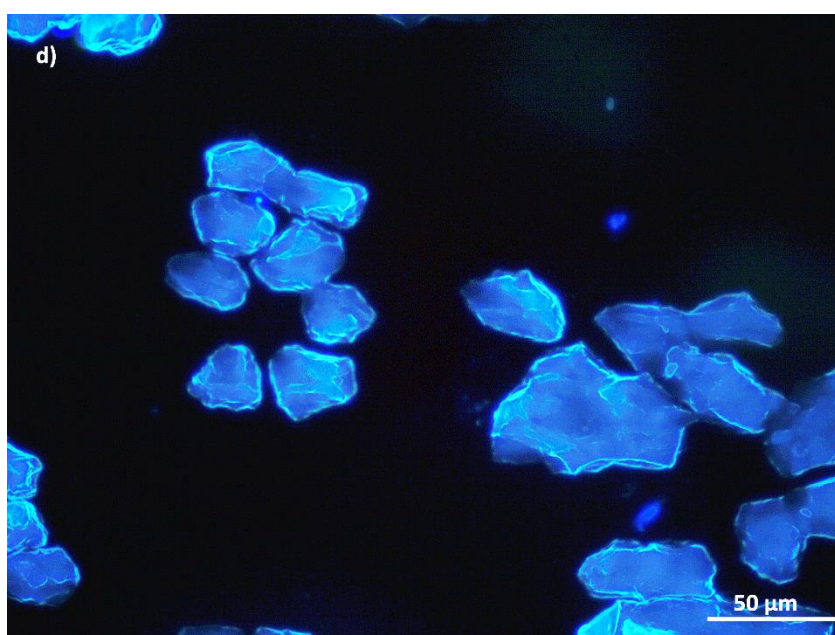
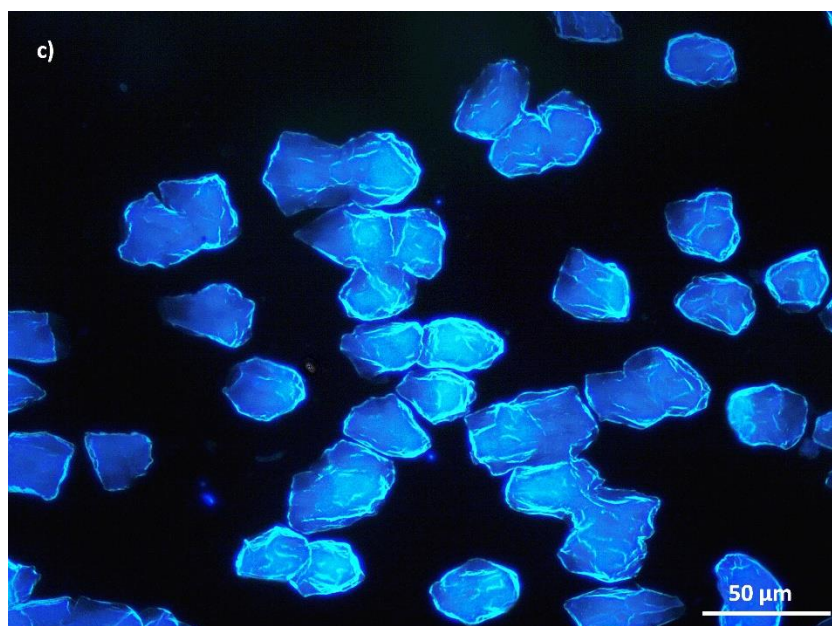


Figura 7.21. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs monocamada do PVCz. Aumento: c) 40x; d) 40x.

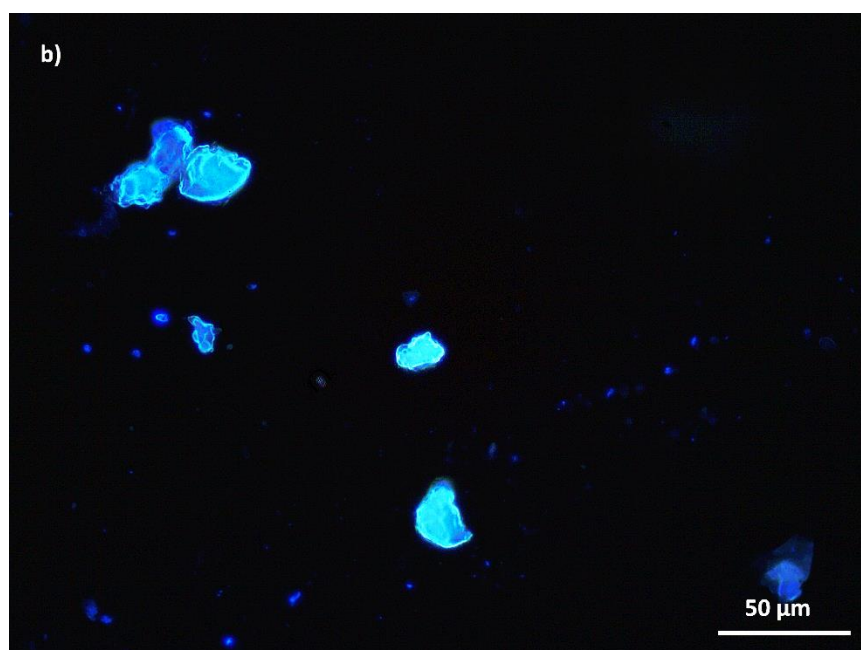
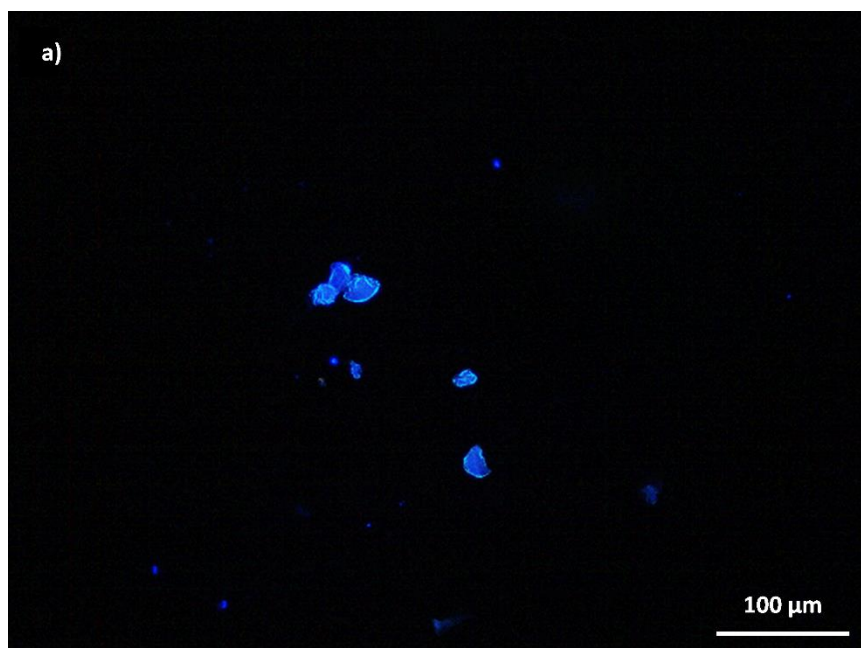


Figura 7.22. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs bicamada do PVCz.
Aumento: a) 20x; b) 40x.

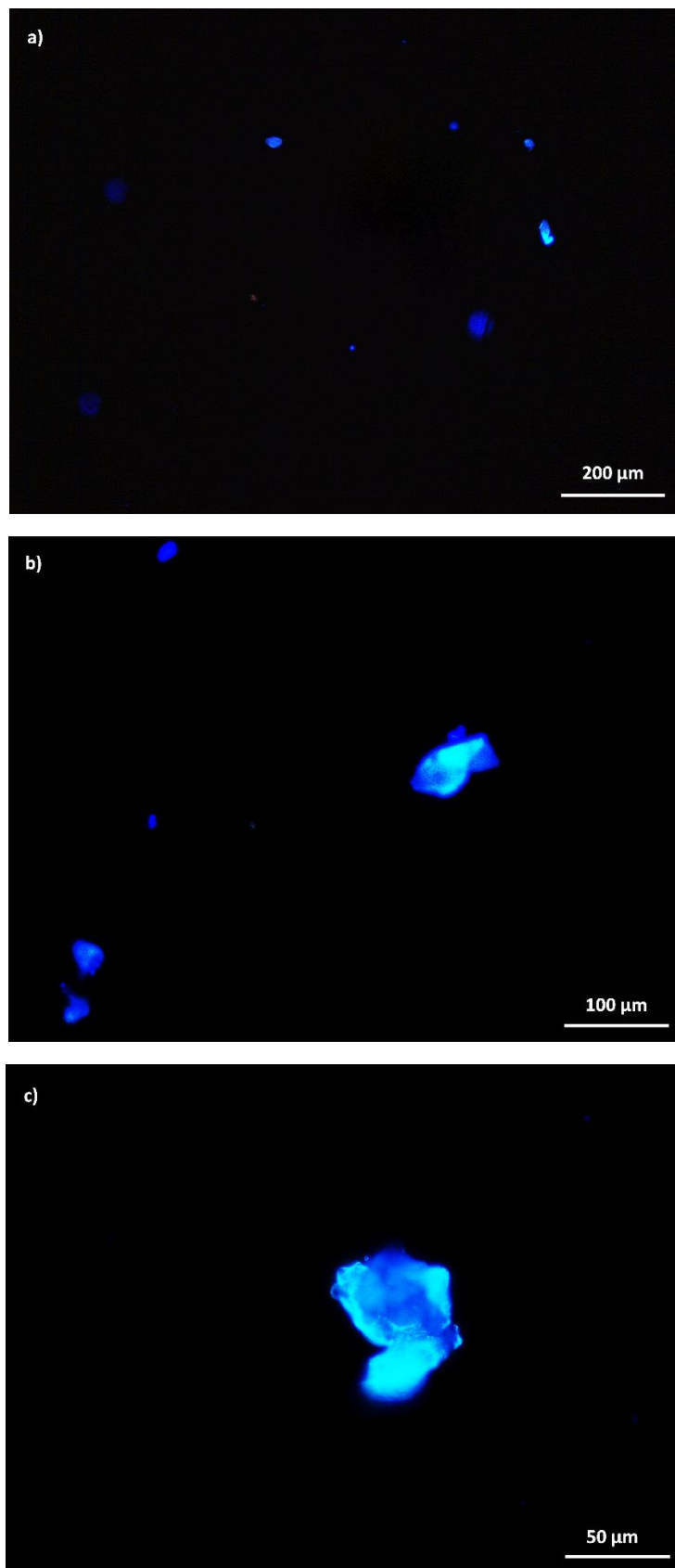


Figura 7.23. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLs tricamada do PVCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x.

7.3.2.3. Filmes finos LbL do 9-vinilcarbazol produzidos por automontagem

As Figuras 7.24, 7.25 e 7.26 apresentam as micrografias de fluorescência obtidas para os filmes automontados de 9VCz em monocamada, bicamada e tricamada, respectivamente. Observa-se que a deposição de mais camadas leva a filmes mais uniformes, com agregados semelhantes em todos eles, mas mais numerosos conforme se efetua deposições adicionais. A fluorescência do filme tricamada apresenta menor intensidade de fluorescência, o que era esperado, conforme os espectros apresentados na Figura .7.5.

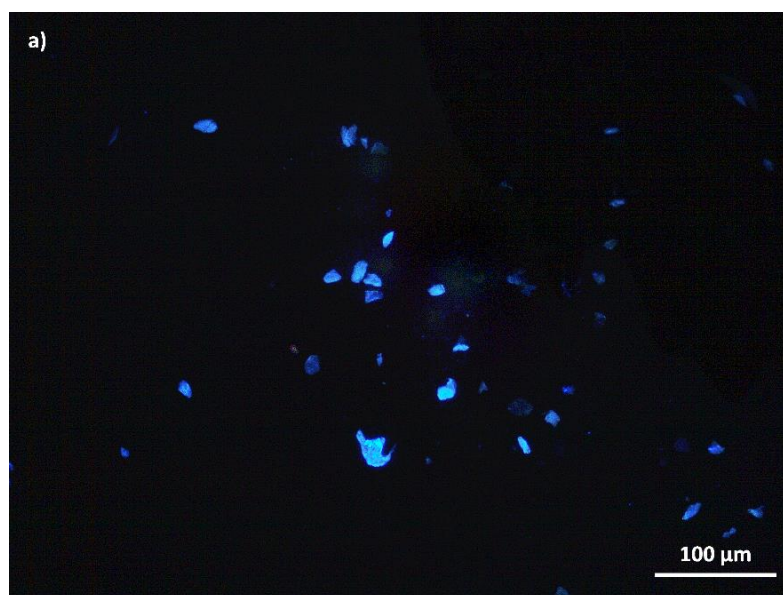


Figura 7.24. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa monocamada do 9VCz. Aumento: a) 20x; b) 40x. (continua)

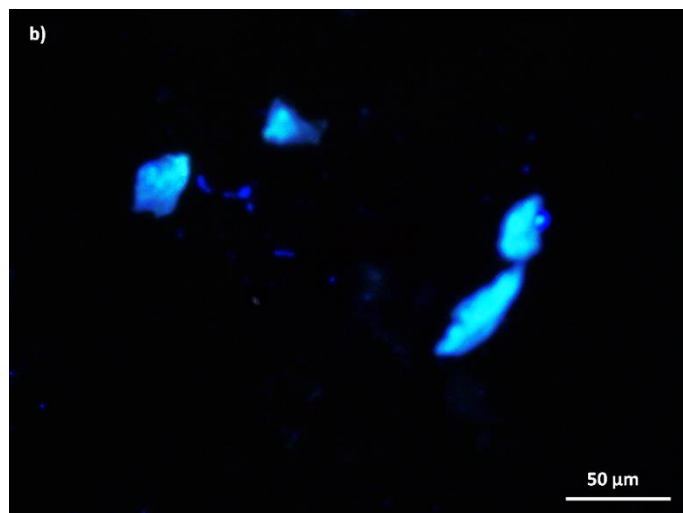


Figura 7.24. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa monocamada do 9VCz. Aumento: a) 20x; b) 40x.

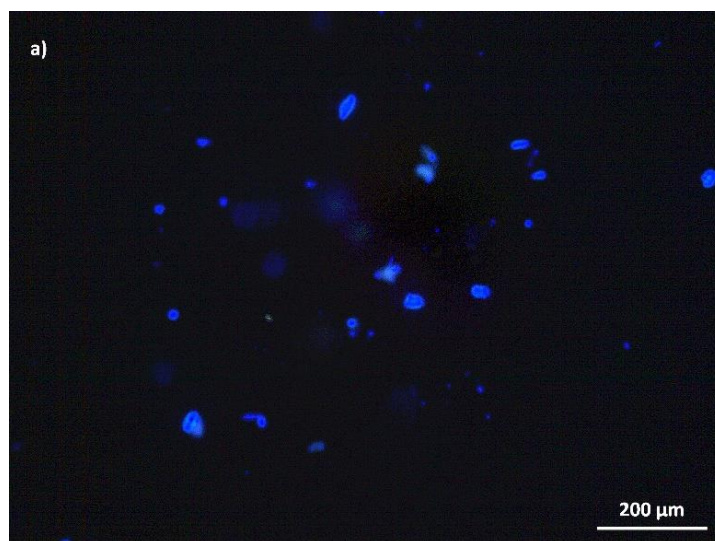


Figura 7.25. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa bicamada do 9VCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x. (continua)

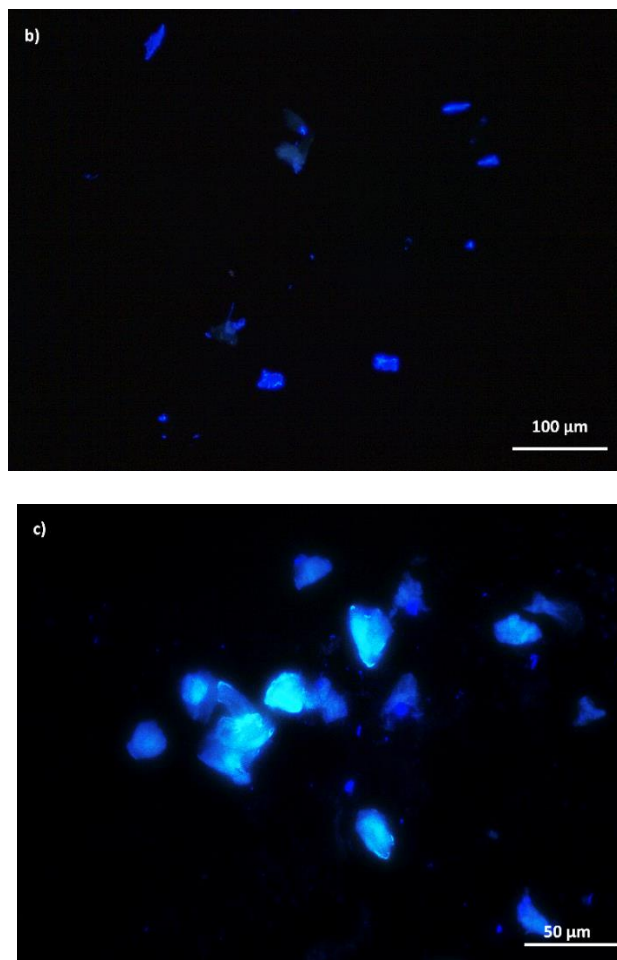


Figura 7.25. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa bicamada do 9VCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; c) 40x.

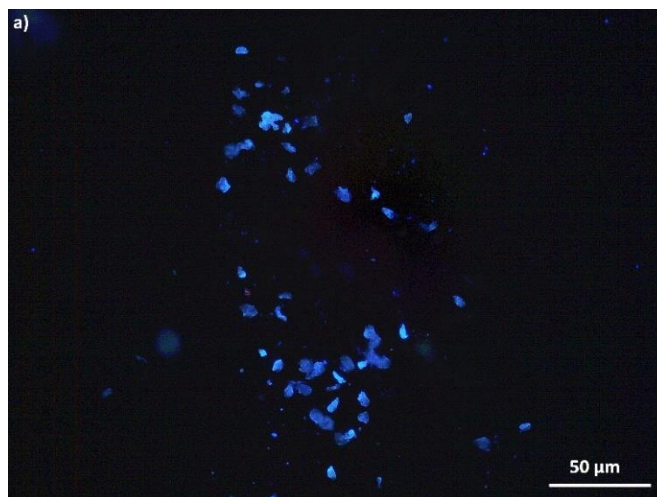


Figura 7.26. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa tricamada do 9VCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; b) 40x. (continua)

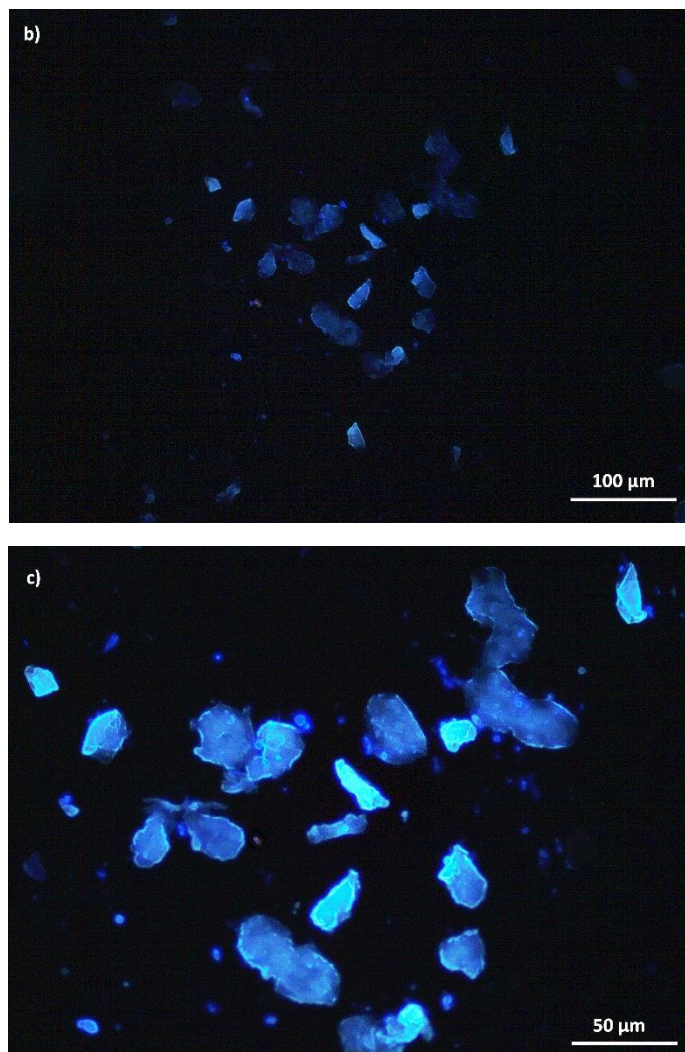


Figura 7.26. Imagens de microscopia de fluorescência do filme LbLa tricamada do 9VCz. Aumento: a) 10x; b) 20x; b) 40x.

7.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

7.3.3.1. Filmes finos do Poli(N-vinilcarbazol)

As Figuras 7.27 e 7.28 apresentam as micrografias eletrônicas de transmissão obtidas para o filme fino em monocamada do PVCz. Para a análise, o filme só pôde ser preparado por *casting*. Como se observa, o PVCz fornece filme com agregados distribuídos de forma uniforme e semelhantes por toda a massa.

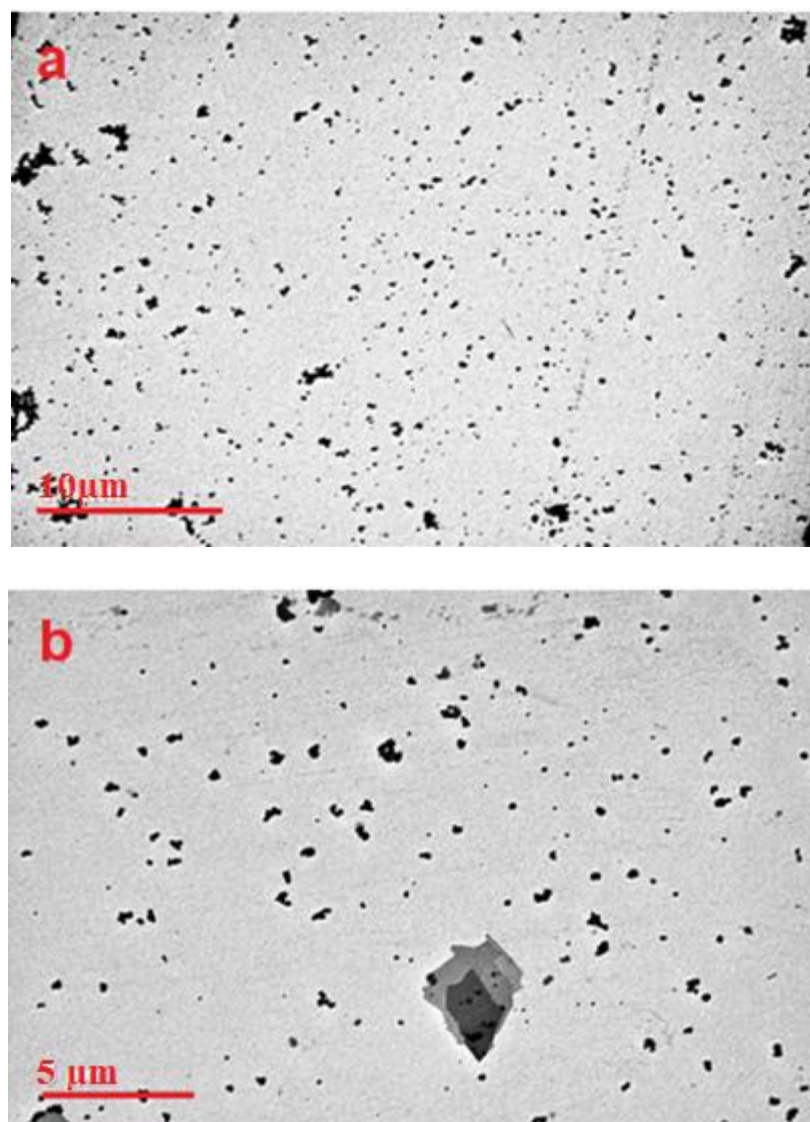


Figura 7.27. Imagens de TEM do filme fino em monocamada do PVCz. Escala: a) 10 μm ; b) 5 μm .

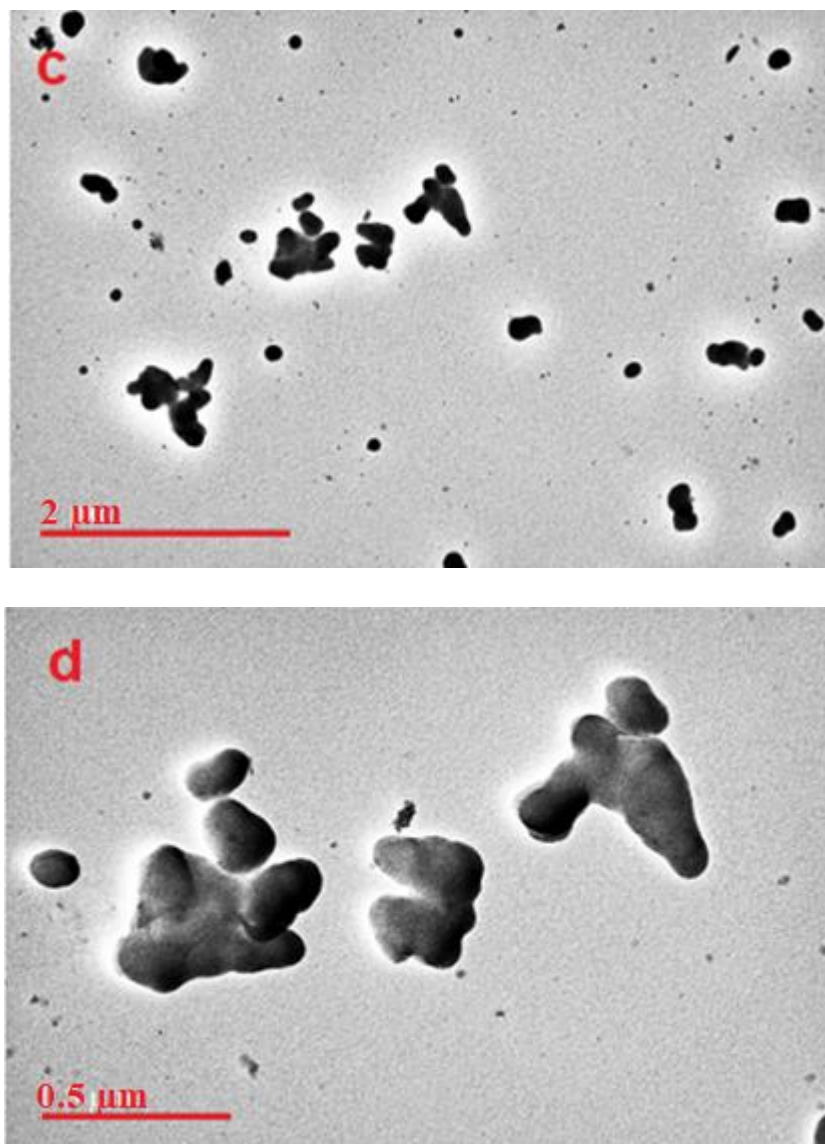


Figura 7.28. Imagens de TEM do Filme Fino em monocamada do PVCz. Escala: c) 2 μm ; d) 0,5 μm

A Figuras 7.29 e 7.30 apresenta as micrografias de transmissão obtidas para o filme em bicamada do PVCz. Observa-se também a agregação nesses filmes, no entanto, observa-se que eles se organizam de forma ordenada, para formar domínios uniformes, provavelmente como resultado da natureza da interação intercadeia que gera os excímeros parciais ou sanduíche, evidenciando que esse tipo de interação é preferencial neste material e que é devido a essa característica que o agregado

apresenta propriedades fotofísicas que podem ser bem determinadas e, inclusive controladas, podendo ser aproveitadas para a aplicação que se propõe, que é a de conversão de energia. Uma vez que a agregação se mostra uniforme, a deposição de mais camadas pode resultar em um aumento de certas características, como por exemplo, o rendimento quântico de fluorescência, além disso, significa que os estados excitados que podem ser aproveitados para os processos de conversão de energia não sofrem grandes alterações, uma vez que os agregados que se pode obter são bem determinados. Essa característica também é observada no filme tricamada, como mostram as Figuras 7.31 e 7.32. Nelas também os agregados permanecem homogêneos, arranjados em domínios que agora se definem.

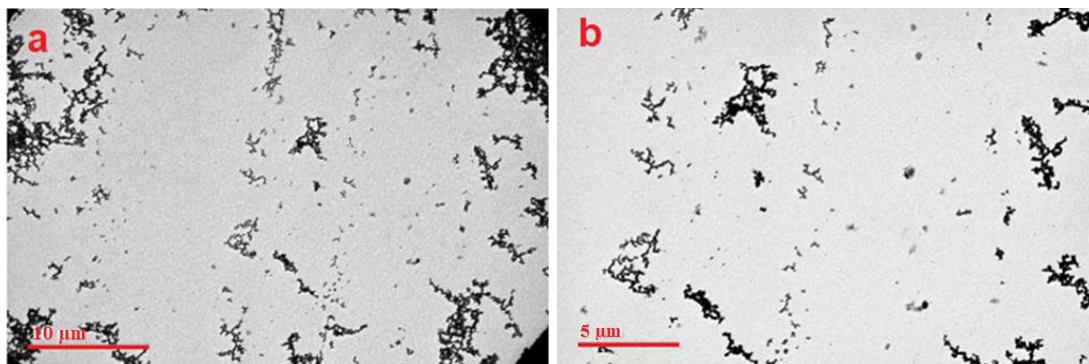


Figura 7.29. Imagens de MET do filme fino em bicamada do PVCz. Escala: a) 10 µm; b) 5 µm.

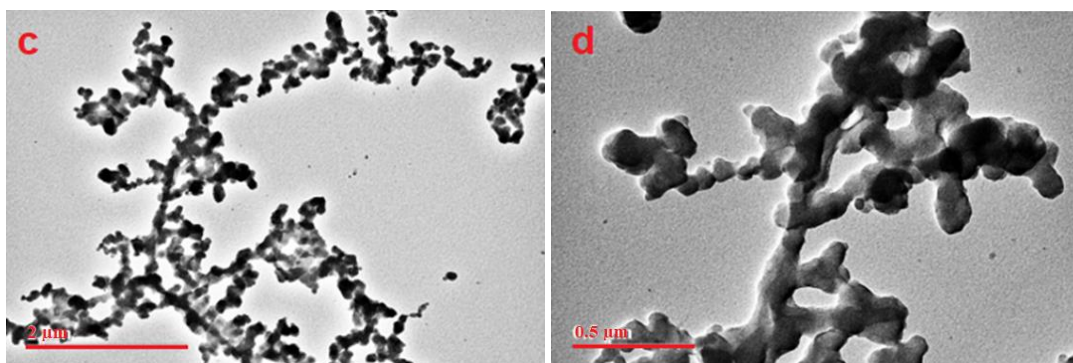


Figura 7.30. Imagens de MET do Filme Fino em bicamada do PVCz. Escala: c) 2 µm; d) 0,5 µm.

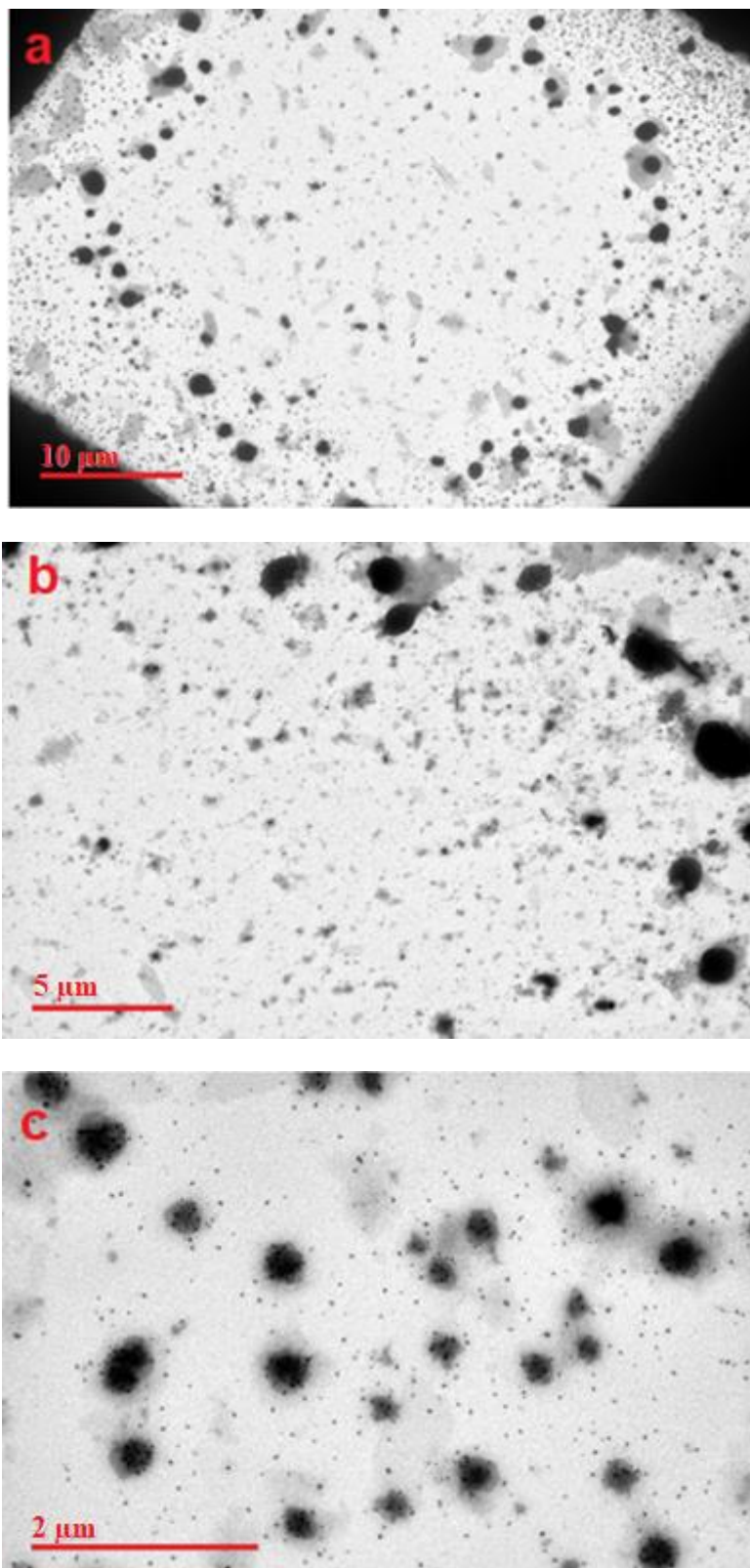


Figura 7.31. Imagens de MET do Filme Fino em tricamada do PVCz. Escala: a) 10 μm ; b) 5 μm ; c) 2 μm .

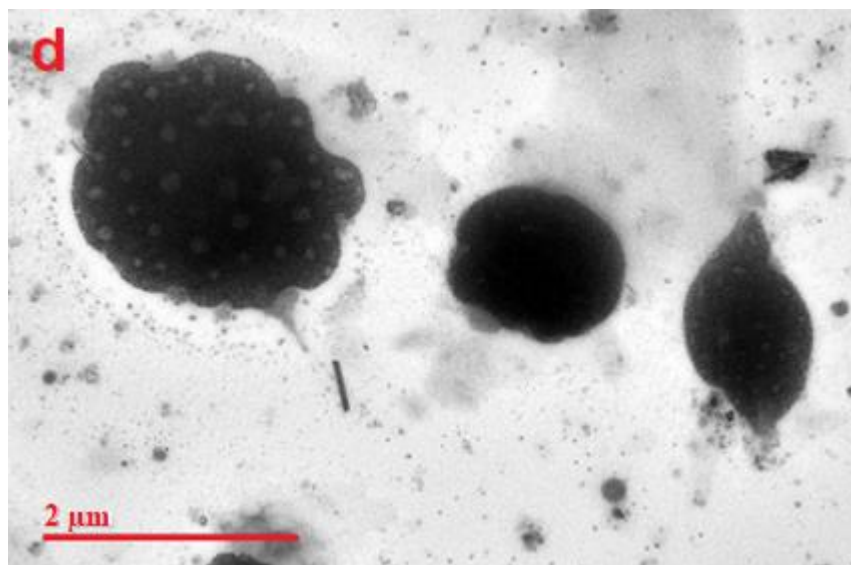


Figura 7.32. Imagens de MET do Filme Fino em tricamada do PVCz. Escala: d) 2 μm .

7.3.4. Análise Conjunta das Imagens de Microscopia

As imagens de MFA mostram que os filmes finos LbLs do 9VCz apresentam boa homogeneidade. A monocamada como mostra a figura 7.13, apresenta uma uniformidade superior a bicamada e tricamada. É possível observar que à medida que se deposita uma camada ocorre um decréscimo na homogeneidade da superfície do filme. Nos filmes finos em bicamada e tricamada, observamos uma homogeneidade na região central dos filmes, porém, a medida que se desloca para borda dos filmes a rugosidade e o surgimento de picos desproporcionais à área restante da superfície aumenta, evidenciado os efeitos de bordas que surgem em filmes finos formados por deposição via *spin-coating*. É possível observar que os filmes finos por automontagem do PVCz e do 9VCz apresentam uma semelhança na rugosidade dos filmes, uma vez que, ao se aumentar as camadas a formação de agregados aumenta como mostra a figura 7.14 e 7.16. No entanto, a figura 7.15, nos revela que pela técnica de *spin-coating* os filmes finos do PVCz diminuem a rugosidade e aumenta sua

homogeneidade à medida que se deposita as camadas. As formações dos filmes finos podem ser observadas sutilmente pelas imagens de microscopia de fluorescência, que nos revela um fundo de coloração azulada, região do espectro em que os materiais em estudo emitem luz. Além disso, observa-se imagens de agregados na superfície de todos os filmes. O que já era esperado, visto que os espectros de excitação e emissão dos filmes finos em ambas as técnicas tanto para o PVCz como para o 9VCz, nos sugere formação de agregados. As imagens 7.21 e 7.22 demonstram a formação desses agregados nos filmes finos automontados do PVCz, característica que também pode ser observada nas imagens de MFA dos filmes finos automontados do PVCz. As microscopias de fluorescência dos filmes finos LbLa do 9VCz, figura 7.24, 7.25 e 7.26 demonstram o aumento desses agregados assim como nas imagens de MFA, indicando que essa formação de agregados na superfície do filme leva a uma redução na intensidade das bandas de emissão de fluorescência como mostra a figura 7.5. As imagens de MET do PVCz foram obtidas por meio de filmes finos formados em mono, bi e tricamada com a deposição da solução sobre uma rede de cobre recoberta com carbono ultrafino. As imagens nos mostram que há a formação de filme, porém, com o aumento das camadas, agregados semelhantes aos da microscopia de fluorescência são observados. Não foi possível obter imagens de MET do 9VCz.

CAPÍTULO 8: CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os filmes finos produzidos apresentaram características fotofísicas e morfológicas interessantes do ponto de vista da aplicação em dispositivos fotovoltaicos. O fato de haver agregação que, em um primeiro momento, poderia ser considerado indesejável, já que é conhecido que defeitos em filmes pode levar à formação de *traps* que dificultam os processos de desativação dos estados eletrônicos excitados que poderiam render a transferência de energia desejada nesses dispositivos, se mostraram, na verdade, bastante vantajosos por ocorrerem de forma ordenada e com propriedades fotofísicas bem definidas. Como vimos, os espectros de fluorescência dos filmes finos LbLa do 9VCz evidenciaram agregação, pois observou-se que a emissão de fluorescência dos filmes ocorre na região de emissão característica de agregados na solução usada para o preparo do filme, no entanto, a estrutura vibracional foi mantida, evidenciando que não há mudança na geometria molecular. Também foi possível perceber a perda de estrutura vibracional em algum grau nos filmes finos preparados pela técnica de *spin-coating* quando comparados aos automontados. Em contraste, os espectros de fluorescência dos filmes finos do PVCz pela técnica de *spin-coating* mostraram uma resolução vibracional, o que não foi observado em qualquer filme fino automontado. Observou-se, pelos resultados de espectroscopia de fluorescência com resolução temporal obtidos para as soluções que deram origem aos filmes estudados neste trabalho, que os agregados estavam presentes desde a solução e que os estados eletrônicos dos excímeros acessados na excitação têm maiores tempos de vida de fluorescência que as unidades carbazol isoladas, presentes também nas soluções, indicando que eles são mais estáveis. Além disso, observou-se que há um deslocamento das curvas de decaimento de fluorescência com relação à referência, o

que é evidência de processos de transferência de energia não radiativa ocorrendo nesses sistemas. Por esses resultados, é surpreendente o fato de que um sistema agregado pode ser mais promissor que um sistema livre de agregados na aplicação de conversão energética, mas é o que se conclui para os materiais ora estudados. Apenas se os agregados derem origem a defeitos que funcionem como traps para os portadores de carga é que filmes desses materiais não seriam bons candidatos à aplicação. Nesse sentido, é indispensável uma avaliação acurada da morfologia, e isso foi feito nesse trabalho. Pelas análises complementares de diversas técnicas de microscopia, evidenciou-se que os filmes apresentaram características morfológicas bastante interessantes. Pelas imagens de MFA foi possível observar que a técnica de formação de filmes finos por *spin-coating* apresenta uma maior homogeneidade para ambos os materiais. Observa-se também, que o aumento das camadas nos filmes LbLa do 9VCz gera mais agregação, evidenciado nas imagens de MFA e de microscopia de fluorescência. Pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi possível observar a formação de domínios nos filmes e a espessura final dos filmes evidencia interpenetração das camadas como efeito da reorganização com adição da solução seguinte. Isso é uma vantagem por eliminar efeitos de interface.

CAPÍTULO 9: PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Verificar os mecanismos de desativação e de transferência de energia nos filmes finos por meio da espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo.
- ✓ Confeccionar dispositivos fotovoltaicos usando os materiais estudados como uma camada ativa e também usando a melhor técnica de formação de filme fino descrita nesse trabalho.
- ✓ Avaliar aplicação do estudo realizado na confecção de dispositivos eletroluminescentes em combinação com outros materiais.
- ✓ Realizar um estudo sobre a aplicação do 9-vinilcarbazol e do Poli(N-vinilcarbazol) na área odontológica.
- ✓ Prosseguir os estudos e a capacitação nas técnicas de microscopia e espectroscopia variadas, em nível de doutorado, com o intuito de aprofundar os conhecimentos dessas técnicas, principalmente na aplicação do estudo e desenvolvimentos de materiais multifuncionais e contribuir para o progresso da ciência.

CAPÍTULO 10: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRECHT, T. R. et al. Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity. **Journal of Applied Physics**, v. 69, n. 2, p. 668–673, 1991.

ALENCAR, L. D. S. et al. High fluorescence quantum efficiency of CdSe / ZnS quantum dots embedded in GPTS / TEOS-derived organic / silica hybrid colloids. **CHEMICAL PHYSICS LETTERS**, v. 599, p. 63–67, 2014.

ALENCAR, W. S. et al. Synergistic interaction between gold nanoparticles and nickel phthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 25, p. 5086, 2009.

BARROW, G. M. **Introduction to Molecular Spectroscopy**, 1962.

BIRKS, J. B. **Photophysics of Aromatic Molecules**. Manchester: [s.n.].

BORGES, J. et al. Layer-by-layer assembly of light-responsive polymeric multilayer systems. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 36, p. 5624–5648, 2014.

CHIQUITO, A. J. O Potencial de Lennard-Jones : Aplicação a Moléculas Diatômicas. **Quantum**, v. 21, n. 2, p. 242–249, 1999.

DASKEVICIENE, M. et al. Carbazole-based enamine: Low-cost and efficient hole transporting material for perovskite solar cells. **Nano Energy**, v. 32, n. January, p. 551–557, 2017.

DAVIDSON, D. B. M. M. W. **Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging**. Second ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

DAVIDSON, K. et al. Solution Behavior of Poly (N-Vinyl Carbazole) and N-Vinyl Carbazole / Methyl Acrylate Copolymers. **Physics**, p. 963–978, 1996.

DECHER, G.; HONG, J. D.; SCHMITT, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. **Thin Solid Films**, v. 210–211, n. PART 2, p. 831–835, 1992.

DÖRR, J. M. et al. BBA - Biomembranes Solubilization of human cells by the styrene – maleic acid copolymer: Insights from fluorescence microscopy. **BBA - Biomembranes**, v. 1859, n. 11, p. 2155–2160, 2017.

DUTTA, A. Spectroscopic study of nonamphiphilic carbazole assembled in Langmuir-Blodgett films: Aggregation induced reabsorption effects. **Langmuir**, v. 12, n. d, p. 5909–5914, 1996.

EATON, P. Atomic Force Microscopy. 2010.

ENGELBORGHES, Y.; EDITORS, A. J. W. G. V. **Fluorescence Spectroscopy and Microscopy**. [s.l: s.n.].

FARIA, A. C. R. Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de Polieletrólitos / TiO₂ / CdSe Para Aplicação na Geração de Hidrogênio a Partir da Fotocatálise da Água Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de Polieletrólitos / TiO₂ / CdSe. 2016.

FENG, L. et al. Preparation and Biofunctionalization of Multicolor Conjugated Polymer Nanoparticles for Imaging and Detection of Tumor Cells. **Advanced Materials**, p. 3926–3930, 2014.

GAFNI, A.; MODLIN, R. L.; BRAND, L. Analysis of fluorescence decay curves by

means of the Laplace transformation. **Biophysical Journal**, v. 15, n. 3, p. 263–280, 1975.

GALLEGO, J.; MENDICUTI, F.; MATTICE, W. L. Energy Migration in Poly (N - Vinyl Carbazole) and Its Copolymers with Methyl Methacrylate : Fluorescence Polarization , Quenching , and Molecular Dynamics. **Jornal of polymer Science**, p. 1615–1626, 2003.

GAZIT, E.; ALBERTAZZI, L. Studying structure and dynamics of self-assembled peptide nanostructures using fluorescence and super resolution microscopy. **Chemical Communications**, p. 7294–7297, 2017.

GHIGGINO, K. P.; WRIGHT, R. D.; PHILUPS, D. Excimer Kinetics in poly(n-vinyl carbazole). **European Polymer Journal**, v. 14, p. 9–11, 1978.

GRATIA, P. et al. A Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Twin Derivative: An Efficient Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 39, p. 11409–11413, 2015.

HEO, J. H. et al. Efficient inorganic–organic hybrid heterojunction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors. **Nature Photonics**, v. 7, n. 6, p. 486–491, 2013.

HOGUE, I. B. et al. Cellular Mechanisms of Alpha Herpesvirus Egress : Live Cell Fluorescence Microscopy of Pseudorabies Virus Exocytosis. **PLOS**, v. 10, n. 12, 2014.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004.

HU, B.; YANG, Z.; KARASZ, F. E. Electroluminescence of pure poly(N-vinylcarbazole) and its blends with a multiblock copolymer. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 4, p. 2419–2422, 1994.

JOHNSON, G. E. Emission properties of vinylcarbazole polymers. **The Journal of Chemical Physics**, v. 62, n. 12, p. 4697–4709, 1975.

KARTHIK, D. et al. Synthesis, characterization and electroluminescence of carbazole-benzimidazole hybrids with thiophene/phenyl linker. **Dyes and Pigments**, v. 133, p. 132–142, 2016.

KING, G. A. et al. Revealing the competition between peeled ssDNA , melting bubbles , and S-DNA during DNA overstretching using fluorescence microscopy. **PNAS**, v. 110, n. 10, p. 1–6, 2013.

KITTEL, C.; FAN, H. Y. **Introduction to Solid State Physics**. [s.l: s.n.]. v. 25

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy**. [s.l: s.n.].

MARCELO, A. P. et al. Microscopia de Varredura por Força : uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros . 1997.

MARTINS, T. D. Propriedades Fotofísicas De Polímeros Modificados Com Grupos Emissores: Polietilenos Reticulados e Poli(Metacrilatos de Metila). p. 192, 2006.

MCKENDRICK, K. G. **Principles and Applications of Photochemistry**. [s.l: s.n.]. v. 36

MEDICI, B.; BONON, A. Fotofísica de blendas do copolímero fluoreno fenileno-vinileno (PFO-MEHPV) com o Poli(Vinilcarbazol). p. 73, 2012.

MONTALTI, M. et al. **Handbook of Photochemistry**. [s.l: s.n.].

MUELLER, M. R.; TRUHLAR, D. G. **Fundamentals of Quantum Chemistry: Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations**. [s.l:

s.n.], v. 55

NETZER, L.; SAGIV, J. A New Approach to Construction of Artificial Monolayer Assemblies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, n. 3, p. 674–676, 1983.

NG, D.; GUILLET, J. E. Interpretation of the Excimer Kinetics of Poly(N-vinylcarbazole) and 1,3-Dicarbazolypropene in Dilute Solutions. **Macromolecules**, v. 14, n. 2, p. 405–409, 1981.

PATERNIO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; JUNIOR, O. N. O. Filmes Poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: preparação, propriedades e aplicações. **Química nova**, v. 24, n. 2, p. 228–235, 2001.

PETER ATKINS, R. F. **Molecular Quantum Mechanics**. 4. ed. Oxford: Oxford University Press Inc, 2005.

PHOTOCHEMISTRY, P. Temperature Dependence of Excimer Formation in N-Vinyl Carbazole Polymers. **Polymer Photochemistry**, v. 5, p. 179–190, 1984.

PLATT, J. R. Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 17, n. 5, p. 484–495, 1949.

RAPOSO, M; JUNIOR, O. N. O. Adsorption Mechanisms in Layer-by-Layer Films. 1998.

RAY, K. Spectroscopic Study of Nonamphiphilic 9-Phenylcarbazole Assembled in Langmuir-Blodgett Films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 4, p. 569–575, 1997.

ROBERTS, A. J. et al. Temperature dependence of excimer formation and dissociation

in poly(N-vinylcarbazole). **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 77, n. 11, p. 2725, 1981.

ROBERTS, A. J.; CURETON, C. G.; PHILLIPS, D. Time-Resolved Emission Studies Of Poly(N-Vinyl Carbazole) using Pulsed Laser Excitation. **Chemical Physics Letters**, v. 72, n. 3, p. 554–556, 1980.

SAKAI, H. et al. Fluorescence dynamics of poly (N-vinylcarbazole) in fluid solution. Multivariate analysis of time-resolved fluorescence spectra. **Chemical Physics Letters**, v. 208, n. 3–4, p. 283–289, 1993.

SAMUEL, I. D. W. et al. Picosecond Time-Resolved Photoluminescence of PPV Derivatives. **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1–3, p. 497–500, 1997.

SATHIYAN, G. et al. Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application. **Tetrahedron Letters**, v. 57, n. 3, p. 243–252, 2016.

SHI, H. et al. Synthesis, aggregation-induced emission, and electroluminescence properties of a novel emitter comprising tetraphenylethene and carbazole moieties. **Synthetic Metals**, v. 220, p. 356–361, 2016.

SIVAKUMAR, R. et al. Ruthenium(II) complexes incorporating carbazole–diazfluorene based bipolar ligands for dye sensitized solar cell applications. **New J. Chem.**, v. 41, n. 13, p. 5605–5612, 2017.

SIWACH, B.; SHARMA, S.; MOHAN, D. Structural , optical and morphological properties of ZnO / MWCNTs nanocomposite photoanodes for Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Application. **Journal of Integrated Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 1–4, 2017.

SKILTON, P. F.; SAKUROVS, R. Energy Migration and Excimer Formation in a Vinyl Carbazole-Fumaronitrile Copolymer. **Polymer Photochemistry**, v. 2, p. 409–418, 1982.

SOUZA, S. T. DE. Microscopias de Varredura por Sondas Aplicadas ao Estudo de Amostras Biológicas, Vítreas e Cerâmicas. p. 134, 2014.

STRICKLER, S. J.; BERG, R. A. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 4, p. 814–822, 1962.

SUTTER-FELLA, C. M. et al. Sodium Assisted Sintering of Chalcogenides and Its Application to Solution Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Thin Film Solar Cells. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 3, p. 1420–1425, 2014.

SUZUKI, H. Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. p. 4, 1967.

TANG, C. et al. A versatile efficient one-step approach for carbazole-pyridine hybrid molecules: highly efficient host materials for blue phosphorescent OLEDs. **Chemical Communications**, v. 51, n. 9, p. 1650–1653, 2015.

TRAUB, M. C. et al. Unmasking Bulk Exciton Traps and Interchain Electronic Interactions with Single Conjugated Polymer Aggregates. **ACS NANO**, n. 1, p. 523–529, 2012.

UZUM, A. et al. Sprayed and Spin-Coated Multilayer Antireflection Coating Films for Nonvacuum Processed Crystalline Silicon Solar Cells. **International Journal of Photoenergy**, v. 2017, 2017.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: principles and applications**. [s.l: s.n.].

VOIGTLÄNDER, B. **Scanning Probe Microscopy**. [s.l.: s.n.].

VOZAR, S. et al. Automated spin-assisted layer-by-layer assembly of nanocomposites. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 2, p. 3–7, 2009.

WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry**. 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy - Basics IBook**, 1996.

WU, X. et al. A carbazole-oxadiazole diad molecule for single-emitting-component white organic light-emitting devices (WOLEDs). **Tetrahedron**, v. 70, n. 11, p. 2015–2019, 2014.

XIANG, C. et al. Efficiency Roll-Off in Blue Emitting Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes with Carbazole Host Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 9, p. 1463–1469, 2016.

XIANG, Y.; LU, S.; JIANG, S. P. Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7291, 2012.

XIAO, M. et al. A fast deposition-crystallization procedure for highly efficient lead iodide perovskite thin-film solar cells. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 37, p. 9898–9903, 2014.

XIE, Z.; WÜRTNER, F. Hybrid Photoconductive Cathode Interlayer Materials Composed of Perylene Bisimide Photosensitizers and Zinc Oxide for High Performance Polymer Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 16, 2017.

XU, B. et al. Carbazole-Based Hole-Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells and Perovskite Solar Cells. **Advanced Materials**, v. 26, n. 38, p. 6629–6634, 2014.

YAMAMOTO, M.; YOSHIDA, P. Intramolecular Exciplex Formation in Cz-(CH₂)_n-OCO-C₆H₆-COOCH₃. **Chemistry Letters**, p. 351–354, 1976.

YE, T.; CHEN, J.; MA, D. Electroluminescence of poly(N-vinylcarbazole) films: fluorescence, phosphorescence and electromers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 47, p. 15410–15413, 2010.

YU, H. et al. Exciton-Induced Degradation of Carbazole-Based Host Materials and Its Role in the Electroluminescence Spectral Changes in Phosphorescent Organic Light Emitting Devices with Electrical Aging. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 16, p. 14145–14152, 2017.

ZANG, Z.; TANG, X. Enhanced fluorescence imaging performance of hydrophobic colloidal ZnO nanoparticles by a facile method. **JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS**, v. 619, p. 98–101, 2015.

ZHANG, H. et al. Conformational transition of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-p-phenylene vinylene] in solutions: solvent-induced emitter change. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 147, n. 1, p. 15–23, 2002.

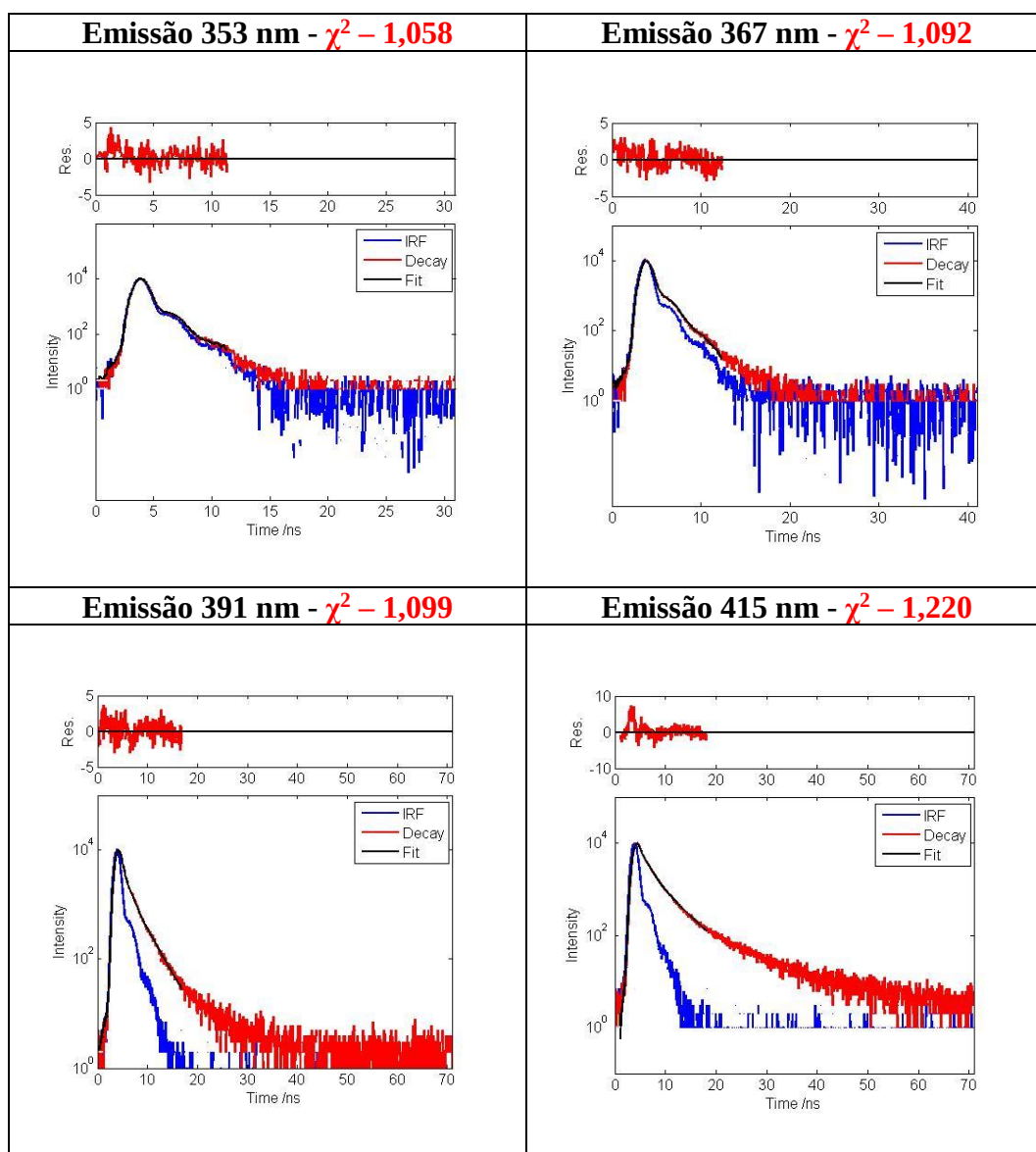
ZHANG, Z. et al. Prony's method for exponential lifetime estimations in fluorescence-based thermometers. **Review of Scientific Instruments**, v. 67, n. 7, p. 2590, 1996.

APÊNDICE

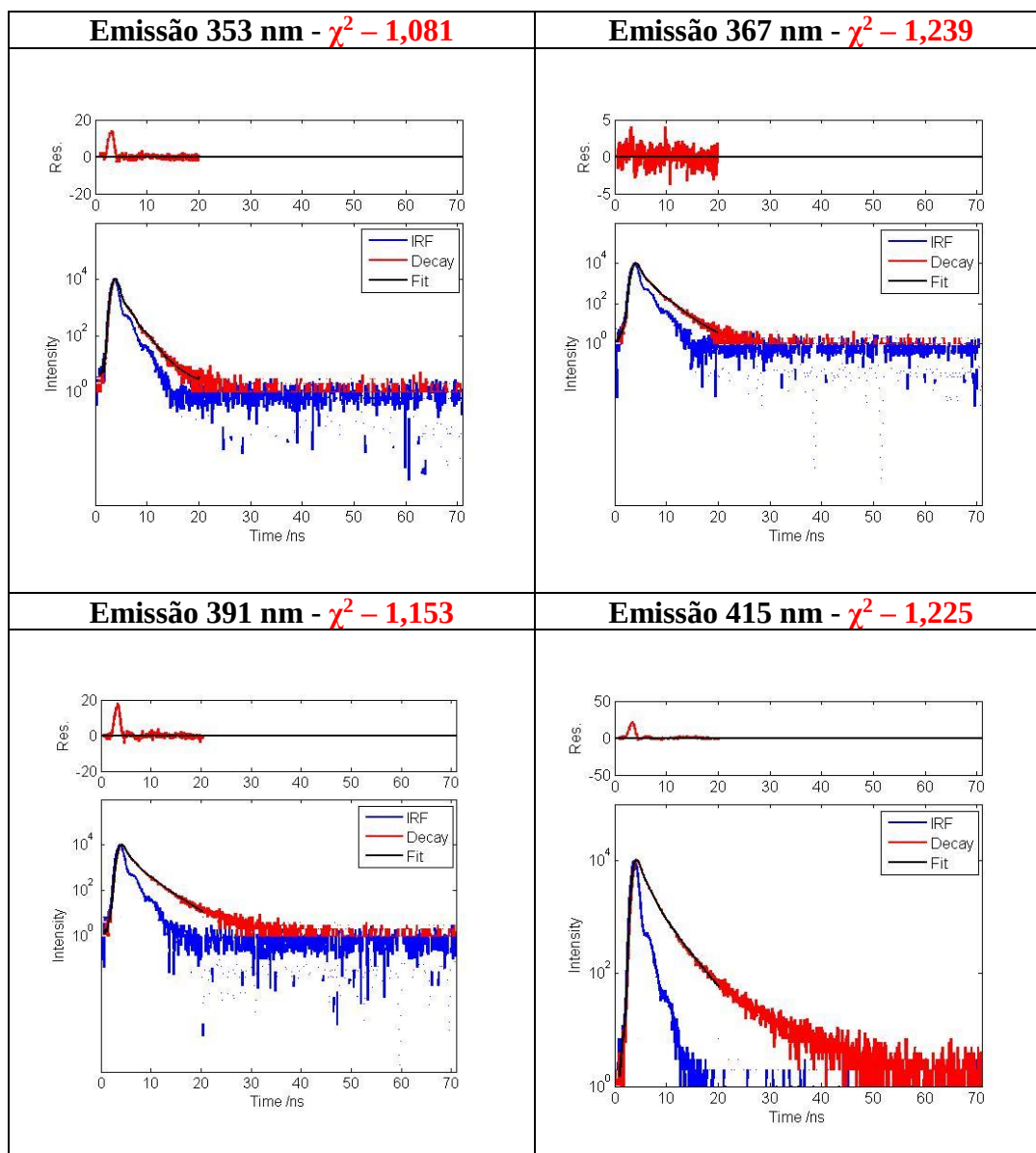
Apêndice 1: Tratamento das curvas de decaimento de fluorescência obtidas em diferentes comprimentos de onda de emissão para as soluções do PVCz.

Excitação em 345 nm.

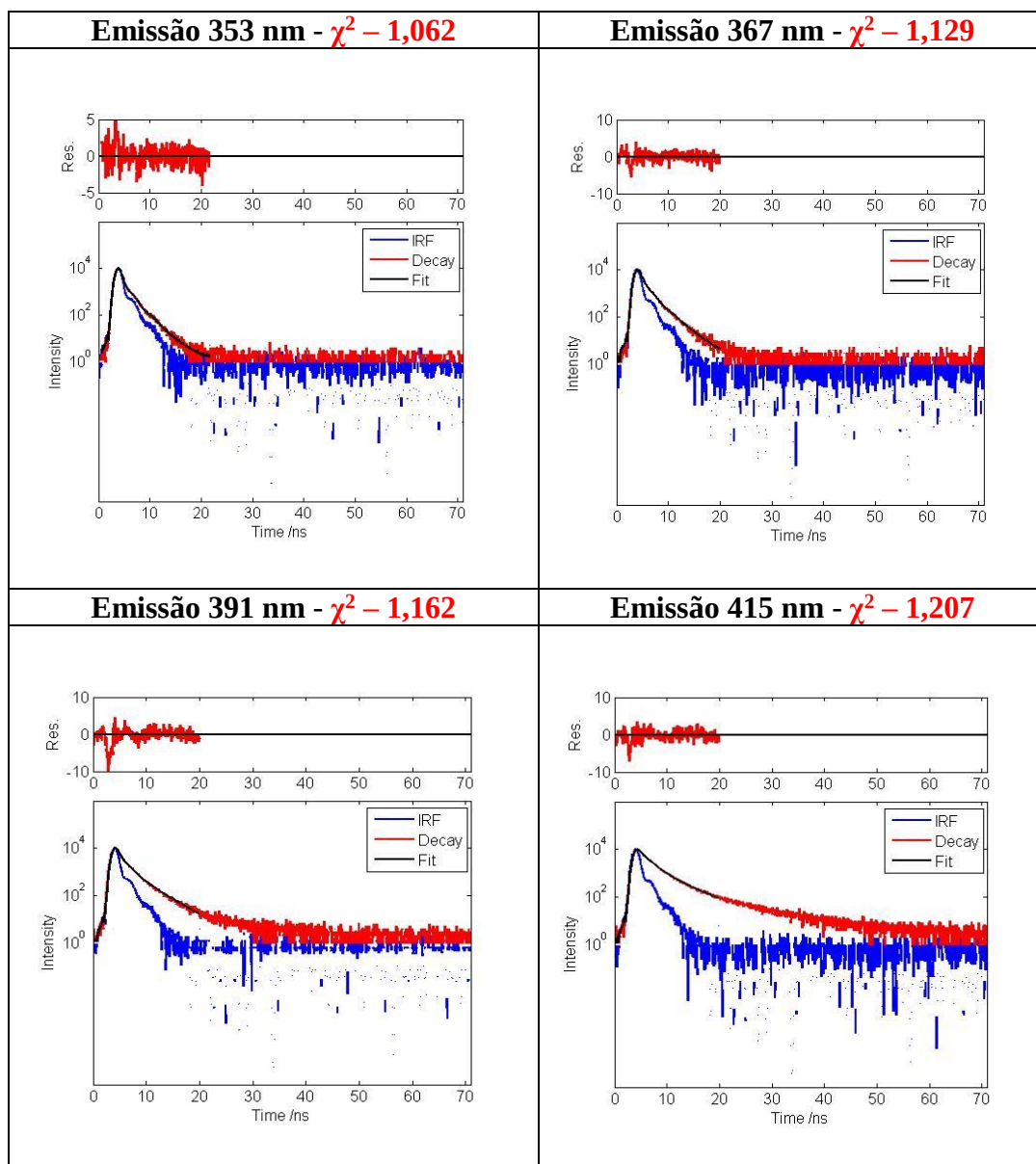
Solução 10^{-2} g L^{-1}



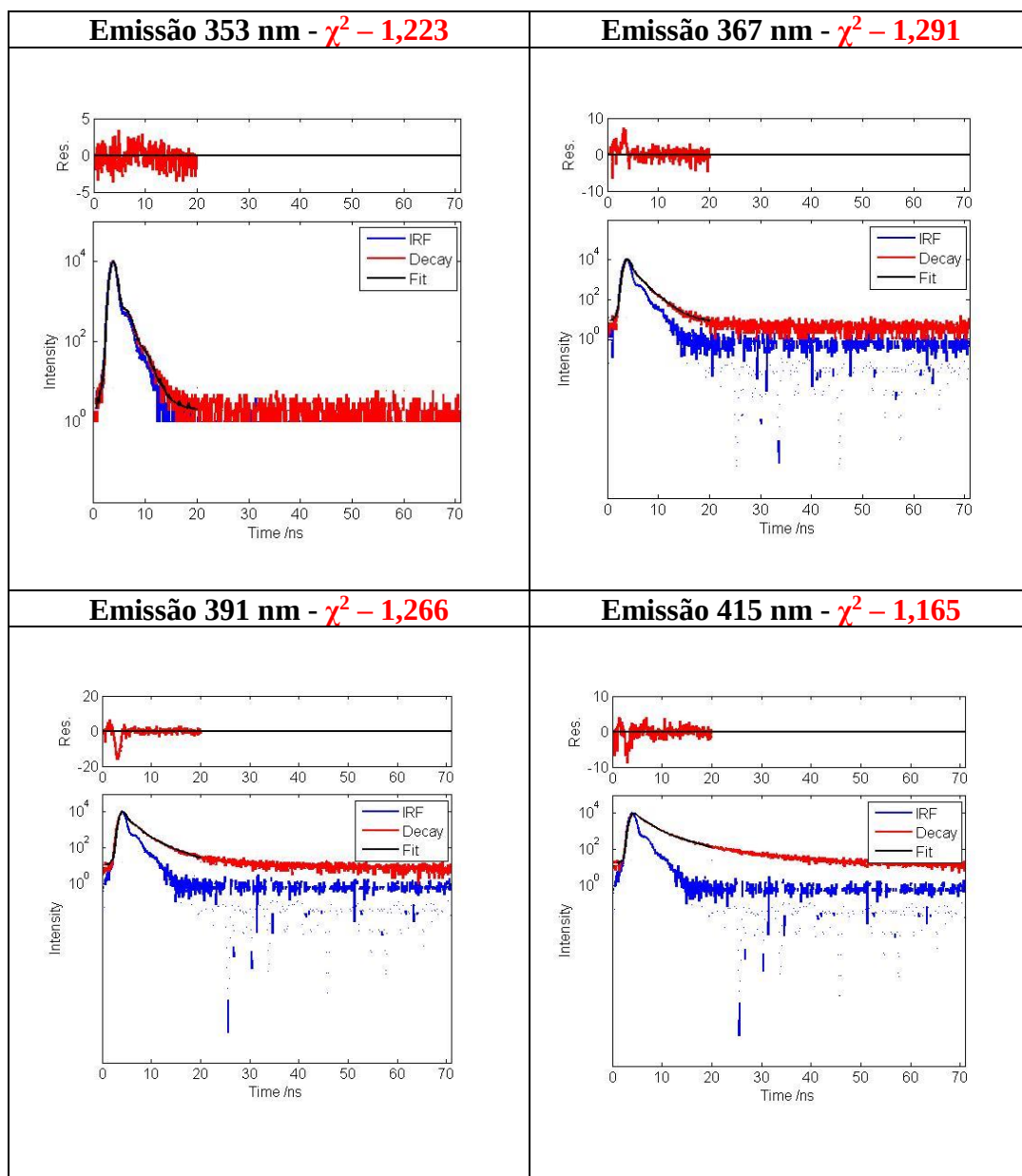
Solução 10^{-3} g L^{-1}



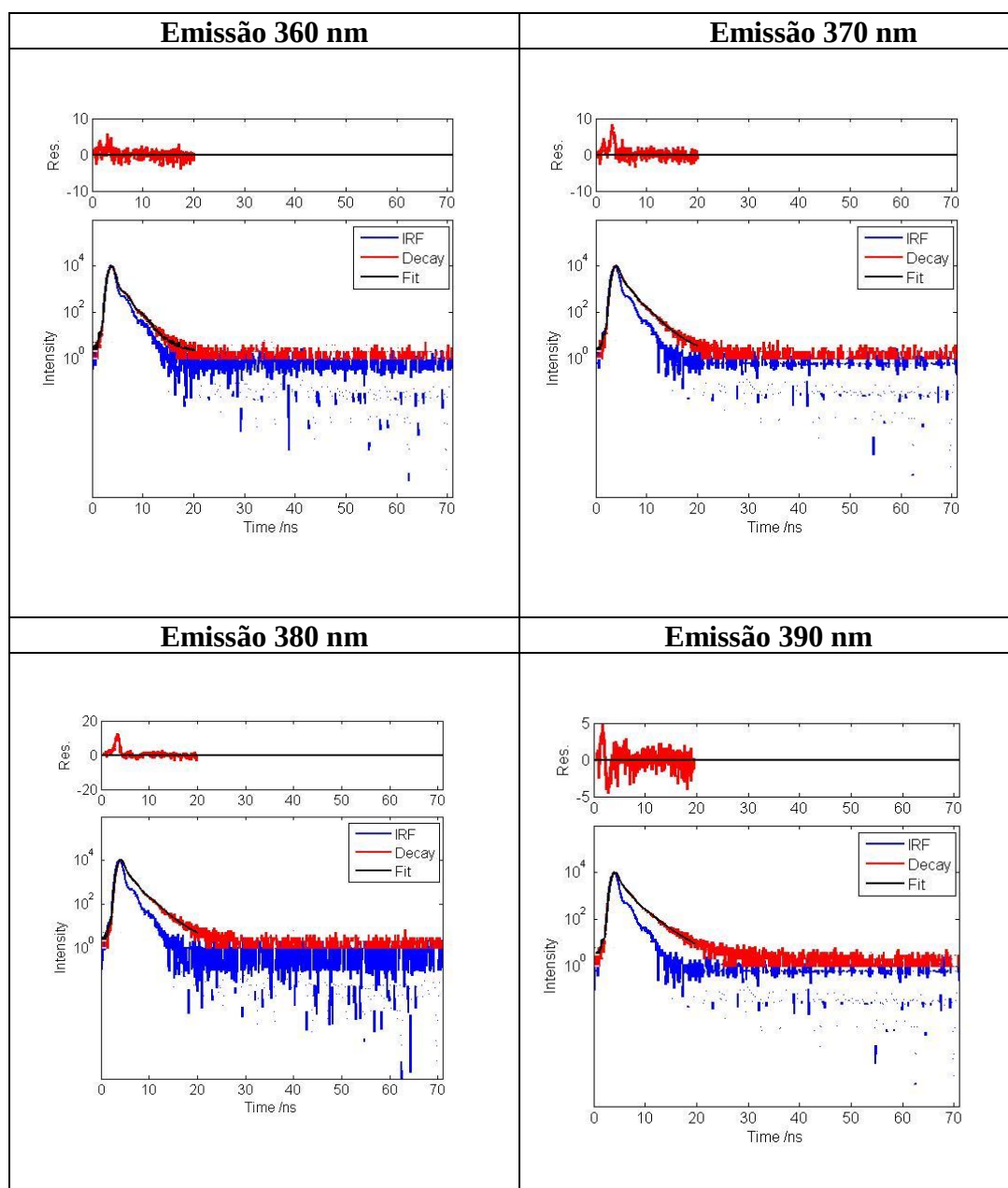
Solução 10^{-4} g L^{-1}

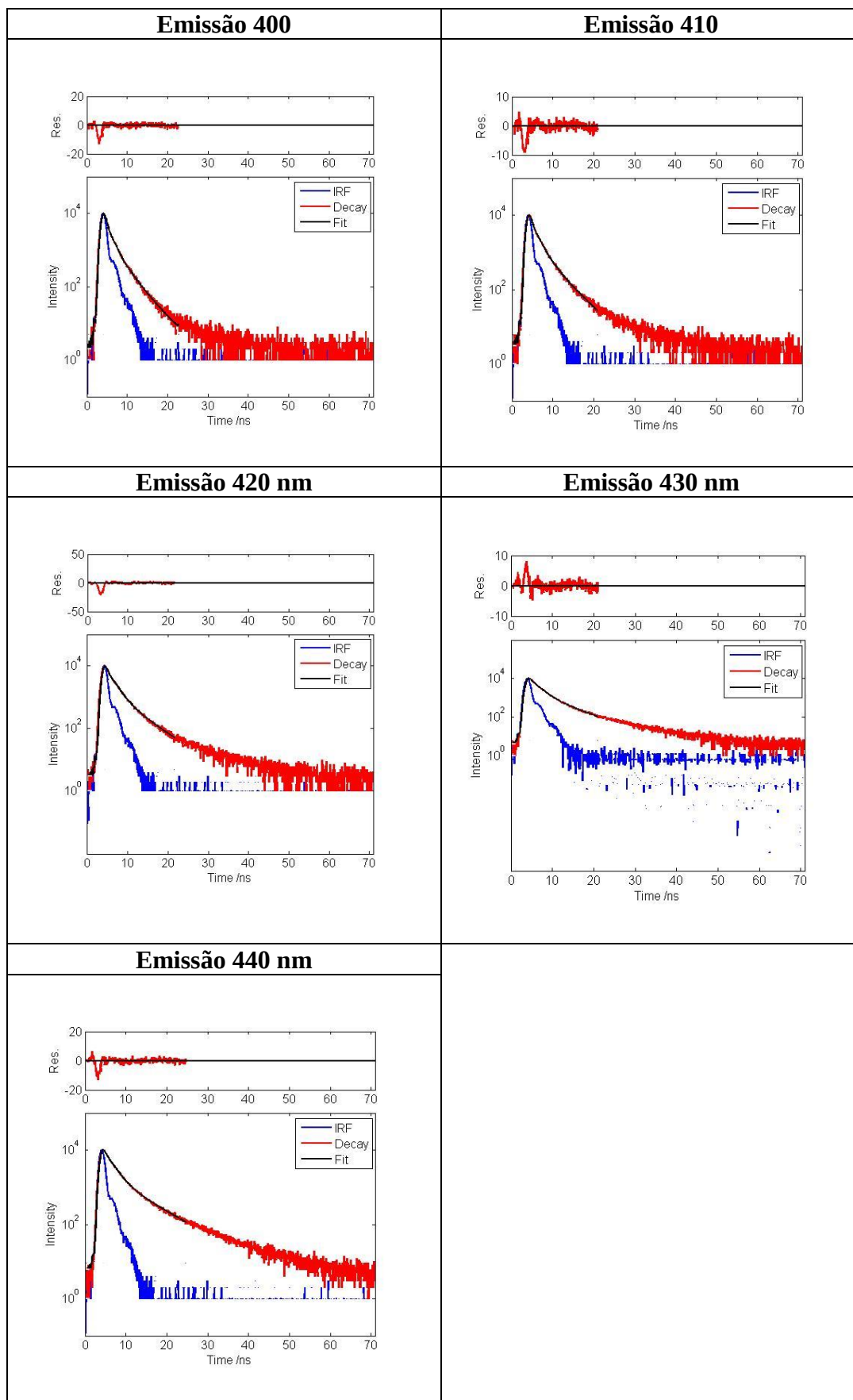


Solução 10^{-5} g L^{-1}

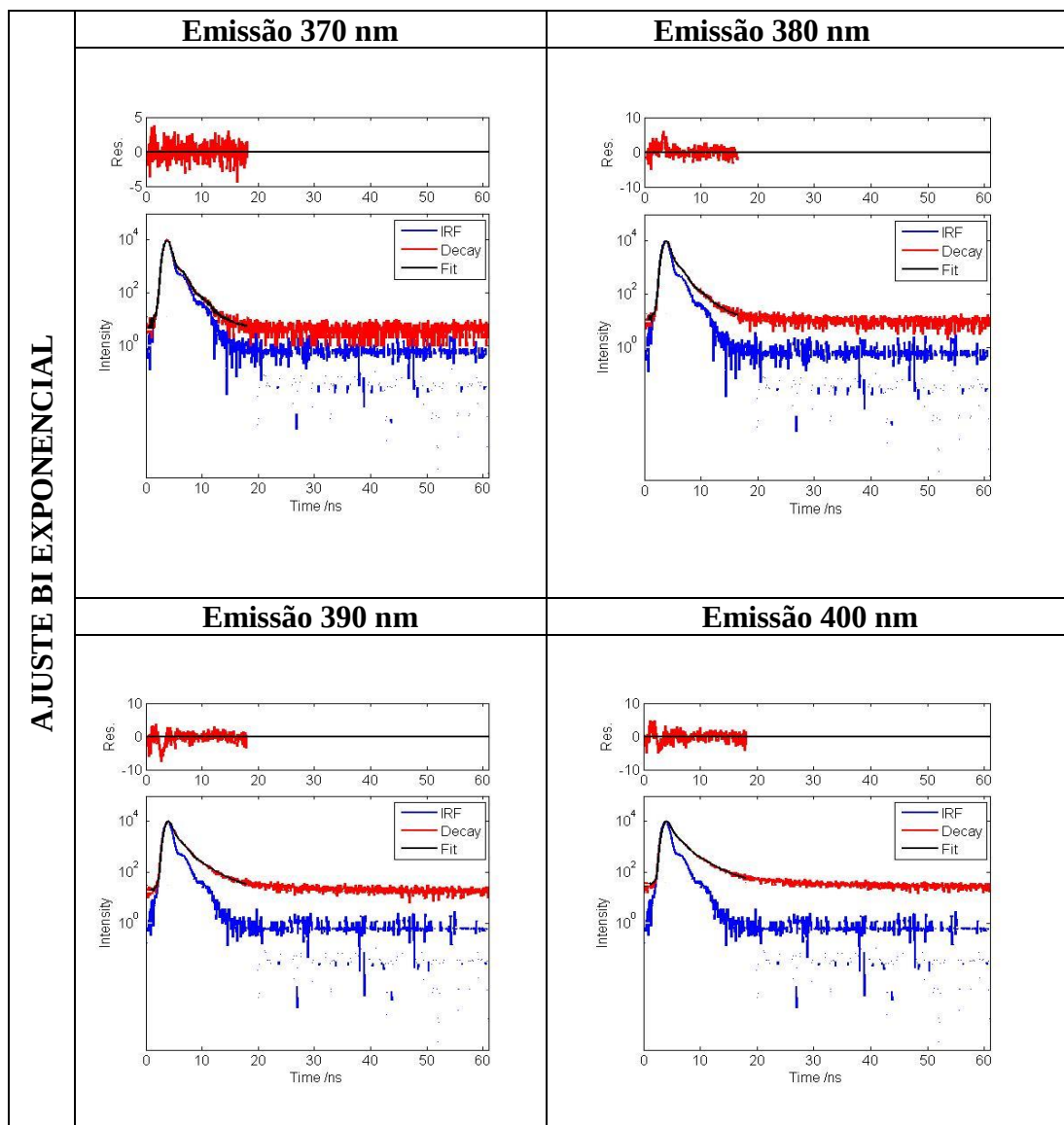


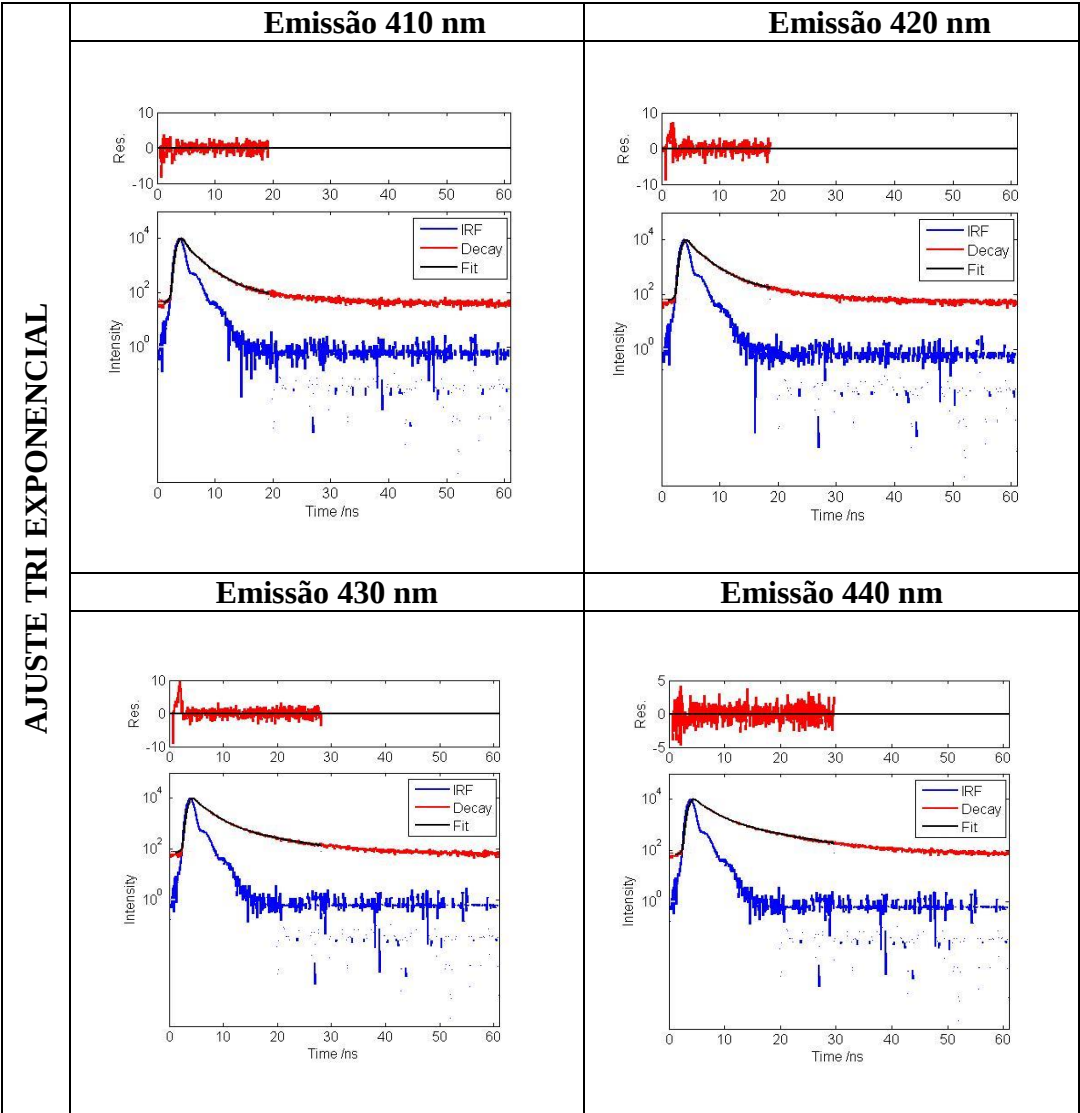
Apêndice 2: Tratamento das curvas de decaimento de fluorescência obtidas do experimento TRES realizado para a solução 10^{-5} g L⁻¹ do PVCz. Comprimento de onda de excitação = 345 nm, faixa de emissão de 360 a 440 nm.





Apêndice 3: Tratamento das curvas de decaimento de fluorescência obtidas do experiment TRES realizado para a solução 10^{-4} mol L⁻¹ do 9VCz – solução usada para confecção dos filmes. Comprimento de onda de excitação = 345 nm, faixa de emissão de 370 a 440 nm.





SÚMULA CURRICULAR

1. Informações Pessoais

Nome completo: Diéricon Sousa Cordeiro

Endereço eletrônico: diericonquimicaufg@gmail.com

Naturalidade: Nerópolis-GO

Data de Nascimento: 06/12/1992

Filiação: Eldina Maria de Sousa e Marco Alves Cordeiro

2. Formação Acadêmica

Mestrado Acadêmico em Química – Universidade Federal de Goiás – UFG

Março de 2016 – Janeiro de 2018

Bacharelado Pleno em Química – Universidade Federal de Goiás – UFG

Fevereiro de 2012 – Fevereiro de 2016

3. Produção Científica

3.1. Trabalhos apresentados em reuniões científicas

- 1. CORDEIRO, D. S.; MARTINS, T. D. .** Luminescent properties of N-vinylcarbazole and derivatives for photovoltaic device. In: XVI SBPMat - Brazilian Materials Research Society, 2017, Gramado - RS. Book of Abstracts, 2017.
- 2. CORDEIRO, D. S.; MARTINS, T. D. .** Morphological and Photophysical studies of carbazole and PVK thin film: effects of the preparation technique. In: XIV Brazilian Materials Research Society Meeting (SBPMat), 2015, Rio de Janeiro. Book of Abstracts, 2015.
- 3. CORDEIRO, D. S.; MARTINS, T. D. .** Caracterização morfológica e fotofísica de filmes finos de derivados de carbazol. 1º Workshop da Pós-Graduação em Química da UFG.
- 4. CORDEIRO, D. S.; MARTINS, T. D. .** Luminescence Properties of Thin Films of Carbazole Derivatives. In: XIII Brazilian MRS Meeting (SBPMAT), 2014, João Pessoa. Book of Abstracts, 2014.
- 5. CORDEIRO, D. S.; MARTINS, T. D. .** Fotofísica das Unidades Carbazol em Solução e em Filmes Finos - O Papel das Interações Inter e Intramoleculares. In: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2013, Rio de Janeiro. Resumo ABQ, 2013.

3.2. Capítulos de livros publicados

1. MARTINS, T. D. ; COLMATI JUNIOR, F. ; Ribeiro, A.C.C ; **CORDEIRO, D. S.** ; Camargo, H.S ; DIAS, D. L. ; SOUZA, G. A ; COSTA FILHO, P. A. . Supramolecular Materials for Optical and Electrochemical Biosensors. In: Toonika Rinken. (Org.). Título do livro: Biosensors - Micro and Nanoscale Applications. 1ed.Croacia: Intech, 2015, v. , p. 137-164.

3.3. Capítulos de livros em processo de publicação/redação

1. New materials to solve energy issues through photochemical and photophysical processes: the kinetics involved. Título do livro: *Advanced Chemical Kinetics*. Intech.

2. Production of hydrogen and their use in proton exchange membrane fuel cells. Título do livro: *Advances In Water Splitting Technologies - Hydrogen Generation For Future Energy Demand*. Intech.

3.3. Prêmios

1. Pôster Premiado da Área de Físico-Química, 1º Workshop da Pós-Graduação em Química UFG.

4. Atividades Científicas e Acadêmicas

1. Iniciação científica voluntária – Laboratório de Espectroscopia e Nanomateriais.

Janeiro de 2013 – Maio de 2014.

2. Iniciação Tecnológica e Industrial – Bolsista CNPq – Laboratório de Espectroscopia e Nanomateriais.

Junho de 2014 – Março de 2016.

3. Representante discente de graduação – Conselho Diretor IQ.

Fevereiro de 2013 – Março de 2016.

4. Representante discente de pós-graduação – Conselho Diretor IQ.

2017 – atual.

5. Membro da Comissão de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química UFG.

2017 – atual.

6. Monitor de Química Geral – Instituto de Química UFG

Março de 2012 – Dezembro de 2013

7. Vice-Presidente do Centro Acadêmico IQ-UFG. 2013-2014

8. Presidente do Centro Acadêmico IQ-UFG. 2015-2016.

5. Participação em Congressos e Encontros Científicos

- 1. XVI SBPMat - Brazilian Materials Research Society. 2017.**
- 2. 1° Workshop da Pós-Graduação em Química da UFG. 2015.**
- 3. XIV SBPMat - 8th International Summit on Organic and Hybrid Solar Cells Stability. 2015.**
- 4. XIV SBPMat - Brazilian Materials Research Society. 2015.**
- 5. IV Congresso de Engenharia e Tecnologia. 2014.**
- 6. XIII SBPMat - Brazilian Materials Research Society. 2014.**
- 7. 53° Congresso Brasileiro de Química. 2013.**
- 8. IV Semana da Química UFG - Campus de Catalão. 2012.**