

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP  
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais  
(POSMAT)



**José Diego Fernandes**

**Arranjo supramolecular em filmes finos de perileno: dependência com  
a estrutura molecular e com a temperatura e efeito sobre as  
propriedades ópticas**

Presidente Prudente/SP

2020

José Diego Fernandes

**Arranjo supramolecular em filmes finos de perileno: dependência com a estrutura molecular e com a temperatura e efeito sobre as propriedades ópticas**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração de Materiais Poliméricos, Híbridos e Nano-Estruturados, sob orientação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino.

Orientador: Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr. Clarissa Olivati

Presidente Prudente

2020

F363a	<p>Fernandes, Jose Diego</p> <p>Arranjo supramolecular em filmes finos de perileno: dependência com a estrutura molecular e com a temperatura e efeito sobre as propriedades ópticas / Jose Diego Fernandes. -- Bauru, 2020</p> <p>162 p.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências, Bauru</p> <p>Orientadora: Carlos José Leopoldo Constantino</p> <p>Coorientadora: Clarissa Olivati</p> <p>1. Arranjo supramolecular. 2. Derivado de perileno. 3. Filmes finos. 4. Propriedades ópticas. I. Título.</p>
-------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ DIEGO FERNANDES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 13 dias do mês de outubro do ano de 2020, às 14:00 horas, no(a) , reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO - Orientador(a) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. AMANDO SIUITI ITO do(a) Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto / Universidade de São Paulo - USP, Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - USP - São Carlos, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO do(a) Câmpus Experimental de Itapeva / UNESP, Prof. Dr. SÉRGIO ANTONIO MARQUES DE LIMA do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de JOSÉ DIEGO FERNANDES, intitulada **Arranjo supramolecular em filmes finos de perileno: dependência com a estrutura molecular e com a temperatura e efeito sobre propriedades ópticas**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado \_\_\_\_\_. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. CARLOS JOSÉ LEOPOLDO CONSTANTINO

Prof. Dr. AMANDO SIUITI ITO

Prof. Dr. OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR

Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO

Prof. Dr. SÉRGIO ANTONIO MARQUES DE LIMA

A participação dos membros da banca foi por videoconferência

## **Agradecimentos**

À minha mãe, Tereza, que de faxina em faxina e ainda enfrentando a injustiça imposta por alguns de seus irmãos, teve força para continuar lutando. Aos meus avós maternos, José e Zilda que me criaram. Aos meus avós paternos, Edgar e Aurora, que me trouxeram na Unesp para fazer a matrícula. Ao meu pai, Valentim, pelo apoio financeiro durante a graduação. Aos meus irmãos, João e Maria, pela amizade.

Ao prof. Casé, que aceitou o desafio de me orientar no mestrado mesmo sabendo que eu não tinha feito iniciação científica e, portanto, minha experiência de laboratório e pesquisa era zero. Além disso, agradecer pela orientação que nunca se limitou apenas a como fazer ciência, mas, sobretudo, por me ensinar através do exemplo ser generoso, humilde e, sobretudo, a importância de lutar pelo coletivo. Repito o que lhe disse no mestrado professor, a generosidade é uma característica indissociável dos homens sábios.

Ao grande amigo Wallance, por sua amizade, pelas brejas, pela paciência com minhas dúvidas e por me ajudar a estruturar e traduzir os artigos.

Ao casal de amigos Gília e Bruno, sempre presentes e prontos para as horas boas e ruins, é claro que as horas boas foram majoritariamente superiores.

Ao eterno grupo Noix. Obrigado Pedreira, Sabrina, Priscila, Jhonis, Léo, Cibeliy, Rafa, Luís, Mzão e Mzinho.

Aos queridos amigos de república e aos que encontrei em Presidente Prudente. Obrigado Osmar, Wagner, Kaique, Taubaté, Gomyde, Bomba, Furunco, Menote e Vizinho. Aos meus amigos de infância que continuam ao meu lado apesar da distância. Obrigado Pinguim, Pretti, Cotonete, Cesar, Fernando, Pacotão, Paulinho, Heitor, Guilherme, Rafa e George.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*Nelson Mandela ao Juiz que poderia condená-lo à pena de morte:*

*“Dediquei toda a minha vida à luta do povo africano. Tenho lutado contra o domínio dos brancos, tal como tenho lutado contra o domínio dos negros. Sempre defendi o ideal de uma sociedade democrática e livre, em que todas as pessoas possam viver juntas em harmonia e dispor das mesmas oportunidades. É por esse ideal que espero viver para um dia o concretizar. Mas se necessário for, é um ideal pelo qual estou preparado para morrer”*

*Nelson Mandela*

*“O valor de um homem está no que ele pode dar, e não no que é capaz de receber.”*

*Albert Einstein*

*“A lei não pode ser um fardo. Se não liberta, não merece respeito”*

*Jesus de Nazaré*

## Resumo

Filmes finos de materiais orgânicos vêm sendo utilizados em diversas aplicações e seu arranjo supramolecular (espessura, organização molecular, morfologia, cristalinidade e agregados) é um fator determinante para suas propriedades ópticas e elétricas, implicando na escolha da aplicação tecnológica. Nesta tese de doutorado, filmes finos de dois derivados de perileno (bis butilimido perileno - acrônimo BuPTCD - e bis fenetilimido perileno - acrônimo PhPTCD) foram fabricados pelas técnicas de deposição física a vapor (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*) e Langmuir-Shaefer (LS). Os objetivos foram investigar a influência da estrutura química das moléculas de BuPTCD e PhPTCD sobre o arranjo supramolecular nos filmes PVD e LS, e determinar como este arranjo influencia as propriedades ópticas (absorção e emissão) dos filmes finos. Os resultados obtidos neste trabalho indicam que diferenças na estrutura química molecular produz arranjos supramoleculares distintos e, conseqüentemente, influencia as propriedades ópticas dos filmes finos. Os filmes PVD e LS de BuPTCD apresentaram maior quantidade de agregados H, são mais cristalinos e têm menores valores de rugosidade quando comparados aos filmes PVD e LS, respectivamente, de PhPTCD. Ao comparar os filmes fabricados pela mesma técnica, foi verificado que a eficiência radiativa (ER) dos filmes fabricados com o BuPTCD é maior que do PhPTCD. Os resultados indicaram que a ER não depende apenas dos agregados J (agregados emissores), mas também de outros tipos de agregados moleculares e da cristalinidade. Complementarmente, verificou-se que a conversão interna (CI) entre os estados eletrônicos  $S_2 \rightarrow S_1$  diminui nos filmes quando agregados moleculares e cristalinidade são favorecidos. Portanto, este trabalho demonstrou que conhecer o arranjo supramolecular e sua influência sobre as propriedades ópticas é fundamental para a otimização de dispositivos optico-eletrônicos.

**Palavras chave:** arranjo supramolecular, derivado de perileno, filmes finos, propriedades ópticas.

## **Abstract**

Thin films of organic materials have been used in several applications and their supramolecular arrangement (thickness, molecular organization, morphology, crystallinity and aggregates) is a determining factor for their optical and electrical properties, implying the choice of technological application. In this PhD thesis, thin films of two perylene derivatives ((bis(butylimido)perylene - BuPTCD - and bis(phenetylimido)perylene - PhPTCD)) were produced by physical vapor deposition (PVD) and Langmuir-Blodgett (LB) techniques. The objectives were to investigate the influence of the chemical structure of the BuPTCD and PhPTCD molecules on the supramolecular arrangement of the PVD and LB films, and to determine how this supramolecular arrangement influences the optical properties (absorption and emission) of thin films. The PVD and LB films of BuPTCD showed a higher amount of H aggregates, greater crystallinity and lower values of roughness when compared with PVD and LB films, respectively, of PhPTCD. When comparing films made using the same technique, it was found that the radiative efficiency (ER) of films made with BuPTCD is greater than that of PhPTCD. The results indicated that the RE depends not only on J aggregates (emitting aggregates), but also on other types of molecular aggregates and crystallinity. In addition, it was found that the internal conversion (CI) between  $S_2 \rightarrow S_1$  decreases in films when molecular aggregates and crystallinity are favored. Therefore, this work demonstrated that knowing the supramolecular arrangement and its influence on optical properties is fundamental for the optimization of optical-electronic devices.

**Key words:** supramolecular arrangement, perylene derivative, thin films, optical properties.

## Sumário

<b>Capítulo I - Introdução</b> .....	22
<b>1.1 Derivados de perilenos</b> .....	22
<b>1.2 Técnicas de fabricação de filmes finos</b> .....	25
<b>1.3 Arranjo supramolecular e sua influência sobre as propriedades ópticas</b> .....	27
<b>Capítulo II – Objetivos</b> .....	29
<b>2.1 Objetivos gerais e específicos</b> .....	29
<b>Capítulo III - Materiais e métodos</b> .....	30
<b>3.1 Materiais</b> .....	30
<b>3.2 Soluções</b> .....	30
<b>3.3 Filmes obtidos via PVD e LS de BuPTCD e PhPTCD</b> .....	31
<b>3.4 Caracterização das soluções e filmes</b> .....	32
<b>Capítulo IV - Determinação do arranjo supramolecular do filme PVD de PhPTCD</b> .....	36
<b>4.1 Espalhamento micro-Raman</b> .....	36
<b>4.2 Espectros de absorção e emissão</b> .....	37
<b>4.3 Morfologia em escalas macro, micro e nanométrica</b> .....	42
<b>4.4 Organização molecular</b> .....	46
<b>4.5 Cristalinidade</b> .....	50
<b>4.6 Tratamento térmico</b> .....	51
<b>4.7 Conclusões sobre o arranjo supramolecular do filme PVD de PhPTCD</b> .....	55
<b>4.8 Comparação entre os filmes PVD de PhPTCD e o BuPTCD</b> .....	55
<b>Capítulo V - Efeito do arranjo supramolecular do filme PVD sobre as propriedades ópticas (absorção e fotoluminescência)</b> .....	57
<b>5.1 Filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm</b> .....	57
<b>5.2 Conclusão sobre ER dos filmes PVD</b> .....	69

<b>Capítulo VI - Efeito da estrutura molecular e do arranjo supramolecular sobre a conversão interna.....</b>	<b>71</b>
<b>6.1 Solução e filme PVD de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico .....</b>	<b>71</b>
<b>6.2 Conclusão - influência da estrutura molecular e do arranjo supramolecular na CI.....</b>	<b>93</b>
<b>Capítulo VII - Determinação do arranjo supramolecular dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD.....</b>	<b>95</b>
<b>7.1 Monocamada do BuPTCD e PhPTCD .....</b>	<b>95</b>
<b>7.2 Espectro de absorção e emissão.....</b>	<b>100</b>
<b>7.3 Morfologia em escala macro, micro e nanométrica dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD.....</b>	<b>104</b>
<b>7.4 Organização molecular .....</b>	<b>109</b>
<b>7.5 Cristalinidade.....</b>	<b>113</b>
<b>7.6 Conclusões sobre o arranjo supramolecular dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD.....</b>	<b>115</b>
<b>Capítulo VIII - Efeito do arranjo supramolecular do filme LS sobre as propriedades ópticas (absorção e fotoluminescência).....</b>	<b>116</b>
<b>8.1 Filmes LS de BuPTCD e PhPTCD.....</b>	<b>116</b>
<b>8.2 Conclusão sobre a ER dos filmes LS.....</b>	<b>126</b>
<b>Capítulo IX - Efeito do arranjo supramolecular dos filmes LS sobre a conversão interna.....</b>	<b>128</b>
<b>9.1 Filme LS de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico.....</b>	<b>128</b>
<b>9.2 Conclusão da influência do arranjo supramolecular dos filmes LS sobre a emissão <math>S_2 \rightarrow S_0</math>.....</b>	<b>137</b>
<b>Capítulo X - Conclusões gerais.....</b>	<b>138</b>
<b>Referências:.....</b>	<b>140</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: representação da estrutura molecular do derivado de perileno PTCDI. $R_1$ e $R_2$ representam a posição onde diferentes tipos de radicais podem ser substituídos. ....	23
Figura 2: diagrama de Jablonski ilustrando os processos de absorção e emissão (radiativas e não radiativas) que podem ocorrer após uma molécula isolada absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível. Figura adaptada de [30]. O relaxamento vibracional está relacionado a colisão que a molécula sofre; a conversão externa é atribuída pela transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou o soluto; o cruzamento entre sistemas ocorre quando o spin do elétron é invertido, resultando em uma mudança de multiplicidade. ....	24
Figura 3: estrutura molecular do BuPTCD e PhPTCD. ....	30
Figura 4: ilustração do processo de evaporação térmica a vácuo. Figura reproduzida de [70]. ....	31
Figura 5: Ilustração do processo de fabricação dos filmes LS de BuPTCD.....	32
Figura 6: espectros de espalhamento Raman ressonante do pó de PhPTCD e filme PVD de PhPTCD de 150 nm depositado em substrato de quartzo, linha de laser a 514,5 nm Inserção: estrutura molecular do PhPTCD. ....	36
Figura 7: espectro de absorção no UV-Vis da solução ( $10^{-6}$ mol/L) e para cada etapa de evaporação (5 etapas) do filme PVD de PhPTCD depositado em substrato de quartzo. Inserção A: absorbância em 503 nm em função de cada etapa de evaporação. Inserção B: representação da transição eletrônica do estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ) para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado ( $S_1$ ).....	38
Figura 8: (a) ilustração da interação entre as moléculas de PhPTCD em função do ângulo formado entre seus respectivos momentos de dipolo de transição; (b) representação de um diagrama de energia demonstrando as diferentes vias de excitação e relaxação possíveis para monômeros, agregados J, agregados H e sistemas oblíquos. As setas pretas sólidas e as tracejadas representam respectivamente as transições permitidas e proibidas. As setas vermelhas indicam relaxamento não radiativo e as azuis os decaimentos radiativos. As setas verdes (pequenas e grandes) representam os momentos de dipolo resultantes da molécula [99]......	40
Figura 9: espectro de fluorescência do filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado sobre um substrato de quartzo, linha de laser de excitação 514,5 nm. ....	41
Figura 10: filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado sobre substrato de quartzo: (a) foto obtida via câmera digital (macroescala); (b) imagem obtida por microscopia	

óptica (ampliação 500X, barra de escala: 20 $\mu\text{m}$ ), na qual as regiões de A a E se referem aos pontos onde os espectros RRS foram obtidos e apresentados em (c) (laser de 514,5 nm); (d) imagem topográfica de AFM de uma área de 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ .....	43
Figura 11: imagens topográficas de AFM: a) substrato de quartzo sem filme; b) perfil do degrau criado pela remoção de parte do filme PVD de PhPTCD depositado em substrato de Ge para determinar a espessura (150 nm); c) imagens de diferentes áreas obtidas para o filme de PVD de PhPTCD depositado em substrato de quartzo. ....	44
Figura 12: luz no infravermelho (setas vermelhas) incidindo sobre o substrato de Ge (transmissão) e Ag (reflexão). As setas azuis representam a direção do campo elétrico $E$ . ....	47
Figura 13: espectros de FTIR para o pó de PhPTCD disperso em pastilha de KBr (modo de transmissão), filmes PVD de PhPTCD com 150 nm depositados em substrato Ge (modo de transmissão) e sobre espelho Ag (modo de reflexão).....	48
Figura 14: difratograma de raios X do pó do PhPTCD, do filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado em substrato de quartzo e do substrato de quartzo sem filme. Intensidade em escala para difratograma de raios X do substrato de quartzo e para o filme PVD de PhPTCD. ....	50
Figura 15: espectros RRS para os filmes PVD de PhPTCD com 150 nm depositados em substrato de quartzo (antes do tratamento térmico) e sobre substrato de espelho Ag (após tratamento térmico: 200°C por 20 min). Linha de laser a 514,5 nm. ....	52
Figura 16: espectros de FTIR (modo de reflexão) para filmes PVD de 150 nm PhPTCD depositados em substrato de espelho Ag antes e depois do tratamento térmico (200°C por 20 min).....	53
Figura 17: difratograma de raios X para o filme PVD de 150 nm PhPTCD depositado sobre espelho de Ag e para o próprio espelho de Ag, ambos tratados termicamente (200°C por 20 min). Inserção: ambos os difratogramas de raios X foram separados para melhor visualização. Intensidade em escala. ....	54
Figura 18: (a) espectros de absorção no UV-Vis para o BuPTCD e PhPTCD na forma de filmes PVD sobre substrato de quartzo (100 nm de espessura) e em solução (diclorometano/TFA (90:10 v/v) com concentração de $10^{-6}$ mol/L, a 23 °C. (b) Representação do BuPTCD e do PhPTCD com seus respectivos momentos de dipolo de transição $\mu$ ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e seu possível “ângulo de deslizamento”. ....	57
Figura 19: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes PVD em substrato de quartzo de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD : espectro original linha preta, espectro ajustado (fitting)	

linha cinza tracejada e máximos obtidos por meio da função Gaussiana (software GRAMS AI). .....	60
Figura 20: espectros de emissão obtidos com laser de excitação em 514,5 nm para o BuPTCD e PhPTCD em: (a) diclorometano/TFA (90:10 v/v) com concentração de $10^{-6}$ mol/L, e (b) filme PVD com 100 nm de espessura sobre substrato de quartzo (23 °C). 62	
Figura 21: filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm depositados em substrato de quartzo: imagens ópticas de microscopia para (a) BuPTCD e (b) PhPTCD; imagens de fluorescência confocal para (c) BuPTCD e (d) PhPTCD. ....	63
Figura 22: difratogramas de raios-X para o substrato de quartzo e para os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm depositados sobre substrato de quartzo. ....	65
Figura 23: representação da organização molecular preferencial para o filme PVD de (a) BuPTCD (eixo menor posicionado no substrato e com o cromóforo em posição diagonal ao mesmo: head-on) e (b) PhPTCD (plano cromóforo paralelo ao substrato: face-on); setas azuis: direção do campo elétrico da luz incidente em ambos os filmes. ....	66
Figura 24: espectro de excitação fixando a emissão em 689 nm para o filme PVD de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 100 nm sobre quartzo. Inserções: estrutura molecular do (a) BuPTCD e (b) PhPTCD. ....	68
Figura 25: espectro de absorção no UV-Vis (linha sólida) e emissão com $\lambda_{exc} = 261$ nm (linha pontilhada) das soluções de BuPTCD e PhPTCD solubilizado em diclorometano/TFA (90:10 v/v) com uma concentração de $10^{-6}$ mol/L. ....	71
Figura 26: espectro de excitação normalizados com a emissão fixada em 553 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) das soluções de BuPTCD e PhPTCD (90:10 v/v) com uma concentração de $10^{-6}$ mol/L. ....	73
Figura 27: a) espectros de absorção teórica de MePTCD, BuPTCD e PhPTCD; b) orbitais de transição natural associados aos 3 OAET (transições eletrônicas opticamente ativas) mais significativos. ....	74
Figura 28: espectros eletrônicos com resolução vibracional dos dois primeiros OAETs para o a) BuPTCD e b) PhPTCD. ....	77
Figura 29: (a) estrutura molecular de um derivado de perileno com substituintes adicionados aos nitrogênios (N) da base menor do cromóforo e seu espectro de absorção; (b) estrutura molecular de um derivado de perileno com substituintes adicionados na região baía e seu espectro de absorção e emissão. Retirado de (a) Ghosh et. al [138] e (b) Li et al. [137] com permissão de Chemistry - A European Journal. ....	79

Figura 30:(a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com $\lambda_{exc} = 250$ nm para os filmes PVD (em substrato de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm de espessura. Inserções: estrutura molecular do (a) BuPTCD e PhPTCD. ....	80
Figura 31: espectro de excitação com a emissão fixada em 689 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm de espessura sobre quartzo.....	81
Figura 32: espectros de absorção óptica teórica de dímeros MePTCD distintos para a) B3LYP; b) funcionais wB97XD. c) Estrutura dos modelos agregados do MePTCD....	83
Figura 33: (a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com $\lambda_{exc} = 250$ nm para os filmes PVD (em substratos de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm de espessura após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas).....	85
Figura 34: espectros de absorção no UV-Vis antes e após tratamento térmico (200 °C por 2 horas) dos filmes PVD de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD sobre quartzo. ....	86
Figura 35: espectros de FTIR no modo reflexão para os filmes PVD (em espelhos de Au) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD antes e depois do tratamento térmico (200 °C por 2 horas). ....	88
Figura 36: difratogramas de raios X para os filmes PVD (em substrato de quartzo) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas). Intensidade em escala. ....	90
Figura 37: representação da deposição isoterma $\pi$ -A de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD obtidas a partir de soluções de $10^{-3}$ mol/L em subfase de água ultrapura a $23,0 \text{ °C} \pm 0,5$ . Inserção: Isotermas $\pi$ -A obtidas a partir da solução do (a) BuPTCD e (b) PhPTCD (retiradas de [143]). ....	96
Figura 38: espectros de emissão obtidos com laser de excitação em 514,5 nm (linha vermelha tracejada) para a solução de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com concentração de $10^{-3}$ mol/L (diclorometano/TFA (90:10 v/v)); espectro ajustado ((fitting) (linha preta)) e os máximos (linha azul) obtidos por meio da função Gaussiana (software GRAMS AI). ....	98
Figura 39: espectros de absorção no UV-Vis obtidos a cada duas etapas de deposição e coletados a partir da primeira camada dos filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD depositados em substrato de quartzo. Inserção A da Figura 39 (a) e (b): absorvância em 222 nm em função do número de camadas depositadas. Inserção B da Figura 38 (a) e (b): espectros de absorção no UV-Vis de uma monocamada do filme LS de BuPTCD e PhPTCD sobre substrato de quartzo e de suas respectivas soluções a concentração de $10^{-6}$ mol/L. ....	101

Figura 40: espectros de emissão dos filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 35 e 37 camadas, respectivamente, depositados sobre um substrato de quartzo. Linha de laser de excitação a 514,5 nm. ....	103
Figura 41: filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 35 e 37 camadas, respectivamente, depositado sobre substrato de quartzo: (a1) e (b1) são fotos obtidas via câmera digital (macroescala); (a2) e (b2) imagens obtidas por microscopia óptica (ampliação 500X, barra de escala: 20 μm x 10 μm ); (a3 e b3) e (a4 e b4) são imagens topográficas de AFM de uma área de 30 μm x 30 μm em 2 e 3D, respectivamente....	105
Figura 42: imagens topográficas de AFM das regiões (com e sem filme) dos filmes LS de (a1) BuPTCD e (b1) PhPTCD sobre substrato de Ge e o perfil do degrau criado pela remoção dos respectivos filmes (a2 e b2).....	109
Figura 43: espectros de FTIR para o pó de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD dispersos em pastilhas de KBr (modo de transmissão), filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, depositados em substrato de Ge (modo de transmissão) e sobre espelho de Au (modo de reflexão). ....	110
Figura 44: orientação preferencial das moléculas de BuPTCD (head-on) sobre o substrato quando depositadas na forma de filme LS. ....	112
Figura 45: orientação preferencial das moléculas de PhPTCD sobre o substrato quando depositadas na forma de filme LS. ....	113
Figura 46: difratograma de raios X do filme LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD depositados sobre substrato de quartzo com 30 e 40 nm, respectivamente. Inserção: estrutura química da molécula de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD.....	114
Figura 47: espectros de absorção no UV-Vis para o BuPTCD e PhPTCD na forma de filmes LS sobre substrato de quartzo (BuPTCD com 30 nm e PhPTCD com 40 nm) e em solução (diclorometano/TFA (90:10 v/v) com concentração de 10 <sup>-6</sup> mol/L, a 23 °C. .	116
Figura 48: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD: espectro original (linha tracejada cinza), espectro ajustado ((fitting) linha preta) e máximos obtidos por meio da função Gaussiana (software GRAMS AI).....	119
Figura 49: espectros de emissão obtidos com laser de excitação em 514,5 nm para os filmes LS de (a) BuPTCD com 30 nm e (b) PhPTCD com 40 nm, ambos sobre substrato de quartzo (23 °C). ....	120
Figura 50: filmes LS de BuPTCD com 30 nm e LS de PhPTCD com 40 nm depositados em substrato de quartzo: imagens de fluorescência confocal para a) BuPTCD e b) PhPTCD.....	121

Figura 51: difratogramas de raios X para o substrato de quartzo e para os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, depositados sobre substrato de quartzo. ....	123
Figura 52: representação da organização molecular preferencial para os filmes LS de BuPTCD e de PhPTCD (head-on).....	124
Figura 53: espectros de excitação fixando a emissão em 681 nm para o filme LS de (a) BuPTCD com 30 nm e (b) PhPTCD com 40 nm. ....	125
Figura 54: (a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com $\lambda_{exc} = 250$ nm para os filmes LS (em substrato de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm de espessura, respectivamente.....	128
Figura 55: (a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com $\lambda_{exc} = 250$ nm para os filmes LS (em substratos de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas).....	130
Figura 56: espectros de absorção no UV-Vis antes e após tratamento térmico (200 °C por 2 horas) dos filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD de 30 e 40 nm, respectivamente, sobre quartzo.....	132
Figura 57: espectros de FTIR no modo reflexão para os filmes LS (em espelhos Au) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD antes e depois do tratamento térmico (200 °C por 2 horas). ....	133
Figura 58: difratogramas de raios X para os filmes LS (em substrato de quartzo) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 35 e 37 camadas, respectivamente, antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas). Intensidade em escala. ....	134
Figura 59: espectros de absorção no UV-Vis antes e após tratamento térmico (200 °C por 2 horas) dos filmes PVD de (a1) BuPTCD e (a2) PhPTCD e LS de BuPTCD (b1) e PhPTCD (b2) sobre quartzo. ....	136

## LISTA DE SIGLAS

AFM - Microscopia de força atômica

Ag – Prata

AKF – fluorescência anti-Kasha

Au – Ouro

BuPTCD - Bis butilimido perileno

CI – Conversão interna

DCM – diclorometano

ER – Eficiência radiativa

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

IR – Intensidade relativa

KBr – Brometo de potássio

KF – Fluorescência Kasha

LB – Langmuir-Blodgett

LbL – Layer-by-Layer

LS – Langmuir- Schaefer

OLEDs – Diodos orgânicos emissores de luz

PVD – Deposição física a vapor

RRS – Espalhamento Raman Ressonante

Ta – Tântalo

TFA – Ácido trifluoroacético

TD-DFT – Teoria do funcional da densidade tempo-dependente

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

UV-Vis – Absorção no ultravioleta-visível

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** valores de rugosidade (RMS) para o filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado em substrato de quartzo e para o substrato de quartzo sem filme.

**Tabela 2:** valores de comprimento de onda para as duas bandas mais intensas da solução de BuPTCD e PhPTCD, bem como seus deslocamentos do comprimento de onda para o azul e vermelho em seus respectivos filmes PVD.  $\Delta\lambda$  é a diferença entre os valores de comprimento de onda encontrados na solução e nos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD.

**Tabela 3:** valores da intensidade de emissão, absorção e eficiência radiativa (ER) para os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD e de suas respectivas soluções.

**Tabela 4:** dados calculados para transições eletrônicas de monômeros. Apenas transições com forças do oscilador ( $f_{osc}$ ) superiores a 0,05 são apresentadas.  $H_m$  ( $L_n$ ) representa os orbitais que estão em m (n) níveis abaixo (acima) do HOMO (LUMO).

**Tabela 5:** valores da intensidade relativa (IR) entre as transições 0-0 e 0-1 do espectro de emissão obtidos com o laser 514,5 nm das soluções de BuPTCD e PhPTCD com concentração de  $10^{-3}$  mol/L.

**Tabela 6:** valores de rugosidade (RMS) para o filme LS de (a) BuPTCD com 30 nm e (b) PhPTCD com 40 nm (b) depositados em substratos de quartzo.

**Tabela 7:** valores de comprimento de onda para as duas bandas mais intensas das soluções de BuPTCD e PhPTCD, bem como seus deslocamentos do comprimento de onda para o azul e vermelho em seus respectivos filmes LS.  $\Delta\lambda$  é a diferença entre os valores de comprimento de onda encontrados nas soluções e nos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD.

**Tabela 8:** valores da intensidade de emissão, absorção e eficiência radiativa (ER) para os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD e de suas respectivas soluções com concentração a  $10^{-6}$  mol/L.

## Prefácio

O projeto inicial de doutorado que acabou resultando nessa tese tinha como proposta determinar o arranjo supramolecular dos filmes finos de BuPTCD e PhPTCD fabricados via PVD e LS. Além disso, visava investigar as propriedades ópticas (absorção ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e emissão ( $S_1 \rightarrow S_0$ )) e elétricas (condutividade e fotocondutividade), além da estabilidade térmica e aplicação sensorial (sensor de gás) dos respectivos filmes. No entanto, o primeiro fato que levou este projeto de doutorado a trilhar um caminho mais dedicado às propriedades ópticas aconteceu no primeiro ano do meu doutorado (2016), durante a disciplina de espectroscopia ministrada pelo professor Carlos J. L. Constantino (Casé). Em uma das aulas onde os alunos buscavam mostrar como a espectroscopia poderia auxiliar seus estudos, a estudante de doutorado Sabrina Aléssio - hoje pós-doutoranda - apresentou em seu seminário alguns resultados obtidos em um fluorímetro. Percebi que o fluorímetro possibilitava incidir radiação em comprimentos de onda menores que o laser de maior energia disponível em nosso laboratório (514,5 nm). Dessa forma, analisando o espectro de absorção no UV-Vis do BuPTCD e do PhPTCD, percebi que eu poderia utilizar tal equipamento para excitar os elétrons para níveis eletrônicos superiores a  $S_1$ . Portanto, achei interessante investigar qual seria o comportamento eletrônico desses materiais quando o elétron é excitado para um estado mais alto de energia que o  $S_1$ .

O interesse veio porque o diagrama de Jablonski sugere que a emissão ocorre apenas de  $S_1 \rightarrow S_0$ . Isto me perturbava, pois este comportamento (emissão apenas de  $S_1 \rightarrow S_0$ ) parecia ser independente da estrutura molecular e, sobretudo, do arranjo supramolecular. Resolvi fazer o teste. Após uma conversa com o professor Casé e sem saber se as moléculas de BuPTCD e PhPTCD apresentariam apenas a conversão interna entre  $S_2 \rightarrow S_1$  como sugerido pelo livro, obtive as primeiras medidas no fluorímetro. Além

dos resultados indicarem que os filmes de BuPTCD e PhPTCD apresentavam os processos de decaimentos não radiativos  $S_2 \rightarrow S_1$ , os resultados sugeriram que ocorria também a emissão atribuída ao decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$ . Ademais, verificamos que este comportamento ( $S_2 \rightarrow S_0$ ) não era comum em moléculas poliatômicas e que havia poucos trabalhos relacionados a este assunto. Sendo assim, achamos interessante investigar como o arranjo supramolecular poderia influenciar os processos de decaimentos não radiativos  $S_2 \rightarrow S_1$  e, conseqüentemente, na emissão  $S_2 \rightarrow S_0$ .

O segundo fato que mudou a trajetória de meu projeto de doutorado aconteceu a partir do e-mail que recebi da professora Priscila Aléssio. Sabendo do meu trabalho com derivados de perilenos, a professora Priscila me enviou um e-mail com artigos que discutiam as propriedades dos agregados H e J, destacando as propriedades não emissoras dos agregados H e as emissoras dos agregados J. Como nós sabíamos que os filmes de BuPTCD e PhPTCD continham ambos os agregados, resolvemos investigar a influência destes agregados sobre as propriedades ópticas (absorção ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) e emissão ( $S_2 \rightarrow S_0$  e  $S_1 \rightarrow S_0$ )) dos filmes. Portanto, esses dois fatos foram fundamentais para que este projeto de doutorado trilhasse um caminho um pouco diferente do que havia sido previsto inicialmente. Aliás, como será discutido nesta tese, verificamos posteriormente que os agregados H e J são vertentes importantes para compreender não só o comportamento emissor de  $S_1 \rightarrow S_0$ , mas também da emissão de  $S_2 \rightarrow S_0$ .

# Capítulo I - Introdução

## 1.1 Derivados de perilenos

Materiais orgânicos vêm sendo empregados na forma de filmes finos em dispositivos eletrônicos com objetivo de aprimorar o seu desempenho <sup>1</sup>. Diodos emissores de luz <sup>2</sup>, transistores <sup>3</sup> e células solares orgânicas <sup>4</sup> são exemplos da aplicação de materiais orgânicos em dispositivos eletrônicos. Algumas das características que tornam atrativa e, conseqüentemente, promissora a utilização dos materiais orgânicos são: i) flexibilidade <sup>5</sup>, ii) fácil processamento <sup>6</sup> e iii) possibilidade de suas propriedades (ópticas e elétricas) serem ajustadas para funções específicas de interesse <sup>1</sup>. Em especial, alguns fatores têm se mostrado determinantes no processo de otimização dos dispositivos eletrônicos orgânicos, tais como: i) efeitos de interface entre eletrodo e filme orgânico; ii) estrutura molecular; iii) pureza química dos compostos orgânicos e iv) arranjo supramolecular <sup>7</sup>, sendo que este último parâmetro (arranjo supramolecular) foi o foco do presente estudo.

Neste contexto, os derivados de perileno, que são moléculas orgânicas aromáticas policíclicas (Figura 1), têm atraído atenção principalmente devido às suas propriedades ópticas e elétricas, estabilidade química e térmica, possibilidade de fazer modificações controladas de sua estrutura molecular e, além disso, por apresentarem um alto rendimento quântico de fluorescência de quase uma unidade <sup>8-10</sup>. Os derivados de perileno podem ser encontrados em sedimentos de meios aquosos (marinhos, lagos e rios), crinoides fósseis, carvão betuminoso ou ainda serem sintetizados em laboratório <sup>11</sup>. Por volta de 1950, os derivados de perilenos foram empregados como corantes para fins industriais, sobretudo no setor automotivo <sup>12</sup>. No entanto, mais recentemente os derivados de perilenos começaram a ser utilizados na área de materiais eletrônicos por suas propriedades semicondutoras tipo n <sup>13,14</sup>. Estas características físicas e químicas permitem que sejam utilizados em uma ampla gama de aplicações, sobretudo na forma de filme

finos, como em diodos emissores de luz <sup>15</sup>, laser de estado sólido <sup>16</sup>, filtro colorido de telas de cristal líquido <sup>17</sup>, sondas moleculares <sup>18</sup>, bioimagem <sup>19</sup>, transistores <sup>20</sup>, células solares <sup>21</sup> e sensores, como para detecção de dopamina <sup>22</sup>, de pesticidas <sup>23</sup> e de íons metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$  <sup>24</sup> e  $\text{Hg}^{2+}$  <sup>25</sup>). Complementarmente, é importante mencionar que os derivados de perileno, em grande parte, são eficientes transportadores de carga em filmes finos que possuem moléculas preferencialmente orientadas, tornando-os materiais promissores para aplicação em camadas ativas de dispositivos eletrônicos orgânicos <sup>26</sup>.

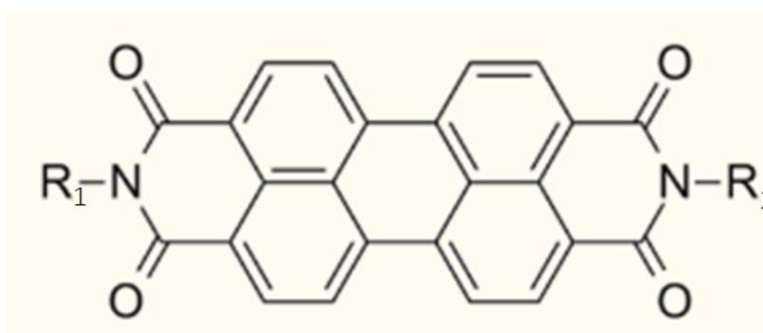


Figura 1: representação da estrutura molecular do derivado de perileno PTCDI. R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> representam a posição onde diferentes tipos de radicais podem ser substituídos.

Os derivados de perileno também chamam atenção pois algumas moléculas desse grupo apresentam um comportamento de emissão de luz que viola o modelo proposto por M. Kasha, segundo o qual o nível emissor de uma dada multiplicidade é o menor nível de excitação dessa multiplicidade <sup>27</sup>. Essa regra pode ser denominada fluorescência de Kasha (KF) e descreve o comportamento de muitas moléculas complexas, mas existem exceções <sup>27,28</sup>. No entanto, a emissão  $S_n \rightarrow S_0$  são raras e como pode ser visto no diagrama de Jablonski (Figura 2), as mesmas não são representadas. Isto se deve a conversão interna, que é uma transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, neste caso, singleto-singleto, que ocorre antes ( $\approx 10^{-12}$  s) da emissão  $S_n \rightarrow S_0$  (fluorescência ( $10^{-9}$  s)) acontecer <sup>29</sup>.

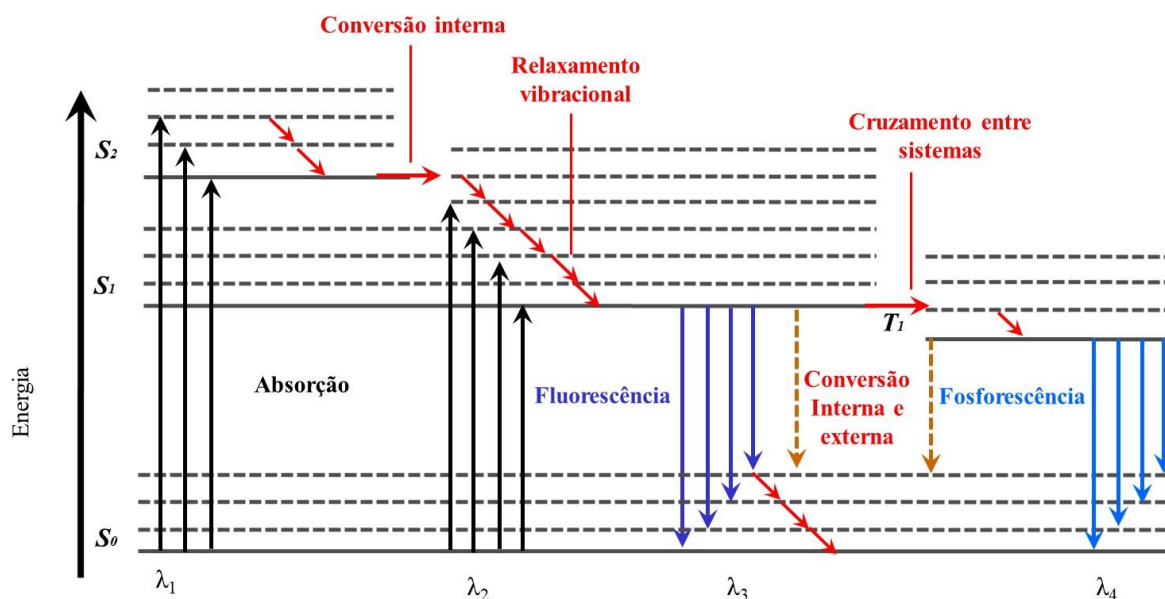


Figura 2: diagrama de Jablonski ilustrando os processos de absorção e emissão (radiativas e não radiativas) que podem ocorrer após uma molécula isolada absorver um fóton com energia da faixa ultravioleta ou visível. Figura adaptada de <sup>30</sup>. O relaxamento vibracional está relacionado a colisão que a molécula sofre; a conversão externa é atribuída pela transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou o soluto; o cruzamento entre sistemas ocorre quando o spin do elétron é invertido, resultando em uma mudança de multiplicidade.

No entanto, evidências mostram que a fluorescência também pode ocorrer a partir de estados excitados eletrônicos singletos superiores a  $S_1$ , e esse processo recebeu o nome de fluorescência anti-Kasha (AKF) <sup>28</sup>. Além de prever a AKF em 1954, JB Birks também relatou que esse comportamento ocorria em diferentes hidrocarbonetos <sup>31</sup>. De maneira complementar, PA Geoldof et al. constataram que a AKF podia ser observada em vapores de hidrocarbonetos aromáticos, onde, segundo os autores, foram constatadas transições de um estado eletrônico excitado singlete mais alto ( $S_2$ ) para o estado fundamental ( $S_0$ ) <sup>32</sup>. Isto foi uma surpresa, pois além dessas transições ( $S_2 \rightarrow S_0$ ) serem relativamente difíceis de serem confirmadas, as transições não radiativas de  $S_2 \rightarrow S_1$ , denominadas conversão interna (CI), são muito rápidas (geralmente  $10^{-14}$  -  $10^{-11}$  s) e altamente

eficientes, o que leva a fluorescência a ocorrer do menor estado eletrônico excitado singleto ( $S_1$ )<sup>33</sup>. Porém, de acordo com A. Nakajima et al.<sup>33</sup>, a fluorescência a partir de  $S_2$  é possível para decaimentos radiativos com menor tempo de vida, em que o processo ocorre antes da CI. Portanto, embora a emissão de  $S_2$  seja menos intensa devido à rápida CI<sup>34-36</sup> e não estar prevista no modelo de M. Kasha<sup>27</sup>, os derivados de perileno apresentam esse tipo de emissão.

## 1.2 Técnicas de fabricação de filmes finos

Os filmes finos de derivados de perilenos podem ser fabricados de diferentes maneiras, sendo que as técnicas mais comumente utilizadas são a de Langmuir<sup>37</sup>, Langmuir-Blodgett (LB)<sup>38</sup>, *Layer-by-Layer* (LbL)<sup>39</sup>, *spin-coating*<sup>40</sup>, Langmuir-Schaefer (LS)<sup>37</sup> e deposição física a vapor (PVD do inglês *physical vapour deposition*)<sup>41</sup>.

Irving Langmuir recebeu o Prêmio Nobel em 1932 pelo estudo da formação e da estabilidade de monocamadas, que posteriormente recebeu o nome de filmes ou monocamadas de Langmuir. Além disso, Langmuir mencionou em seu trabalho que o filme formado na interface líquido-ar poderia ser transferido para um substrato. Contudo, a transferência da monocamada formada na interface líquido-ar para um substrato sólido foi realizada primeiramente por Katharine Blodgett em 1934 (filme de Langmuir-Blodgett (LB)), com o substrato na vertical<sup>42</sup>. Outra forma de deposição foi descrita em 1938 por Langmuir e Shaefer, que relataram uma nova abordagem na fabricação de filmes, em que consistia na transferência da monocamada formada na interface líquido-ar para um substrato sólido que a tocava na horizontal (filme de Langmuir-Schaefer (LS))<sup>43</sup>.

A técnica LS tem chamado atenção por possibilitar o controle da espessura do filme e pela tendência das moléculas se orientarem preferencialmente nos mesmos <sup>44</sup>, afinal, a estruturação das moléculas nos filmes tem mostrado ser um parâmetro importante para o desempenho dos dispositivos ópticos e eletrônicos <sup>45</sup>. Atualmente os filmes fabricados via LS vêm sendo empregados com diferentes finalidades, como no desenvolvimento de eletrodos modificados para aplicação de sensores químicos e eletroquímicos <sup>46</sup>, na elaboração de microambiente biomimético imitando a estrutura e organização da membrana de Bruch <sup>47</sup>, fototerapia <sup>48</sup> e na otimização de células solares <sup>49</sup>.

Outro importante método de deposição é a técnica PVD, que além de permitir a obtenção de filmes com alto grau de pureza e um bom controle de espessura, é uma das tecnologias mais comuns de deposição de pequenas moléculas orgânicas <sup>50,51</sup>. Registros mostram que por volta de 1856, Michael Faraday, na época professor da *Royal Institution*, já utilizava esta técnica (PVD) para produzir filmes finos de Au com o objetivo de investigar a teoria ondulatória da luz <sup>52</sup>. No entanto, a utilização da técnica PVD em materiais orgânicos só ocorreu por volta de 1934, quando Linstead sintetizou as ftalocianinas pela primeira vez e buscava purificar sua síntese <sup>53</sup>. Contudo, foi apenas em 1952 que o termo filme foi utilizado por Karasek e Delsius para se referir ao material evaporado por Linstead <sup>54</sup>. Com o tempo, a técnica PVD se mostrou relevante na fabricação de dispositivos como OLEDs <sup>51</sup> e transistores <sup>55</sup>. Tais estudos apontaram uma maior eficiência na mobilidade de cargas em filmes fabricados via PVD em relação aos mesmos obtidos por *casting*, sendo isto atribuído à orientação molecular, dada pelo empilhamento face-a-face das moléculas depositadas <sup>51</sup>.

### 1.3 Arranjo supramolecular e sua influência sobre as propriedades ópticas

O arranjo supramolecular dos filmes finos de derivados de perileno é um fator chave para as propriedades ópticas e elétricas desses filmes. A investigação do arranjo supramolecular implica em monitorar o crescimento do filme, determinar sua organização molecular, a morfologia em escalas micro e nanométrica (formação de aglomerados moleculares, rugosidade), a espessura em escala nanométrica, cristalinidade e a formação de agregados (J ou H). O termo aglomerados moleculares nas imagens de microscopia é utilizado para enfatizar a diferença em relação aos agregados J ou H. Sabe-se que o arranjo supramolecular está diretamente ligado à estrutura química da molécula<sup>56,57</sup>. Um exemplo disso pode ser verificado a partir de alterações nos grupos laterais ligados ao cromóforo perileno, que permite induzir diferentes organizações moleculares e cristalinidade nos filmes<sup>58-60</sup>.

A investigação do arranjo supramolecular de filmes finos derivados de perileno sugeriu a presença de agregados H e J, apesar destes compostos apresentarem forte tendência de formar agregados H, preferencialmente<sup>57,61-64</sup>. O tipo de agregado também é fortemente dependente da estrutura molecular do perileno, principalmente porque alterações na estrutura molecular podem dificultar a formação de agregados H, favorecendo a formação de agregados J<sup>65</sup>. Esse fato é importante porque os agregados J, diferentemente dos agregados H, possuem propriedades fluorescentes, ou seja, são adequados para aplicação em dispositivos fotovoltaicos e ópticos<sup>66</sup>.

Outro fator importante do arranjo supramolecular é sua estabilidade a mudanças de temperatura. Estudos mostram que o tratamento térmico pode produzir alterações na organização molecular nos filmes de diferentes maneiras<sup>67-69</sup>, por exemplo: i) o filme com moléculas organizadas pode mudar de organização<sup>67</sup> ou se tornar desorganizado<sup>68</sup> e ii) o filme com moléculas desorganizadas pode passar a ter uma organização

preferencial <sup>69</sup>. Esses diferentes comportamentos demonstram como os efeitos do tratamento térmico sobre o arranjo supramolecular pode ser distinto. Dessa forma, investigar os efeitos do tratamento térmico sobre filmes finos de derivados de perileno é importante no sentido de se otimizar repostas de interesse.

## Capítulo II – Objetivos

### 2.1 Objetivos gerais e específicos

Esta tese tem como objetivo investigar o arranjo supramolecular de filmes finos de BuPTCD e PhPTCD fabricados via LS e PVD e sua influência sobre as seguintes propriedades ópticas: absorção e emissão  $S_1 \leftrightarrow S_0$  e conversão interna (CI)  $S_2 \rightarrow S_1$ . Ademais, este trabalho visa também verificar a influência do tratamento térmico sobre o arranjo supramolecular dos filmes LS e PVD de BuPTCD e PhPTCD e, conseqüentemente, nas propriedades ópticas, mais especificamente, na CI  $S_2 \rightarrow S_1$ . Neste sentido, os objetivos específicos deste projeto foram:

i) Fabricar filmes finos através da técnica LS e PVD dos derivados de perilenos BuPTCD e PhPTCD (Figura 3).

ii) Determinar o arranjo supramolecular via técnicas espectroscópicas (UV-Vis, FTIR, espalhamento Raman e fluorescência), microscópicas (microscopia óptica, microscopia fluorescência confocal e microscopia de força atômica (AFM)) e de difração de raios X.

iii) Investigar a influência do arranjo supramolecular sobre as propriedades ópticas (absorção e emissão  $S_1 \leftrightarrow S_0$  e emissão  $S_2 \rightarrow S_0$ ) por medidas de absorção no UV-Vis e emissão com excitações em 514,5 e 250 nm.

iv) Verificar os efeitos do tratamento térmico sobre o arranjo supramolecular e na emissão  $S_2 \rightarrow S_1$  utilizando as técnicas descritas e (ii) e (iii), respectivamente.



### 3.3 Filmes obtidos via PVD e LS de BuPTCD e PhPTCD

Os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD foram fabricados através da técnica de evaporação térmica a vácuo em uma evaporadora Boc Edwards, modelo Auto 306, sob  $10^{-6}$  Torr. Basicamente, o método consiste em colocar o pó do derivado de perileno em uma barquinha de Tântalo (Ta), onde uma corrente elétrica é aplicada para promover a evaporação do material. A corrente elétrica foi ajustada lentamente até 1,4 A para o BuPTCD e 1,8 A para o PhPTCD, levando a uma taxa de evaporação entre 0,1 e 0,4 nm/s, monitorada *in situ* por uma microbalança de cristal de quartzo (Figura 4).

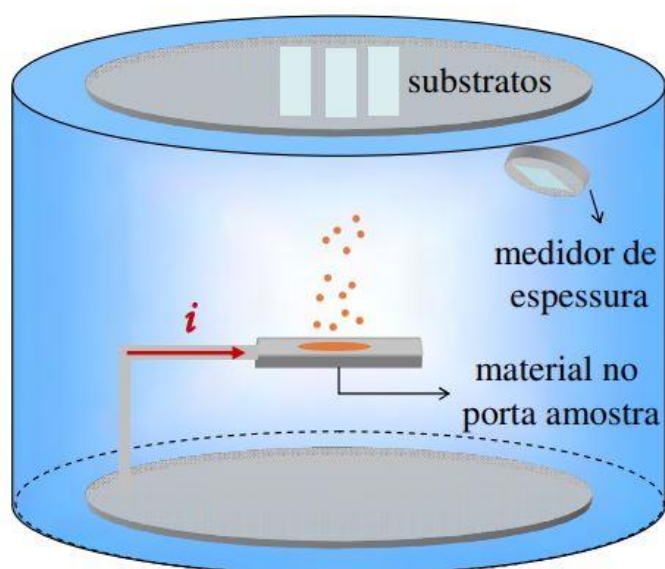


Figura 4: ilustração do processo de evaporação térmica a vácuo. Figura reproduzida de 70.

Os filmes PVD foram depositados em cinco etapas de evaporação em substratos de quartzo mantidas em temperatura ambiente ( $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) até se atingir a espessura desejada. Para cada passo, 5,0 mg de material foram colocados na barquinha de Ta para ser evaporado. Essa abordagem garante um crescimento controlado dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD em termos de quantidade de material/nm depositado.

Os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD foram obtidos em uma cuba de Langmuir KSV-NIMA, modelo KN2002 medium, área de 24000 mm<sup>2</sup> (75 mm x 320 mm) e volume de 1200 mL. O volume espalhado das soluções de BuPTCD e PhPTCD com concentração de 10<sup>-3</sup> mol/L foi de 180 µL. A fabricação dos filmes LS ocorreu por meio da transferência das monocamadas de Langmuir formadas na interface ar-água para diferentes substratos sólidos, dependendo da caracterização a ser realizada. A transferência acontecia através do contato entre substrato/monocamada, realizado manualmente com o substrato na posição horizontal, também a 23,0 ± 0,5 °C (Figura 5). A cada contato aguardavam-se 4 min para que o filme LS secasse e, então, uma nova camada era depositada.

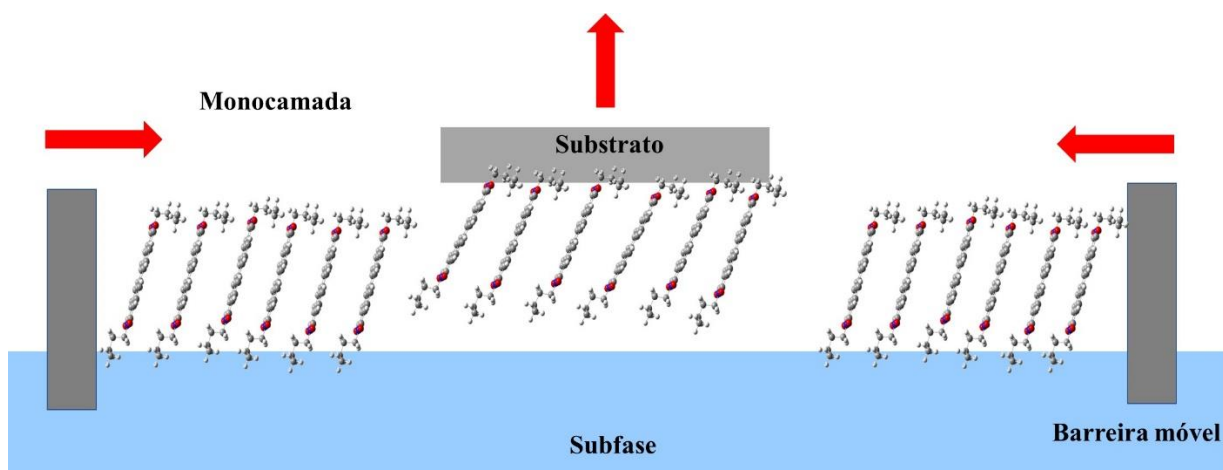


Figura 5: Ilustração do processo de fabricação dos filmes LS de BuPTCD.

### 3.4 Caracterização das soluções e filmes

Os espectros de absorção no UV-Vis das soluções e dos filmes (PVD e LS) de BuPTCD e PhPTCD foram obtidos usando um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, de 200 a 1100 nm, com uma taxa de varredura de 600 nm/min. Um espectrógrafo micro-Raman Renishaw, modelo in-Via, equipado com um microscópio Leica, com linha de laser 514,5 nm, grade de 1800 linhas/mm, exposição temporal de 10s e com uma lente objetiva de 50x e detector CCD, foi utilizado para obter os espectros de emissão S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub>

das soluções e dos filmes (PVD e LS). Esse arranjo de laser, lente e caminho óptico leva a uma resolução espacial de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  (diâmetro do feixe de laser focalizado). Já os espectros de excitação e de emissão ( $S_2 \rightarrow S_0$ ) foram coletados em um espectrofluorímetro-Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, equipado com uma lâmpada contínua de xenônio de 9,9 W e um detector R928 Hamamatsu. As imagens de fluorescência confocal das superfícies dos filmes PVD e LS de BuPTCD e PhPTCD foram obtidas com um microscópio Nikon, modelo C2/C2si Eclipse, objetiva de 40x, NA 0,9, linha de laser de 561 nm e filtro de emissão de 570 a 1000 nm. As medidas de FTIR foram realizadas utilizando um espectrômetro Bruker modelo Tensor 27 que opera de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e obtidas com 128 varreduras (*scans*) e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As pastilhas de KBr foram obtidas em um pastilhador, onde foi aplicado por uma prensa hidráulica uma pressão de 2 ton durante 2 min. A proporção em massa na pastilha foi de 200 KBr para 1 do BuPTCD ou PhPTCD. A cristalinidade dos filmes PVD e LS foi investigada por difração de raios X em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação  $\text{Cu-}\kappa_1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Cu-}\kappa_2$  ( $\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$ ), 40 KV, 30 mA. A varredura foi realizada em intervalos de  $2^\circ$  entre os ângulos de  $3,0^\circ$  a  $70^\circ$ , utilizando fendas de divergência e recepção de  $1^\circ$ , com um passo de  $0,02^\circ$  e uma taxa de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ . O tratamento térmico foi realizado em um forno digital Mufla (SPLabor), com 7 rampas de aquecimento e controlador de temperatura de até  $1200^\circ\text{C}$ . Os filmes PVD e LS de BuPTCD e PhPTCD foram aquecidos em atmosfera ambiente de 23 a  $200^\circ\text{C}$ , em um intervalo de 20 minutos ( $8,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), permanecendo a  $200^\circ\text{C}$  por 2 horas. O filme PVD de PhPTCD também foi aquecido em atmosfera ambiente de 23 a  $200^\circ\text{C}$ , intervalo de 20 minutos ( $8,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), permanecendo a  $200^\circ\text{C}$  por 20 min. Para resfriamento, os filmes foram mantidos dentro do forno desligado. Complementarmente, as estruturas moleculares do BuPTCD e PhPTCD foram teoricamente avaliadas por meio de cálculos

de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para o estado fundamental com simetria C<sub>1</sub>. Neste caso, fica o agradecimento ao Dr. Tibebe Lemma e ao prof. Dr. Augusto Batagin Neto pela construção e otimização das moléculas aqui estudadas.

### **3.5 Abordagem computacional**

Os cálculos teóricos foram realizados com objetivo de melhor interpretar as propriedades ópticas dos compostos. Foram avaliados o BuPTCD, PhPTCD e um sistema simplificado de modelo MePTCD (obtido pela substituição dos grupos laterais butil e fenetil por grupos metil).

As otimizações da geometria foram conduzidas no âmbito da DFT usando o funcional de correlação e troca híbrido B3LYP<sup>71-74</sup> e funções de base 6-311G (d) sobre todos os átomos. Essa abordagem foi empregada com sucesso no estudo de sistemas baseados em PTCD<sup>75-77</sup>. As propriedades ópticas dos sistemas foram avaliadas usando um DFT dependente do tempo (TD-DFT) com o mesmo funcional e funções de base. Apesar de fornecer vários estados “escuros”, os funcionais híbridos são bem conhecidos por reproduzir em excitações locais<sup>78,79</sup>, que são relevantes em sistemas monoméricos. Para melhor analisar a ordem dos estados e identificar estados excitados por transferência de carga (CT) artificialmente baixos, estudos adicionais de TD-DFT foram conduzidos para o sistema modelo MePTCD usando combinações distintas de funcionais e funções de base (Anexo I).

Os espectros eletrônicos de BuPTCD e PhPTCD com resolução vibracional foram estimados por aproximação de Franck-Condon. A abordagem TDDFT/B3LYP/6-311G (d) foi empregada para otimização da geometria dos estados excitados e análise vibracional, considerando 10 transições singulares.

O efeito induzido por agregação, degradação ou deformação estrutural (torção) nas propriedades ópticas do sistema modelo foi avaliado em uma abordagem DFT (TDDFT)/B3LYP/6-311G (d). Posições relativas distintas de duas unidades monoméricas foram consideradas para a avaliação dos agregados (detalhes no Anexo I) e a correção da dispersão de Grimme com função de amortecimento D3 (GD3) foi empregada para otimização da geometria <sup>80</sup>.

Todos os cálculos foram realizados com o auxílio do pacote computacional Gaussian 16 <sup>81</sup>. A avaliação do orbital de transição natural (NTO) foi realizada com o auxílio do pacote computacional Multiwfn <sup>82</sup>.

# Capítulo IV - Determinação do arranjo supramolecular do filme PVD de PhPTCD

## 4.1 Espalhamento micro-Raman

A integridade da estrutura molecular do PhPTCD foi investigada por espalhamento micro-Raman antes e depois do crescimento do filme pela técnica PVD. A Figura 6 mostra os espectros de espalhamento Raman do pó e do filme PVD de PhPTCD com 150 nm sobre substrato de quartzo obtidos com a linha de laser de 514,5 nm.

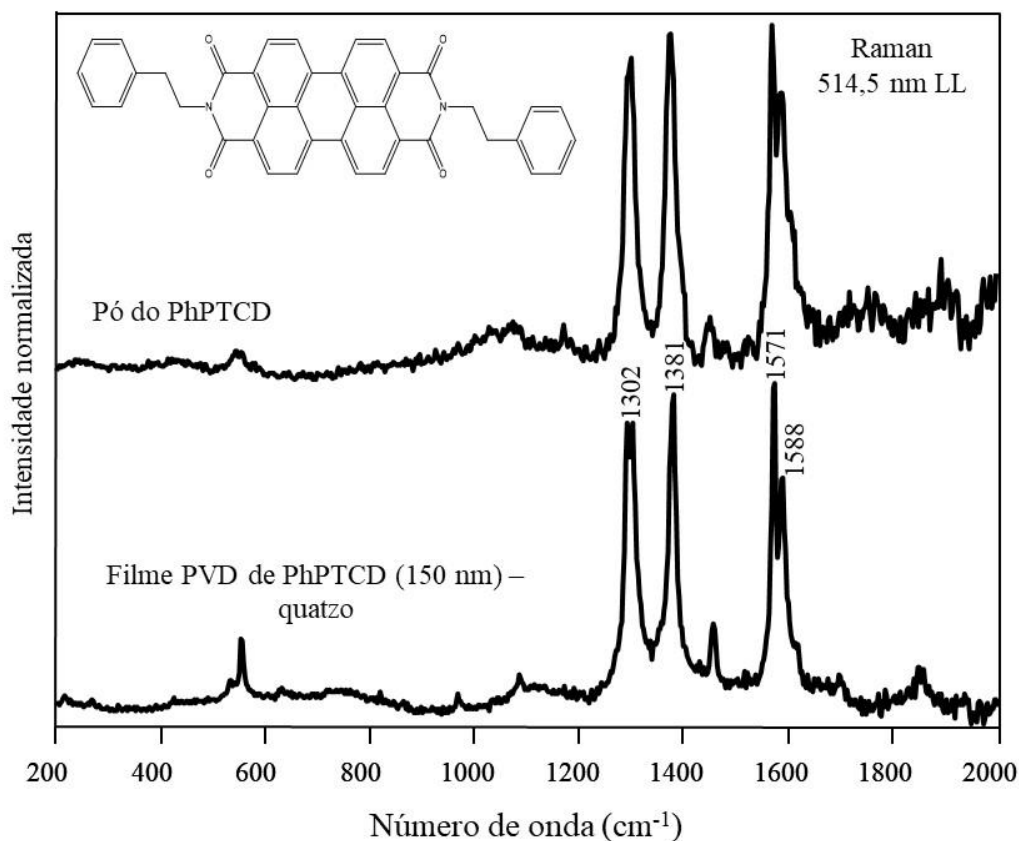


Figura 6: espectros de espalhamento Raman ressonante do pó de PhPTCD e filme PVD de PhPTCD de 150 nm depositado em substrato de quartzo, linha de laser a 514,5 nm. Inserção: estrutura molecular do PhPTCD.

Observa-se que o perfil do espectro Raman é o mesmo para ambas as amostras, sem mudanças significativas no centro da banda e intensidade relativa. Portanto, conclui-

se que a molécula de PhPTCD não é degradada termicamente, o que era esperado, pois a técnica PVD é amplamente empregada na produção de filmes de derivados de perileno<sup>83-86</sup>. As atribuições das bandas vibracionais Raman características (Figura 6) são o estiramento do anel do cromóforo em 1302 e 1381  $\text{cm}^{-1}$ , e o estiramento C=C em 1571 e 1588  $\text{cm}^{-1}$ <sup>87</sup>. Como o PhPTCD absorve radiação eletromagnética em 514,5 nm (Figura 6), o sinal Raman obtido com essa linha de laser é o espalhamento Raman ressonante (RRS).

#### **4.2 Espectros de absorção e emissão**

O crescimento dos filmes PVD de PhPTCD foi monitorado por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Os espectros foram obtidos após cada etapa de deposição, sendo que os filmes foram depositados em 5 etapas como mostrado na Figura 7.

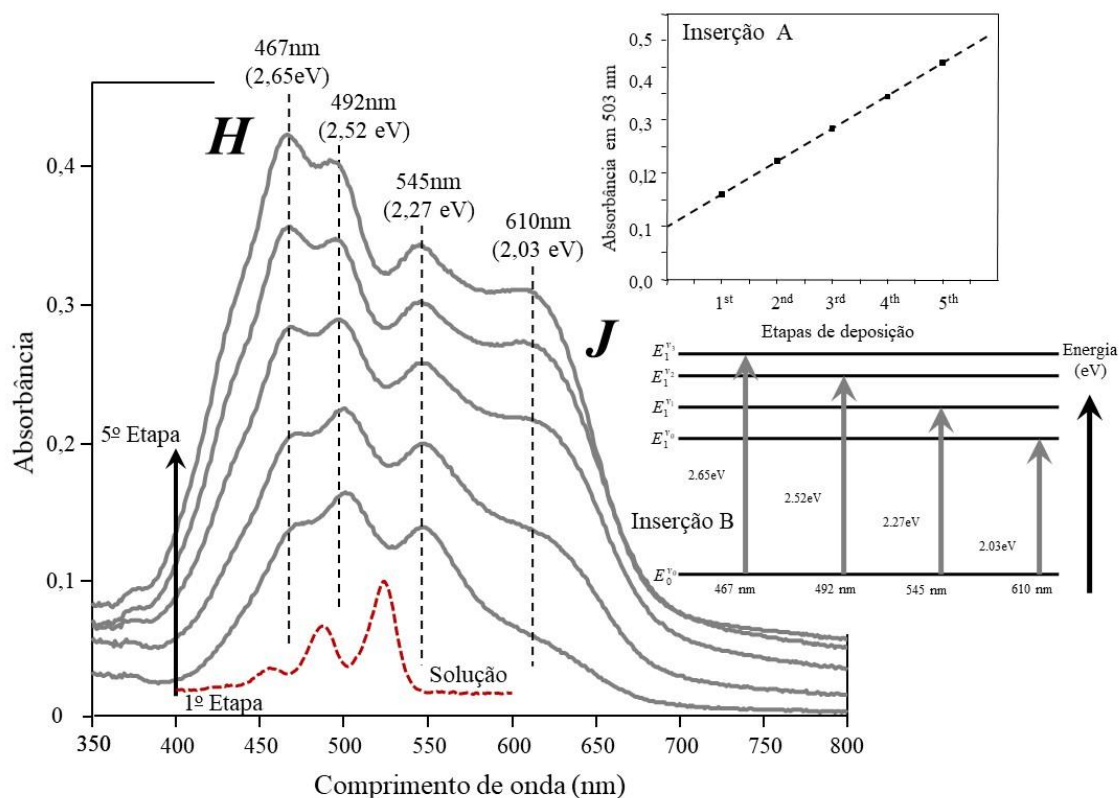


Figura 7: espectro de absorção no UV-Vis da solução ( $10^{-6}$  mol/L) e para cada etapa de evaporação (5 etapas) do filme PVD de PhPTCD depositado em substrato de quartzo. Inserção A: absorvância em 503 nm em função de cada etapa de evaporação. Inserção B: representação da transição eletrônica do estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ) para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado ( $S_1$ ).

A inserção A na Figura 7 mostra a absorvância em 503 nm em função de cada uma das 5 etapas de deposição. Este resultado demonstra que houve um crescimento linear da absorção com a espessura de filme. Uma vez que os dados permitem a aplicação da lei de Beer-Lambert, isto indica que uma quantidade similar de PhPTCD é depositada a cada etapa de evaporação, sugerindo que o crescimento do filme de PVD de PhPTCD ocorre de forma controlada.

A absorção na região do UV-Vis para os derivados de perileno é atribuída à transições eletrônicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  <sup>58</sup>. Na Figura 7, os diferentes máximos de absorção são atribuídos a transições do estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ) para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado ( $S_1$ ) <sup>88-91</sup>. Isto é representado em

forma de digrama de energia na inserção B da Figura 7. Em relação ao espectro de absorção no UV-Vis da solução de PhPTCD, o espectro de absorção do filme PVD de PhPTCD apresenta um deslocamento da banda de absorção para maiores (*red-shift*) e menores (*blue-shift*) comprimentos de onda. Este fato pode ser explicado pelo modelo proposto por Kasha et al.<sup>92</sup>, em que a divisão do estado eletrônico excitado de um monômero (uma molécula) em dois outros estados eletrônicos excitados ocorre a partir das interações entre duas moléculas (dímeros) ou mais (Figura 8 (b)). Quando as moléculas interagem de forma que o ângulo  $\theta$  (Figura 8 (a)) entre os momentos de dipolo ( $\mu$  ( $\rightarrow$ )) estiver dentro do intervalo  $0 \leq \theta < 57,4^\circ$ , o espectro de absorção apresenta um deslocamento *red-shift* (a teoria prediz um estado excitado permitido de energia mais baixa) e ocorre a formação de agregados J ( $\rightarrow\rightarrow$ ). Por outro lado, quando o ângulo  $\theta$  estiver entre o intervalo  $57,4^\circ < \theta \leq 90^\circ$ , observa-se um deslocamento *blue-shift* (a teoria prevê um estado excitado permitido de energia mais alta) e tem-se formação de agregados H ( $\uparrow\uparrow$ ). Por fim, caso os momentos de dipolo interajam de forma oblíqua ( $\nearrow\searrow$ ), o espectro de absorção pode exibir tanto o descolamento *red-shift* quanto o *blue-shift*, ou seja, podendo resultar na formação de agregados que possuem características J ou H (Davidov) como pode ser visto na Figura 8b. Portanto, pode-se inferir que o filme PVD de PhPTCD apresenta agregados J e H. Além disso, a formação desses agregados (J e H) provavelmente se deve em maior parte ao ângulo entre os momentos de dipolo das moléculas de PhPTCD do que pela interação do tipo Davidov. Esta suposição se deve ao fato de que Kasha et al.<sup>92</sup> relatam que para ocorrer a formação de agregados do tipo Davidov, é necessário considerar um dímero ligado por meio de ligação de hidrogênio cuja direção induziria os momentos de dipolo molecular orientarem-se obliquamente. Contudo, sabe-se que os derivados de perilenos possuem uma forte interação intermolecular  $\pi$ - $\pi$ , em que a direção dessas interações ocorre perpendicularmente entre

os cromóforos de forma a orientar os momentos de dipolo paralelamente um ao outro <sup>93,94</sup>. É importante ressaltar que a presença de agregados J e H também foi observada para os filmes PVD de outros derivados de perileno <sup>87,95</sup>, incluindo o BuPTCD <sup>96</sup>. Ademais, os agregados J e H estão presentes em filmes de derivados de perileno fabricados pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB) <sup>97,98</sup>, inclusive para o PhPTCD <sup>87</sup>. Dessa forma, verifica-se que os agregados J e H podem ser formados por diferentes técnicas de fabricação de filmes e para distintas estruturas moleculares.

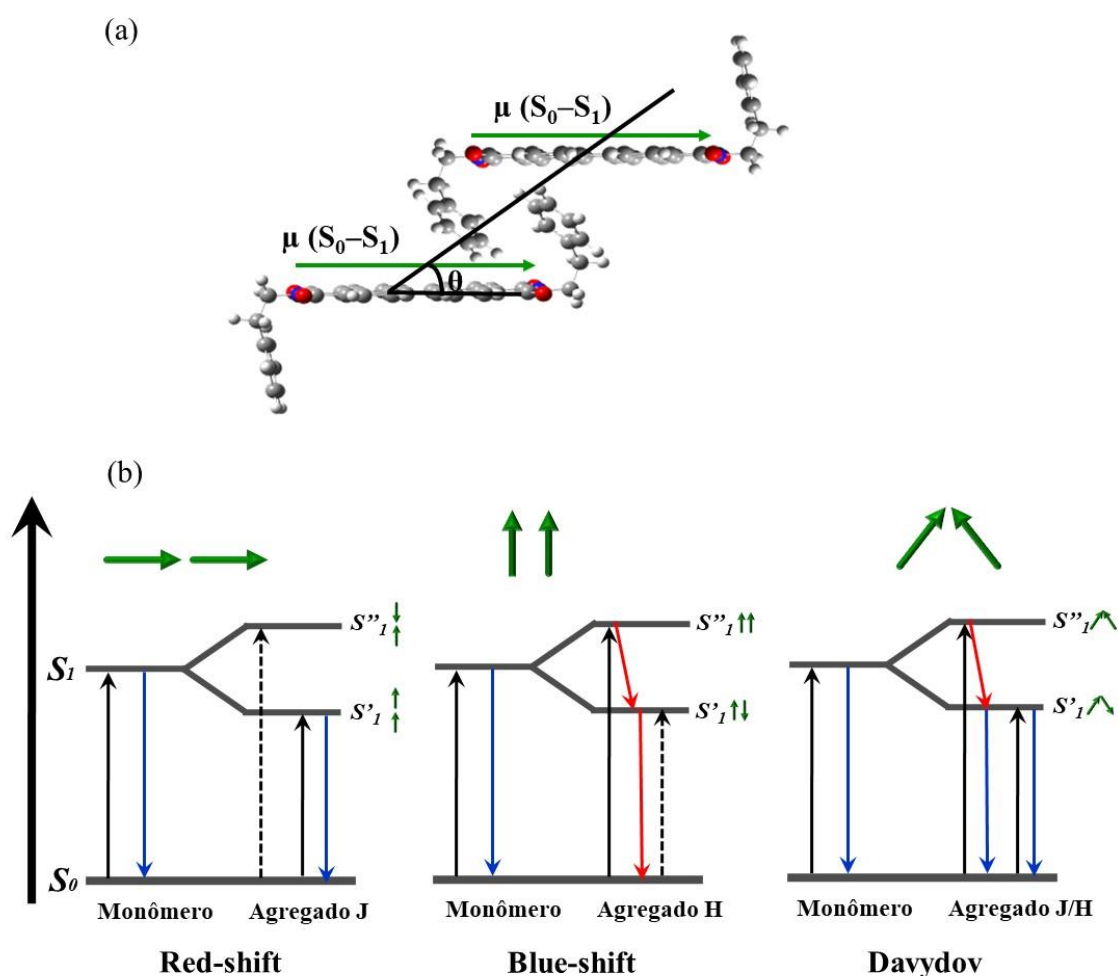


Figura 8: (a) ilustração da interação entre as moléculas de PhPTCD em função do ângulo formado entre seus respectivos momentos de dipolo de transição; (b) representação de um diagrama de energia demonstrando as diferentes vias de excitação e relaxação possíveis para monômeros, agregados J, agregados H e sistemas oblíquos. As setas pretas sólidas e as tracejadas representam respectivamente as transições permitidas e proibidas. As setas vermelhas indicam relaxamento não radiativo e as azuis os decaimentos radiativos. As

setas verdes (pequenas e grandes) representam os momentos de dipolo resultantes da molécula <sup>99</sup>.

A emissão do filme PVD de PhPTCD com 150 nm foi investigada usando a linha de laser de excitação de 514,5 (Figura 9).

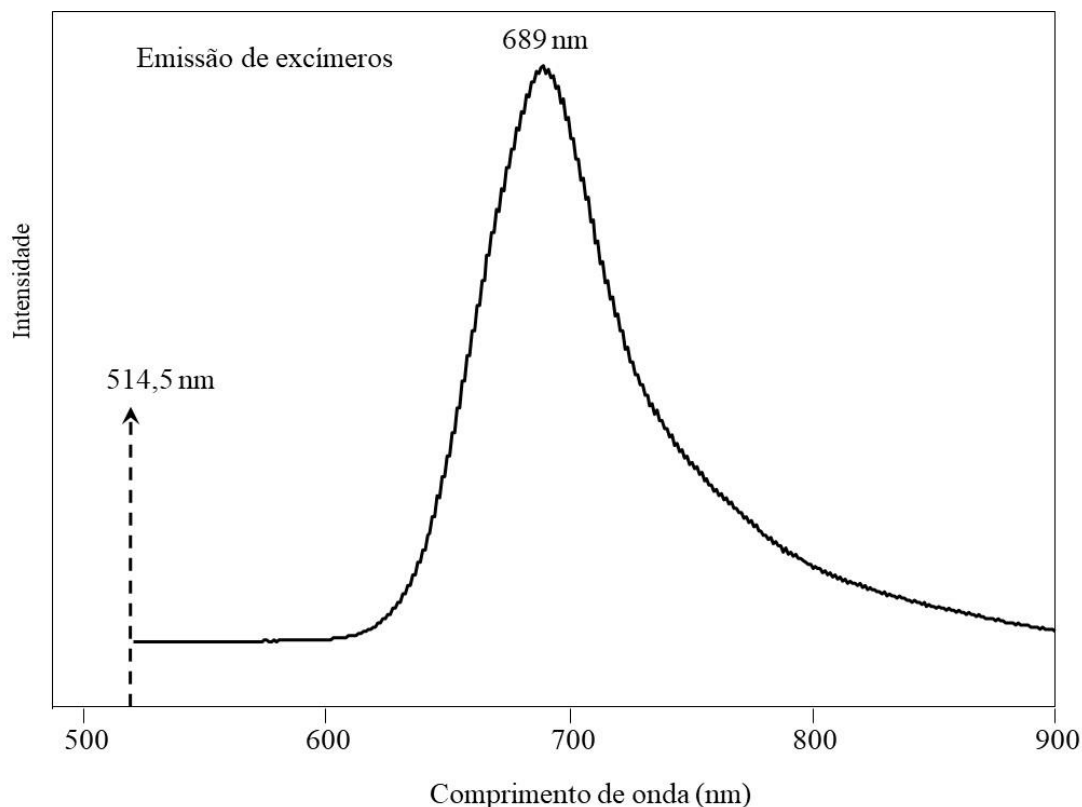


Figura 9: espectro de fluorescência do filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado sobre um substrato de quartzo, linha de laser de excitação 514,5 nm.

A faixa de emissão ampla e sem estrutura vibracional (de 620 nm a 900 nm neste caso) encontrada para derivados de perileno indica que a emissão está ocorrendo por excímeros <sup>100</sup>. Isto pode ser relacionado ao empilhamento molecular que requer que os cromóforos estejam organizados em sistemas de anéis paralelos e sobrepostos. Quando o excímero relaxa ao seu estado fundamental, emite um comprimento de onda maior (menor energia) que o encontrado para o monômero. Tal fato é atribuído ao gasto energético que ocorre durante o processo de formação dos excímeros <sup>101</sup>. A emissão de monômeros de

PhPTCD excitados com linha de laser de 514,5 nm em solução de diclorometano com concentrações que vão de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  mol/L, apresentou bandas de emissão ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) que possuem máximos que são atribuídos a relaxação do estado vibracional fundamental de  $S_1$  para diferentes níveis vibracionais de  $S_0$ , como pode ser verificado pela presença dos máximos em 534, 575 e 627 nm<sup>100</sup>. A emissão de excímeros também foi observada para monocamadas de filmes LB de PhPTCD sobre substrato de quartzo<sup>87</sup> e sobre ilhas de Ag de 6 nm<sup>100</sup>. Ademais, outros derivados de perileno apresentaram o mesmo comportamento de emissão quando estão na forma de filmes<sup>41,58,96</sup>. Portanto, os resultados indicam que os derivados de perilenos tendem a formar excímeros na forma de filmes.

#### **4.3 Morfologia em escalas macro, micro e nanométrica**

Os estudos de microscopia em macro (câmera digital), micro (microscopia ótica) e nanoescala (microscopia AFM) foram realizados para se obter informações sobre a morfologia da superfície do filme PVD de PhPTCD e também de sua espessura. A Figura 10a mostra a imagem do filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado em quartzo. Além disso, a Figura 10c mostra os espectros RRS (espalhamento Raman ressonante) obtidos com a linha de laser 514,5 nm, a partir de regiões A, B, C, D, e E, os quais são assinalados na Figura 10b (a resolução espacial dos espectros RRS é determinada pelo foco do laser, que neste caso é aproximadamente  $1 \mu\text{m}^2$ ).

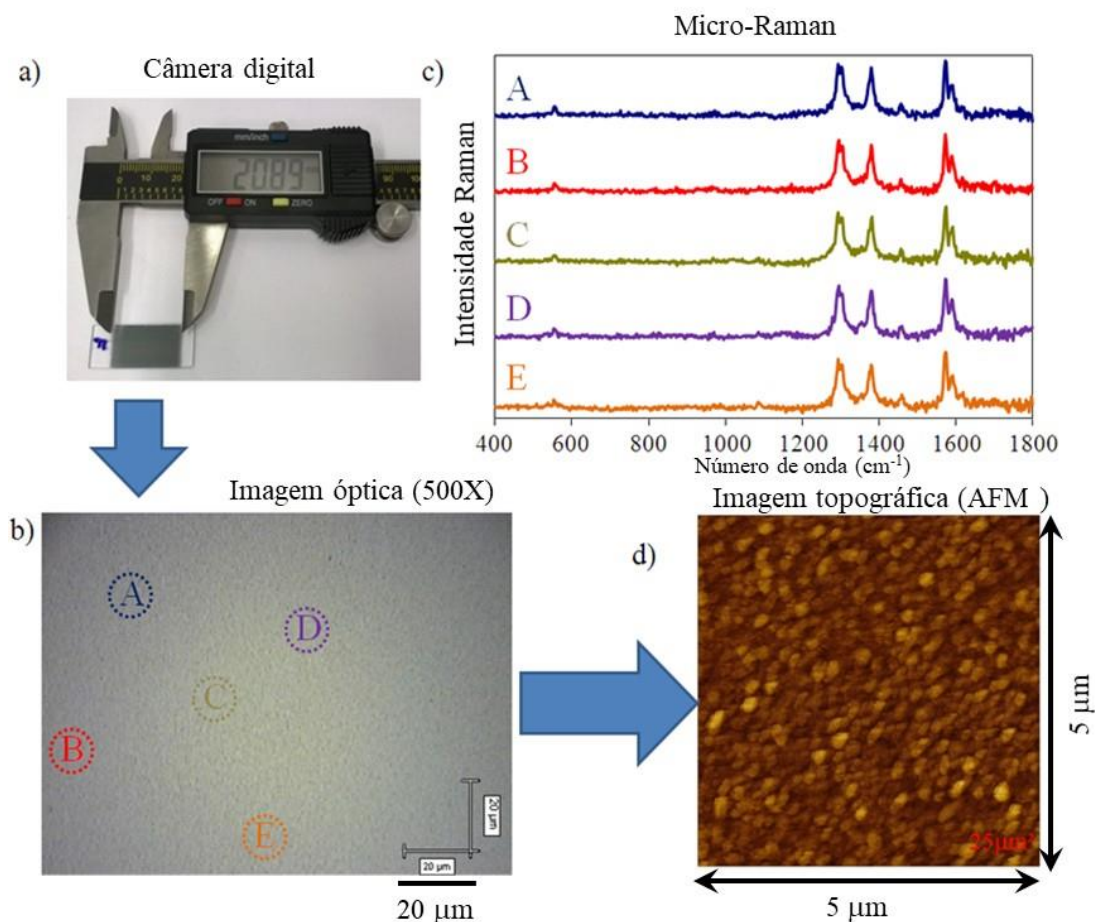


Figura 10: filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado sobre substrato de quartzo: (a) foto obtida via câmera digital (macroescala); (b) imagem obtida por microscopia óptica (ampliação 500X, barra de escala: 20  $\mu\text{m}$ ), na qual as regiões de A a E se referem aos pontos onde os espectros RRS foram obtidos e apresentados em (c) (laser de 514,5 nm); (d) imagem topográfica de AFM de uma área de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ .

Em geral, uma superfície de filme homogênea é observada nas escalas macro (Figura 10a) e micro (Figura 10b - 500X de ampliação). Por outro lado, em nanoescala a imagem de AFM (Figura 10d) revela a presença de aglomerados moleculares na forma de discos. Essa morfologia é diferente daquela encontrada para o substrato de quartzo (Figura 11a), que indica que a morfologia do substrato de quartzo não restringe a morfologia do filme PVD de PhPTCD. Pode ser visto na Figura 10c, que não há mudanças nem na intensidade relativa nem no número de onda do perfil do espectro RRS.

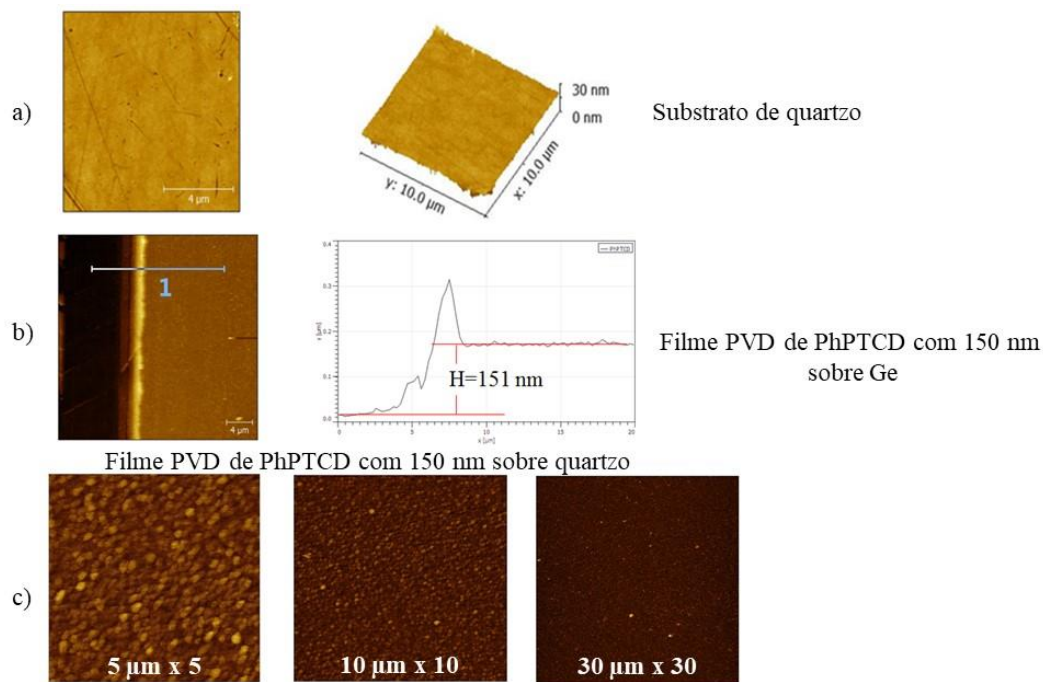


Figura 11: imagens topográficas de AFM: a) substrato de quartzo sem filme; b) perfil do degrau criado pela remoção de parte do filme PVD de PhPTCD depositado em substrato de Ge para determinar a espessura (150 nm); c) imagens de diferentes áreas obtidas para o filme de PVD de PhPTCD depositado em substrato de quartzo.

A espessura do filme PVD de PhPTCD foi determinada após as 5 etapas de deposição sobre o substrato Ge. Esse substrato, devido à aparência espelhada, permite a identificação do degrau criado entre o substrato e o filme, conforme mostrado na Figura 11b. A altura deste degrau coincide com a espessura do filme PVD. Várias medidas dessa altura foram realizadas ao longo da interface filme/substrato, obtendo uma espessura de  $150 \pm 4$  nm. Portanto, pode ser estabelecido que a cada etapa de deposição o filme PVD de PhPTCD cresce 30 nm. É importante mencionar que a rugosidade medida do substrato de Ge foi de 3 nm. Isto indica que a influência do substrato Ge na espessura do filme PVD é insignificante, pois seu valor está dentro da incerteza da medida da espessura.

A rugosidade dos substratos de Ge e quartzo e do filme PVD de PhPTCD com 150 nm foi determinada a partir de imagens de AFM obtidas para diferentes áreas (Figura

11c). A Tabela 1 apresenta os valores da raiz quadrática média (RMS) calculados pela

seguinte equação matemática:  $R_{RMS} = \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}}{N-1}$ . Os valores de N,  $Z_n$  e Z

correspondem, respectivamente, ao número de pixels considerados, à altura do n-ésimo pixel e aos valores médios de Z dentro da área digitalizada pela ponta do microscópio AFM <sup>102</sup>. A partir das informações extraídas da Tabela 1 podem-se fazer as seguintes considerações: i) observa-se uma variação menor que 8% para a rugosidade do filme PVD dentro da área escaneada, o que sugere que a morfologia (aglomerados moleculares do tipo disco) é homogênea ao longo da superfície do filme; ii) a rugosidade do substrato de quartzo é aproximadamente uma ordem de magnitude menor que a encontrada para o filme PVD, indicando que a rugosidade do substrato não influencia a rugosidade do filme; iii) a rugosidade é cerca de 6% da espessura do filme, quando comparado os valores RMS com a espessura do filme (cerca de 150 nm). Ferguson et al.<sup>103</sup> encontraram uma rugosidade de 3% para o PTCDA e 9,5% para o Me-PTCDA em relação à espessura de seus filmes evaporados. A mesma tendência foi encontrada para outros filmes de derivados de perileno fabricados pela técnica PVD. Alguns exemplos são o BuPTCD <sup>96</sup> e bis benzimidazo perileno (AzoPTCD) <sup>58</sup>, depositados sob condições experimentais similares, e para os quais a rugosidade RMS encontrada foi de 3% e 5% (para películas mais espessas que 30 nm), respectivamente, da espessura do filme PVD. Portanto, os resultados aqui obtidos sugerem que a superfície do filme PVD de PhPTCD é relativamente lisa, apesar dos aglomerados moleculares observados.

Tabela 9: valores de rugosidade (RMS) para o filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado em substrato de quartzo e para o substrato de quartzo sem filme.

Amostra	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	RMS (nm)
Filme PVD de PhPTCD	30 x 30	9,2
sobre substrato de quartzo	10 x 10	9,7
	5 x 5	9,9
Substrato de quartzo	10 x 10	1,0

#### 4.4 Organização molecular

A organização molecular dos filmes PVD de PhPTCD com 150 nm pode ser determinada pelo espectro de absorção no infravermelho combinado com as regras de seleção de superfície. A intensidade de absorção do infravermelho (I) é proporcional ao quadrado da magnitude do momento de dipolo de transição (ou “dipolo dinâmico”)  $I \propto |\mu' \cdot \mathbf{E}|^2 \cdot \cos^2\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo elétrico ( $\vec{E}$ ) da radiação incidente e a derivada do momento de dipolo ( $\mu'$ )<sup>104</sup>. As regras de seleção de superfície basicamente descrevem a direção preferencial que o  $\vec{E}$  da radiação no infravermelho incide no filme durante a medida. Para o FTIR no modo reflexão realizado sobre o filme PVD de PhPTCD depositado em espelho de Ag, o ângulo de incidência da luz é de 80° em relação a normal. Dessa forma, o  $\vec{E}$  é polarizado preferencialmente perpendicular à superfície do substrato, favorecendo a absorção dos momentos de dipolos moleculares que formam um ângulo de 90° com a superfície do substrato. Por outro lado, para o FTIR no modo transmissão a luz no infravermelho incide perpendicularmente a superfície do substrato, ou seja,  $\vec{E}$  está paralelo à superfície. Isto leva a um favorecimento da absorção dos

momentos de dipolos moleculares que estão paralelos à superfície do substrato (Figura 12).

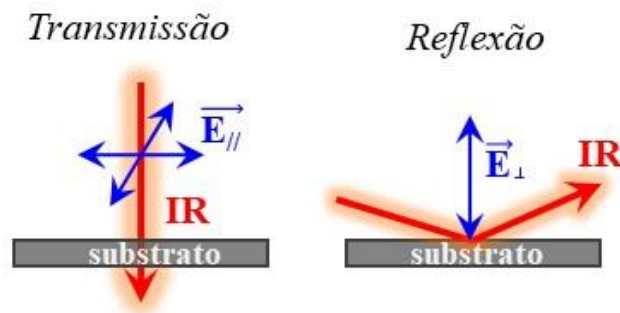


Figura 12: luz no infravermelho (setas vermelhas) incidindo sobre o substrato de Ge (transmissão) e Ag (reflexão). As setas azuis representam a direção do campo elétrico  $\vec{E}$ .

A Figura 13 mostra os espectros de FTIR no modo transmissão para o pó de PhPTCD disperso em pastilha de KBr (referência de um sistema desorganizado) e para o filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado em Ge, e também o espectro de FTIR no modo reflexão para o filme PVD de PhPTCD com 150 nm sobre espelho de Ag.

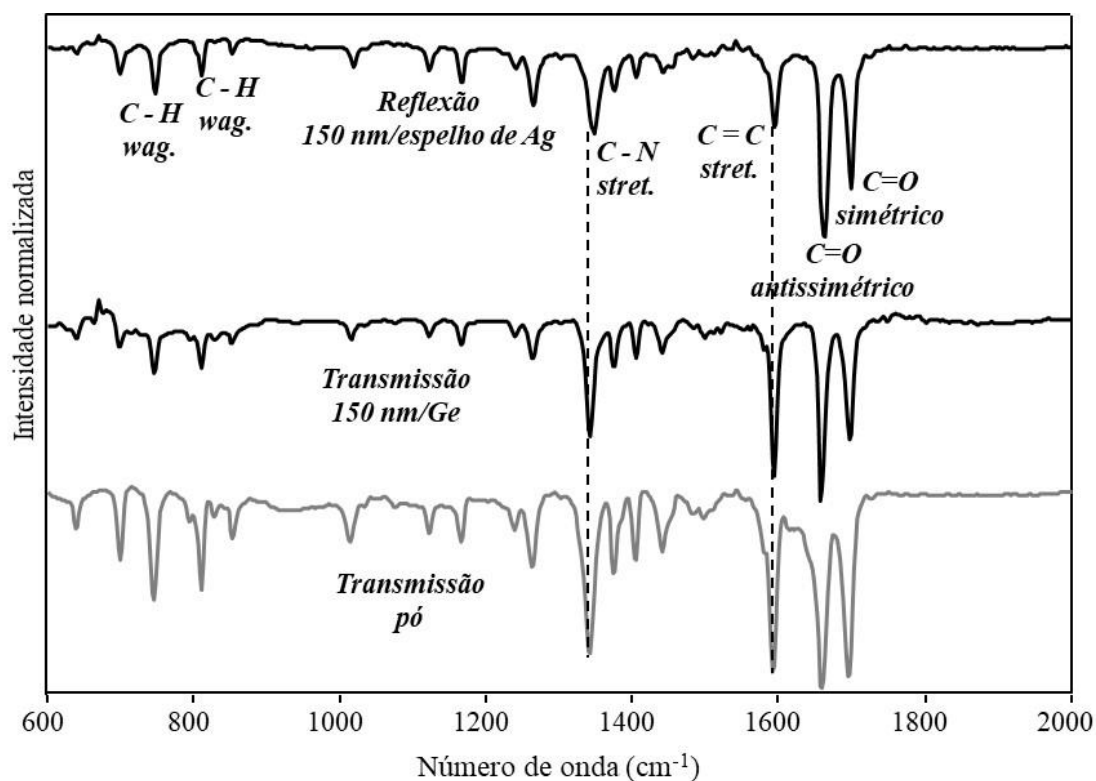


Figura 13: espectros de FTIR para o pó de PhPTCD disperso em pastilha de KBr (modo de transmissão), filmes PVD de PhPTCD com 150 nm depositados em substrato Ge (modo de transmissão) e sobre espelho Ag (modo de reflexão).

Os derivados de perileno, dependendo de seus grupos laterais, podem atingir organização molecular distinta ao formar filmes finos. A organização é geralmente: i) planar, ou seja, o plano do cromóforo está preferencialmente paralelo à superfície do substrato <sup>41,105,106</sup>; ii) sobre a borda, ou seja, o plano do cromóforo está preferencialmente perpendicular à superfície do substrato, apoiado sobre o eixo maior <sup>58</sup> ou sobre o eixo menor do cromóforo <sup>59,96</sup>; iii) o plano do cromóforo inclinado em relação à superfície do substrato <sup>67,107</sup> e iv) organização molecular aleatória <sup>68,69</sup>. Normalmente, três modos vibracionais são fundamentais para determinar a organização molecular dos derivados perileno, por exemplo: i) os estiramentos C=O simétrico e antissimétrico atribuídos às bandas em 1657 e 1696  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente <sup>105</sup>, que são paralelos ao plano do cromóforo; ii) os modos vibracionais C-H *wagging* em 745 e 810  $\text{cm}^{-1}$  <sup>105</sup>, que são perpendiculares ao plano cromóforo. Essa abordagem é usada no caso dos artigos

41,58,59,67–69,96,105–107, citados anteriormente, que também se referem a filmes PVD. Portanto, a organização molecular cujo cromóforo esteja paralelo à superfície do substrato ou perpendicular a ela, pode ser inferida pela comparação da intensidade relativa através dos modos de reflexão e transmissão do alongamento C=O simétrico e antissimétrico, assim como mudanças nas vibrações das oscilações C-H *wagging*.

No nosso caso, as mudanças importantes são observadas na intensidade relativa (diminuição) das bandas relacionadas aos estiramentos C=C em  $1574\text{ cm}^{-1}$  e C-N em  $1340\text{ cm}^{-1}$ , em ambos os casos para a medida via reflexão<sup>105</sup>, comparadas ao modo de transmissão do filme PVD. Como essas bandas se referem a modos vibracionais paralelos ao cromóforo e considerando as regras de seleção de superfície, uma organização molecular preferencialmente plana poderia ser estabelecida (*face-on*). No entanto, a organização molecular plana deve ser seguida por um aumento significativo das vibrações de oscilação C-H *wagging* no modo reflexão, em comparação com o modo transmissão, no caso de filmes finos de derivados de perileno em geral. Esta tendência não é observada aqui para o filme PVD de PhPTCD com 150 nm. A presença de anéis aromáticos nos grupos laterais  $(\text{CH}_2)_2$ , que têm a liberdade de rotação, podem perturbar o resultado esperado para o modo vibracional C-H *wagging*. No entanto, corroborando a organização molecular do filme PVD de PhPTCD *face-on*, está a intensidade relativa dos estiramentos C=O simétricos e antissimétricos encontrados para os filmes PVDs em relação ao pó de derivados de perileno em geral<sup>67,68,105</sup>. Normalmente, no modo transmissão o estiramento C=O antissimétrico é mais intenso que o estiramento simétrico quando se trata do pó de perileno. Ademais, o mesmo (C=O antissimétrico) se torna ainda mais intenso para os filmes PVDs de perilenos no modo reflexão cuja a organização seja *face-on*, como é observado aqui para o PhPTCD. Vale a pena mencionar que a organização molecular é independente do substrato neste nível de espessura, revelando uma interação molécula-

molécula ( $\pi$ - $\pi$ ) mais forte do que substrato-molécula <sup>20,108</sup>. Como foi verificado, geralmente é apenas a primeira camada molecular que é influenciada, pois está em contato direto com a superfície do substrato <sup>109</sup>.

#### 4.5 Cristalinidade

A técnica difração de raios X foi empregada com intuito de investigar a cristalinidade do pó e do filme PVD de PhPTCD com 150 nm de espessura depositado sobre substrato de quartzo, como mostrado na Figura 14.

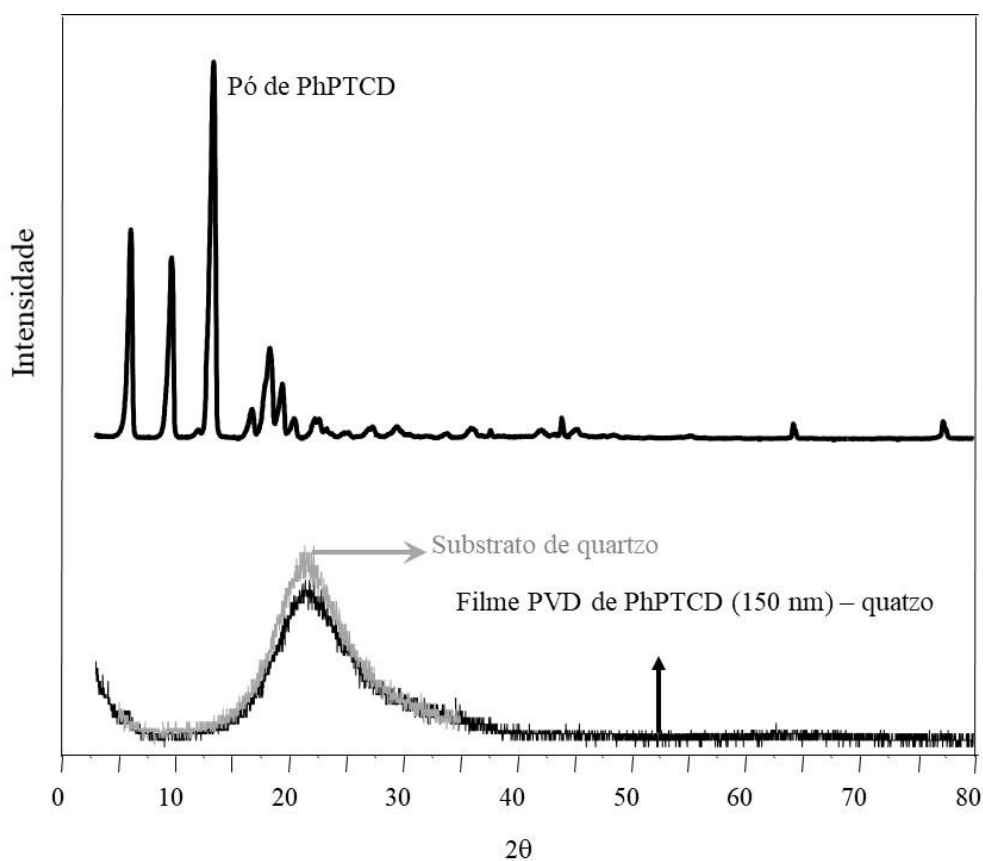


Figura 14: difratograma de raios X do pó do PhPTCD, do filme PVD de PhPTCD com 150 nm depositado em substrato de quartzo e do substrato de quartzo sem filme. Intensidade em escala para difratograma de raios X do substrato de quartzo e para o filme PVD de PhPTCD.

Observa-se que o pó de PhPTCD é policristalino, com os picos de difração bem definidos. Por outro lado, o filme PVD de PhPTCD não apresentou pico de difração, sendo o difratograma de raios X, neste caso, semelhante ao difratograma de raios X do substrato de quartzo sem filme (Figura 14). Dessa forma, pode-se concluir que o filme PVD de PhPTCD apresenta um arranjo supramolecular amorfo. É interessante mencionar que apesar da técnica de fabricação dos filmes (PVD) e as condições experimentais serem as mesmas, os derivados de perileno podem apresentar ou não cristalinidade, por exemplo: os filmes PVD de BuPTCD <sup>96</sup>, PTCDA e Me-PTCDA <sup>103</sup> apresentam arranjos cristalinos, por outro lado, o AzoPTCD <sup>58</sup> é amorfo. Portanto, isto evidencia que as diferenças na estrutura química dos derivados de perileno, por si só, podem influenciar o arranjo dos filmes. Neste caso, isto pode ser atribuído aos anéis benzenos que estão ligados aos cromóforos do PhPTCD e do AzoPTCD e que produzem torção no plano do mesmo <sup>110,111</sup>. Como foi verificado por Zhan et al., perilenos com cromóforo torcido apresentaram baixa densidade de cristal <sup>112</sup>.

#### **4.6 Tratamento térmico**

O filme PVD de PhPTCD foi tratado termicamente a uma temperatura de 200°C por 20 minutos com objetivo de verificar possíveis alterações em seu arranjo supramolecular. Foram realizadas medidas de espectroscopia micro-Raman com o intuito de investigar algum tipo de degradação que o tratamento térmico poderia induzir sobre as moléculas do filme. Os espectros RRS obtidos com a linha de laser 514,5 nm são apresentados na Figura 15.

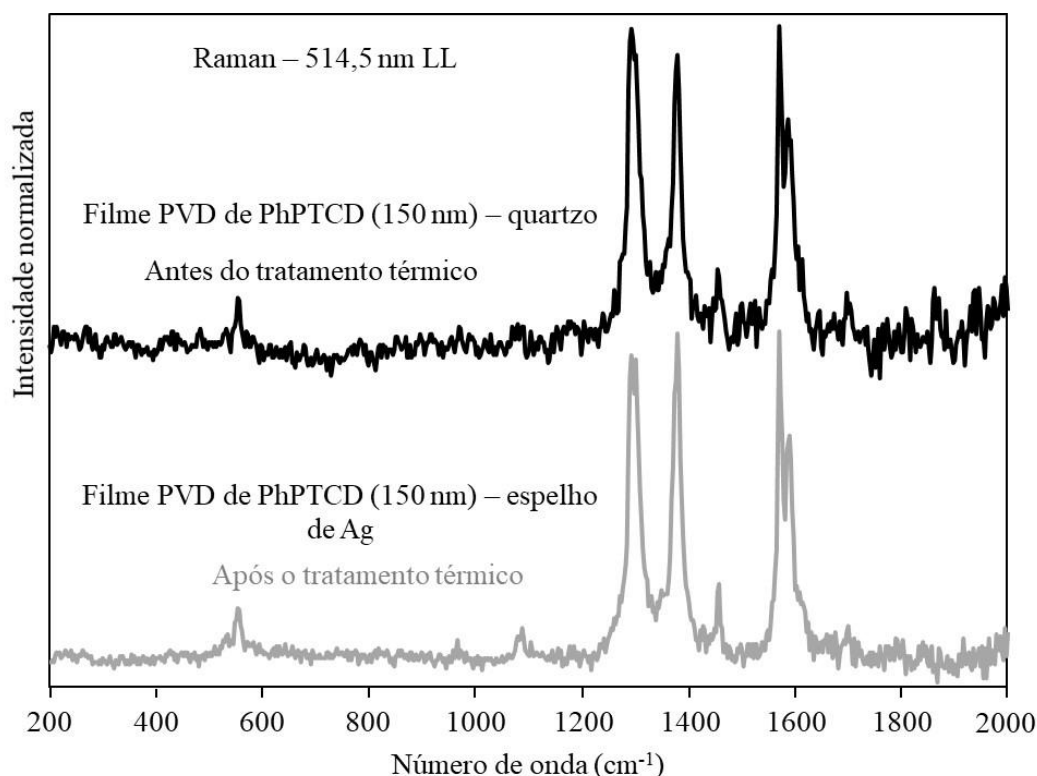


Figura 15: espectros RRS para os filmes PVD de PhPTCD com 150 nm depositados em substrato de quartzo (antes do tratamento térmico) e sobre substrato de espelho Ag (após tratamento térmico: 200°C por 20 min). Linha de laser a 514,5 nm.

Como pode ser verificado (Figura 15), os espectros RRS do filme PVD de PhPTCD não apresentam mudanças significativas em suas bandas, que poderia ser o desaparecimento, surgimento, deslocamento de seu centro e/ou mudanças na intensidade relativa. Sendo assim, os espectros RRS do filme PVD de PhPTCD indicam que não houve degradação. Isto também é confirmado pelo espectro de FTIR (Figura 16). Este resultado está de acordo com os encontrados na literatura que indicam que dos derivados de perileno sofrem degradação em temperaturas acima de 450 °C <sup>68,96</sup>.

A orientação molecular do filme PVD de PhPTCD foi investigada por meio dos espectros de FTIR no modo reflexão antes e após o tratamento térmico (200°C por 20 min) como pode ser visto na Figura 16.

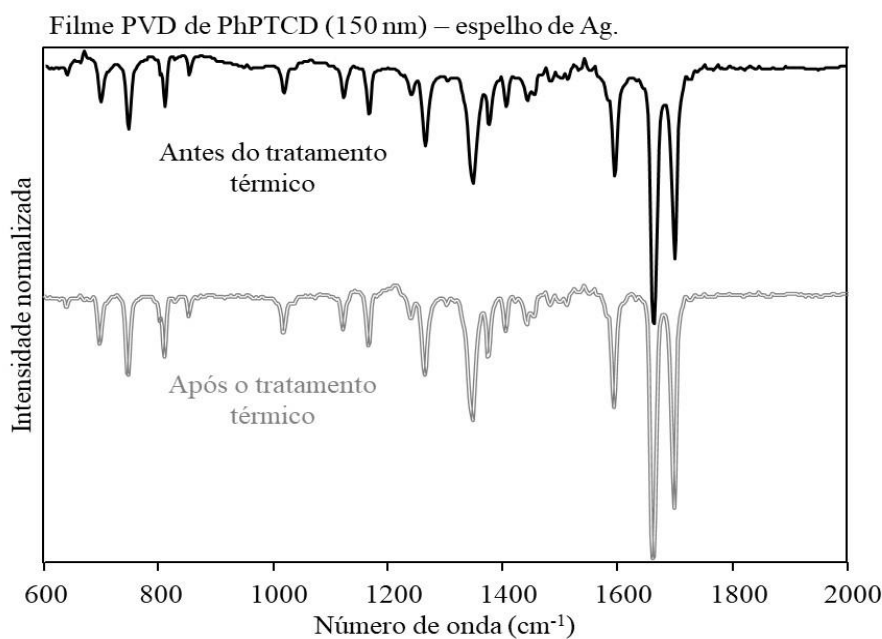


Figura 16: espectros de FTIR (modo de reflexão) para filmes PVD de 150 nm PhPTCD depositados em substrato de espelho Ag antes e depois do tratamento térmico (200°C por 20 min).

Pode-se notar que não houve nenhuma mudança significativa nos espectros de FTIR antes e depois do tratamento térmico (Figura 16). Isto sugere que a orientação molecular não foi alterada. Por outro lado, na literatura encontram-se resultados evidenciando que a organização molecular de alguns filmes de derivados de perileno pode alterar-se de diferentes maneiras quando submetidos a tratamentos térmicos. Por exemplo: i) a organização preferencial da molécula no filme pode mudar <sup>67</sup>, ii) pode perder sua organização e tornar-se desorganizada <sup>69</sup> ou iii) pode passar a ter uma organização preferencial a partir de um sistema desorganizado <sup>68</sup>. Portanto, verifica-se que o tratamento térmico pode produzir diferentes efeitos sobre a organização de filmes de perileno. É importante ressaltar que o fato das moléculas do filme PVD de PhPTCD não terem sofrido nenhum tipo de mudança em sua orientação, pode estar relacionado ao tempo do tratamento térmico (20 min). Afinal, como pode ser observado em alguns

trabalhos <sup>67-69</sup>, o menor tempo de tratamento térmico a 200 °C que produziu alterações foi de 45 min.

O difratograma de raios X do filme PVD de PhPTCD após o tratamento térmico (Figura 17) foi realizado com objetivo de verificar possíveis alterações de sua fase amorfa.

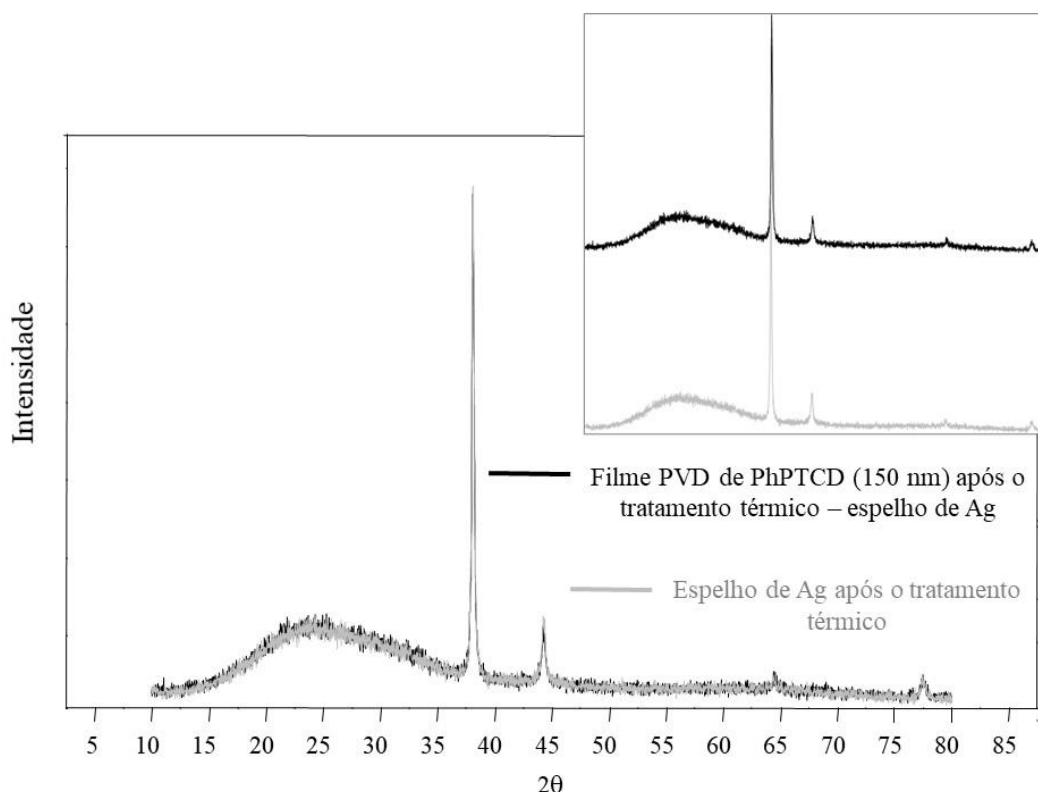


Figura 17: difratograma de raios X para o filme PVD de 150 nm PhPTCD depositado sobre espelho de Ag e para o próprio espelho de Ag, ambos tratados termicamente (200°C por 20 min). Inserção: ambos os difratogramas de raios X foram separados para melhor visualização. Intensidade em escala.

O difratograma de raios X apresentou picos relacionados apenas ao espelho de Ag sobre qual o filme PVD de PhPTCD foi depositado. Isto indica que o filme permaneceu predominantemente amorfo. No trabalho realizado por Yanagi et al. <sup>113</sup>, os autores constataram que quando os filmes de Me-PTCDI e Bu-PTCDI são depositados sobre

substratos aquecidos a temperaturas de 100 e 150 °C, respectivamente, ambos os filmes apresentam uma fase cristalina. Por outro lado, Heutz et al.<sup>114</sup> verificaram que o filme de PTCDA depositado à temperatura ambiente possui uma fase cristalina e não encontrou diferenças quando este filme foi submetido a um tratamento térmico (290 °C por 2 horas) ou quando foi depositado sobre substrato aquecido (290 °C). Portanto, pode-se verificar certa diferença no comportamento do difratograma de raios X dos derivados de perilenos, que pode estar relacionada à temperatura, tratamento térmico (durante ou após a deposição do filme) e a estrutura molecular. Afinal, as taxas de evaporação dos trabalhos mencionados foram aproximadamente a mesma.

#### **4.7 Conclusões sobre o arranjo supramolecular do filme PVD de PhPTCD**

Os resultados obtidos para a molécula de PhPTCD demonstraram a viabilidade de fabricar filmes pela técnica PVD. A partir da investigação do arranjo supramolecular verificamos que o filme cresceu de maneira homogênea; suas moléculas estão organizadas preferencialmente com o cromóforo alinhado preferencialmente paralelo a superfície do substrato (*face-on*); sua rugosidade pode ser considerada baixa (6% da espessura (150 nm)) e o mesmo se encontra na fase amorfa. Complementarmente, constatou-se que o tratamento térmico (200 °C por 20 min) não produziu mudanças significativas na organização preferencial e na fase amorfa do filme PVD de PhPTCD com 150 nm.

#### **4.8 Comparação entre os filmes PVD de PhPTCD e o BuPTCD**

A viabilidade de fabricar filmes de BuPTCD por meio da técnica PVD e a investigação do seu arranjo supramolecular foram objeto de estudo do presente autor

durante o mestrado <sup>96</sup>. Os resultados de maneira geral diferem dos encontrados para os filmes PVD de PhPTCD pela orientação molecular preferencial e a fase amorfa. Os filmes de BuPTCD fabricados via PVD também foram obtidos com sucesso e seu crescimento ocorreu de forma homogênea. Além disso, o mesmo apresentou baixa rugosidade (3% da espessura do filme (100 nm)). Por outro lado, diferentemente dos resultados encontrados para o filme PVD de PhPTCD, o filme PVD de BuPTCD possui moléculas organizadas preferencialmente com seu cromóforo inclinado em relação ao substrato (*head-on*) e é cristalino. Dessa forma, verificamos que as maiores diferenças no arranjo supramolecular entre os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD são a orientação e a cristalinidade, consequência de suas estruturas moleculares distintas.

# Capítulo V - Efeito do arranjo supramolecular do filme PVD sobre as propriedades ópticas (absorção e fotoluminescência)

## 5.1 Filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm

A partir da constatação de que os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD possuem arranjo supramolecular distintos (orientação e cristalinidade), buscou-se investigar como essas diferenças poderiam influenciar as propriedades fotoluminescentes dos filmes. A Figura 18a mostra o espectro de absorção no UV-Vis do filme PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm (linha cheia) e das soluções das respectivas moléculas (linha tracejada).

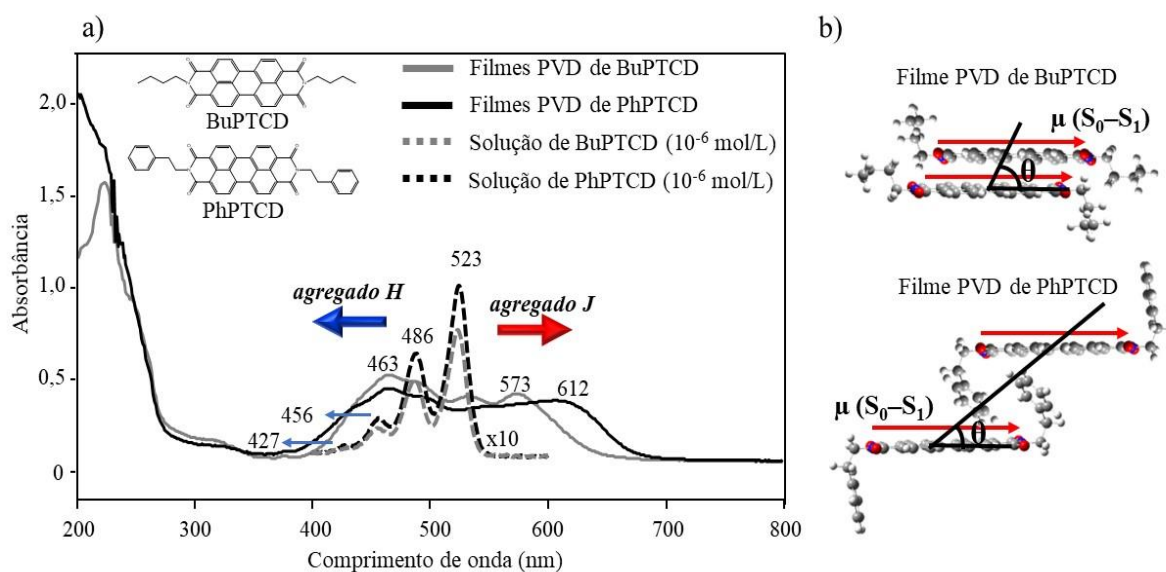


Figura 18: (a) espectros de absorção no UV-Vis para o BuPTCD e PhPTCD na forma de filmes PVD sobre substrato de quartzo (100 nm de espessura) e em solução (diclorometano/TFA (90:10 v/v) com concentração de 10<sup>-6</sup> mol/L, a 23 °C. (b) Representação do BuPTCD e do PhPTCD com seus respectivos momentos de dipolo de transição  $\mu(S_0 \rightarrow S_1)$  e seu possível “ângulo de deslizamento”.

Assim como discutido em 4.2, o espectro de absorção no UV-Vis para derivados de perileno geralmente consiste em bandas de transição eletrônica com picos que

representam seus diferentes níveis vibracionais <sup>115,116</sup>. No caso da solução, a banda de absorção apresenta quatro máximos que estão em 523, 486, 456 e 427 nm, e correspondem às transições  $\pi$ - $\pi^*$  do estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ) para diferentes níveis vibracionais (0-0, 0-1, 0-2, 0-3) do primeiro estado eletrônico excitado ( $S_1$ ) <sup>68,117-119</sup>. A similaridade dos espectros de absorção da solução de BuPTCD e PhPTCD indica que os grupos laterais que diferenciam suas estruturas moleculares (Figura 18a) não afetam (deslocamento e/ou aparecimento/desaparecimento) sua banda de absorção. No entanto, pode-se observar que para ambos os filmes ocorre um deslocamento do tipo *blue-shift* e *red-shift* para as bandas de absorção em relação aos espectros de suas respectivas soluções (Figura 18a). Tal efeito está relacionado a formação de agregados moleculares nos filmes PVD, em que o deslocamento do tipo *blue-shift* se refere à formação de agregados H e o *red-shift* à formação de agregados J (discutido em 4.2), conforme previsto pelo modelo de Kasha <sup>92</sup> (Figura 8b). Com relação à estimativa de agregados H e J presentes nos filmes, está claro (qualitativamente) na Figura 18a que o alargamento dos espectros UV-Vis para ambos os filmes PVD é bastante similar considerando o deslocamento *blue-shift* (agregados-H). No entanto, também está claro que o deslocamento *red-shift* (agregados J) é maior para o filme PVD de PhPTCD. Além desta descrição qualitativa, uma estimativa quantitativa dos agregados H e J poderia ser estabelecida considerando o comprimento de onda das duas bandas mais intensas para as soluções de BuPTCD e PhPTCD, e o deslocamento *blue-shift* e *red-shift* do espectro dos filmes PVD em relação a essas bandas. A Tabela 2 mostra os valores de comprimento de onda para os máximos em 486 e 523 nm das soluções e os respectivos valores dos picos para os filmes PVD.

Tabela 10: valores de comprimento de onda para as duas bandas mais intensas da solução de BuPTCD e PhPTCD, bem como seus deslocamentos do comprimento de onda para o azul e vermelho em seus respectivos filmes PVD.  $\Delta\lambda$  é a diferença entre os valores de comprimento de onda encontrados na solução e nos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD.

Derivado de perileno	Solução $10^{-6}$ mol/L ( $\lambda$ nm)		Filme PVD ( $\lambda$ nm)		<i>Blue-shift</i> ( $\Delta\lambda$ nm)	<i>Red-shift</i> ( $\Delta\lambda$ nm)
BuPTCD	486	523	463	573	23	50
PhPTCD	486	523	463	612	23	89

Como foi constatado, o máximo para menores comprimentos de onda de ambos os filmes está em 463 nm. Isto indica que o desvio ( $\Delta\lambda$ ) foi de 23 nm para os dois filmes PVD. Por outro lado, o máximo para maiores comprimentos de onda está em 573 nm e 612 nm para o filme PVD de BuPTCD e PhPTCD, respectivamente. Dessa forma, o desvio ( $\Delta\lambda$ ) é de 50 nm para o filme PVD de BuPTCD e 89 nm para o de PhPTCD. Portanto, esta estimativa sugere que, além dos agregados H e J estarem presentes em ambos os filmes PVD, há uma maior quantidade de agregados J (maior  $\Delta\lambda$ ) no filme PVD de PhPTCD em relação ao filme PVD de BuPTCD. Este fato também pode ser evidenciado através da deconvolução dos espectros de UV-Vis dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD (Figura 19).

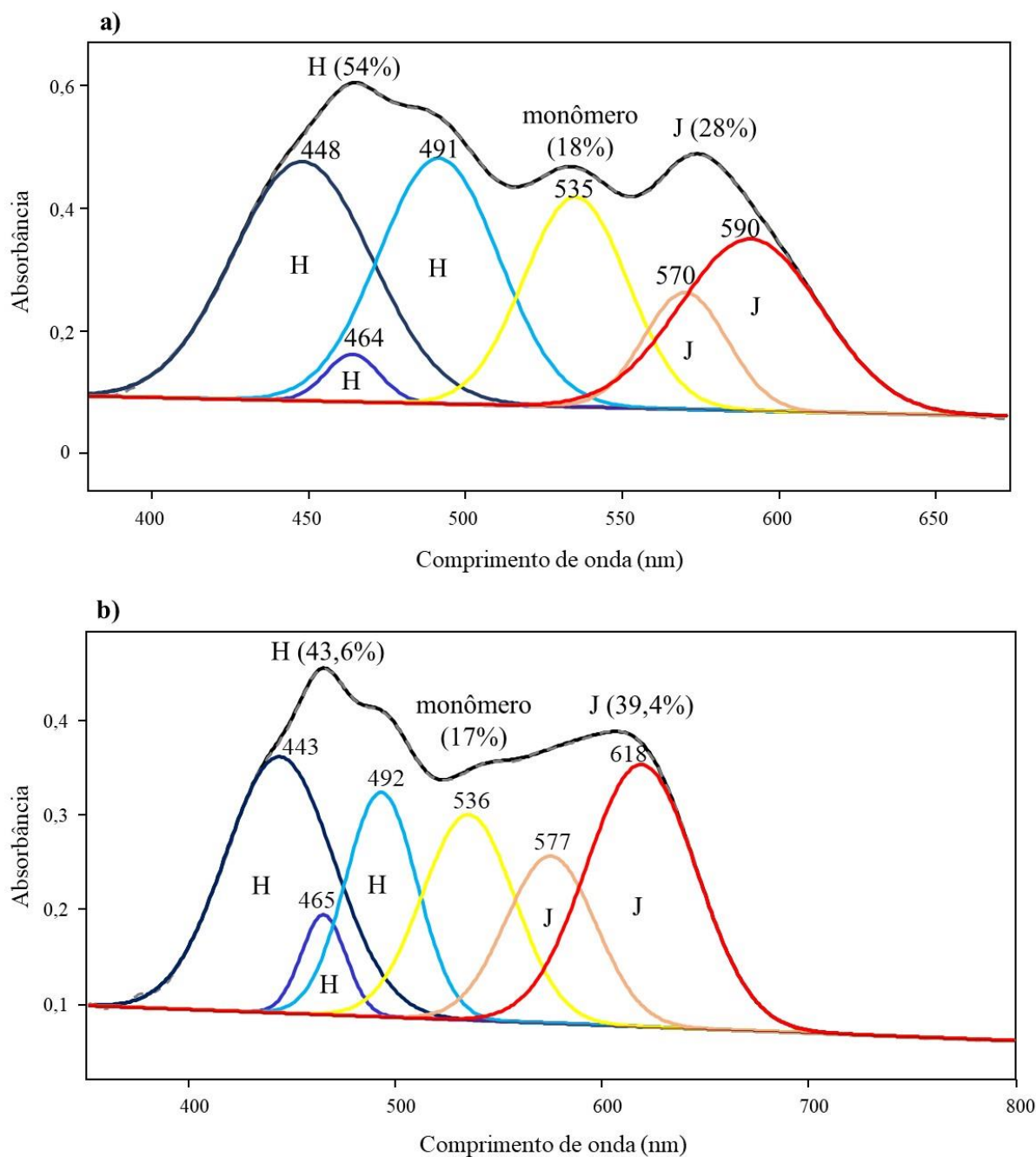


Figura 19: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes PVD em substrato de quartzo de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD: espectro original linha preta, espectro ajustado (*fitting*) linha cinza tracejada e máximos obtidos por meio da função Gaussiana (*software* GRAMS AI).

A deconvolução de ambos os filmes indica que seus respectivos espectros de absorção no UV-Vis são expressos em termos de 6 bandas, podendo ser dividido em: i) 3 bandas de menores comprimentos de onda: 448, 464 e 491 nm (filme PVD de BuPTCD),

443, 465, 492 nm (filmes PVD de PhPTCD), ii) 1 banda intermediária 535 nm (BuPTCD), 536 nm (PhPTCD); e iii) 2 bandas de maiores comprimentos de onda: 570 e 590 nm (BuPTCD); 577 e 618 nm (PhPTCD), como pode ser visto na Figura 19. Propondo uma simplificação dessas bandas, onde as 3 bandas de menores comprimentos de onda são atribuídas aos agregados H, a intermediária a monômeros e as 2 de maiores comprimentos de onda aos agregados J, os resultados indicam que a área atribuída às bandas dos agregados J possuem uma porcentagem maior no filme PVD de PhPTCD (39,4%) do que no de filme PVD BuPTCD (28%), corroborando com o que foi sugerido pelo deslocamento *red-shift*. O fato do filme PVD de PhPTCD possuir maior quantidade de agregados J pode estar relacionado à presença de anéis benzeno nas cadeias laterais de seu cromóforo, que induziria um deslizamento intermolecular longitudinal maior do que entre as moléculas de BuPTCD<sup>66</sup> (Figura 18b - estrutura otimizada por cálculos teóricos). Na literatura encontram-se trabalhos que sugerem esta suposição, como o estudo realizado por Hartinet et al.<sup>120</sup> que verificaram que perilenos com benzenos ligados ao seu cromóforo apresentaram um maior deslizamento intermolecular longitudinal. Esse comportamento é atribuído a alguns substituintes que podem causar torções no plano do cromóforo, dificultando as interações  $\pi$ - $\pi$  entre cromóforos<sup>110</sup>. Sendo assim, um maior deslizamento intermolecular longitudinal implica em  $\theta$  menores (Figura 18b) e, segundo o modelo de *exciton* de Kasha<sup>92</sup>, menores ângulos ( $0 \leq \theta < 57,4^\circ$ ) resultam na formação de agregados J enquanto maiores ângulos ( $57,4^\circ < \theta \leq 90^\circ$ ) levam à formação de agregados H (o intervalo de  $\theta$  pode ser diferente para outras moléculas de corante<sup>92,111</sup>).

Os espectros de emissão das soluções e dos filmes foram obtidos com objetivo de investigar a eficiência radiativa (ER) das soluções de BuPTCD e PhPTCD (diclorometano/TFA (90:10 v/v)) com concentração  $10^{-6}$  mol/L e de seus respectivos filmes PVD com 100 nm (Figura 20).

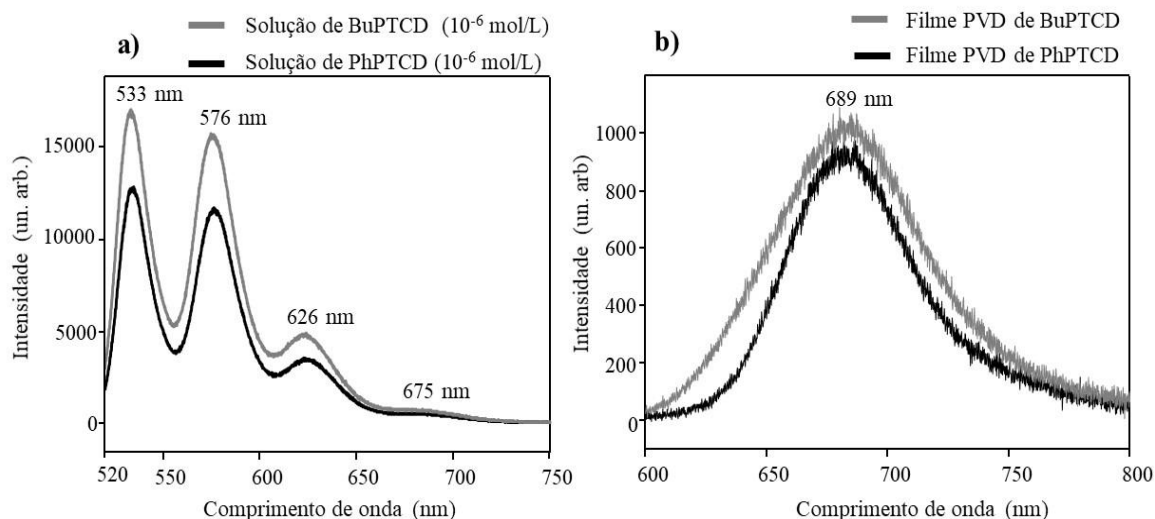


Figura 20: espectros de emissão obtidos com laser de excitação em 514,5 nm para o BuPTCD e PhPTCD em: (a) diclorometano/TFA (90:10 v/v) com concentração de  $10^{-6}$  mol/L, e (b) filme PVD com 100 nm de espessura sobre substrato de quartzo (23 °C).

O espectro de emissão de ambas soluções apresenta quatro máximos em 533, 576, 626 e 675 nm, que são atribuídos à transição do primeiro estado eletrônico excitado ( $S_1$ ) para diferentes níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ). Este comportamento verificado nos espectros é característico de emissões oriundas de monômeros (Figura 20a) <sup>59</sup>. Diferentemente, a Figura 20b mostra que, na mesma excitação de comprimento de onda (514,5 nm), os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm resultaram em uma ampla faixa de emissão com máximo em 689 nm. A ausência de picos relacionados a transições vibracionais sugere que a emissão ocorre por meio de excímeros <sup>100</sup>. Ademais, é importante mencionar que foram coletados espectros em diferentes regiões dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD, e seus perfis de intensidade foram idênticos aos mostrado na Figura 20b, o que caracteriza uma distribuição uniforme dos agregados moleculares sobre os filmes. As imagens obtidas da superfície dos filmes por fluorescência confocal mostram que a emissão ocorre de maneira uniforme na superfície de ambos os filmes (Figura 21c e 21d), corroborando com os perfis de intensidade obtidos pelos espectros de emissão coletados em diferentes

regiões. Já as imagens obtidas pelo microscópio micro-Raman permitem verificar que a superfície de ambos os filmes são homogêneas em escala micro (Figura 21a e 21b).

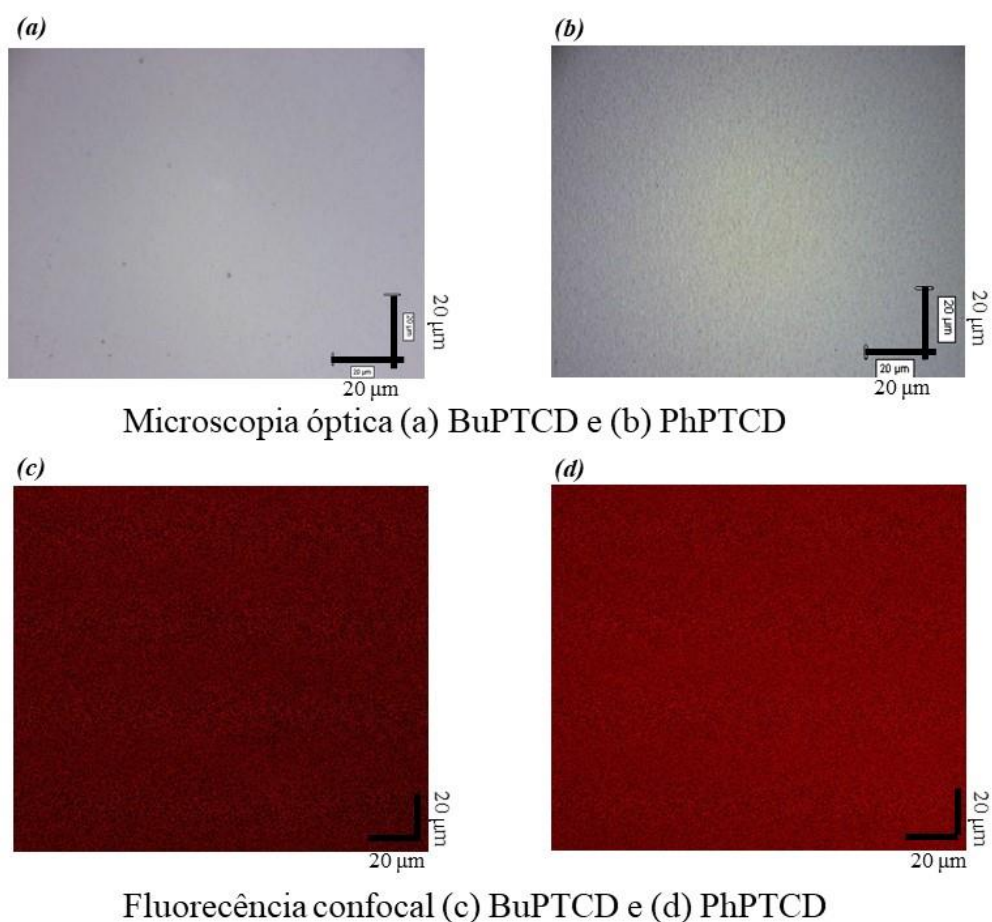


Figura 21: filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm depositados em substrato de quartzo: imagens ópticas de microscopia para (a) BuPTCD e (b) PhPTCD; imagens de fluorescência confocal para (c) BuPTCD e (d) PhPTCD.

A ER dos filmes PVD e soluções do BuPTCD e PhPTCD foi determinada através da razão entre a intensidade da banda de emissão ( $F$  (área integrada)) (Figura 20a e 20b) e o valor da absorbância em 514 nm ( $A_{514}$  (comprimento de onda de excitação)) da Figura 18a:  $ER = F/A_{514}$ . Como mostrado na Tabela 3, a ER é 12% maior para o BuPTCD comparado ao filme PVD de PhPTCD. De acordo com os espectros de absorção no UV-Vis apresentados na Figura 18a juntamente com a Tabela 2 e os espectros de deconvolução, o filme PVD de PhPTCD apresenta maior quantidade de agregados J.

Portanto, como os agregados J estão diretamente relacionados à intensidade de fluorescência nos processos de emissão<sup>65,66,97</sup>, espera-se uma maior ER para o filme PVD de PhPTCD, levando a um resultado contraditório. Além disso, verificando as propriedades de emissão para o BuPTCD e PhPTCD ambos como monômero (solução), verifica-se que a ER do PhPTCD é 19% maior quando comparada ao BuPTCD em solução. Isso significa que, mesmo apresentando menor quantidade de agregados J (filmes PVD) e menor ER em solução (monômero), o BuPTCD na forma de filme PVD apresenta maior ER que o filme PVD de PhPTCD. Portanto, outras características particulares dos filmes PVD, além dos agregados moleculares H e J, devem ser levadas em consideração para explicar a aparente contradição no fato do filme PVD de BuPTCD apresentar maior ER do que o filme PVD de PhPTCD.

Tabela 11: valores da intensidade de emissão, absorção e eficiência radiativa (ER) para os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD e de suas respectivas soluções.

Derivado de perileno	Intensidade (Fluorescence – un.arb.)		Absorbância (514 nm)		Eficiência (F/A <sub>514</sub> )	
	PVD	Solução	PVD	Solução	PVD	Solução
		(10 <sup>-6</sup> mol/L)		(10 <sup>-6</sup> mol/L)		(10 <sup>-6</sup> mol/L)
BuPTCD	8,14x10 <sup>4</sup>	1,04 x10 <sup>6</sup>	0,382	0,079	2,13x10 <sup>5</sup>	1,3x10 <sup>7</sup>
PhPTCD	6,28x10 <sup>4</sup>	7,77 x10 <sup>5</sup>	0,333	0,048	1,88x10 <sup>5</sup>	1,6x10 <sup>7</sup>

A cristalinidade de ambos os filmes (PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm) foi investigada através de difratograma de raios-X, cujos resultados são mostrados na Figura 22.

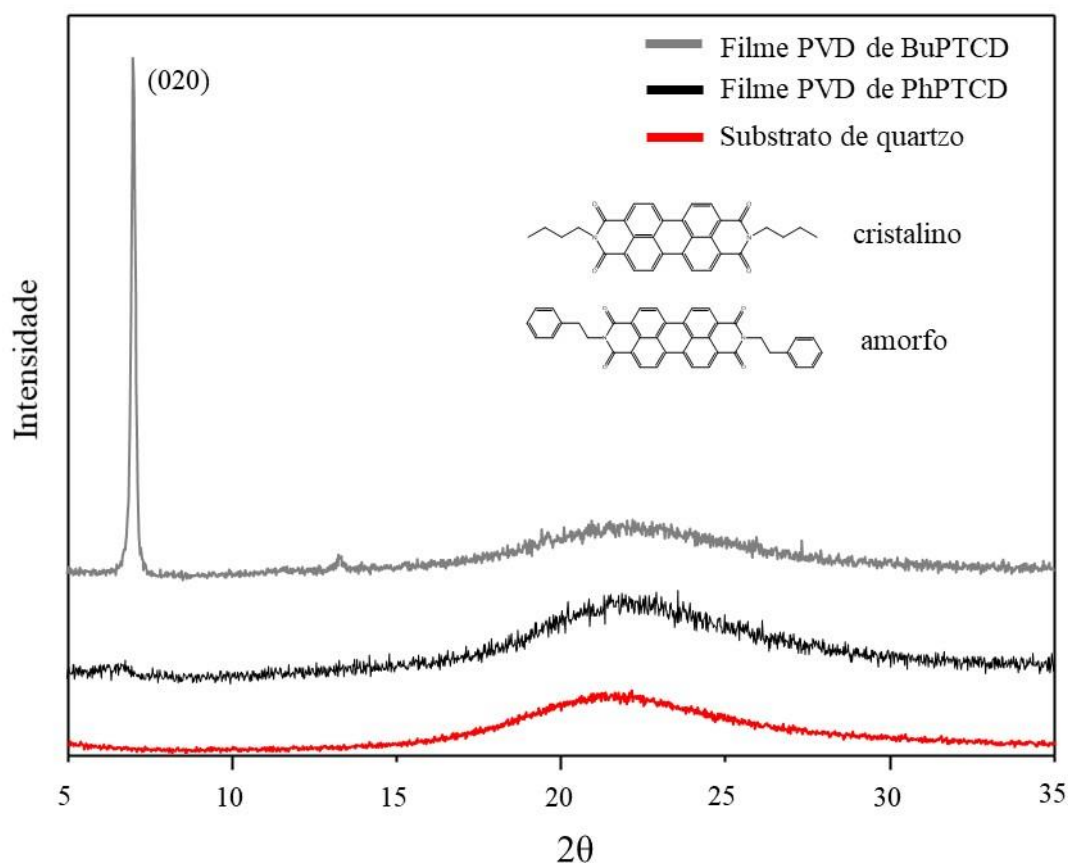


Figura 22: difratogramas de raios-X para o substrato de quartzo e para os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm depositados sobre substrato de quartzo.

Diferentemente do filme PVD de PhPTCD, o filme PVD de BuPTCD apresenta um pico de difração de alta intensidade e bem definido (020) de material cristalino. Dessa forma, o resultado sugere que o filme PVD de BuPTCD cresce sobre o substrato com o plano cristalino (020) paralelo a ele. A banda larga com máximo  $2\theta$  em torno de  $23^\circ$  está presente em ambos os difratogramas (BuPTCD e PhPTCD), sendo atribuída ao substrato de quartzo, como mostra a Figura 22. Portanto, os resultados do difratograma demonstram que o filme PVD de BuPTCD é cristalino enquanto o filme PVD de PhPTCD é amorfo.

Segundo Dong et al.<sup>121</sup>, a fluorescência de 1,2-difenil-3,4-bis (difenilmetileno)-1-ciclobuteno aumenta com agregação e intensifica quando tais agregados apresentam

uma fase cristalina. Li et al. e Hsiao et al. também relacionaram a formação de cristais moleculares ao aumento da fluorescência <sup>122,123</sup>. A relação entre a cristalinidade e o aumento da fluorescência é interpretada pela ausência de cavidades intermoleculares como encontradas em materiais amorfo, onde a fase amorfa contribui para a livre rotação molecular, diretamente relacionada aos processos não-radiativos <sup>123</sup>.

A organização molecular é uma variável importante que faz parte do arranjo supramolecular dos filmes e que poderia impactar no valor da ER. Como relatado anteriormente <sup>96</sup>, as moléculas de BuPTCD que formam o filme de PVD se organizam de forma que seu eixo menor está em contato com o substrato e seu cromóforo em uma posição diagonal relacionada ao mesmo (*head-on*) como mostra a Figura 23a. Contrariamente, no filme PVD de PhPTCD as moléculas estão organizadas de forma que o plano de cromóforo está paralelo ao substrato (*face-on*) como ilustra a Figura 23b <sup>124</sup>.

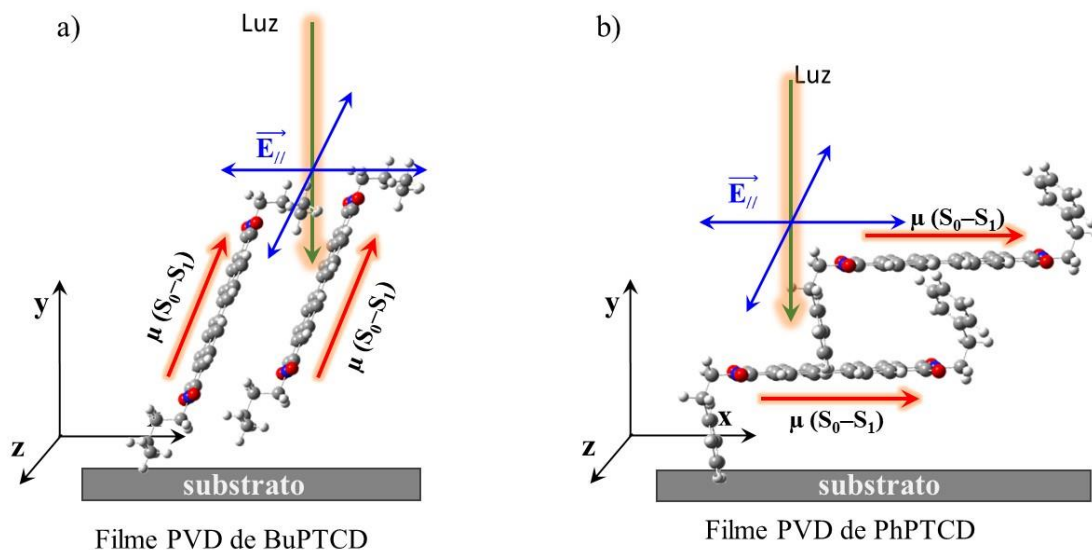


Figura 23: representação da organização molecular preferencial para o filme PVD de (a) BuPTCD (eixo menor posicionado no substrato e com o cromóforo em posição diagonal ao mesmo: *head-on*) e (b) PhPTCD (plano cromóforo paralelo ao substrato: *face-on*); setas azuis: direção do campo elétrico da luz incidente em ambos os filmes.

A diferença na orientação do momento de dipolo de transição do perileno nos filmes de PVD pode influenciar o processo de absorção óptica, refletindo na ER dos filmes. Austin et al. demonstraram que cristais de N,N'-bis(3-pentyl)-perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) tinham sua absorção alterada quando o campo elétrico polarizado da luz incidente mudava de direção <sup>125</sup>. Alessio et al. <sup>41</sup> e An et al. <sup>126</sup> relataram que a condutividade e a mobilidade são maiores quando o campo elétrico aplicado está perpendicular ao cromóforo. Em ambos os resultados, os autores atribuíram ao empilhamento face-a-face das moléculas nos filmes. Portanto, os resultados obtidos reforçam a hipótese de que a cristalinidade e a organização molecular são aspectos relevantes para o controle do processo de emissão e, conseqüentemente, para a ER. O fato do filme PVD de BuPTCD apresentar valores de ER maior que o filme PVD de PhPTCD mesmo possuindo menor quantidade de agregados J também aponta neste sentido.

O espectro de excitação dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm foi investigado com objetivo de determinar o intervalo de comprimento de onda que contribui para o processo de emissão (Figura 24a e 24b, respectivamente). A emissão foi fixada em 689 nm, pois é onde ambos os filmes apresentam seu pico máximo de emissão (Figura 20b).

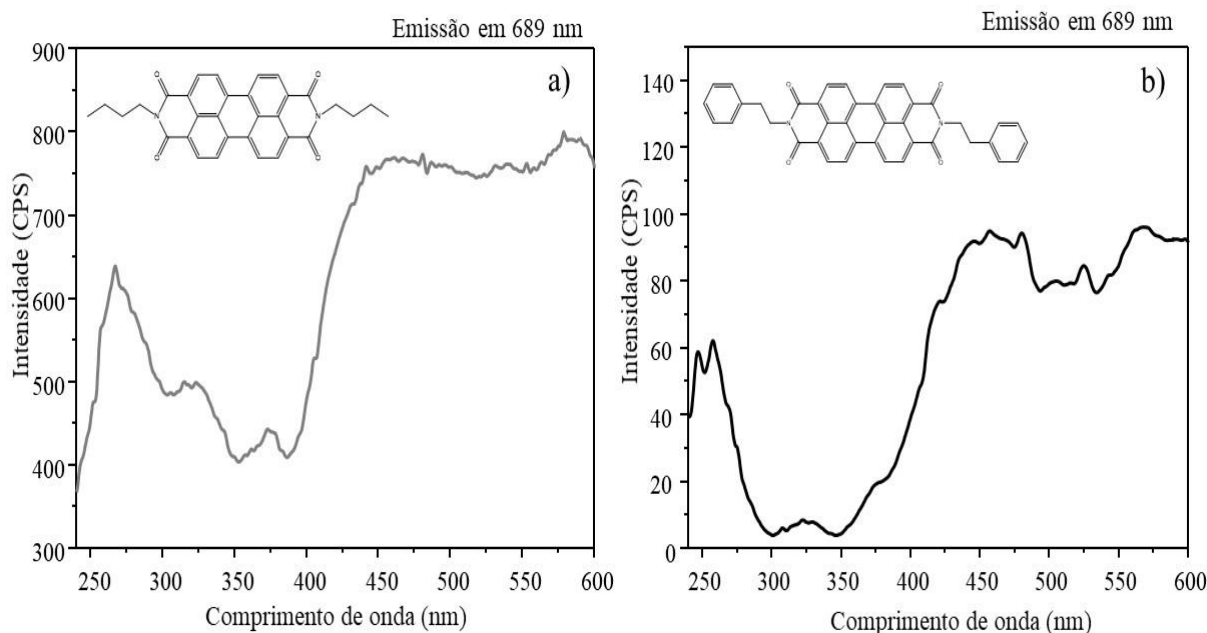


Figura 24: espectro de excitação fixando a emissão em 689 nm para o filme PVD de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 100 nm sobre quartzo. Inserções: estrutura molecular do (a) BuPTCD e (b) PhPTCD.

Os resultados mostram que ambos os filmes apresentam uma ampla faixa de comprimento de onda na região do visível que contribui para a emissão em 689 nm. A contribuição dos maiores comprimentos de onda da região do visível para a emissão em 689 nm do filme PVD de BuPTCD e PhPTCD pode ser atribuída aos agregados J (agregados emissores). No entanto, os resultados demonstram que os menores comprimentos de onda presentes na região do visível - que são atribuídos aos agregados H (agregados não emissores<sup>92</sup>) - e os intermediários também contribuem para a emissão em 689 nm. A contribuição dos agregados H no processo de emissão é surpreendente, pois segundo o modelo de Kasha et al.<sup>92</sup>, a rápida conversão interna entre o estado excitado permitido ( $S_1 (\uparrow\uparrow)$ ) dos agregados H e seu estado excitado proibido ( $S_1 (\uparrow\downarrow)$ ) deve comprometer a fluorescência (Figura 8b). Isto ocorre porque a transição entre o estado excitado proibido ( $S_1 (\uparrow\downarrow)$ ) dos agregados H e seu estado fundamental ( $S_0$ ) é formalmente proibida, de modo que o decaimento radiativo entre estes dois estados é

ineficiente, tornando-o não emissor. Dessa forma, uma possibilidade para descrever este resultado é estar ocorrendo a relaxação eletrônica não radiativa entre as bandas de energia dos agregados H e J, e este (J) estar emitindo, como relatado na literatura para o THIATS<sup>127</sup>. A contribuição dos comprimentos de onda intermediários na emissão sugere a possibilidade de que o filme contenha outras “espécies” de agregados, por exemplo: i) agregados HJ, formados quando a mesma molécula interage de maneira distinta com suas vizinhas, podendo ter característica de agregado J em uma interação e H em outra, sendo que prevalece a característica da interação mais forte; ii) agregados “nulos”, que são formados basicamente da mesma maneira que os agregados HJ, porém a magnitude do acoplamento H e J é da mesma intensidade, não prevalecendo nenhuma das características<sup>128</sup>; e iii) até mesmo monômeros<sup>38</sup>. É importante ressaltar que o comportamento (absorção e emissão) desses agregados (HJ e nulos) vem sendo estudado por modelos teóricos<sup>128</sup>. Ademais, experimentalmente foi verificada a presença de agregados HJ para uma monocamada de PTCDA e agregados “nulos” em diacetato de luteína<sup>129,130</sup>. Portanto, além dos espectros de excitação indicarem que não são apenas os agregados J que estão contribuindo para a emissão, os mesmos também sugerem que os agregados J podem ser ainda os responsáveis por proporcionar condições para que outros agregados (H) contribuam para a emissão.

## **5.2 Conclusão sobre ER dos filmes PVD**

Os espectros de absorção no UV-Vis obtidos para os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm indicam a coexistência de agregados J e H em ambos os filmes, sendo que o filme PVD de PhPTCD apresentou maior quantidade de agregados J que o filme PVD de BuPTCD. Apesar da eficiência radiativa (ER) do PhPTCD ser 19% maior que a do BuPTCD quando ambos estão em solução (monômeros), a ER do filme PVD de

BuPTCD é 12% maior do que do filme PVD PhPTCD (embora os agregados J estejam diretamente relacionados à intensidade de fluorescência nos processos de emissão). Os resultados sugerem que, além dos agregados J, a cristalinidade e organização molecular poderiam ser a razão para a maior ER encontrada no filme de PVD de BuPTCD com 100 nm. O difratograma de raios-X revela uma fase cristalina para o filme PVD de BuPTCD e uma fase amorfa para o filme PVD de PhPTCD. A organização molecular determinada por FTIR indica que a molécula de PhPTCD está orientada de forma que o plano do cromóforo está paralelo ao substrato (*face-on*), enquanto que a molécula do BuPTCD está orientada com seu eixo menor apoiada no substrato e com o cromóforo disposto de modo oblíquo ao mesmo. Já o espectro de excitação indica que os agregados J não são os únicos que estão contribuindo para a emissão, tendo também a contribuição dos agregados H e possivelmente de outras espécies de agregados.

# Capítulo VI - Efeito da estrutura molecular e do arranjo supramolecular sobre a conversão interna

## 6.1 Solução e filme PVD de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico

Os espectros de emissão (linha tracejada) e o de absorção no UV-Vis (linha inteira) das soluções de BuPTCD e PhPTCD solubilizados em diclorometano/TFA (90:10 v/v) com concentração de  $10^{-6}$  mol/L são apresentados na Figura 25. A excitação foi realizada em 261 nm.

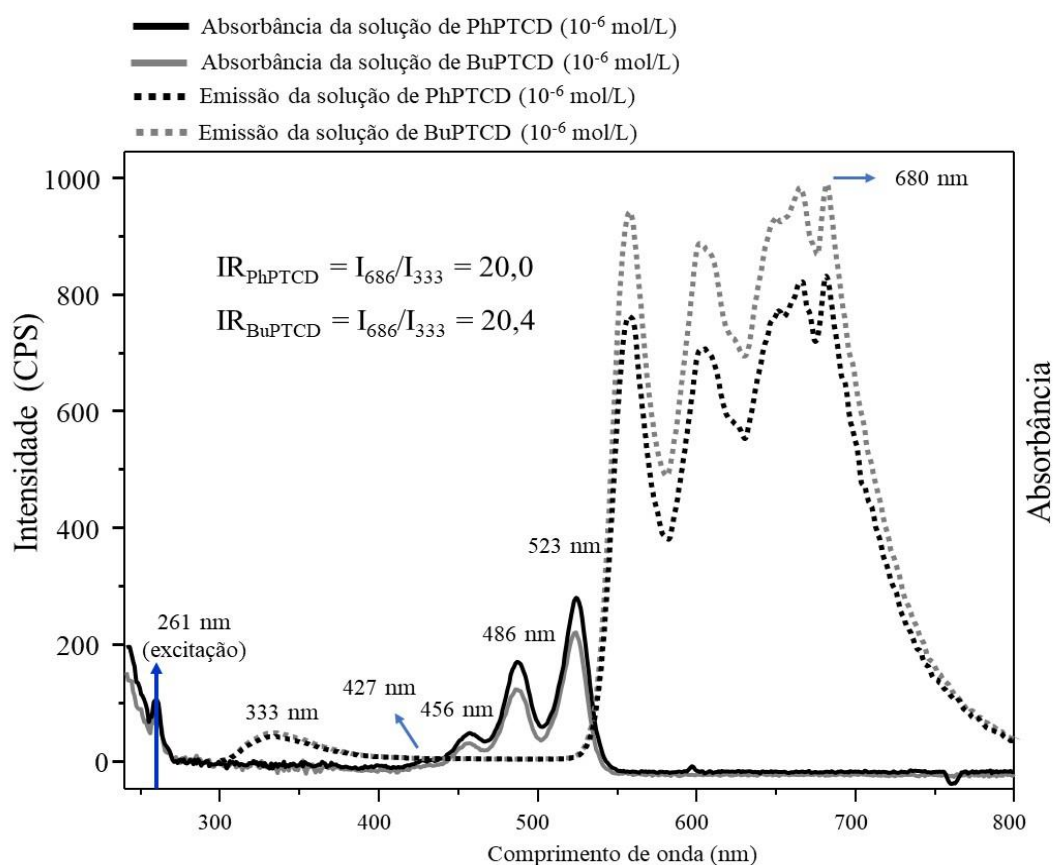


Figura 25: espectro de absorção no UV-Vis (linha sólida) e emissão com  $\lambda_{\text{exc}} = 261$  nm (linha pontilhada) das soluções de BuPTCD e PhPTCD solubilizado em diclorometano/TFA (90:10 v/v) com uma concentração de  $10^{-6}$  mol/L.

A partir dos espectros de absorção no UV-Vis, é possível observar quatro máximos em 523, 486, 456 e 427 nm que podem ser atribuídas às transições eletrônicas

de  $S_0 \rightarrow S_1$  e outro dois máximos em 261 e 240 nm correspondentes à transição de  $S_0 \rightarrow S_n$ , onde  $S_n$  é um estado excitado eletrônico singlete mais alto, por exemplo  $S_2$ <sup>117,131</sup>. Dessa forma, o espectro de emissão da solução de BuPTCD e PhPTCD a partir do estado excitado eletrônico singlete mais alto ( $S_n$ ) foi obtido por meio da excitação em 261 nm (Figura 25). Como pode ser visto, uma banda com maior intensidade de emissão foi observada e dentre seus máximos o mais intenso está em 680 nm. Esta banda pode ser atribuída ao decaimento não radiativo (conversão interna (CI))  $S_n \rightarrow S_1$ , seguido pelo decaimento radiativo  $S_1 \rightarrow S_0$ . Esse processo de emissão gera uma banda com 5 máximos que são atribuídos ao decaimento radiativo de  $S_1$  para diferentes níveis vibracionais de  $S_0$ , indicando que a emissão se dá por meio de monômeros de BuPTCD e PhPTCD<sup>100</sup>. Por outro lado, uma segunda banda menos intensa com máximo em 333 nm pode estar relacionado ao decaimento radiativo de  $S_n \rightarrow S_0$ , como é sugerido por alguns trabalhos da literatura<sup>33,131</sup>. Nakajima et al. relataram que a emissão com máximo em 370 nm para 1,12 benzoperileno e 333 nm para o perileno são devido ao decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$ , ambos na fase gasosa<sup>33</sup>. Os resultados descritos por Michl et. al. corroboram com os observados por Nakajima, onde o autor afirma que a absorção do perileno atribuída a transição eletrônica  $S_0 \rightarrow S_2$  ocorre em comprimentos de onda inferiores a 280 nm<sup>131</sup>. Além disso, os espectros de excitação - que são uma das ferramentas mais úteis e confiáveis para confirmar que a emissão se origina da própria molécula<sup>132</sup> - foram obtidos para ambas as soluções e podem ser vistos na Figura 26. Os resultados demonstram que ao fixar a emissão em 553 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), os espectros de excitação das soluções de BuPTCD e PhPTCD apresentam um máximo em 261 nm, o que corresponde a um estado eletrônico mais alto ( $S_n$ ). Portanto, os resultados mostram que além da emissão em 333 nm ser proveniente do decaimento  $S_n \rightarrow S_0$ , os trabalhos<sup>33,131</sup> sugerem que  $S_n$  pode ser  $S_2$ .

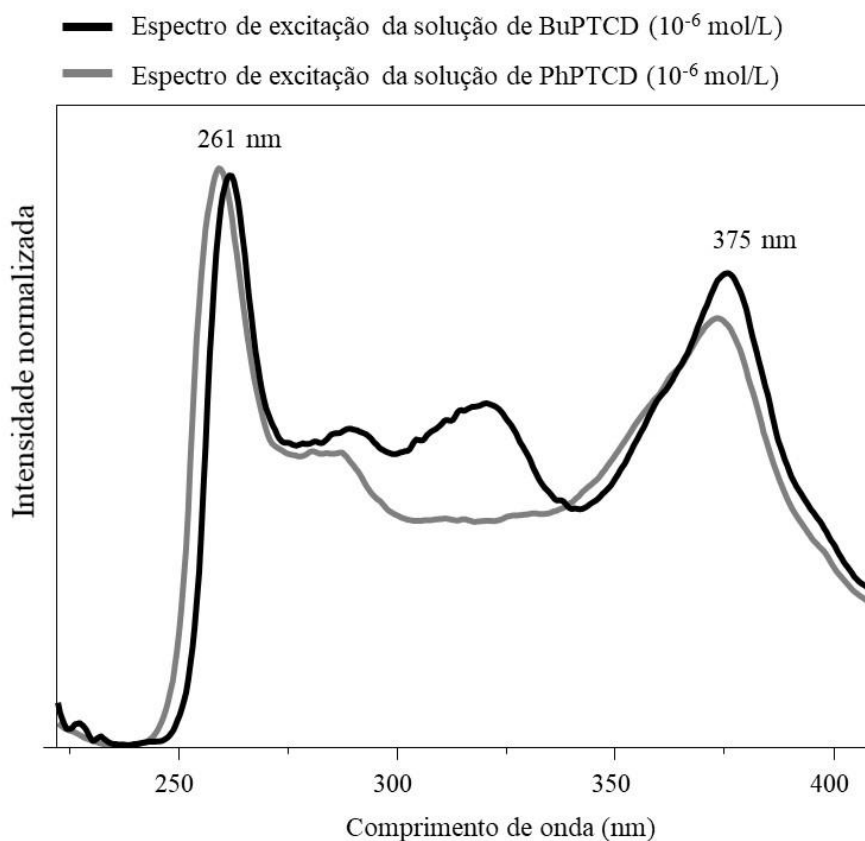


Figura 26: espectro de excitação normalizados com a emissão fixada em 553 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) das soluções de BuPTCD e PhPTCD (90:10 v/v) com uma concentração de  $10^{-6}$  mol/L.

Buscando compreender melhor a emissão de estados excitados eletrônicos singleto mais altos do BuPTCD e do PhPTCD, cálculos teóricos foram realizados com objetivo de comparar com os resultados experimentais. Dessa forma, para uma interpretação mais adequadas das propriedades ópticas dos sistemas, foram realizados cálculos de TDDFT para o BuPTCD, PhPTCD e o sistema modelo MePTCD. Os resultados estão resumidos na Figura 27 e na Tabela 4. A Figura 27 apresenta os espectros teóricos de absorção dos compostos e os orbitais naturais de transição (NTOs)<sup>133</sup> associados às transições eletrônicas opticamente ativas (OAET), ou seja, transições com forças de osciladores ( $f_{osc}$ ) maior ou igual a 0,05<sup>76</sup>, identificado o sistema modelo MePTCD. A Tabela 4 resume os dados mais significativos associados a essas transições.

H e L representam os orbitais moleculares ocupados de mais alta energia e os orbitais moleculares desocupados mais baixos (HOMO e LUMO, respectivamente). De fato, vários estados escuros intermediários (com valores  $f_{osc}$  muito pequenos ou nulos) são identificados entre a OAET, que foram omitidos na Tabela 4 por simplicidade. A maioria dessas transições proibidas estão ligadas a estados excitados por CT artificialmente baixos, normalmente obtidos a partir de cálculos de TDDFT com base em funcionais híbridos <sup>79,134</sup> (Anexo I). De fato, a existência de alguns estados escuros entre estados opticamente ativos de materiais baseados em PTCD é relatada na literatura <sup>118,135</sup>. No entanto, a absorvância a 330 nm ainda está associada a uma transição  $S_0 \rightarrow S_2$  <sup>89</sup>.

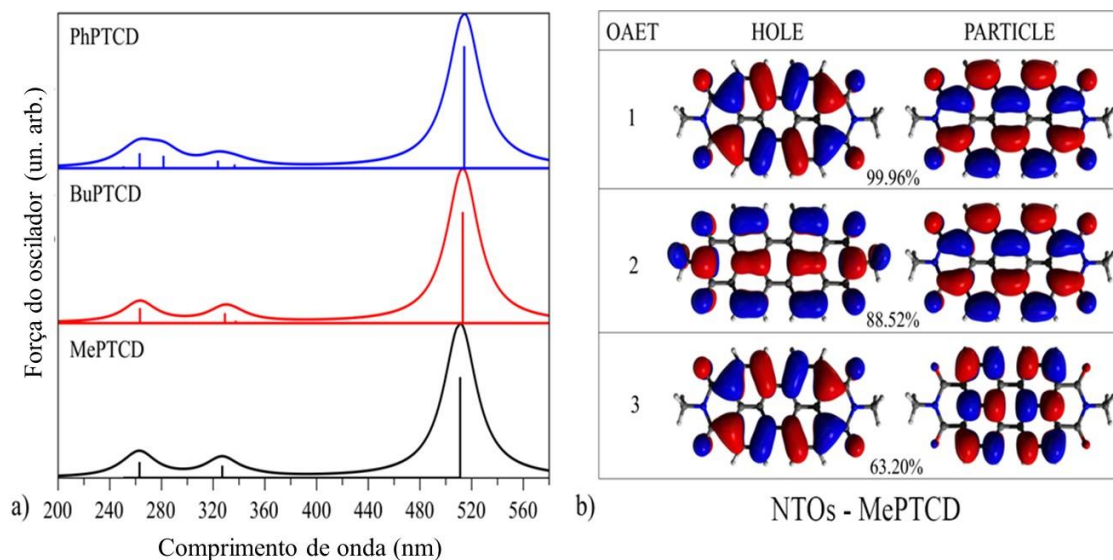


Figura 27: a) espectros de absorção teórica de MePTCD, BuPTCD e PhPTCD; b) orbitais de transição natural associados aos 3 OAET (transições eletrônicas opticamente ativas) mais significativos.

Tabela 12: dados calculados para transições eletrônicas de monômeros. Apenas transições com forças do oscilador ( $f_{osc}$ ) superiores a 0,05 são apresentadas.  $H_m$  ( $L_n$ ) representa os orbitais que estão em m (n) níveis abaixo (acima) do HOMO (LUMO).

Composta	Numero do OAET	Energia (eV)	$\lambda$ (nm)	$f_{osc}$	Orbitais envolvidos (for $ c_i  > 0,1$ )
MePTCD	1	2,426	511,1	0,65	<b>H <math>\rightarrow</math> L (0,707)</b>
	2	3,791	327,0	0,08	<b>H<sub>7</sub> <math>\rightarrow</math> L (0,647)</b>
					H $\rightarrow$ L <sub>4</sub> (0,219) H <sub>4</sub> $\rightarrow$ L (0,143)
	3	4,714	263,0	0,10	<b>H <math>\rightarrow</math> L<sub>4</sub> (0,560)</b>
					H <sub>5</sub> $\rightarrow$ L <sub>1</sub> (0,297) H <sub>3</sub> $\rightarrow$ L <sub>1</sub> (0,202) H <sub>7</sub> $\rightarrow$ L (0,197)
BuPTCD	1	2,416	513,1	0,72	<b>H <math>\rightarrow</math> L (0,707)</b>
	2	3,767	329,1	0,07	<b>H<sub>7</sub> <math>\rightarrow</math> L (0,521)</b>
					H <sub>10</sub> $\rightarrow$ L (0,389) H $\rightarrow$ L <sub>4</sub> (0,206) H <sub>4</sub> $\rightarrow$ L (0,145)
	3	4,708	263,3	0,10	<b>H <math>\rightarrow</math> L<sub>4</sub> (0,564)</b>
					H <sub>5</sub> $\rightarrow$ L <sub>1</sub> (0,349) H <sub>7</sub> $\rightarrow$ L (0,200)
	PhPTCD	1	2,411	514,3	0,79
2		3,831	323,6	0,05	<b>H<sub>13</sub> <math>\rightarrow</math> L (0,482)</b>
					<b>H<sub>11</sub> <math>\rightarrow</math> L (0,442)</b> H $\rightarrow$ L <sub>4</sub> (0,174) H <sub>8</sub> $\rightarrow$ L (0,168)
3		4,712	263,1	0,10	<b>H <math>\rightarrow</math> L<sub>4</sub> (0,557)</b>
					H <sub>9</sub> $\rightarrow$ L <sub>1</sub> (0,282) H <sub>7</sub> $\rightarrow$ L <sub>1</sub> (0,228) H <sub>11</sub> $\rightarrow$ L (0,191)

Pode-se notar que os três sistemas monoméricos apresentam propriedades ópticas muito semelhantes, atestando que as substituições nos átomos de nitrogênio (grupos laterais) não levam a mudanças significativas na resposta óptica de sistemas baseados em PTCD, como realmente é esperado<sup>61</sup>. Este resultado também indica que o MePTCD pode ser considerado um sistema modelo eficaz para o BuPTCD e PhPTCD. Em geral, três OAET significativos são identificados em torno de 510, 330 e 260 nm, que podem ser geralmente ligadas às transições  $S_0 \rightarrow S_1$ ,  $S_0 \rightarrow S_2$  e  $S_0 \rightarrow S_3$ . Esses OAET envolvem orbitais

semelhantes dos compostos e são compatíveis com os espectros de excitação dos PTCDS (Figura 26), além de outros resultados teóricos <sup>89</sup>.

A análise de NTOs visa fornecer uma interpretação mais confiável das transições eletrônicas <sup>133</sup>. Orbitais do “buraco” e da partícula descrevem as regiões da molécula que são deixadas pelo elétron excitado (buraco) e aquelas que o acomodarão no estado excitado (partícula). É possível notar que os NTOs associados aos três OAET estão ligados a excitações locais (centralizadas no cromóforo PTCd). Em particular, o  $S_0 \rightarrow S_1$  NTO é compatível com os relatados na literatura, estando associado a transições H-L puras <sup>61,75</sup>.

Para estimar a característica emissiva dos dois primeiros OAET, os espectros eletrônicos com resolução vibracional foram avaliados para esses estados via aproximação de Franck-Condon <sup>78</sup>. Os resultados obtidos estão na Figura 28; os espectros de absorção e emissão foram normalizados considerando a amplitude máxima do primeiro OAET. Observe que os resultados teóricos são compatíveis com os espectros experimentais. Em particular, os resultados sugerem que uma emissão significativa de  $S_2 \rightarrow S_0$  pode realmente ser observada, o que é consistente com os resultados experimentais apresentados na Figura 25.

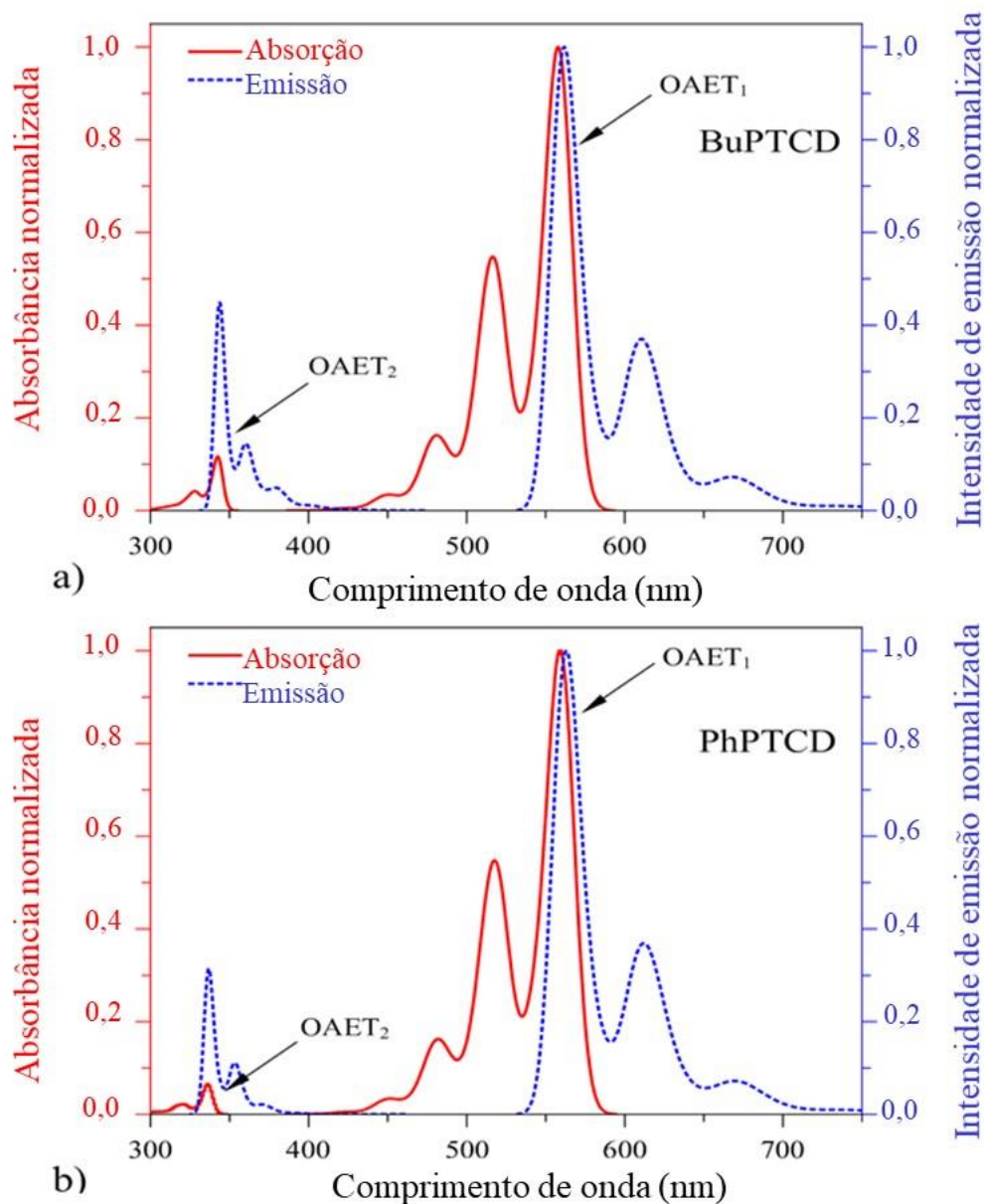


Figura 28: espectros eletrônicos com resolução vibracional dos dois primeiros OAETs para o a) BuPTCD e b) PhPTCD.

A intensidade relativa ( $IR = IS_{1 \rightarrow S_0} / IS_{2 \rightarrow S_0}$ ) entre o máximo em 680 e o em 333 nm para a molécula de BuPTCD e o PhPTCD foi de 20,4 e 20,0, respectivamente. Isto indica uma predominância dos processos não-radiativos  $S_2 \rightarrow S_1$  (CI) quando comparado com o decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$ . Tal fato era esperado tendo em vista que transições  $S_2 \rightarrow S_0$  são relativamente difíceis de se verificar uma vez que as transições não radiativas

de um estado excitado eletrônico singleto mais alto ( $S_n$ ) para o primeiro estado excitado eletrônico singleto ( $S_1$ ) ocorrem com alta eficiência, de forma que geralmente a fluorescência tem como origem o estado eletrônico singleto mais baixo ( $S_1$ )<sup>33</sup>. Contudo, segundo Geldof et al.<sup>32</sup>, a emissão de  $S_2$  pode ocorrer devido ao seu tempo de vida ser curto e o processo  $S_2 \rightarrow S_0$  acontecer antes da CI ( $S_2 \rightarrow S_1$ ). Além disso, a proximidade entre os valores de IR ( $IS_1 \rightarrow S_0/IS_2 \rightarrow S_0$ ) encontrado para ambos os derivados de perileno sugere que o processo de CI do BuPTCD e do PhPTCD são semelhantes. Dessa forma, o resultado indica que as diferenças em suas estruturas moleculares não afetaram o processo de CI.

Este resultado está de acordo com o que é observado na literatura<sup>136</sup>, pois é verificado que ao adicionar substituintes (átomos ou moléculas) ligando-os ao nitrogênio (N) presente na base menor do cromóforo, as propriedades de absorção e emissão dos derivados de perileno em suas respectivas formas monoméricas são pouco ou quase não são afetadas. Por outro lado, quando os substituintes são adicionados diretamente ao cromóforo (região da baía), alterações significativas nos espectros de absorção e emissão dos monômeros podem ser observadas. Na Figura 29a é apresentado o espectro de absorção de um derivado de perileno em que os substituintes são adicionados aos nitrogênios (N) da base menor do cromóforo. Neste caso, o espectro de absorção apresenta a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  com máximos em 528, 490, 460 e 427 nm, assemelhando-se às propriedades ópticas do BuPTCD e PhPTCD. Por outro lado, a Figura 29b mostra o espectro de absorção de um derivado de perileno com quatro oxigênios ligados a região da baía de seu cromóforo. A transição  $S_0 \rightarrow S_1$  apresenta máximos em 580, 545 e 500 nm<sup>137</sup>, e o máximo em 450 nm é atribuído a transição  $S_0 \rightarrow S_2$ <sup>76</sup>. Dessa forma, pode ser observado que os oxigênios na região baía produziram um deslocamento *red-shift* nos

níveis eletrônicos ( $S_1$  e  $S_2$ ) em relação aos níveis dos derivados de perilenos que não possuem substituintes da região baixa.

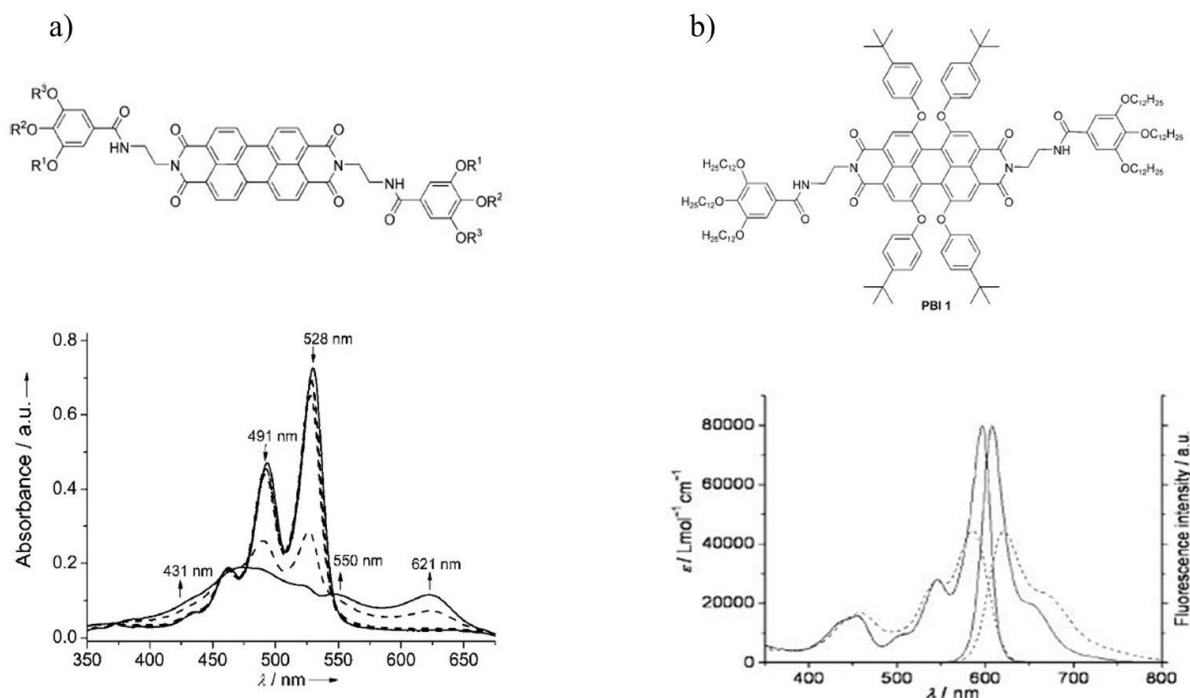


Figura 29: (a) estrutura molecular de um derivado de perileno com substituintes adicionados aos nitrogênios (N) da base menor do cromóforo e seu espectro de absorção; (b) estrutura molecular de um derivado de perileno com substituintes adicionados na região baixa e seu espectro de absorção e emissão. Retirado de (a) Ghosh et. al.<sup>138</sup> e (b) Li et al.<sup>137</sup> com permissão de Chemistry - A European Journal.

Os espectros no UV-Vis e de emissão do filme PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm de espessura foram obtidos com objetivo de se investigar a influência do arranjo supramolecular sobre a CI ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) (Figura 30a e 30b, respectivamente). Assim como foi constatado para os espectros obtidos em solução de ambos os derivados de perileno, os filmes PVD também apresentam duas bandas, sugerindo a mesma transição eletrônica discutida anteriormente. O comprimento de onda de excitação utilizado para os filmes foi o 250 nm (Figura 30a).

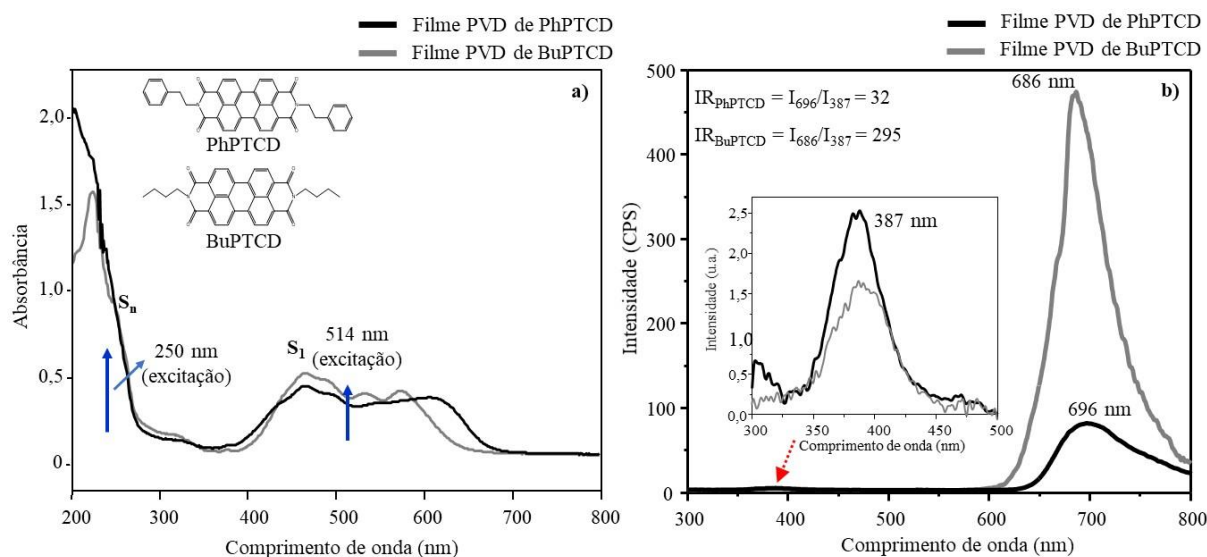


Figura 30:(a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com  $\lambda_{\text{exc}} = 250$  nm para os filmes PVD (em substrato de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm de espessura. Inserções: estrutura molecular do (a) BuPTCD e PhPTCD.

Os espectros de emissão dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm exibem duas bandas com máximo em 686 e 696 nm, respectivamente, as quais são atribuídas a conversão interna  $S_2 \rightarrow S_1$ , seguido pelo decaimento radiativo  $S_1 \rightarrow S_0$  como foi discutido para a solução. No entanto, não foi notado nestas bandas de emissão a presença de máximos que são atribuídos às transições do nível vibracional mais baixo de  $S_1$  para diferentes níveis vibracionais de  $S_0$ , o que sugere a formação de excímeros<sup>100</sup>. Além disso, a partir de uma análise mais minuciosa do espectro de emissão foi verificado a presença de uma banda menos intensa em 387 nm para os ambos os filmes PVD. Esta banda pode ser atribuída ao decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$ , cujo processo é semelhante ao que foi constatado para a solução de BuPTCD e PhPTCD<sup>33,131</sup>. Na Figura 31 é apresentado os espectros de excitação do filme PVD de BuPTCD e PhPTCD com a emissão fixada em 689 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Pode ser verificado que ambos os espectros de excitação apresentam um máximo em 250 nm, que também é atribuído a um estado

eletrônico mais alto ( $S_n$ ), sugerindo que a emissão em 387 nm é proveniente do decaimento  $S_n \rightarrow S_0$ , provavelmente  $S_2$ .

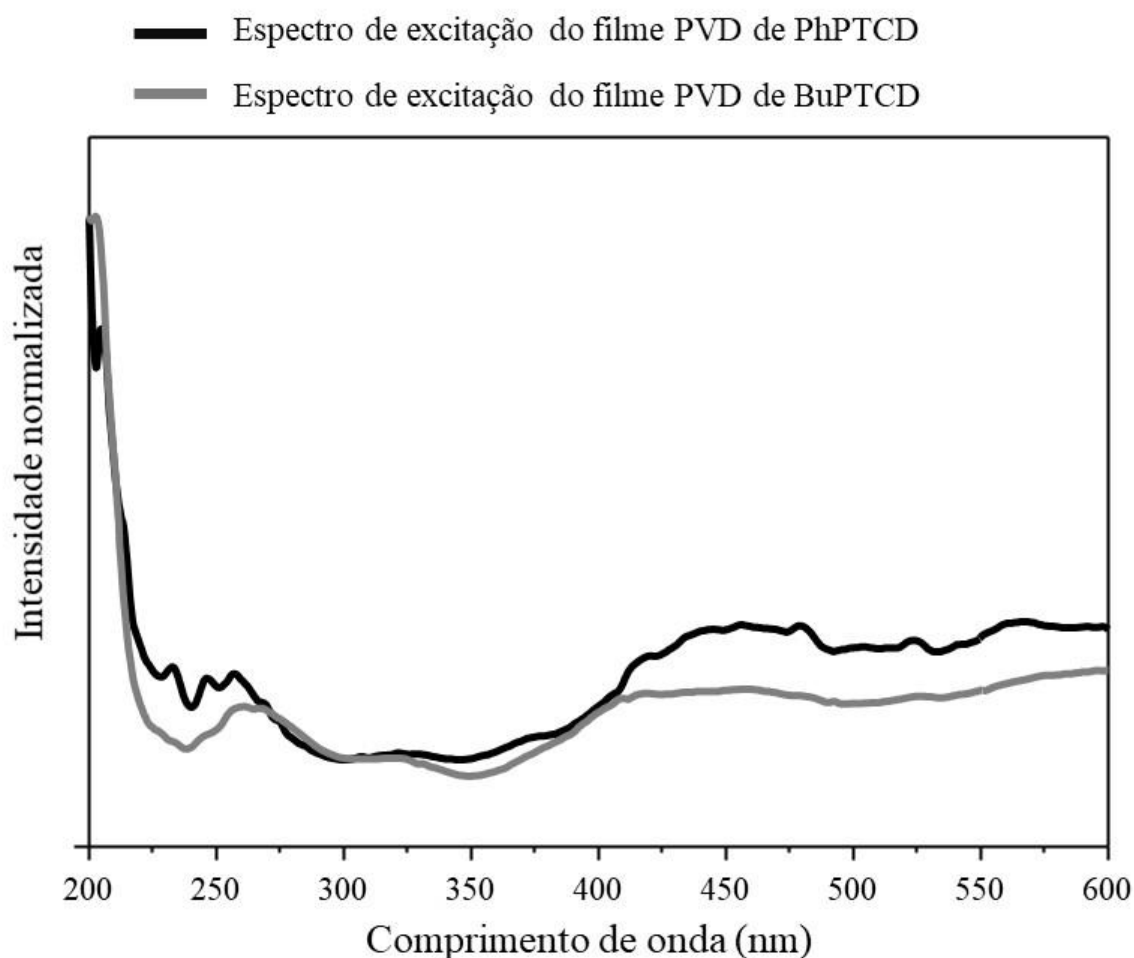


Figura 31: espectro de excitação com a emissão fixada em 689 nm ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm de espessura sobre quartzo.

A intensidade relativa ( $IR = IS_{1 \rightarrow S_0} / IS_{2 \rightarrow S_0}$ ) entre as bandas de emissão são de 295 para o BuPTCD e 32 para PhPTCD. Da mesma forma que na solução, houve uma predominância dos processos não-radiativos (CI) entre  $S_2 \rightarrow S_1$  quando comparado com o decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$  em ambos os filmes PVD. Além disso, pode ser verificado que a CI ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) é mais intensa nos filmes que em suas respectivas soluções. Fazendo uma comparação entre os filmes, os processos não radiativos  $S_2 \rightarrow S_1$  aumentaram 15,0 e

1,5 vezes para o filme PVD de BuPTCD e PhPTCD, respectivamente. A diferença de IR entre os filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD indica que o arranjo supramolecular está influenciando a conversão interna. Como foi discutido anteriormente (Capítulo 5.1), as diferenças encontradas entre o arranjo supramolecular do filme PVD de BuPTCD e PhPTCD é a orientação molecular, cristalinidade e a formação de agregados (J e H). O filme PVD de BuPTCD é cristalino e suas moléculas possui em uma organização *head-on*. Por outro lado, o filme PVD de PhPTCD é amorfo e as moléculas possuem organização *face-on*. Quanto à formação de agregados, verificou-se que o filme PVD de PhPTCD apresenta relativamente maior presença de agregados J quando comparado ao filme BuPTCD <sup>139</sup>, e este (agregado J), possui características emissoras.

Esse resultado corrobora com o que tem sido relatado na literatura, pois observa-se que os derivados de perileno com anéis de benzeno conectados ao seu cromóforo (grupo lateral) tendem a apresentar maior deslizamento intermolecular longitudinalmente, condicionando a formação de mais agregados J <sup>120</sup>. Isso ocorre devido a torções no plano do cromóforo causadas pelo anel benzeno, o que dificulta as interações  $\pi$ - $\pi$  entre eles e favorece a formação de agregados J <sup>110</sup>. Para estimar o efeito da presença de agregados distintos na resposta óptica dos sistemas, foram realizados cálculos de TDDFT para estruturas diméricas distintas do MePTCD (consulte o Anexo I para obter detalhes sobre otimização da geometria). Foram consideradas 6 estruturas compatíveis com H, J e agregados mistos: face a face (A1), paralelo com deslizamento progressivo (A2-A4), paralelo com rotação de 90° (A5) e deslizamento oblíquo (A6). Para A6 foram consideradas estruturas diméricas propostas por Hädicke e Graser <sup>140</sup> (com  $\Delta x = 0,94$ ,  $\Delta x = 1,60$  e  $\Delta z = 3,40$ , para x e y correspondentes ao maior e menor eixo do plano do cromóforo PTCD <sup>141</sup>). A Figura 32 apresenta as 6 estruturas dos modelos agregados e os espectros teóricos de absorção óptica obtidos nas abordagens TDDFT/B3LYP/6-311G(d)

e TDDFT/wB97XD/6-311G(d) (considerando 50 e 35 transições, respectivamente). O espectro associado ao monômero é apresentado para comparação.

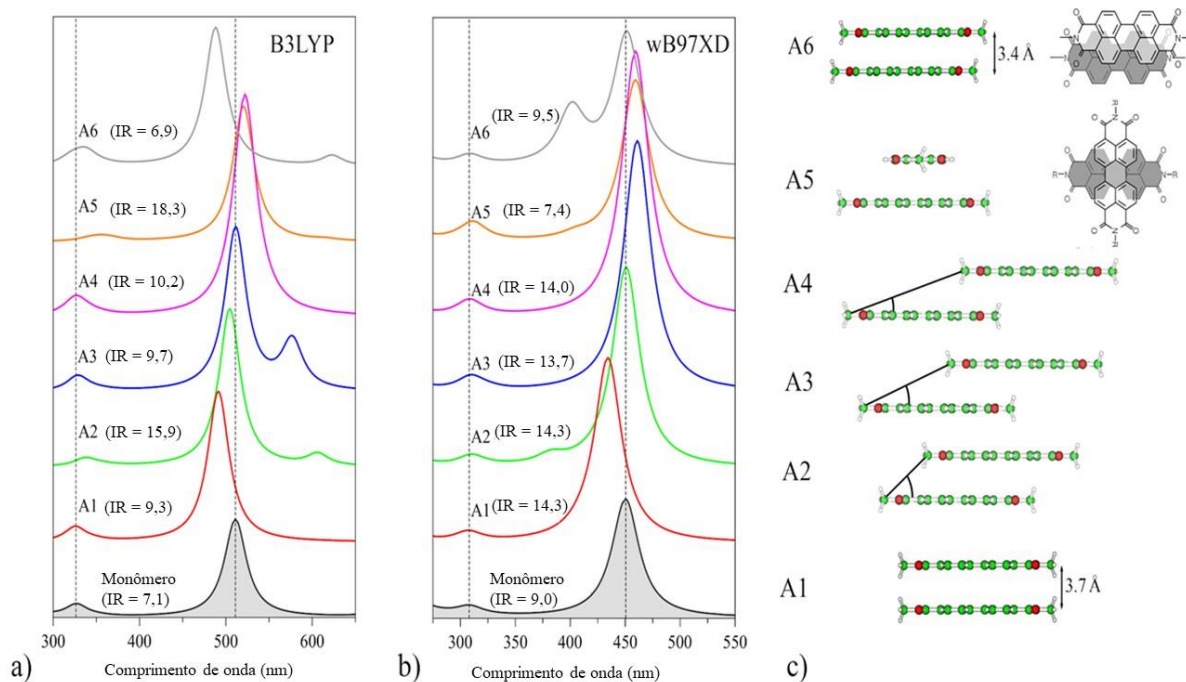


Figura 32: espectros de absorção óptica teórica de dímeros MePTCD distintos para a) B3LYP; b) funcionais wB97XD. c) Estrutura dos modelos agregados do MePTCD.

Em geral, os resultados das abordagens B3LYP e wB97XD TDDFT são qualitativamente semelhantes para a maioria das estruturas diméricas. Em particular, o uso do funcional com correção de longo alcance (LC) (wB97XD) é relevante para o estudo de estados excitados em dímeros, permitindo uma descrição mais apropriada dos processos de transferência de carga, apesar da fraca previsão das principais posições de pico<sup>79,134</sup> (que estão deslocados em cerca de 0,3 eV em nossos resultados). Em particular, os máximos de absorção acima de 550 nm são obtidos para o B3LYP, que pode ser associado a efeitos de polarização artificial. Dada a melhor descrição esperada para o funcional corrigido de LC, a ordem de estados e as amplitudes relativas serão discutidas em termos de resultados baseados em wB97XD.

Uma resposta típica do agregado J é observada para A3-A4 (aumento do IR e desvio para o vermelho, ambos parâmetros em relação ao monômero), enquanto A1 apresenta comportamento do agregado H (desvio para o azul em relação ao monômero); pequenas mudanças são observadas para A2 (em direção a A3-A4 em termos de IR). No caso de A2, é importante ressaltar que seu nível de energia é semelhante ao monômero, o que é previsto pelo modelo de Kasha quando o ângulo de deslizamento entre os cromóforos é de  $54,7^\circ$  (Figura 32c) <sup>92</sup>. Observa-se uma resposta óptica intermediária para A5 (desvio para o vermelho em relação ao monômero), enquanto A6 apresenta um padrão próximo ao monômero considerando IR e posição de máximo da banda em 450 nm. No entanto, um novo estado OAET entre 450 e 300 nm (wB97XD) é observado nos dímeros A2, A5 e A6, sendo bastante evidente para o A6. Em geral, nota-se um aumento nos valores de IR para A1-A4, enquanto uma diminuição é obtida para A5 e A6 (ou seja, amplitude reduzida da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  e/ou intensificação de  $S_0 \rightarrow S_2$ ). Estes resultados sugerem a formação preferencial de dímeros A3 ou A4 nos filmes de perileno (aumento de IR e desvio para o vermelho dos espectros, levando à resposta do agregado J).

Os espectros de absorção no UV-Vis de ambos os filmes PVD de derivado de perileno após tratamento térmico de  $200^\circ\text{C}$  por 2 horas foram obtidos com intuito de analisar o efeito da temperatura sobre a absorção e, conseqüentemente, sobre os agregados H e J (Figura 33a).

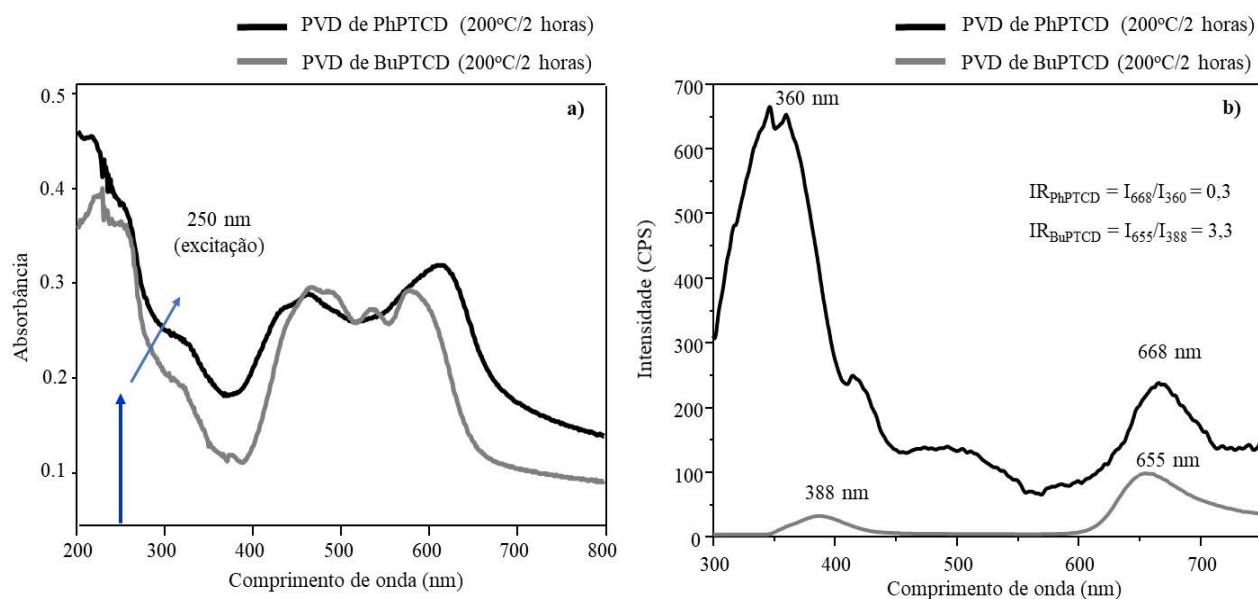


Figura 33: (a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com  $\lambda_{exc} = 250$  nm para os filmes PVD (em substratos de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm de espessura após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas).

Comparando os espectros de absorção com os obtidos para os filmes PVD antes do tratamento térmico, as bandas permaneceram com o mesmo padrão de deslocamento (desvio para o azul e desvio para o vermelho). Essa semelhança indica o mesmo comportamento ao comparar a presença de agregados entre os filmes PVD: o desvio para o vermelho é mais expressivo para o filme PhPTCD, indicando uma maior presença de agregados J (relativamente aos agregados H) em comparação ao filme BuPTCD (Figura 33a). É interessante notar que, como mostrado na Figura 34, para ambos os filmes PVD a banda de absorção atribuída aos agregados H (a 463 nm) diminuiu a intensidade em comparação com a dos agregados J (a 573 nm para o filme BuPTCD e a 612 nm para o PhPTCD). No entanto, as bandas de absorção relacionadas com agregados J não aumentam em intensidade, conseqüentemente tornando-se apenas ligeiramente mais amplas. Isso sugere que o tratamento térmico pode não afetar significativamente os agregados J já estabelecidos (aquecimento prévio). Em vez disso, pode induzir a formação de outros tipos de agregados a partir de agregados H. Isso indica que o tratamento térmico,

ao afetar os agregados H, favorece a presença de agregados J nos dois filmes de PVD. Segundo S. Heutz et al., isso também pode estar relacionado ao fortalecimento das interações intermoleculares <sup>114</sup>.

A Figura 33b representa os espectros de emissão do filme PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm tratados termicamente e excitados em 250 nm. Consta-se que para ambos os filmes a banda relacionada ao decaimento radiativo  $S_1 \rightarrow S_0$  diminuiu, enquanto a banda atribuída ao decaimento de  $S_2 \rightarrow S_0$  aumentou. As intensidades relativas ( $RI = IS_{1 \rightarrow S_0} / IS_{2 \rightarrow S_0}$ ) entre as bandas de emissão 655 e 388 nm para BuPTCD e 668 e 360 nm para PhPTCD, são, respectivamente, 3,3 e 0,3. Esses valores indicam que a relaxação eletrônica de  $S_2 \rightarrow S_0$  aumentou e, além disso, ocorreu inversão da IR na emissão do filme PVD de PhPTCD. No entanto, apesar dessa inversão, o aumento do processo de relaxação de  $S_2 \rightarrow S_0$  foi de 88 vezes para ambos os filmes, sugerindo que o tratamento térmico produziu os mesmos efeitos para eles.

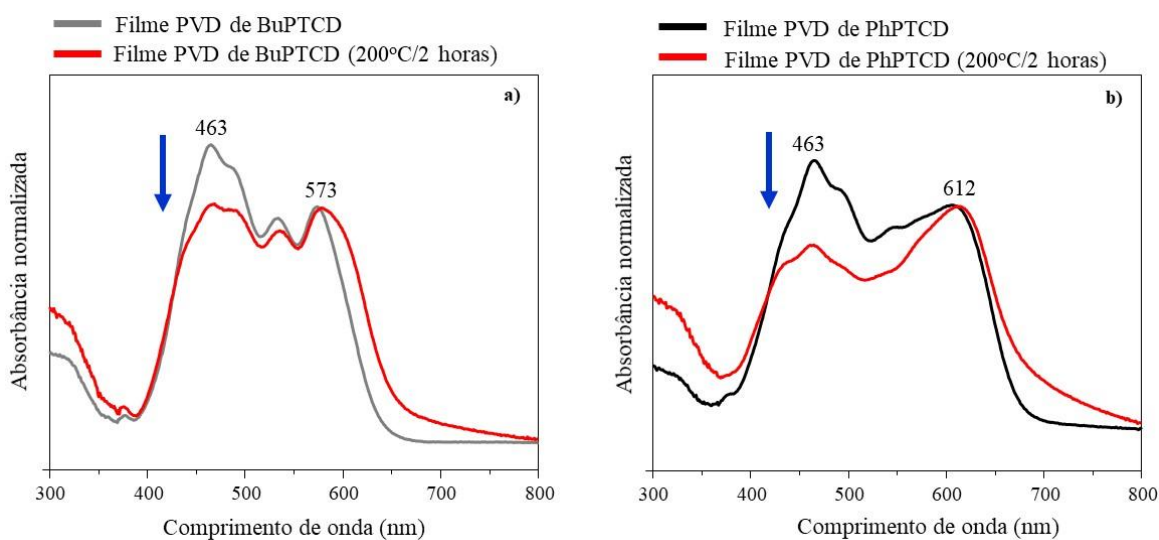


Figura 34: espectros de absorção no UV-Vis antes e após tratamento térmico (200 °C por 2 horas) dos filmes PVD de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD sobre quartzo.

A partir da caracterização de espectroscopia óptica e de fotoluminescência, foram realizadas medidas de FTIR e difratograma de raios X nos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD com 100 nm após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas). O objetivo é investigar se a organização molecular e cristalinidade influenciam a conversão interna ( $S_2 \rightarrow S_1$ ), ou seja, como estes parâmetros podem modificar o processo de decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$ . A Figura 35 mostra os resultados obtidos no modo de reflexão de FTIR antes e após o tratamento para os filmes PVD de BuPTCD (Figura 35a) e PhPTCD (Figura 35b).

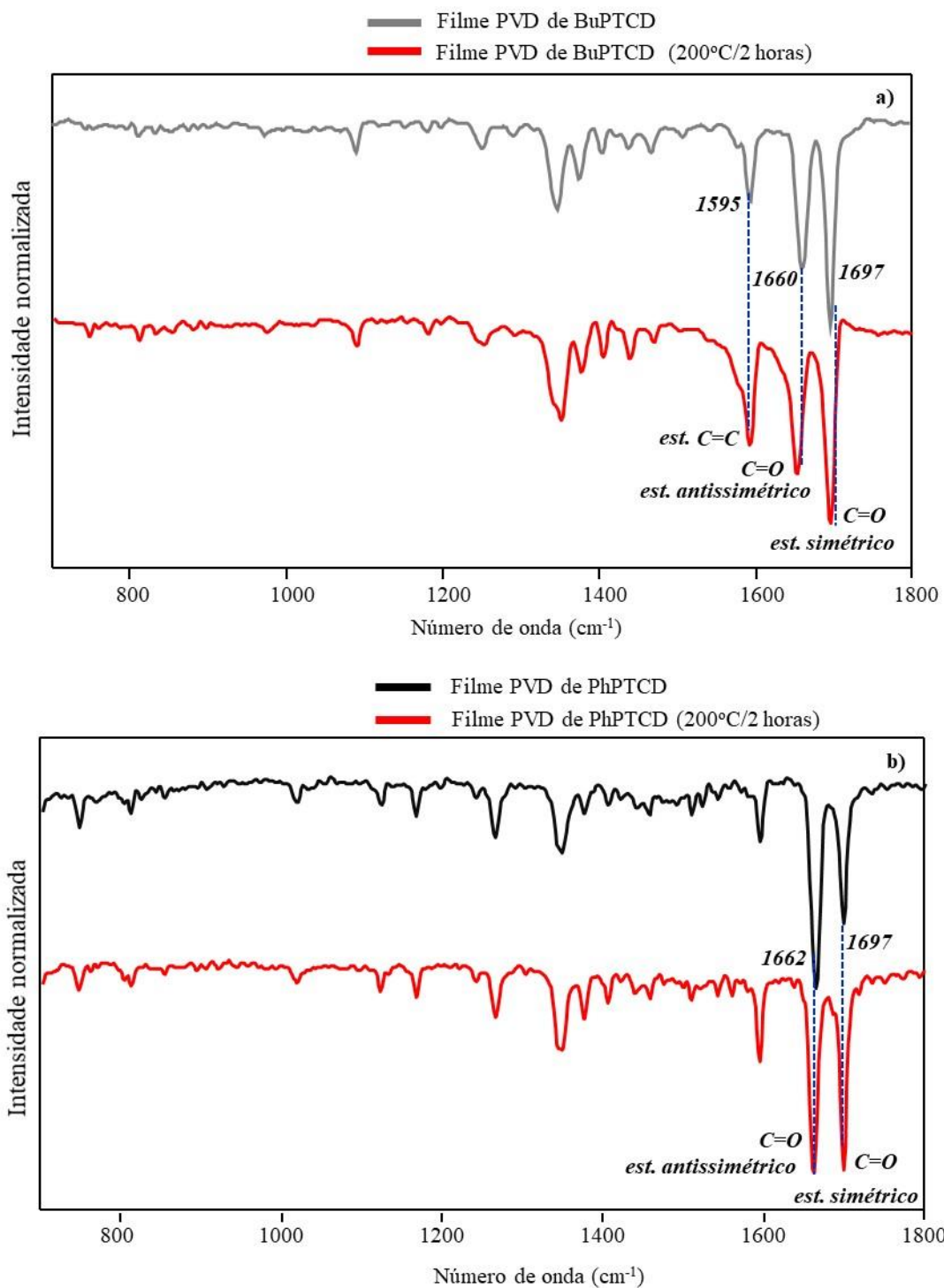


Figura 35: espectros de FTIR no modo reflexão para os filmes PVD (em espelhos de Au) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD antes e depois do tratamento térmico (200 °C por 2 horas).

A banda vibracional em 1595 cm<sup>-1</sup> apresentou uma maior intensidade relativa após o tratamento térmico de 200 °C por 2 horas para o filme PVD de BuPTCD (Figura 35a).

Essa banda é atribuída ao estiramento C=C, que possui o momento de dipolo paralelo ao plano do cromóforo e na direção de seu eixo maior. Sabendo que o FTIR no modo reflexão permite que o campo elétrico da luz esteja polarizado preferencialmente perpendicular ao substrato, e levando em conta que a intensidade é máxima quando o momento de dipolo do estiramento C=C estiver paralelo ao campo elétrico, o resultado obtido indica que a molécula apresentou um leve aumento no ângulo de inclinação em relação à superfície do substrato após o tratamento térmico. Complementarmente, é importante ressaltar que o tratamento térmico de 200 °C por 10 min também foi realizado no filme PVD de BuPTCD com 100 nm, sendo que o mesmo não produziu alterações em sua organização molecular <sup>96</sup>.

No espectro de FTIR do filme PVD de PhPTCD (Figura 35b) pode-se observar um aumento significativo na intensidade relativa da banda 1697 cm<sup>-1</sup> após o tratamento térmico. Essa banda, atribuída ao estiramento simétrico C=O, tem seu momento de dipolo no plano da molécula e perpendicular à sua base menor. De acordo com as regras de seleção <sup>104</sup>, o aumento da intensidade da banda C=O no modo reflexão pode estar relacionado à inclinação da molécula de PhPTCD em relação ao substrato, ou seja, alterando sua orientação. Por outro lado, como foi discutido no Capítulo IV, quando o tratamento térmico empregado foi de 200 °C por 20 min, o filme PVD de PhPTCD com 150 nm não alterou sua organização molecular. Isto demonstra que o tempo também é uma variável importante para induzir mudanças na organização molecular dos filmes.

Os difratogramas de raios X antes e após o tratamento térmico dos filmes PVD de BuPTCD e PhPTCD foram obtidos com objetivo de investigar o efeito do tratamento térmico sobre a fase cristalina e amorfa, respectivamente (Figura 36).

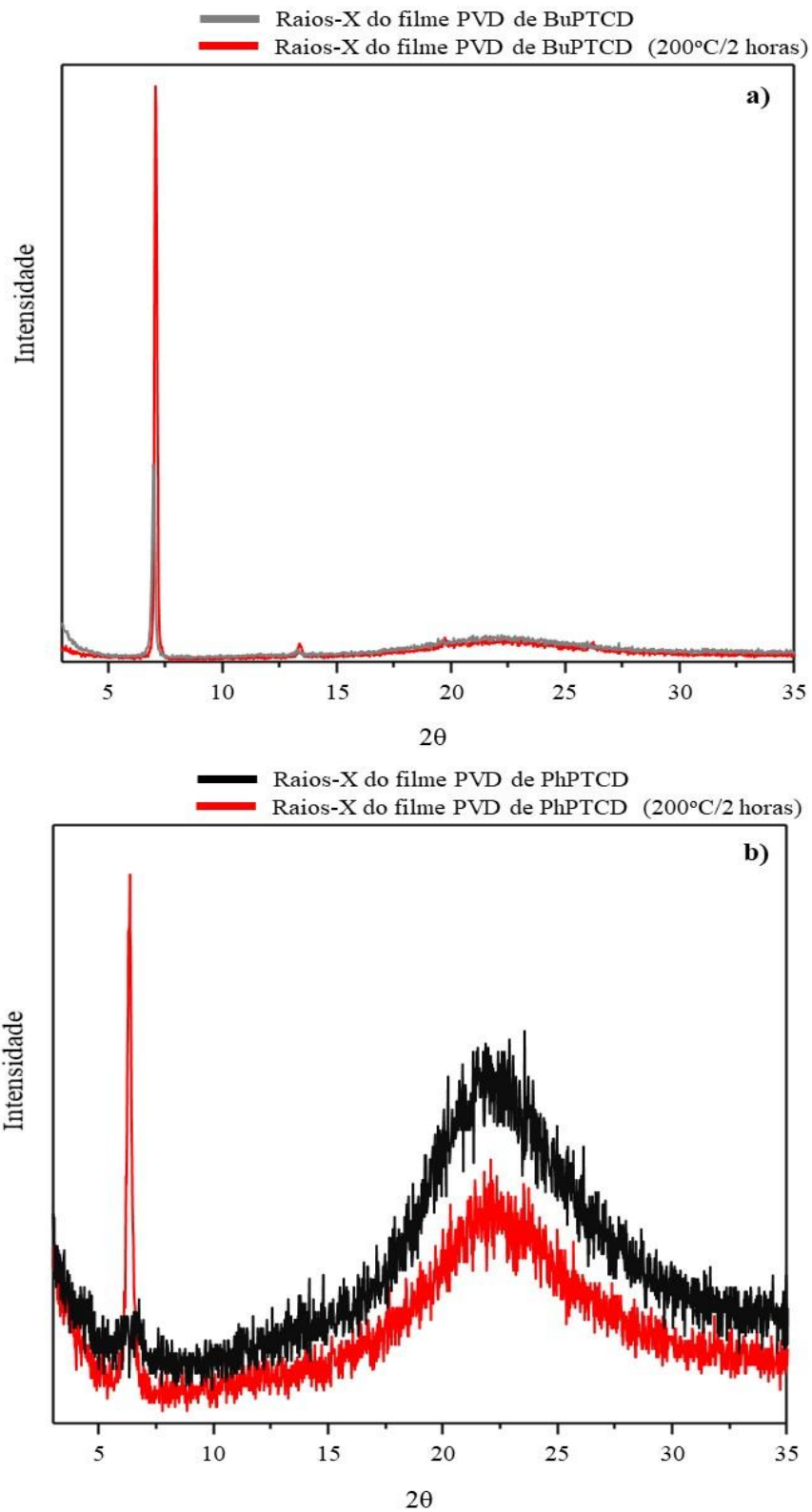


Figura 36: difratogramas de raios X para os filmes PVD (em substrato de quartzo) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas). Intensidade em escala.

Para o BuPTCD, os difratogramas de raios X apresentam um pico acentuado em  $2\theta = 6,9^\circ$  independentemente do tratamento térmico, embora tenha sido intensificado após o mesmo. Isso sugere que o tratamento térmico aumentou a fase cristalina do filme. Por outro lado, o filme PhPTCD, que era amorfo antes do tratamento térmico, apresentou um pico em  $2\theta = 6,3^\circ$  após o tratamento, sugerindo que o filme PVD de PhPTCD se tornou cristalino. Essa mudança de fase também foi verificada por S. G. Liu et al. quando o filme PhPTCD fabricado por *spin-coating* foi exposto ao vapor de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  <sup>60</sup>.

Os resultados obtidos de FTIR e difratogramas de raios X mostram que ocorreram mudanças significativas no arranjo supramolecular (organização molecular e cristalinidade) do filme PhPTCD após o aquecimento a  $200^\circ\text{C}$  por 2 horas. Porém, as medidas de fotoluminescência de ambos os filmes foram afetadas igualmente (aumento destas fases de  $S_2 \rightarrow S_0$ ). O aumento da fase cristalina no filme PVD de BuPTCD e o aparecimento no filme PVD de PhPTCD poderiam ter desempenhado um papel importante na minimização dos processos de conversão interna de ambos os filmes (favorecendo a emissão de  $S_2 \rightarrow S_0$ ). Alguns trabalhos encontrados na literatura mostraram que moléculas orgânicas na fase cristalina tendem a aumentar a intensidade de fluorescência devido à diminuição das vias dos processos não radiativos <sup>121-123</sup>. Segundo H. Ynagi et al., o aumento da intensidade da fluorescência dos filmes de derivados de perileno ocorreu após os mesmos serem depositados em substratos aquecidos (KCL a  $150^\circ\text{C}$ ) que proporcionaram condições para o aparecimento da fase cristalina <sup>113</sup>. Além disso, os filmes cristalinos de perileno com orientação molecular face a face são mais compactos e apresentam maior rigidez e, como consequência, essas características (cristalinidade e rigidez) minimizam a perda de energia por vias não radiativas <sup>126</sup>. No entanto, é importante notar que os casos mencionados acima se referem ao decaimento não-radiativo entre  $S_1 \rightarrow S_0$ .

No nosso caso, em relação à emissão de  $S_2 \rightarrow S_0$ , a cristalinidade e a organização molecular do PhPTCD foram drasticamente afetadas em comparação aos filmes de BuPTCD devido ao tratamento térmico de 200 °C por 2 horas. No entanto, a  $IR = IS_1 \rightarrow S_0 / IS_2 \rightarrow S_0$  diminuiu igualmente para os dois filmes PVD (88 vezes) após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas). Por outro lado, é importante ressaltar que ambos os filmes PVD tiveram sua quantidade de agregados J favorecida em relação aos agregados H após o tratamento térmico. De fato, a partir da Figura 34, levantamos a hipótese de que parte dos agregados H se transformou em outros tipos de agregados. Portanto, há fortes indícios de que não apenas os agregados J, mas também esses outros agregados, contribuem para o aumento da emissão  $S_2 \rightarrow S_0$  em relação a  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Cálculos adicionais de TDDFT foram conduzidos para estimar a influência de alterações estruturais nas propriedades ópticas do BuPTCD e PhPTCD (ver Anexo I). Os resultados evidenciam que distorções do cromóforo PTCD ou possíveis rotas de degradação<sup>142</sup> não podem ser diretamente ligadas às alterações observadas nos espectros de absorção após tratamentos térmicos (Anexo I), reforçando a relevância da cristalinidade do sistema e do empacotamento molecular no efeito. Nesse sentido, as alterações observadas nos modelos agregados (Figura 32) denominados A5 (desvio para vermelho e redução em IR) e A6 (redução em IR) sugerem que esses agregados (além dos agregados J) poderiam estar ligados ao aumento da transição  $S_2 \rightarrow S_0$  em relação a  $S_1 \rightarrow S_0$  para os dois filmes PVD.

De fato, arranjos diméricos baseados em deslocamentos mistos nas posições x e y (em relação aos eixos longo e curto do cromóforo PTCD, respectivamente), como aqueles realizados para o dímero A6 podem levar a uma superposição mais eficaz dos NTOs em relação ao segundo OAET apresentado na Figura 27b, levando a uma transição  $S_0 \rightarrow S_2$  mais eficaz. Considerando uma estrutura cristalina monoclínica baseada nesse dímero,

M. Hoffmann <sup>86</sup> previu a formação de uma intensa transição  $S_0 \rightarrow S_2$  (comparável a  $S_0 \rightarrow S_1$ ) compatível com nossos resultados experimentais, reforçando que o tratamento térmico que leva a uma ordem de longo alcance (cristalinidade) do filme pode melhorar as transições  $S_2 \rightarrow S_0$ .

## **6.2 Conclusão - influência da estrutura molecular e do arranjo supramolecular na CI**

Os espectros de fotoluminescência obtidos com excitação em  $\lambda_{exc} = 250$  nm de BuPTCD e PhPTCD solubilizados em diclorometano:TFA (90:10 v/v) mostraram que ambos os derivados de perileno apresentam uma banda de emissão atribuída ao decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$ , além de conversão interna (CI) do estado  $S_2 \rightarrow S_1$ . As intensidades relativas de emissão (IR) entre os decaimentos  $S_1 \rightarrow S_0$  e  $S_2 \rightarrow S_0$  são de cerca de 20 para as soluções de BuPTCD e PhPTCD, sugerindo que suas estruturas moleculares não afetam o processo de CI. Por outro lado, no filme PVD de BuPTCD e PhPTCD, a intensidade relativa  $S_1 \rightarrow S_0$  sobre  $S_2 \rightarrow S_0$  ( $RI = IS_{1 \rightarrow S_0} / IS_{2 \rightarrow S_0}$ ) aumentou 15 e 1,5 vezes, respectivamente (quando comparada à respectiva solução). Isso sugere que o processo de CI foi afetado devido às diferenças no arranjo supramolecular de ambos os filmes PVD. Além disso, um resultado interessante foi mostrado em relação ao tratamento térmico dos filmes PVD: o tratamento térmico (200 °C por 2 horas) induziu uma diminuição significativa de cerca de 88 vezes na intensidade relativa  $S_1 \rightarrow S_0$  sobre  $S_2 \rightarrow S_0$  ( $RI = IS_{1 \rightarrow S_0} / IS_{2 \rightarrow S_0}$ ) para o PhPTCD e BuPTCD. Embora ambos os filmes tenham sido afetados da mesma maneira após o tratamento térmico, o arranjo supramolecular do filme PVD de PhPTCD mudou mais significativamente, passando da fase amorfa para a fase cristalina e apresentando alterações na sua organização molecular (mais expressivas em comparação ao filme BuPTCD). No entanto, o tratamento térmico favoreceu os agregados

J para ambos os filmes PVD, um indicativo de que esse tipo de agregado influencia o aumento da emissão de  $S_2 \rightarrow S_0$  mais significativamente, ou seja, dificultando a CI. Este indicativo também foi verificado para o filme PVD antes do tratamento térmico, onde o filme PVD de PhPTCD que possui maior quantidade de agregados J foi o que apresentou emissão  $S_2 \rightarrow S_0$  mais significativa.

## Capítulo VII - Determinação do arranjo supramolecular dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD

### 7.1 Monocamada do BuPTCD e PhPTCD

Para iniciarmos a discussão dos resultados nesse subtópico, é importante ressaltar o artigo publicado por Constantino et al.<sup>143</sup> que serve como base para a fabricação dos filmes LS de ambos BuPTCD e PhPTCD. No trabalho de Constantino et al.<sup>143</sup> as isotermas  $\pi$ -A foram obtidas a partir das soluções de BuPTCD (concentração de  $4,58 \times 10^{-5}$  mol/L) e PhPTCD (concentração de  $3,34 \times 10^{-5}$  mol/L), a  $15,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5$  e em subfase contendo água ultrapura (ver inserção da Figura 37)<sup>143</sup>. Os resultados obtidos por Constantino et al. mostraram que o colapso da isoterma  $\pi$ -A do BuPTCD ocorre em  $55 \text{ mN/m}$  e do PhPTCD em  $50 \text{ mN/m}$ <sup>143</sup>. Além disso, foi verificado que, de  $20 \text{ mN/m}$  até o ponto de colapso, as isotermas  $\pi$ -A do BuPTCD e do PhPTCD se encontram na fase condensada. Com base nestes resultados, os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD depositados a  $30 \text{ mN/m}$  pelo presente autor estão na fase condensada. É importante ressaltar que as monocamadas de BuPTCD e PhPTCD foram obtidas a partir de soluções com concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol/L e a  $23,0^\circ \text{C} \pm 0,5$  em subfase contendo água ultrapura (Figura 37a e 37b, respectivamente), sendo utilizadas, portanto, soluções mais concentradas e em ambiente com temperatura maior que as empregadas por Constantino et al.<sup>143</sup>.

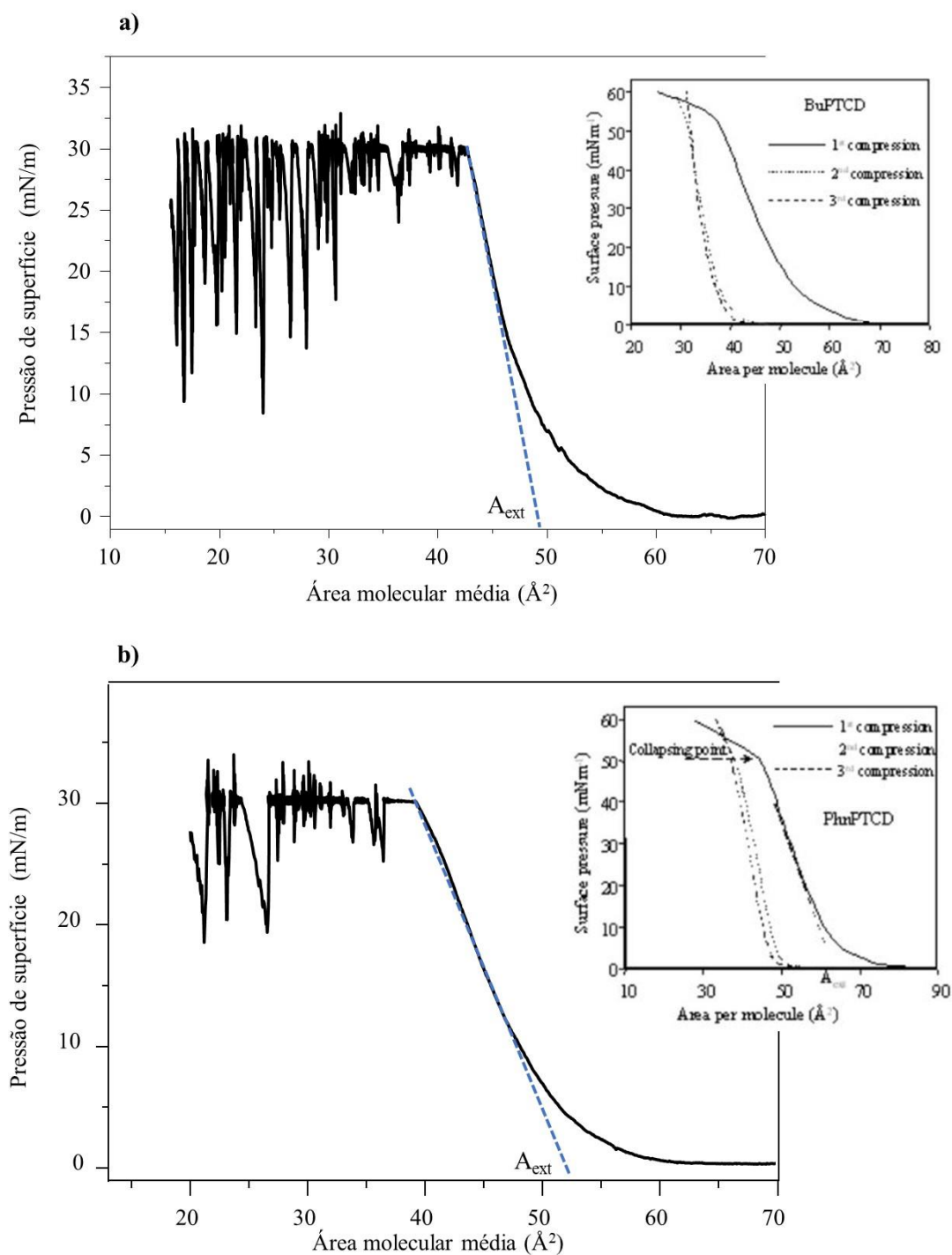


Figura 37: representação da deposição isothermas  $\pi$ -A de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD obtidas a partir de soluções de  $10^{-3}$  mol/L em subfase de água ultrapura a  $23,0 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5$ . Inserção: Isothermas  $\pi$ -A obtidas a partir da solução do (a) BuPTCD e (b) PhPTCD (retiradas de <sup>143</sup>).

A partir da Figura 37 pode ser verificado que a área extrapolada ( $A_{\text{ext}}$ ) do BuPTCD encontra-se em  $48 \text{ } \text{\AA}^2$  enquanto que do PhPTCD encontra-se em  $53 \text{ } \text{\AA}^2$ . Tal extrapolação

consiste em traçar uma linha a partir da região da isoterma  $\pi$ -A correspondente à fase condensada até o eixo x correspondente à pressão superficial zero, permitindo determinar o valor aproximado da área molecular média (seção transversal). O menor valor de  $A_{ext}$  foi para a molécula de BuPTCD e indica que a mesma se empacotou de maneira mais eficiente que a molécula de PhPTCD. Tal fato pode estar relacionado à presença de anéis aromáticos ligados a estrutura do cromóforo do PhPTCD, que produz torção no plano de seu cromóforo e dificulta as interações  $\pi$ - $\pi$  [105,106]. Por outro lado, o BuPTCD possui cadeias alifáticas de 4 carbonos cada ligadas ao cromóforo que não produzem torções significativas no plano do cromóforo [105,106], permitindo que as interações  $\pi$ - $\pi$  ocorram de forma mais efetiva e, dessa forma, facilitam a interação cofacial e permitem que as moléculas se empacotem de maneira mais eficiente.

Buscando investigar se as soluções de BuPTCD e PhPTCD com concentração  $1 \times 10^{-3}$  mol/L apresentam agregados (H ou J) antes das mesmas serem espalhadas na cuba, foram obtidos espectros de emissão das respectivas soluções com o laser de excitação 514,5 nm (Figura 38a e 38b).

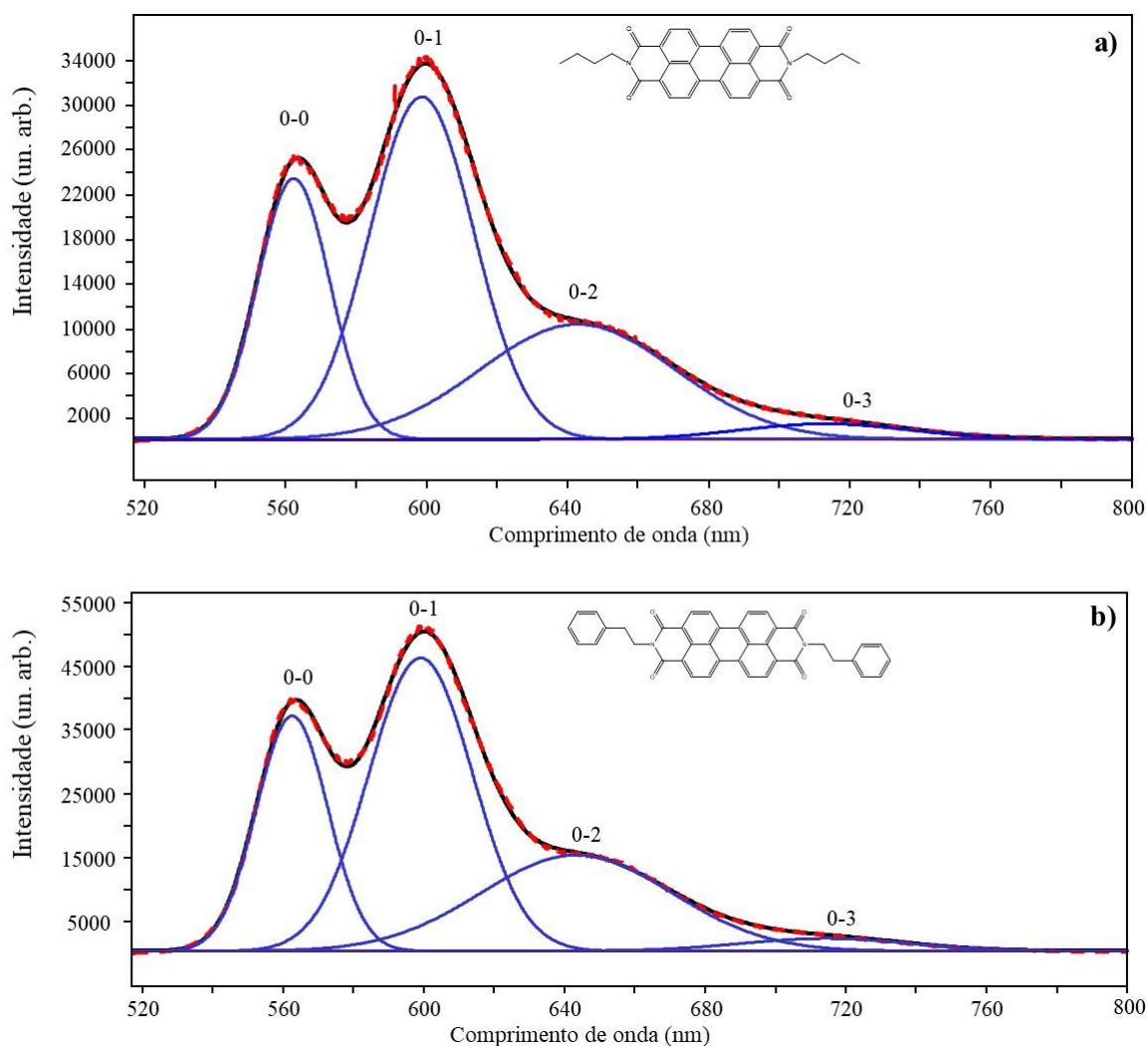


Figura 38: espectros de emissão obtidos com laser de excitação em 514,5 nm (linha vermelha tracejada) para a solução de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com concentração de  $10^{-3}$  mol/L (diclorometano/TFA (90:10 v/v)); espectro ajustado (*fitting*) (linha preta) e os máximos (linha azul) obtidos por meio da função Gaussiana (*software* GRAMS AI).

Os espectros de emissão de ambas as soluções com concentração de  $10^{-3}$  mol/L apresentam 4 picos que podem ser atribuídos à transição do estado vibracional fundamental de  $S_1$  para diferentes níveis vibracionais de  $S_0$  (0-0, 0-1, 0-2, 0-3). Além disso, pode ser verificado que tanto na solução de BuPTCD quanto na de PhPTCD o máximo referente a transição 0-1 possui uma intensidade maior que 0-0. Isto sugere a formação de agregados H nas soluções de BuPTCD e PhPTCD para esta concentração ( $10^{-3}$  mol/L)<sup>128,144</sup>. Como foi discutido por Spano<sup>144</sup>, no espectro de emissão oriundo de

monômeros os máximos atribuídos às transições 0-0 e 0-1 possuem aproximadamente a mesma intensidade. Por outro lado, quando a intensidade do pico 0-1 é maior que do 0-0, o espectro de emissão sugere uma interação cofacial entre as moléculas, ou seja, a formação de agregados H. Portanto, os espectros de emissão indicam que em ambas as soluções com concentração de  $1 \times 10^{-3}$  mol/L os agregados H estão presentes, ou seja, sugerindo que os agregados H foram formados na solução antes da mesma ser espalhada na cuba de Langmuir. Complementarmente, com intuito de investigar se entre a solução de BuPTCD e PhPTCD alguma foi mais privilegiada na formação de agregados H, foram coletados 5 espectros de emissão de ambas as soluções na temperatura de 23 °C e o cálculo da intensidade relativa ( $IR = \frac{I_{0-0}}{I_{0-1}}$ ) referente aos máximos 0-0 e 0-1 foi realizado (os valores obtidos são apresentados na Tabela 5). É importante lembrar que quanto maior o valor de IR, menor a quantidade de agregados H presente na solução <sup>128,144</sup>.

Tabela 13: valores da intensidade relativa (IR) entre as transições 0-0 e 0-1 do espectro de emissão obtidos com o laser 514,5 nm das soluções de BuPTCD e PhPTCD com concentração de  $10^{-3}$  mol/L.

Solução $10^{-3}$ mol/L	$IR = \frac{I_{0-0}}{I_{0-1}}$					Média
PhPTCD	0,80	0,81	0,80	0,80	0,80	0,80±0,004
BuPTCD	0,76	0,68	0,78	0,78	0,80	0,76±0,042

Pode ser verificado na Tabela 5 que dos 5 valores obtidos de IR, a solução de PhPTCD apresentou 4 valores de IR maiores que a solução de BuPTCD. Isto é refletido no valor médio da IR, em que da solução de PhPTCD foi de 0,80 e da solução de BuPTCD

0,76. Este resultado sugere que na solução de PhPTCD a formação de agregados H ocorre de forma menos efetiva que na solução de BuPTCD. É importante ressaltar que o erro experimental não permite que este resultado por si só confirme a maior formação de agregados H na solução de BuPTCD. Contudo, tanto os resultados encontrados na literatura <sup>110,120</sup> quanto os encontrados para a  $A_{ext}$  das monocamadas apontam nesta direção. A torção que os anéis aromáticos produzem no plano do cromóforo do PhPTCD dificulta as interações cofaciais, ou seja, a formação de agregados H.

## **7.2 Espectro de absorção e emissão**

O crescimento e a formação de agregados (J e H) dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD foram monitorados por espectroscopia de absorção no UV-Vis (Figuras 39a e 39b, respectivamente). Os espectros foram obtidos para o intervalo de duas deposições, sendo coletados a partir da primeira camada depositada (Figura 39).

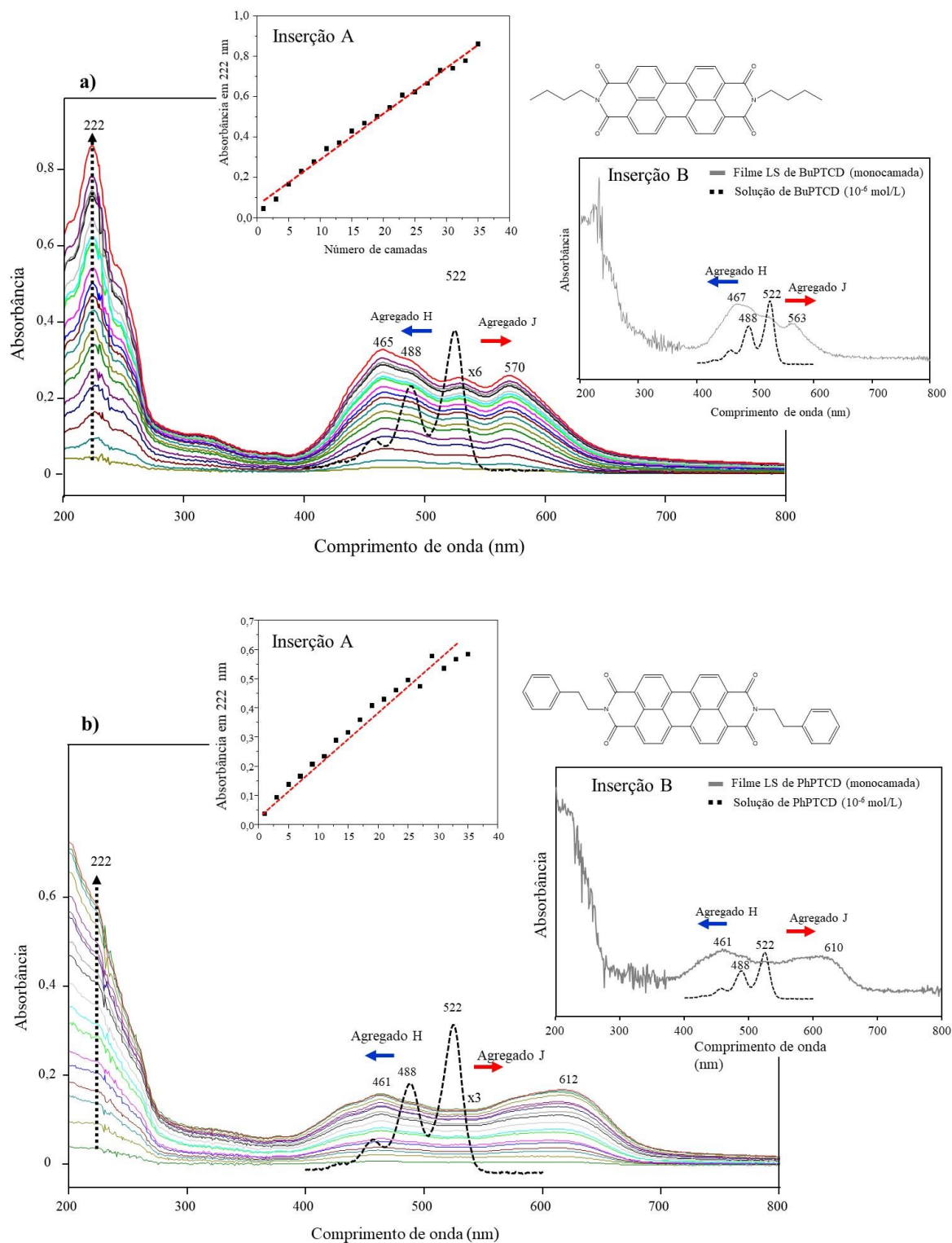


Figura 39: espectros de absorção no UV-Vis obtidos a cada duas etapas de deposição e coletados a partir da primeira camada dos filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD depositados em substrato de quartzo. Inserção A da Figura 39 (a) e (b): absorbância em 222 nm em função do número de camadas depositadas. Inserção B da Figura 39 (a) e (b): espectros de absorção no UV-Vis de uma monocamada do filme LS de BuPTCD e PhPTCD sobre substrato de quartzo e de suas respectivas soluções a concentração de  $10^{-6}$  mol/L.

A inserção A da Figura 39a mostra a absorbância em 222 nm em função do número de camadas depositadas, revelando um crescimento linear com a espessura do filme. Uma vez que os dados permitem a aplicação da lei de Beer-Lambert, isto indica que uma quantidade similar do BuPTCD é transferida por camada para o substrato quando o mesmo entra em contato com a monocamada formada na cuba, sugerindo que o crescimento do filme LS de BuPTCD ocorre de forma controlada (homogênea). Este comportamento também foi verificado para o filme LS de PhPTCD (inseção A da Figura 39b). Além disso, assim como foi discutido em 4.2, ambos os filmes LS (BuPTCD e PhPTCD) apresentaram diferentes máximos de absorção que são atribuídos a transições do estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ) para diferentes níveis vibracionais do primeiro estado eletrônico excitado ( $S_1$ ) (Figura 36a e 36b)<sup>88-91</sup>. Ademais, tanto no filme LS de BuPTCD quanto no de PhPTCD, foi constatado que os espectros de absorção no UV-Vis apresentam um *red-shift* e *blue-shift* em relação aos espectros no UV-Vis de suas respectivas soluções, sugerindo a formação de agregados H e J<sup>92</sup>. Complementarmente, a partir da inserção B das Figuras 39a e 39b, nota-se que os agregados H e J estão presentes nos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD desde a primeira camada depositada. Este resultado já era esperado, pois assim como discutido anteriormente em 7.1, a solução utilizada para espalhar as moléculas na subfase (concentração  $10^{-3}$  mol/L) já apresentava a formação de agregados H, sobretudo a solução de BuPTCD. Isto corrobora com o que foi verificado no espectro de UV-Vis da monocamada do filme LS de BuPTCD (Inserção A da Figura 39a), onde o mesmo sugere maior quantidade de agregados H em relação ao J do que na monocamada do filme LS de PhPTCD (Inserção A da Figura 39b). Tal fato é indicado pelo deslocamento *red-shift* (agregados J) - que é menos expressivo na monocamada do filme LS de BuPTCD - e pela banda de absorbância atribuída aos agregados H (467 nm) ser mais intensa que a atribuída aos agregados J (563 nm) na

monocamada do filme LS de BuPTCD. Ademais, os resultados também sugerem que ao comprimir as barreiras da cuba de Langmuir, os derivados de perileno também formaram os agregados J.

O espectro de emissão dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD foram obtidos através de uma linha de laser de excitação de 514,5 nm e são apresentados nas Figura 40a e 40b, respectivamente.

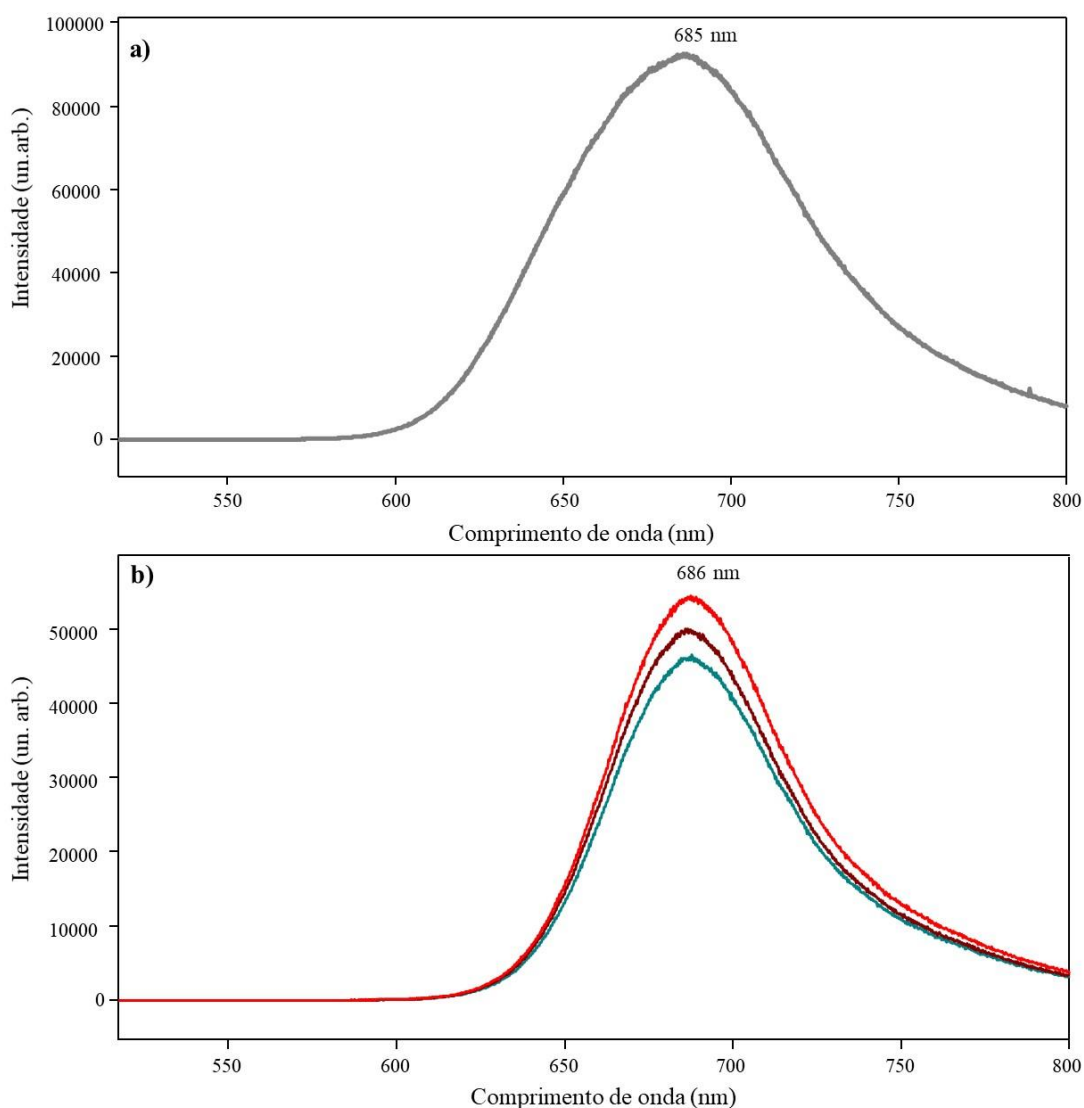


Figura 40: espectros de emissão dos filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 35 e 37 camadas, respectivamente, depositados sobre um substrato de quartzo. Linha de laser de excitação a 514,5 nm.

Os espectros de emissão de ambos os filmes LS não apresentaram bandas atribuídas à estrutura vibracional, sugerindo que os excímeros são responsáveis pela emissão (discutido em 4.2). No entanto, se por um lado no filme LS de BuPTCD a intensidade da emissão permanece constante independente da área escolhida para obter o espectro, no filme LS de PhPTCD a intensidade de emissão varia com a região obtida. Este comportamento do filme LS de PhPTCD (variar a intensidade de emissão com a região em que é coletado) é diferente do que foi observado no filme PVD PhPTCD (5.1).

### **7.3 Morfologia em escala macro, micro e nanométrica dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD**

A topografia das superfícies dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD foram investigadas em escalas macro (câmera digital), micro (microscopia ótica) e nano (microscopia AFM) (Figura 41). O objetivo é investigar a topografia dos filmes LS nas respectivas escalas e determinar suas espessuras. Na Figura 41a são apresentadas as imagens do filme LS de BuPTCD e na Figura 41b as imagens do filme LS de PhPTCD. Para ambos os casos, as imagens 1 são dos filmes depositados sobre substrato de quartzo e obtidas por uma câmera digital, a 2 por microscopia ótica, a 3 e a 4 são imagens topográficas dos filmes obtidas via AFM em uma área de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  em 2 e 3D, respectivamente.

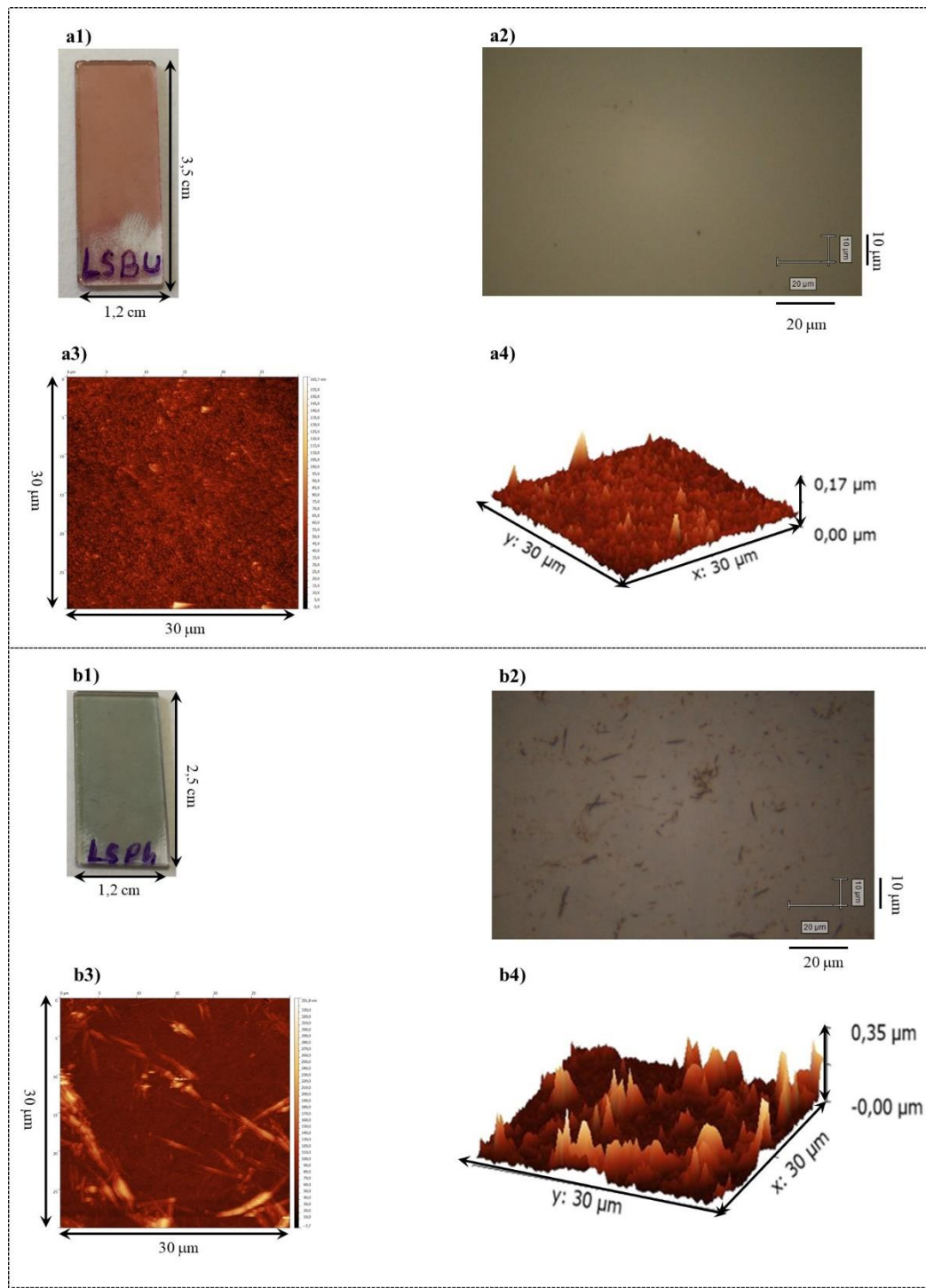


Figura 41: filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 35 e 37 camadas, respectivamente, depositado sobre substrato de quartzo: (a1) e (b1) são fotos obtidas via câmera digital (macroescala); (a2) e (b2) imagens obtidas por microscopia óptica (ampliação 500X, barra de escala: 20  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ); (a3 e b3) e (a4 e b4) são imagens topográficas de AFM de uma área de 30  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$  em 2 e 3D, respectivamente.

Os resultados indicam que a superfície do filme LS de BuPTCD é homogênea nas escalas macro (Figura 41a1) e micro (Figura 41a2). No entanto, observam-se alguns aglomerados em nanoescala (Figura 41a3 e 41a4). Já para o filme LS de PhPTCD os resultados indicam que a superfície é homogênea na escala macro (Figura 41b1). Contudo, observam-se aglomerados em formas de “bastões” em escala micro (Figura 41b2) e nanoescala (Figura 41b3 e 41b4). De maneira similar ao discutido em 4.1.3, a rugosidade e a espessura do filme LS de BuPTCD e PhPTCD foram investigadas via AFM. O valor encontrado da espessura do filme LS de BuPTCD foi de aproximadamente 30 nm (Figura 42a2) e do filme LS de PhPTCD foi de 40 nm (Figura 42b2). A rugosidade para 3 áreas distintas (30x30, 15x15 e 10x10  $\mu\text{m}^2$ ) de ambos os filmes também foi investigado e os valores são mostrados na Tabela 6.

Tabela 14: valores de rugosidade (RMS) para o filme LS de (a) BuPTCD com 30 nm e (b) PhPTCD com 40 nm (b) depositados em substratos de quartzo.

a)

Amostra	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	RMS (nm)
	30 x 30	9,7
Filme LS de BuPTCD	15 x 15	9,2
sobre substrato de quartzo	10 x 10	8,4

b)

Amostra	Área ( $\mu\text{m}^2$ )	RMS (nm)
	30 x 30	27,6
Filme LS de PhPTCD	15 x 15	15,7
sobre substrato de quartzo	10 x 10	11,3

Na fabricação do filme LS de BuPTCD foram realizados 35 contatos do substrato com a monocamada de Langmuir. Dessa forma, a partir das 35 camadas (30 nm - ver Figura 42a2), pode se constatar que foram crescidos aproximadamente 0,86 nm de espessura para cada contato entre o substrato e o filme de Langmuir. Os valores de rugosidade do filme LS de BuPTCD variaram de 28 a 32% de sua espessura, dependendo da área analisada. A variação da rugosidade entre as diferentes áreas é de apenas 4%, sugerindo que o padrão morfológico se mantém ao longo da superfície do filme. Por outro lado, na fabricação do filme LS de PhPTCD foram realizados 37 contatos do substrato com a monocamada na cuba. Sendo assim, a partir da espessura obtida (40 nm - ver Figura

42b2), pode ser inferido que o crescimento do filme foi de aproximadamente 1,1 nm de espessura para cada contato entre o substrato e a monocamada. Os valores de rugosidade do filme LS de PhPTCD variaram de 28 a 69% de sua espessura, dependendo da área analisada. A variação da rugosidade de acordo com a área foi de 41%, indicando que o padrão morfológico muda com a superfície do filme. Isto está de acordo com o resultado apresentado na Figura 41b2, pois foi possível observar a presença dos aglomerados moleculares em escala micro. Portanto, foi verificado que a rugosidade do filme LS de PhPTCD é maior que a do BuPTCD, sendo que, este fato pode estar relacionado ao empacotamento da monocamada do BuPTCD que se mostrou mais empacotada (interação cofacial mais efetiva) que a do PhPTCD (Figura 37). Complementarmente, é importante ressaltar que os valores de rugosidade de ambos os filmes obtidos neste trabalho são significativamente superiores aos encontrados para filmes PVD de derivados de perileno<sup>58,103,124</sup>, indicando que a técnica de fabricação é importante para esta característica morfológica dos filmes. Isto também foi verificado em outros trabalhos<sup>145</sup> a partir da comparação da rugosidade de filmes de PTCD-NH<sub>2</sub> fabricados via PVD, LB e LS. Neste caso, os valores de rugosidade foram de 20% da espessura para o filme PVD, 26% para o LB e 13% para o LS.

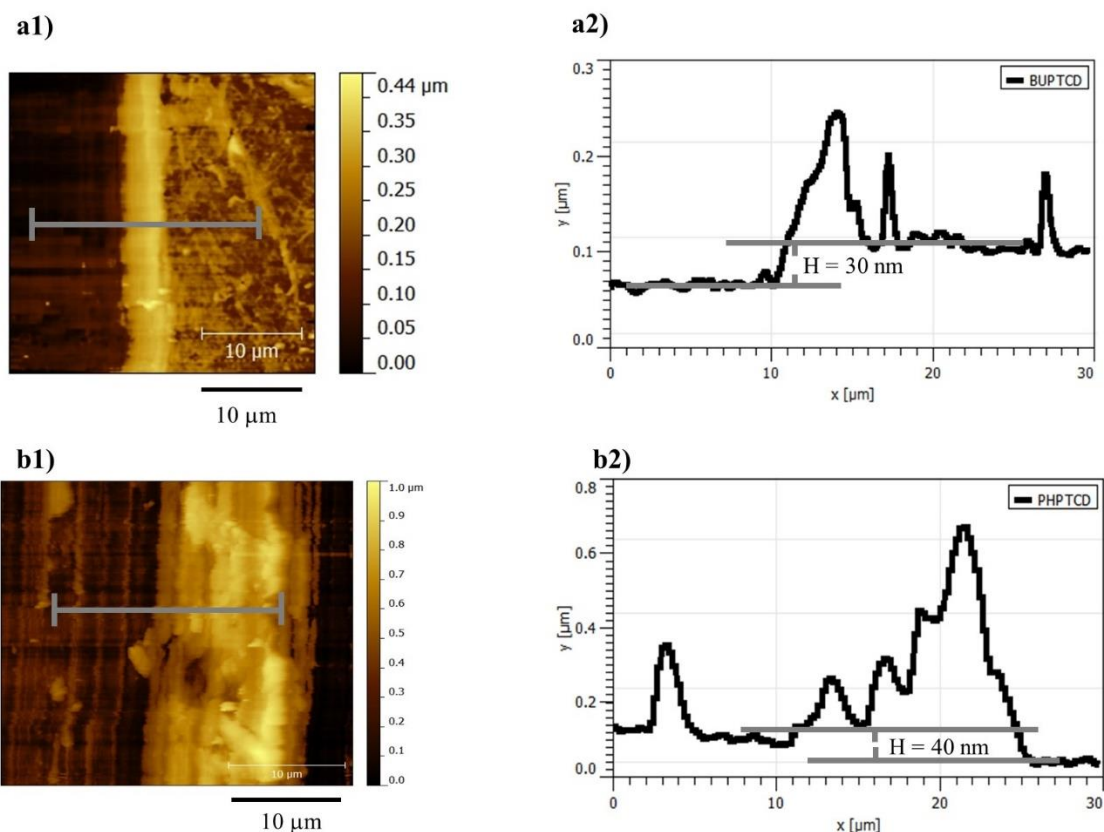


Figura 42: imagens topográficas de AFM das regiões (com e sem filme) dos filmes LS de (a1) BuPTCD e (b1) PhPTCD sobre substrato de Ge e o perfil do degrau criado pela remoção dos respectivos filmes (a2 e b2).

## 7.4 Organização molecular

Os espectros de absorção no infravermelho dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, foram obtidos e combinados com as regras de seleção de superfície (discutido em 4.4), permitindo que seja investigada a organização molecular de ambos os filmes. A Figura 43 mostra os espectros de FTIR no modo transmissão para o pó (BuPTCD (a) e PhPTCD (b)) disperso em pastilha de KBr (referência de um sistema desorganizado) e para os filmes LS de BuPTCD (Figura 43a) e PhPTCD (Figura 43b) depositados em Ge, e também o espectro de FTIR no modo reflexão para os filmes LS de BuPTCD (Figura 43a) e PhPTCD (Figura 43b) sobre espelho de Au.

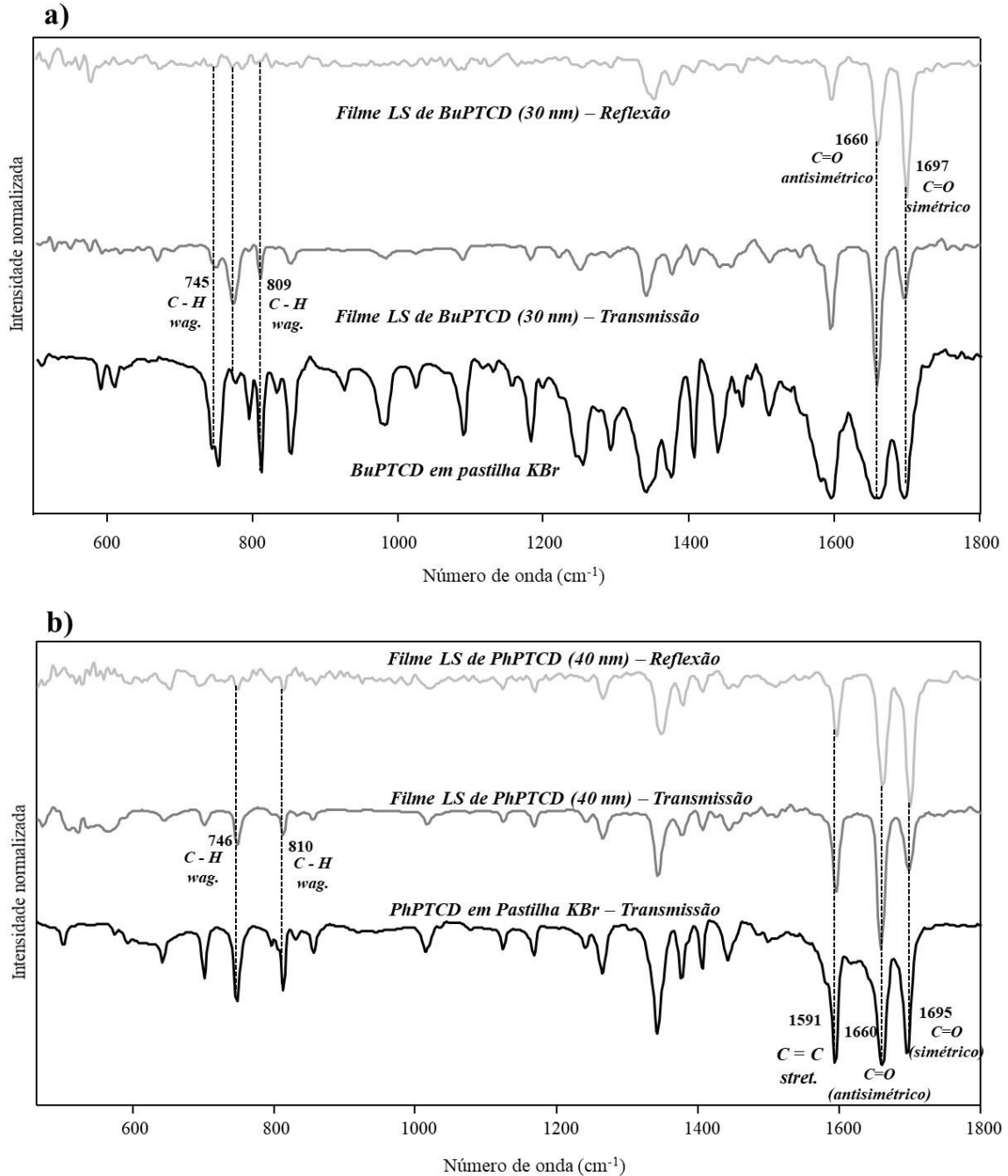


Figura 43: espectros de FTIR para o pó de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD dispersos em pastilhas de KBr (modo de transmissão), filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, depositados em substrato de Ge (modo de transmissão) e sobre espelho de Au (modo de reflexão).

Pode ser verificado na Figura 43a que houve mudanças significativas nas intensidades relativas quando comparado o espectro de transmissão do BuPTCD em pastilha de KBr (referência de um sistema desorganizado) com o do seu filme LS sobre

substrato de Ge. Dessa forma, os resultados indicam que as moléculas de BuPTCD possuem uma organização preferencial no filme. A fim de investigar a organização preferencial do filme LS de BuPTCD, os estiramentos C=O (simétrico e antissimétrico) e C-H *wagging* são tomados como referência (discutido em 4.4). Sabe-se que o momento de dipolo do estiramento C-H (745 e 809  $\text{cm}^{-1}$ ) possui direção perpendicular ao plano do cromóforo. Comparando os espectros de FTIR (Figura 43a) entre o modo transmissão e reflexão do filme LS de BuPTCD, observa-se que no modo reflexão (campo elétrico polarizado preferencialmente perpendicular à superfície do substrato) a intensidade do C-H *wagging* é nula. Por outro lado, no modo transmissão (campo elétrico paralelo à superfície do substrato) é observada a absorção do estiramento C-H (Figura 43a). Com auxílio das regras de seleção de superfície (intensidade de absorção é máxima quando o campo elétrico é paralelo ao momento de dipolo), este resultado indica que o plano do cromóforo está orientado preferencialmente de maneira perpendicular à superfície do substrato. No entanto, buscando verificar em qual base (maior ou menor) a molécula está apoiada, é necessário comparar os estiramentos C=O simétrico e antissimétrico entre os espectros de transmissão e reflexão do filme LS de BuPTCD. Os estiramentos C=O simétrico e antissimétrico possuem seus momentos de dipolo no plano do cromóforo, contudo, a direção do momento de dipolo do estiramento C=O simétrico é perpendicular à base menor do cromóforo e do C=O antissimétrico é paralelo<sup>96</sup>. Considerando o modo vibracional C=O simétrico (momento de dipolo perpendicular à base menor do cromóforo), observa-se uma maior intensidade de absorção para o modo reflexão (campo elétrico perpendicular ao substrato). A partir das regras de seleção superfície, isso pode ser explicado considerando a molécula posicionada com sua base menor junto ao substrato e com um ligeiro desvio do cromóforo em relação à normal (*head-on*), como é ilustrado na Figura 44. Este resultado é similar ao encontrado para o filme PVD de

BuPTCD <sup>96</sup>. No entanto, nota-se que no filme LS de BuPTCD as moléculas estão ligeiramente mais inclinadas em relação ao substrato.

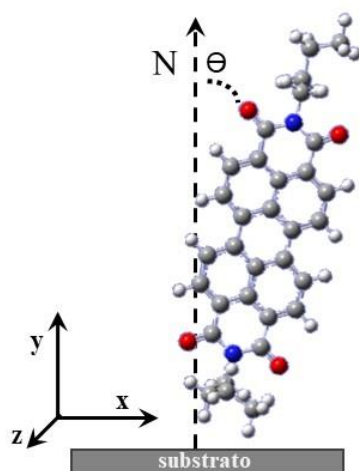


Figura 44: orientação preferencial das moléculas de BuPTCD (*head-on*) sobre o substrato quando depositadas na forma de filme LS.

O espectro de FTIR do PhPTCD em pastilha de KBr (referência de um sistema desorganizado) também apresentou mudanças nas intensidades relativas quando comparado com o do seu filme LS de 40 nm sobre substrato de Ge (ambos no modo transmissão), indicando que as moléculas de PhPTCD também estão organizadas preferencialmente no filme (Figura 43b). No entanto, é importante lembrar que no filme PVD de PhPTCD a determinação da organização molecular se deu basicamente tomando como referência o estiramento C=O simétrico e antissimétrico juntamente com a literatura (discutido em 4.4). Isto porque as moléculas de PhPTCD possuem anéis aromáticos nos grupos laterais (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> que também contribuem para a intensidade da banda de absorção do estiramento C-H *wagging* (utilizado para verificar a orientação do plano da molécula) e, como estes grupos podem estar torcidos em relação ao plano do cromóforo, conseqüentemente dificultam a análise. Sendo assim, pode se observar através da literatura que moléculas com organização cujo cromóforo esteja paralelo à superfície do substrato, a intensidade relativa do estiramento C=O antissimétrico é maior que para o

simétrico quando se trata do pó<sup>67,68,105</sup>. Além disso, o mesmo C=O antissimétrico se torna mais intenso no modo reflexão quando o cromóforo está paralelo à superfície, diferentemente do que é observado no espectro de FTIR no modo reflexão do filme LS de PhPTCD (Figura 43b). Portanto, isto sugere que as moléculas de PhPTCD possuem uma organização preferencial de forma que seu cromóforo esteja inclinado em relação a superfície do substrato e apoiado em sua base menor (*head-on*), como pode ser visto na Figura 45. Assim, os resultados sugerem que as moléculas de BuPTCD e PhPTCD possuem a mesma organização preferencial *head-on* no filme LS, porém, com a molécula de BuPTCD ligeiramente mais inclinada que a do PhPTCD. Este resultado mostra que nos filmes LS a organização foi mais parecida entre as moléculas de BuPTCD e PhPTCD que no filme PVD, em que a molécula de BuPTCD possui organização *head-on* e a de PhPTCD *face-on*.

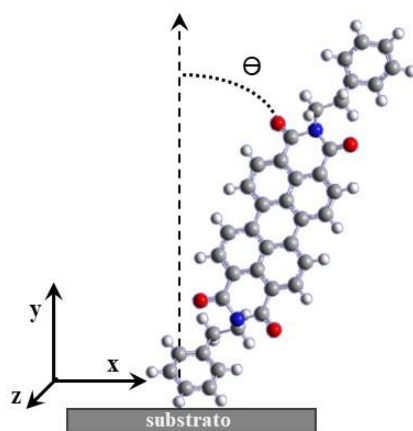


Figura 45: orientação preferencial das moléculas de PhPTCD sobre o substrato quando depositadas na forma de filme LS.

## 7.5 Cristalinidade

A técnica de difração de raios-X foi empregada nos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD depositados sobre substrato de quartzo com 30 e 40 nm, respectivamente, com intuito de investigar se os filmes apresentam fase cristalina (Figura 46).

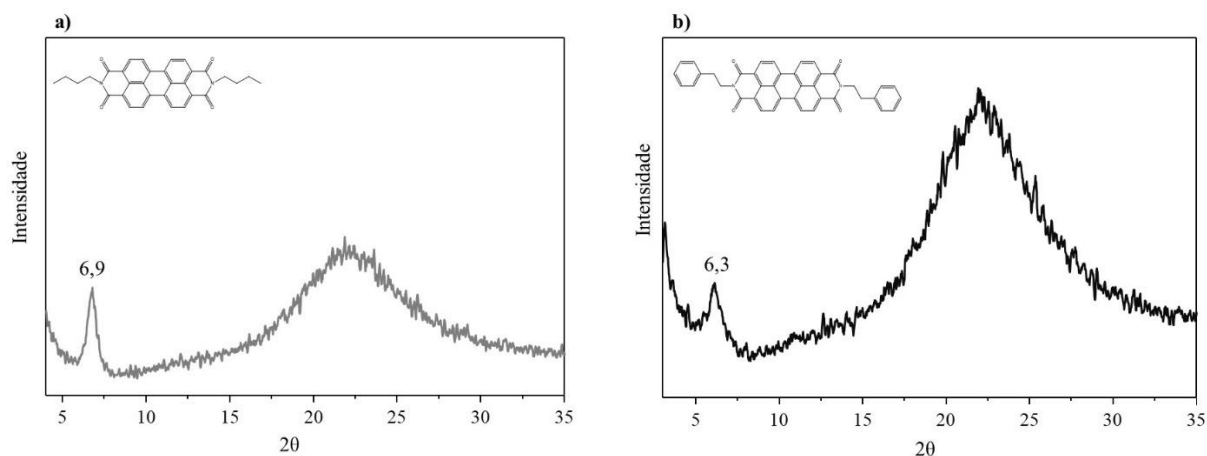


Figura 46: difratograma de raios X do filme LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD depositados sobre substrato de quartzo com 30 e 40 nm, respectivamente. Inserção: estrutura química da molécula de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD.

Observa-se na Figura 46a e 46b que ambos os filmes apresentam apenas um pico de difração, sendo que, no filme LS de BuPTCD o pico de difração está em torno de  $2\theta = 6,9^\circ$  e no filme LS de PhPTCD em  $2\theta = 6,3^\circ$ . A banda larga com máximo  $2\theta$  por volta de  $23^\circ$  presente tanto no espectro do filme de BuPTCD quanto no de PhPTCD, é atribuída ao substrato de quartzo (discutido em 4.5 e 5.1). Dessa forma, pode-se concluir que ambos os filmes possuem uma fase cristalina. Por outro lado, quando é realizada uma análise comparando (qualitativamente) a intensidade relativa do pico de difração do filme LS de PhPTCD ( $2\theta = 6,3^\circ$ ) e a do filme LS de BuPTCD ( $2\theta = 6,9^\circ$ ) com a banda atribuída ao substrato de quartzo, a análise sugere que a fase cristalina é mais intensa no filme LS de BuPTCD. Fazendo esta mesma análise entre os filmes LS e PVD de BuPTCD, pode ser observado que no filme PVD de BuPTCD com 100 nm o pico  $6,9^\circ$  é significativamente mais intenso que a banda do substrato de quartzo (Figura 22), ao contrário do que se observa no filme LS de BuPTCD com 30 nm cujo o pico  $6,9^\circ$  é menor que a banda do substrato de quartzo (Figura 46a). Contudo, é importante ressaltar que existe uma diferença de aproximadamente 70 nm entre a espessura dos filmes. Já em relação ao filme

LS e PVD de PhPTCD, tal diferença nem é estimada, pois o filme PVD de PhPTCD é amorfo e o LS é cristalino.

## **7.6 Conclusões sobre o arranjo supramolecular dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD**

A área extrapolada das isotermas  $\pi$ -A indicaram que as moléculas de BuPTCD interagem de forma cofacial mais efetivamente (monocamadas mais empacotadas) que a do PhPTCD, concordando com o que vem sendo observado na literatura. A IR ( $IR = \frac{I_0-0}{I_0-1}$ ) dos espectros de fluorescência mostraram que as soluções estoques (concentração  $10^{-3}$  mol/L) já possuem a presença de agregados H. A técnica LS se mostrou viável para a obtenção de filmes tanto do BuPTCD quanto do PhPTCD. A partir das análises dos espectros de absorção no UV-Vis, foi possível verificar que os filmes LS de BuPTCD e de PhPTCD cresceram de maneira homogênea. Ademais, os espectros de absorção no UV-Vis indicaram a presença de agregados J e H em ambos os filmes, inclusive desde a primeira camada depositada no substrato. A análise da morfologia dos filmes LS mostraram que tanto o filme LS de BuPTCD quanto o filme LS de PhPTCD são rugosos. As medidas de FTIR sugeriram que ambos os filmes possuem organização *head-on*, mas as moléculas de BuPTCD possuem uma inclinação maior em relação a superfície. Por fim, o difratograma de raios X revelou que os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD são cristalinos e sugeriu que a fase cristalina é mais presente no filme LS de BuPTCD.

# Capítulo VIII - Efeito do arranjo supramolecular do filme LS sobre as propriedades ópticas (absorção e fotoluminescência)

## 8.1 Filmes LS de BuPTCD e PhPTCD

A partir da determinação do arranjo supramolecular dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD, buscou-se verificar a influência do arranjo supramolecular sobre as propriedades fotoluminescentes destes filmes. A Figura 47 mostra o espectro de absorção no UV-Vis dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm (linha cheia), respectivamente, e de suas respectivas soluções (linha tracejada).

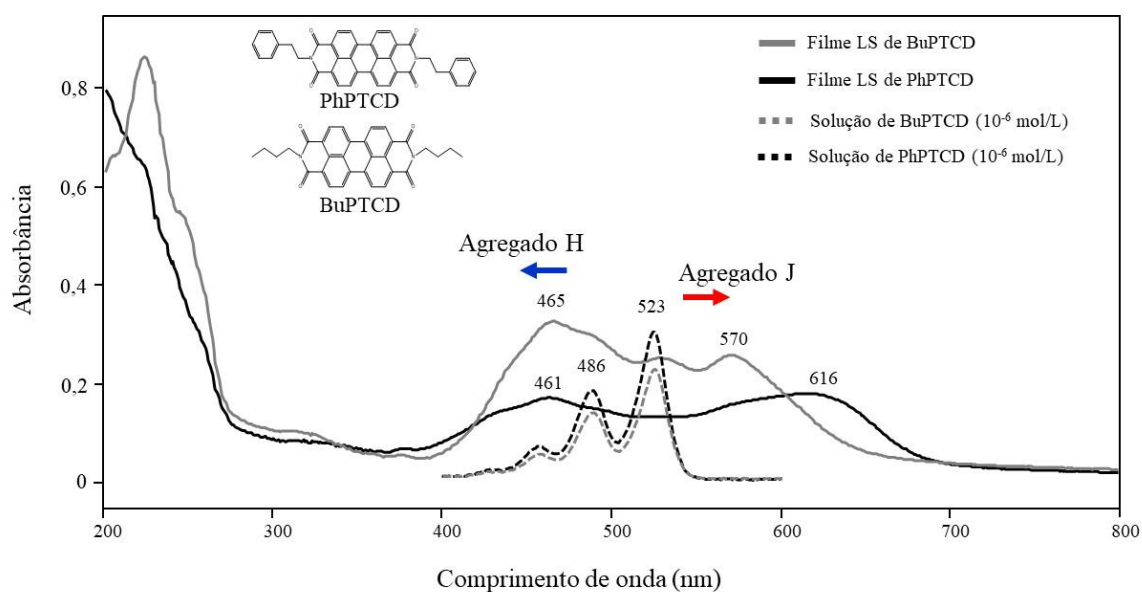


Figura 47: espectros de absorção no UV-Vis para o BuPTCD e PhPTCD na forma de filmes LS sobre substrato de quartzo (BuPTCD com 30 nm e PhPTCD com 40 nm) e em solução (diclorometano/TFA (90:10 v/v) com concentração de  $10^{-6}$  mol/L, a 23 °C.

Como foi discutido em 5.1, a similaridade dos espectros de absorção da solução de BuPTCD e PhPTCD indica que os grupos laterais que diferenciam suas estruturas moleculares não afetaram sua absorção. Por outro lado, em ambos os filmes ocorre um

deslocamento do tipo *blue-shift* (agregado H) e *red-shift* (agregado J) para as bandas de absorção em relação aos espectros de suas respectivas soluções, ou seja, a formação de agregados H e J <sup>92</sup>. Buscando fazer uma estimativa qualitativa da presença de agregados H e J (discutido em 5.1.1), tomou-se novamente o comprimento de onda das duas bandas mais intensas para as soluções de BuPTCD e PhPTCD, e o deslocamento *blue-shift* e *red-shift* do espectro dos filmes LS em relação a essas bandas. A Tabela 7 mostra os valores de comprimento de onda para os máximos em 486 e 523 nm das soluções e os respectivos valores dos máximos para os filmes LS.

Tabela 15: valores de comprimento de onda para as duas bandas mais intensas das soluções de BuPTCD e PhPTCD, bem como seus deslocamentos do comprimento de onda para o azul e vermelho em seus respectivos filmes LS.  $\Delta\lambda$  é a diferença entre os valores de comprimento de onda encontrados nas soluções e nos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD.

Derivado de perileno	Solução $10^{-6}$ mol/L ( $\lambda$ nm)		Filme LS ( $\lambda$ nm)		<i>Blue-shift</i> ( $\Delta\lambda$ nm)	<i>Red-shift</i> ( $\Delta\lambda$ nm)
BuPTCD	486	523	465	570	21	47
PhPTCD	486	523	461	616	25	93

Como pode ser observado, o máximo para menores comprimentos de onda do filme LS de BuPTCD e PhPTCD está em 465 e 461 nm, respectivamente. Dessa forma, verifica-se que o desvio ( $\Delta\lambda$ ) foi de 21 nm para o filme LS de BuPTCD e 25 nm para o filme LS de PhPTCD. No entanto, o pico máximo para maiores comprimentos de onda

está em 570 nm e 616 nm para os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD, respectivamente. Neste caso, constata-se que o desvio ( $\Delta\lambda$ ) é de 47 nm para o filme LS de BuPTCD e 93 nm para o filme LS de PhPTCD. Portanto, assim como foi verificado para os filmes PVD (5.1.1), o deslocamento foi mais expressivo para maiores comprimentos de onda (agregados J), sobretudo no filme LS de PhPTCD, sugerindo que o mesmo possui uma maior presença de agregados J do que no filme LS de BuPTCD. Outro indicativo que corrobora este resultado é intensidade relativa entre as bandas de absorção atribuídas aos agregados H (465 nm para o filme LS de BuPTCD e 461 nm para o filme LS de PhPTCD) e aos agregados J (570 nm para o filme LS de BuPTCD e 616 para o filme LS de PhPTCD). Como pode ser observado na Figura 47, a banda de absorção atribuída ao agregado J (616 nm) no filme LS de PhPTCD possui praticamente a mesma intensidade que a banda atribuída ao agregado H (461 nm). Por outro lado, no filme LS de BuPTCD, a banda de absorção atribuída ao agregado J (570 nm) é menor que a do agregado H (465nm). Portanto, isto reforça a evidência de que o filme LS de PhPTCD possui maior presença de agregados J <sup>120</sup>.

A análise da deconvolução dos espectros de absorção no UV-Vis dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD também aponta no mesmo sentido (Figura 48). Utilizando a mesma simplificação das bandas que foi discutida em 5.1.1, onde as 3 bandas de menores comprimentos de ondas (441, 462 e 438 nm (filme LS de BuPTCD), 443, 462, 485 nm (filme LS de PhPTCD) são atribuídas aos agregados H, a intermediária (529 para ambos os filmes) ao monômero e as de maiores comprimentos de ondas (570 e 572 nm (filme LS de BuPTCD), 570 e 626 nm (filme LS de PhPTCD)) aos agregados J, pode ser verificado que a área das bandas atribuídas aos agregados J do filme LS de PhPTCD (57%) é maior que a do filme LS de BuPTCD (45%). É importante lembrar que isto pode estar relacionado à presença de anéis benzeno nas cadeias laterais da molécula de

PhPTCD, que dificulta as interações  $\pi$ - $\pi$  e produz um deslizamento intermolecular longitudinal maior que as moléculas de BuPTCD (Figura 18) <sup>66,110,120</sup>.

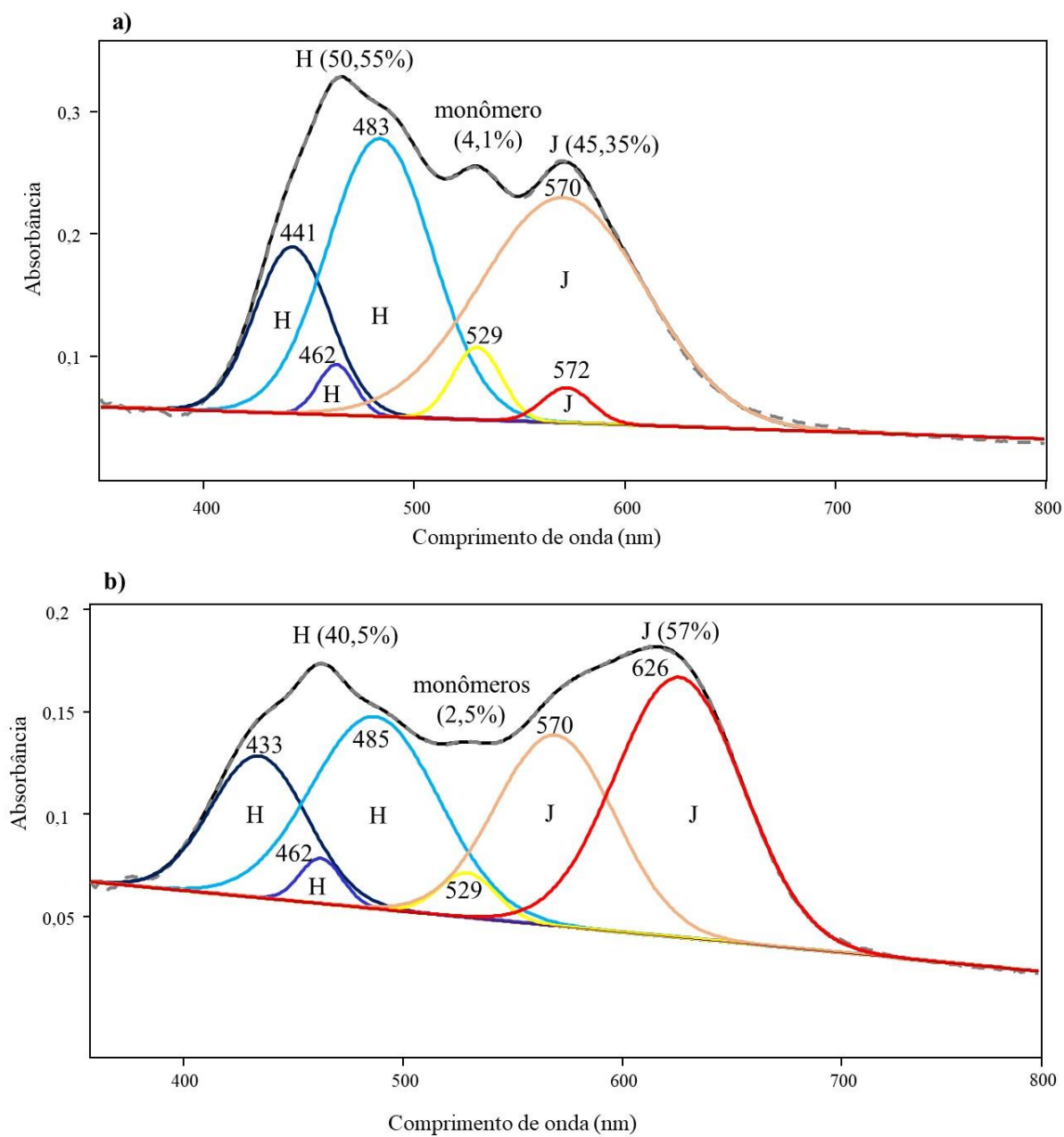


Figura 48: espectros de absorção no UV-Vis para os filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD: espectro original (linha tracejada cinza), espectro ajustado ((fitting) linha preta) e máximos obtidos por meio da função Gaussiana (software GRAMS AI).

Os espectros de emissão dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, foram obtidos com objetivo de investigar a eficiência radiativa (ER) (Figura 46) dos mesmos. O laser utilizado na excitação foi o 514,5 nm.

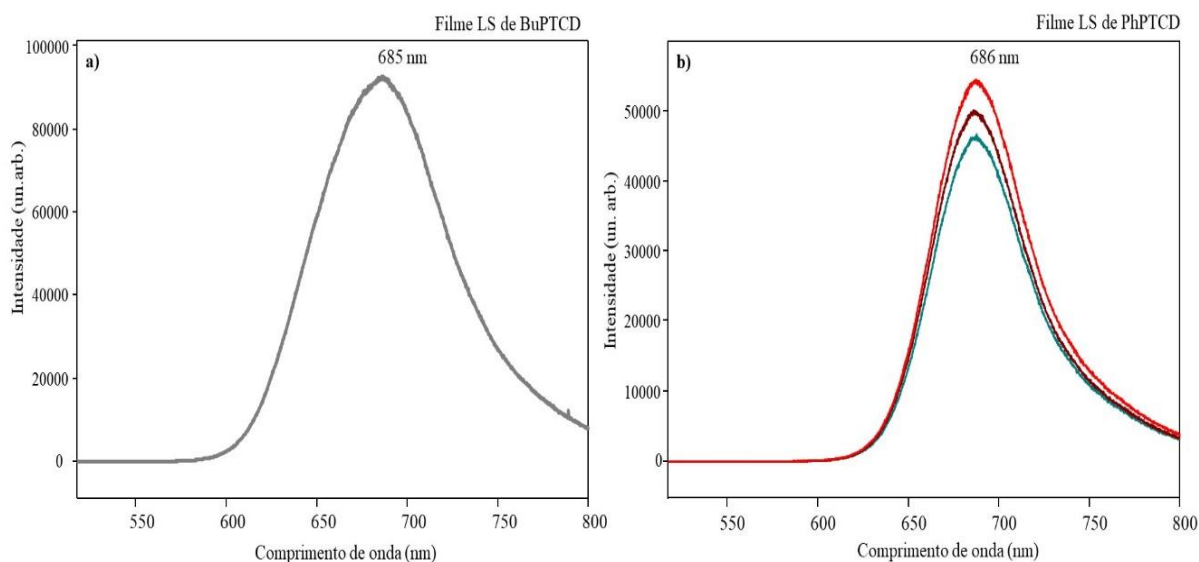


Figura 49: espectros de emissão obtidos com laser de excitação em 514,5 nm para os filmes LS de (a) BuPTCD com 30 nm e (b) PhPTCD com 40 nm, ambos sobre substrato de quartzo (23 °C).

Para ambos os filmes os espectros de emissão são característicos da formação de excímeros (discutido em 7.2). Os espectros foram obtidos em diferentes regiões do filme e, como pode ser observado, no filme LS de PhPTCD a intensidade varia de acordo com a região que o espectro é coletado, indicando que os agregados no filme LS de PhPTCD não estão distribuídos de maneira uniforme (Figura 49b). Por outro lado, no filme LS de BuPTCD os agregados são distribuídos de maneira homogênea (Figura 49a). Este resultado está de acordo com as imagens obtidas por fluorescência confocal mostradas na Figura 50, onde a imagem do filme LS de BuPTCD apresenta uma distribuição homogênea de emissão enquanto que a do filme LS de PhPTCD exibe uma distribuição desigual.

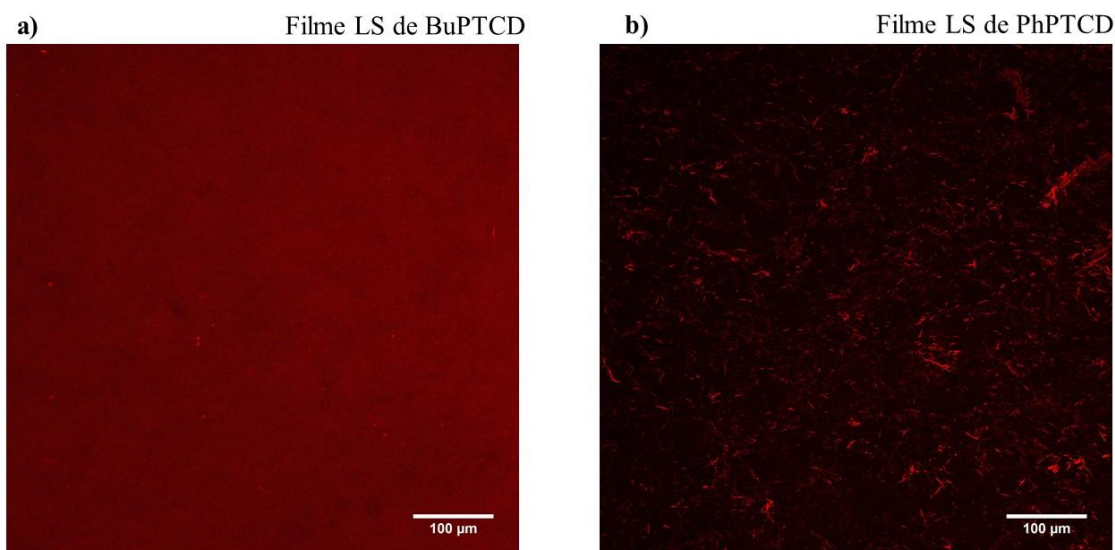


Figura 50: filmes LS de BuPTCD com 30 nm e LS de PhPTCD com 40 nm depositados em substrato de quartzo: imagens de fluorescência confocal para a) BuPTCD e b) PhPTCD.

Antes de determinar a ER do filme LS de BuPTCD e PhPTCD, é importante lembrar que a mesma é definida como a razão entre a intensidade da banda de emissão (F (área integrada)) (Figura 49a e 49b) e o valor da absorbância em 514 nm ( $A_{514}$  (comprimento de onda de excitação)) (Figura 47):  $ER = F/A_{514}$ . Além disso, vale ressaltar que como o filme LS de PhPTCD possui seus agregados distribuídos de forma não homogênea, a ER foi encontrada para cada um dos espectros (Tabela 8).

Tabela 16: valores da intensidade de emissão, absorção e eficiência radiativa (ER) para os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD e de suas respectivas soluções com concentração a  $10^{-6}$  mol/L.

Derivado de perileno	Intensidade (Fluorescência – u.a.)				Absorção (514 nm)		Eficiência Radiativa (ER) ( $F/A_{514}$ )			
	LS		Solução ( $10^{-6}$ mol/L)		LS	Solução ( $10^{-6}$ mol/L)	LS		Solução ( $10^{-6}$ mol/L)	
<b>BuPTCD</b>	7904912		1042122		0,245	0.079	3,22 x 10 <sup>7</sup>		1,3 x10 <sup>7</sup>	
<b>PhPTCD</b>	3593418	3306895	3055033	777559	0,135	0,048	2,66 x 10 <sup>7</sup>	2,44 x 10 <sup>7</sup>	2,26 x 10 <sup>7</sup>	1,6 x 10 <sup>7</sup>

Como pode ser verificado na Tabela 8, a ER do filme LS de BuPTCD sempre foi maior que a do filme LS de PhPTCD, sendo que a superioridade é de 18%, 24% e 30%, dependendo de qual região do filme LS de PhPTCD realiza-se a comparação. Os diferentes valores da ER podem ser atribuídos a aglomerados moleculares apresentada pelo filme LS de PhPTCD com 40 nm. A obtenção do espectro de absorção no UV-Vis se dá para uma área ( $\text{mm}^2$ ) do filme LS de PhPTCD, onde se encontram regiões com maiores (maior absorção) e menores (menor absorção) espessuras devido à presença de aglomerados moleculares. Dessa forma, pode se dizer que o espectro de absorção no UV-Vis do filme LS de PhPTCD com 40 nm é a média de absorção entre as regiões mais e menos espessas. Por outro lado, os espectros de emissão obtidos ocorrem em uma área menor do filme, sendo que, pode se inferir que o espectro é obtido pontualmente quando comparado com o espectro de absorção no UV-Vis. Portanto, os diferentes valores da ER se devem ao fato de que foi utilizada a fluorescência de uma menor área (que pode ser mais espessa) e dividindo pelo valor de absorção no UV-Vis que é o resultado de regiões mais e menos rugosas. Porém, apesar disso, se observa que a ER do filme LS de PhPTCD sempre foi menor que a do BuPTCD, independente da região coletada. Como discutido, os agregados J estão diretamente relacionados à intensidade de fluorescência nos processos de emissão <sup>65,66,97</sup>, e são estes que possuem uma presença maior no filme LS de PhPTCD, o que sugeriria uma maior ER para este filme, levando ao mesmo resultado contraditório encontrado para os filmes PVD (5.1). Ademais, é importante lembrar que a ER do PhPTCD é 19% maior quando comparada ao BuPTCD em solução (monômero) (discutido em (5.1)) como pode ser visto na Tabela 8. Este resultado corrobora com o que foi discutido em 5.1 para os filmes PVD e reforça como as características do arranjo supramolecular podem influenciar as propriedades ópticas.

Para investigar as diferenças entre os arranjos supramoleculares que podem ter contribuído para a maior ER do filme LS de BuPTCD em relação ao filme LS de PhPTCD, é necessário fazer algumas considerações e lembrar de outros resultados. Fazendo esta mesma análise para os filmes PVD (investigar as diferenças entre os arranjos supramoleculares), foi concluído que a cristalinidade e a organização molecular poderiam ser os fatores dominantes do arranjo supramolecular que influenciaram as propriedades ópticas dos filmes PVD, levando o filme PVD de BuPTCD a ter uma ER maior que o filme PVD de PhPTCD. Dessa forma, com intuito de verificar a influência da cristalinidade e da organização molecular dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD sobre a ER, a Figura 51 e a Figura 52 apresentam os difratogramas de raios X e a organização molecular, respectivamente.

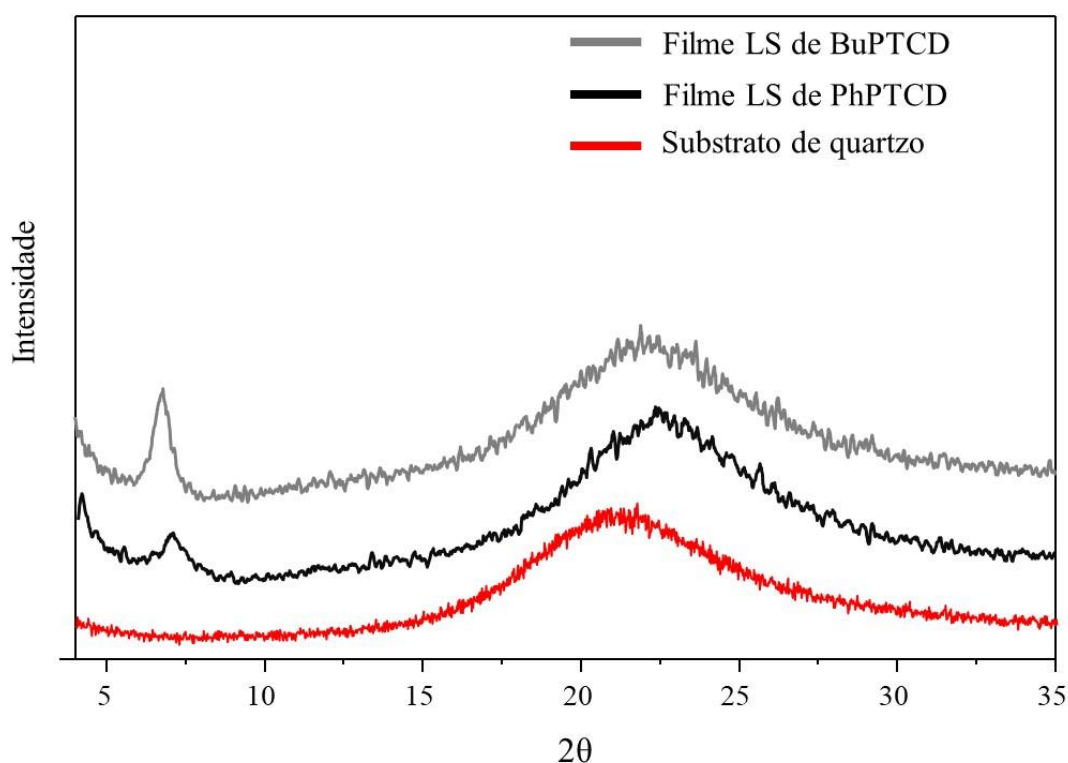


Figura 51: difratogramas de raios X para o substrato de quartzo e para os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, depositados sobre substrato de quartzo.

Pode-se verificar que ambos os filmes apresentam um pico atribuído a fase cristalina (LS de BuPTCD em  $2\theta = 6,9^\circ$  e LS de PhPTCD em  $2\theta = 6,3^\circ$ ), sugerindo tanto o filme LS de BuPTCD como o de PhPTCD possuem regiões cristalinas considerando-se a pouca intensidade dos picos. Além disso, é observado que a intensidade relativa do pico de difração ( $2\theta = 6,9^\circ$ ) do filme LS de BuPTCD com a banda atribuída ao substrato de quartzo (com máximo  $2\theta$  em torno de  $23^\circ$  e discutido em (4.5)), é mais significativa que a do filme LS de PhPTCD, indicando o filme LS de BuPTCD possui uma maior cristalinidade. Este resultado é importante, pois a cristalinidade está relacionada com a intensificação da fluorescência (discutido em 5.1).

A organização molecular nos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD foram determinadas por FTIR e discutidas em 7.4, respectivamente, e são novamente apresentadas na Figura 52.

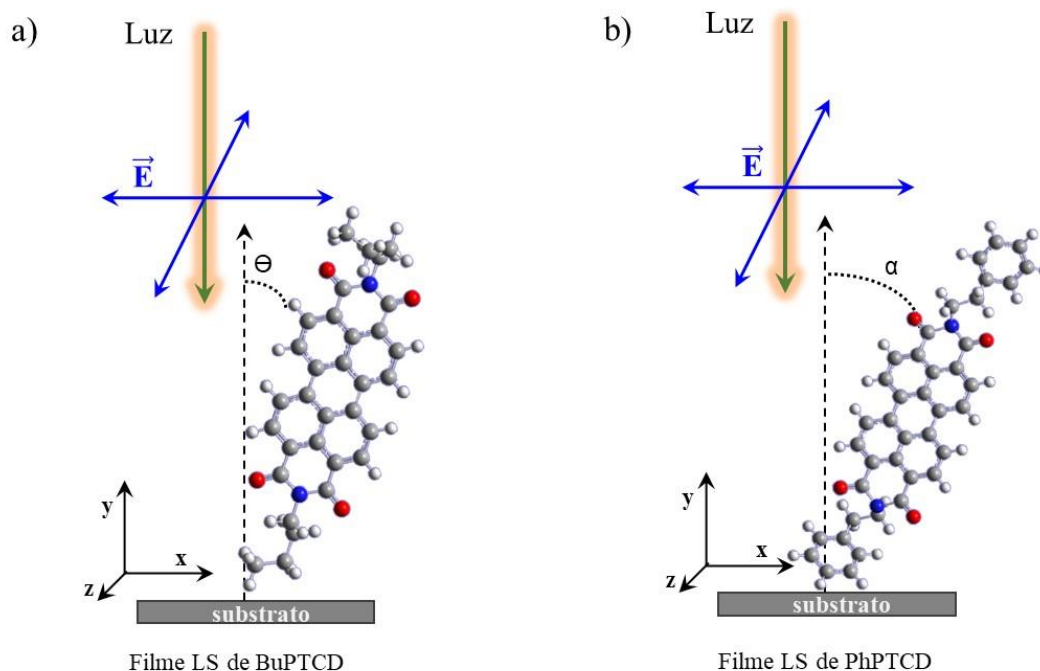


Figura 52: representação da organização molecular preferencial para os filmes LS de BuPTCD e de PhPTCD (*head-on*).

As moléculas de ambos os filmes possuem organização *head-on*, contudo, o ângulo que o cromóforo faz com o substrato é maior para a molécula de BuPTCD. Este fato é importante, pois assim como discutido em 5.1, a direção entre o campo elétrico da luz e o momento de dipolo de transição das moléculas pode influenciar as propriedades ópticas. Por outro lado, diferentemente do que foi verificado para os filmes PVD, a diferença entre organização molecular do filme LS de BuPTCD e PhPTCD não é significativa.

A Figura 53 apresenta os espectros de excitação dos filmes LS de BuPTCD com 30 nm e do PhPTCD com 40 nm (Figura 53a e 53b, respectivamente). A emissão foi fixada em 681 nm, pois é aproximadamente onde estes filmes apresentam o seu máximo de emissão (Figura 49).

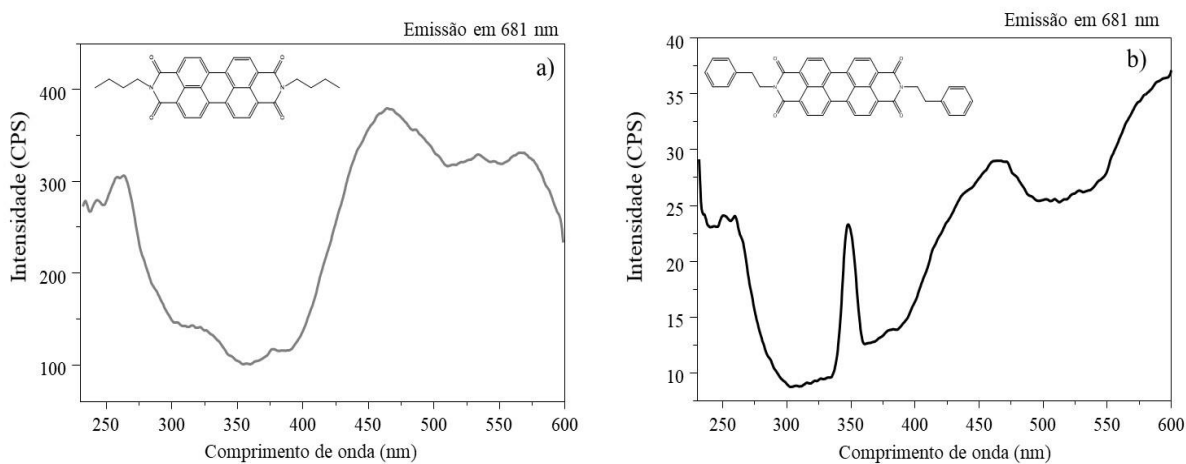


Figura 53: espectros de excitação fixando a emissão em 681 nm para o filme LS de (a) BuPTCD com 30 nm e (b) PhPTCD com 40 nm.

Os espectros de excitação de ambos os filmes mostram que uma ampla faixa de comprimento de onda da região do visível contribui para a emissão em 681 nm (Figura 53). Portanto, assim como foi discutido em 5.1, isto sugere que tanto os agregados J (agregados emissores) quanto os agregados H (agregados não emissores) contribuem para

a emissão. Além disso, os resultados indicam que outras “espécies” de agregados (HJ, A5, A6 e/ou “Nulos”) também podem estar contribuindo no processo de emissão ou os monômeros. Contudo, algumas diferenças podem ser observadas entre os espectros de excitação do filme LS de BuPTCD com 30 nm e PhPTCD com 40 nm, por exemplo: i) no filme LS de BuPTCD os menores comprimentos de onda (que são atribuídos aos agregados H) na região do visível são os que mais contribuem para a banda de emissão em 681 nm e, por outro lado, no filme LS de PhPTCD são os maiores comprimentos de onda (que são atribuídos aos agregados J) (Figura 53); ii) o espectro de excitação do filme LS de PhPTCD apresenta uma diminuição na contribuição para a emissão por volta de 500 nm, sugerindo que outras “espécies” de agregados ou monômeros contribuem de forma menos significativa neste filme do que no filme LS de BuPTCD.

## **8.2 Conclusão sobre a ER dos filmes LS**

Os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, além de sugerir que ambos os filmes possuem a coexistência de agregados J e H, também indicou que o filme LS de PhPTCD possui uma maior quantidade de agregados J que o filme LS de BuPTCD. Os espectros de emissão juntamente com as imagens confocal demonstraram que a intensidade da fluorescência não muda de acordo com a região que é coletada no filme LS de BuPTCD. Por outro lado, no filme LS de PhPTCD foi verificado o contrário. Apesar da eficiência radiativa (ER) do PhPTCD ser 19% maior comparada ao BuPTCD quando ambos estão em solução (monômeros), a eficiência radiativa (ER) do filme LS de BuPTCD foi sempre maior que a do filme LS de PhPTCD (18%, 24% e 30%), embora os agregados J estejam diretamente relacionados à intensidade de fluorescência nos processos de emissão. Dessa forma, os resultados indicam que a ER não depende apenas dos agregados J, mas sugere que pode

depende da cristalinidade e da presença de outras espécies de agregados (H, HJ, A5, A6 e “nulos”). Como foi constatado, os resultados dos difratogramas de raios-X demonstraram que a porção da fase cristalina do filme LS de BuPTCD é mais significativa do que a do filme LS de PhPTCD. Ademais, os espectros de excitação sugeriram que além dos agregados H (não emissores) contribuírem com a emissão, no filme LS de BuPTCD os agregados H contribuem de forma mais significativa com a emissão que os agregados J, sendo que, no filme LS de PhPTCD o resultado mostra o contrário. Por outro lado, o FTIR indicou que a organização molecular nos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD é similar, sugerindo que a organização não influenciou a ER.

# Capítulo IX - Efeito do arranjo supramolecular dos filmes LS sobre a conversão interna

## 9.1 Filme LS de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico

Os espectros de absorção no UV-Vis e de emissão dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm de espessura, respectivamente, são apresentados na Figura 54. A excitação foi realizada em  $\lambda_{exc} = 250$  nm com objetivo de excitar o elétron de  $S_0 \rightarrow S_n$  visando investigar a conversão interna ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) nos filmes LS.

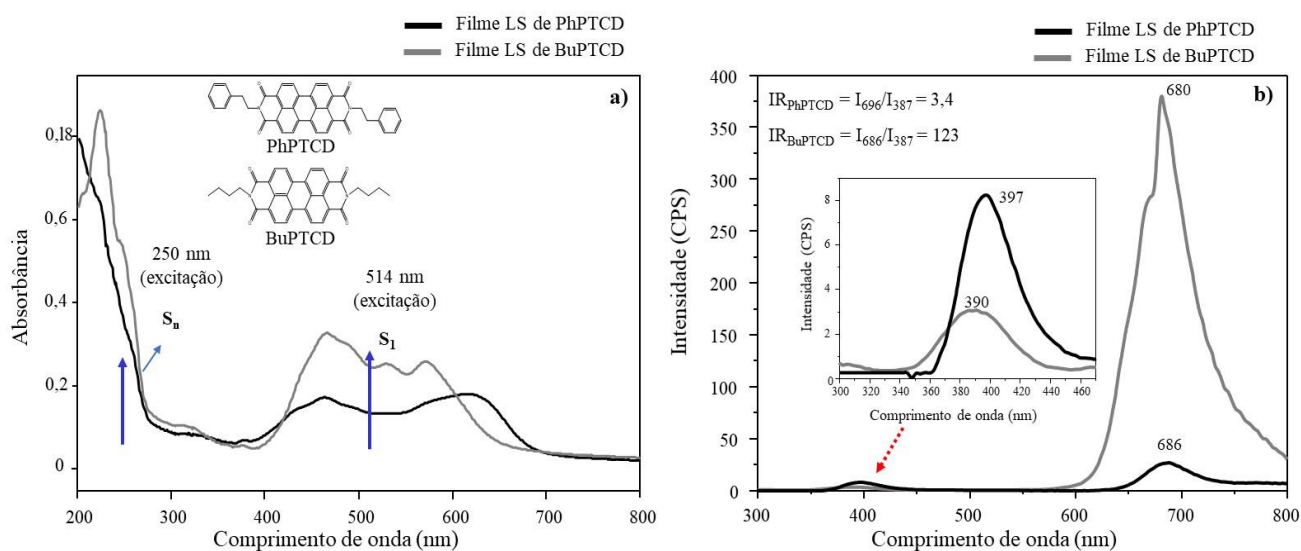


Figura 54: (a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com  $\lambda_{exc} = 250$  nm para os filmes LS (em substrato de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm de espessura, respectivamente.

Os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD quando excitados em  $\lambda_{exc} = 250$  nm apresentaram bandas de emissão em 680 e 686 nm, respectivamente (Figura 54b), que podem ser atribuídas ao decaimento não radiativo (conversão interna)  $S_2 \rightarrow S_1$  seguido por decaimento radiativo  $S_1 \rightarrow S_0$ , como foi discutido em 6.1. Além disso, no espectro de emissão de ambos os filmes é observada uma banda menos intensa atribuída ao decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$  (ver em 6.1), sendo que, no filme LS de BuPTCD a banda

está centrada em 390 nm e no LS de PhPTCD em 397 nm. A intensidade relativa ( $IR = IS_{1 \rightarrow S_0} / IS_{2 \rightarrow S_0}$ ) entre as bandas de emissão é de 123 para o BuPTCD e 3,4 para o PhPTCD. Dessa forma, os resultados demonstram que houve uma predominância dos processos não-radiativos (CI) entre  $S_2 \rightarrow S_1$  quando comparado com o decaimento radiativo  $S_2 \rightarrow S_0$  em ambos os filmes, corroborando com o que foi observado para as soluções e nos filmes fabricados via PVD (6.1). Além disso, comparando a CI  $S_2 \rightarrow S_1$  nos filmes LS com suas respectivas soluções (6.1), é observado que no filme LS de BuPTCD a CI é 6,1 vezes mais intensa que em sua solução, por outro lado, no filme LS de PhPTCD, este processo é 0,2 vezes menos intenso. Portanto, assim como foi verificado para os filmes PVD, este resultado mostra que o arranjo supramolecular está influenciando a CI dos filmes LS. É importante lembrar que os resultados encontrados para os filmes PVD (6.2) sugeriram que foi a diminuição dos agregados H em relação aos J que determinou a queda dos processos não radiativos (CI). Este fato está de acordo com os resultados encontrados da IR para os filmes LS. O filme LS de PhPTCD apresentou uma maior quantidade de agregados J do que o filme LS de BuPTCD, sendo que, foi no filme LS de PhPTCD que a CI ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) ocorreu de forma menos intensa.

Os espectros de absorção no UV-Vis e os de emissão de ambos os filmes LS tratados a 200 °C por 2 horas são apresentados nas Figuras 55a e 55b, respectivamente. Os espectros de absorção no UV-Vis e de emissão com excitação em  $\lambda_{exc} = 250$  nm foram obtidos com objetivo de verificar a influência do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas.

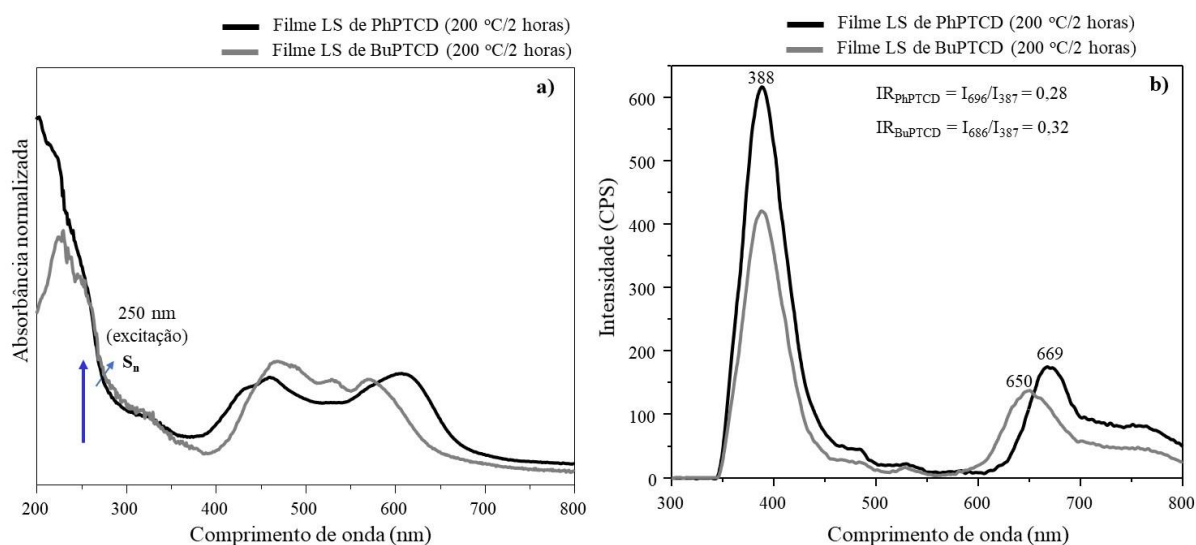


Figura 55: (a) espectros de absorção no UV-Vis e (b) de emissão com  $\lambda_{exc} = 250$  nm para os filmes LS (em substratos de quartzo) de BuPTCD e PhPTCD com 30 e 40 nm, respectivamente, após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas).

Pode-se verificar na Figura 55a que o espectro de absorção continua com o mesmo padrão de deslocamento *blue-shift* e *red-shift*, indicando um comportamento similar ao comparar a presença de agregados H e J entre os filmes LS após o tratamento térmico. Como pode ser observado, o filme LS de PhPTCD com 40 nm possui um deslocamento *red-shift* mais expressivo e sua banda atribuída ao agregado J (612 nm) é mais intensa que sua banda atribuída ao agregado H (461 nm). Dessa forma, isto sugere uma presença maior de agregados J nos filmes LS de PhPTCD com 40 nm em comparação ao filme LS de BuPTCD com 30 nm (Figura 55a).

A Figura 55b apresenta os espectros de emissão de ambos os filmes excitados em  $\lambda_{exc} = 250$  nm. É observado que ocorre uma diminuição da banda atribuída ao decaimento radiativo  $S_1 \rightarrow S_0$  e um aumento  $S_2 \rightarrow S_0$ . A IR ( $IR = I_{S_1 \rightarrow S_0} / I_{S_2 \rightarrow S_0}$ ) calculada entre as bandas de emissão 650 e 388 nm para o filme LS de BuPTCD foi de 0,32, e, entre bandas de emissão 669 e 388 nm do filme LS de PhPTCD foi de 0,28. O resultado indica que a relaxação eletrônica  $S_2 \rightarrow S_0$  aumentou de forma que ocorreu inversão da IR em ambos os

filmes. Ademais, pode ser verificado que o aumento do processo de relaxação de  $S_2 \rightarrow S_0$  no filme LS de BuPTCD foi de 383,3 vezes e no filme LS de PhPTCD foi de 12,1, indicando que foi no filme de BuPTCD onde o tratamento térmico produziu efeitos mais significativos.

A partir dos cálculos teóricos e da investigação do arranjo supramolecular do filme PVD de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas), foi verificado que o aumento do processo de emissão  $S_2 \rightarrow S_0$  está relacionado ao favorecimento de certos tipos de agregados (agregado J, agregado A5 e A6 (Figura 32)), juntamente com um ordenamento de longo alcance (cristalinidade) como discutido em 6.1. Dessa forma, o arranjo supramolecular dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas) também foram investigados.

Os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas) são exibidos nas Figuras 56a e 56b, respectivamente. Como pode ser observado no espectro de UV-Vis do filme LS de BuPTCD (Figura 56a), a banda atribuída ao agregado H (465 nm) possui uma sutil diminuição em relação a do agregado J (570 nm) após o tratamento térmico. Este resultado indica que o tratamento térmico do filme LS de BuPTCD favoreceu outros tipos de agregados (agregados J, A5 e A6) em relação ao H, seguindo o mesmo padrão que foi observado para ambos filmes PVD.

Em relação ao espectro de absorção no UV-Vis do filme LS de PhPTCD, as alterações também foram sutis, de forma que foi verificado um alargamento na banda atribuída aos agregados H (461 nm) e um estreitamento na do J (612 nm). Neste caso (LS de PhPTCD), o resultado sugere que os agregados H foram favorecidos em relação aos outros tipos de agregados (agregados J, A5 e A6), indo no sentido oposto ao observado

para todos os outros filmes tratados termicamente (PVD e LS de BuPTCD e PVD de PhPTCD). Neste sentido, é importante destacar que foi no filme LS de PhPTCD que o processo de relaxação de  $S_2 \rightarrow S_0$  aumentou de maneira menos significativa (12,1 vezes) entre todos os filmes investigados.

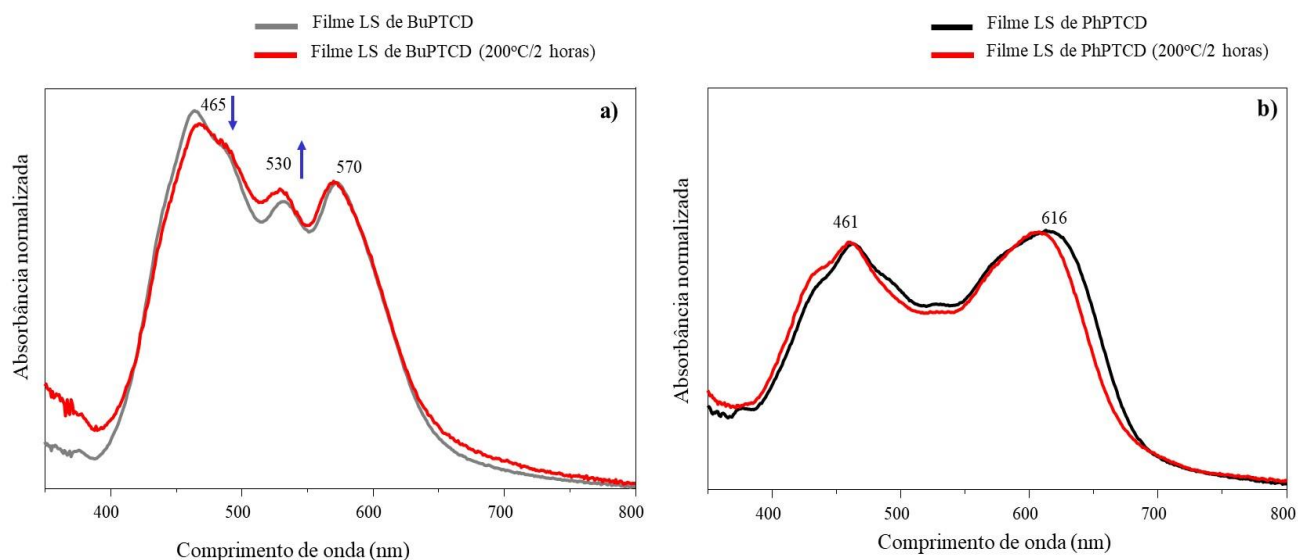


Figura 56: espectros de absorção no UV-Vis antes e após tratamento térmico (200 °C por 2 horas) dos filmes LS de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD de 30 e 40 nm, respectivamente, sobre quartzo.

Buscando verificar outras alterações do arranjo supramolecular que poderiam ter influenciado a emissão  $S_2 \rightarrow S_0$  dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD, foram investigadas a organização molecular e a cristalinidade. A Figura 57 exibe os espectros de FTIR obtidos no modo reflexão antes e após o tratamento térmico dos filmes LS de BuPTCD (Figura 57a) e PhPTCD (Figura 57b).

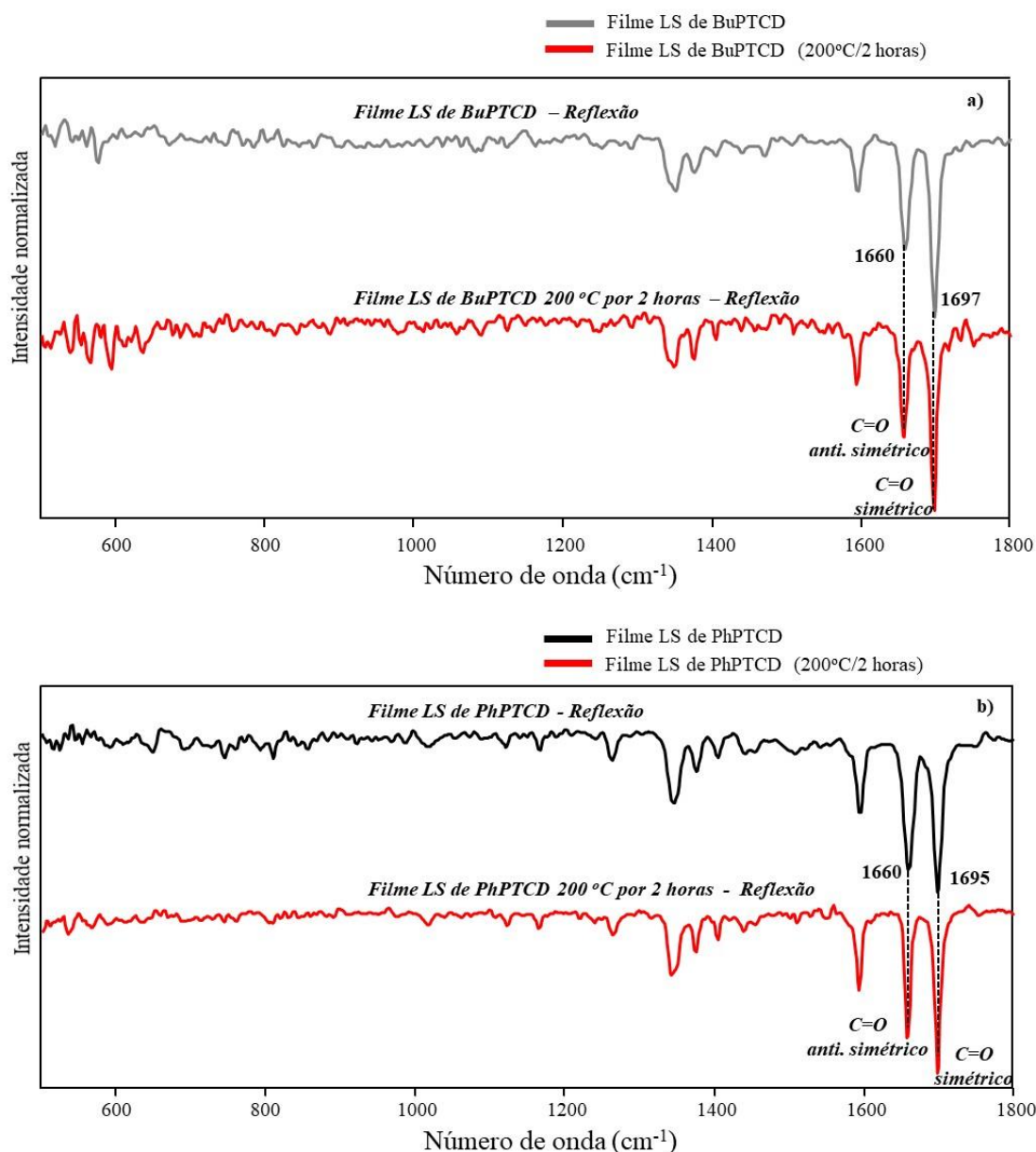


Figura 57: espectros de FTIR no modo reflexão para os filmes LS (em espelhos Au) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD antes e depois do tratamento térmico (200 °C por 2 horas).

A partir da comparação do espectro de FTIR do filme LS de BuPTCD antes e após o tratamento térmico, pode ser observado que não houve alterações significativas, indicando que não há mudança na organização molecular do filme LS de BuPTCD (Figura 57a). O espectro de FTIR do filme LS de PhPTCD (Figura 57b) exibiu um aumento sutil na intensidade relativa da banda em 1695 cm<sup>-1</sup> após o tratamento térmico. É importante lembrar que esta banda é atribuída ao estiramento C=O simétrico, cujo

momento de dipolo está contido no plano do cromóforo e direcionado perpendicularmente a sua base menor. Além disso, o campo elétrico da luz de uma medida de FTIR no modo reflexão está orientado preferencialmente perpendicular ao substrato, sendo que, a intensidade é máxima quando o momento de dipolo da molécula estiver paralelo ao campo elétrico da luz (4.4). Dessa forma, este resultado indica que ocorreu um aumento na inclinação da molécula de PhPTCD em relação ao substrato. Portanto, os resultados de FTIR indicam que apenas no filme LS de PhPTCD houve uma mudança na orientação molecular após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas).

Os difratogramas de raios X obtidos para os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD antes e após o tratamento térmico são exibidos na Figura 58a e 58b, respectivamente.

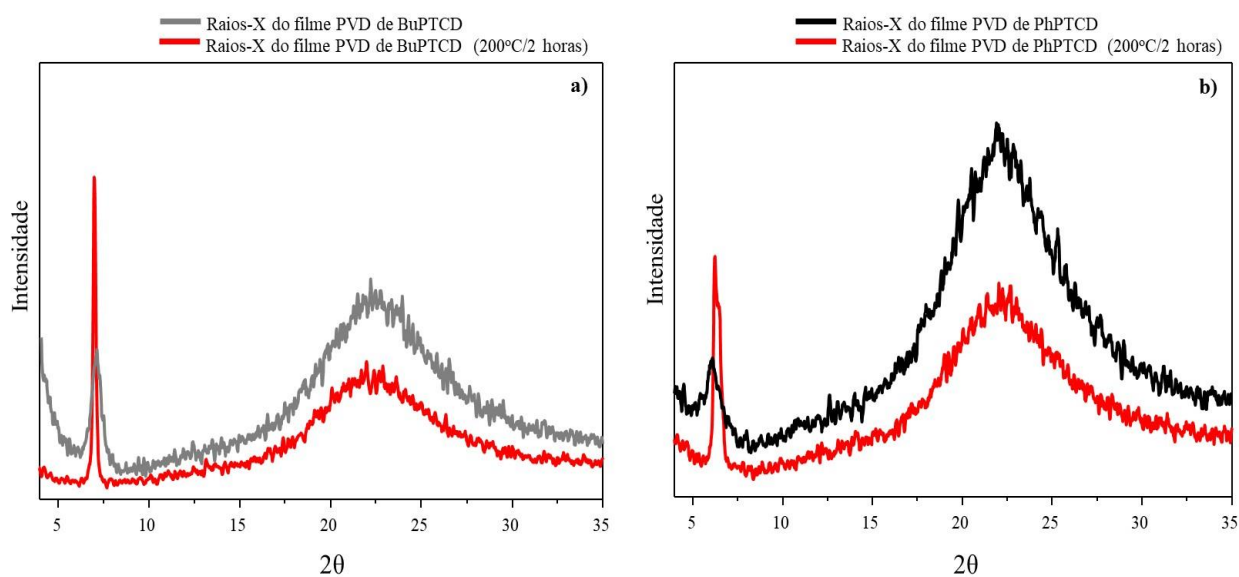


Figura 58: difratogramas de raios X para os filmes LS (em substrato de quartzo) de (a) BuPTCD e (b) PhPTCD com 35 e 37 camadas, respectivamente, antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas). Intensidade em escala.

Os difratogramas de raios X do filme LS de BuPTCD antes e após o tratamento térmico exibiram o mesmo pico em  $2\theta = 6,9^\circ$ , porém, a intensidade do pico aumentou após o tratamento térmico. Isto indica que o tratamento térmico aumentou a fração da fase

cristalina presente no filme LS de BuPTCD <sup>146</sup>. Este mesmo comportamento é verificado para o filme LS de PhPTCD (Figura 58b). Os difratogramas de raios X do filme de PhPTCD antes e após o tratamento térmico exibiram um pico em  $2\theta = 6,3^\circ$ , sendo que a intensidade do mesmo também passou a ser maior após o tratamento térmico (Figura 58b), sugerindo um aumento da fração da fase cristalina no filme. Estes resultados sugerem que a fase cristalina pode estar contribuindo para o aumento da emissão  $S_2 \rightarrow S_0$ . Como foi verificado na literatura, além do aumento da fase cristalina do filme melhorar as transições  $S_0 \rightarrow S_2$  <sup>86</sup>, o mesmo também contribui para uma emissão mais intensa <sup>113,121-123,126</sup>. Contudo, em relação a emissão, é importante ressaltar que os trabalhos referenciados acima são relacionados ao decaimento entre  $S_1 \rightarrow S_0$ .

Sendo assim, os resultados de FTIR apontaram que as moléculas de BuPTCD não mudaram sua organização, enquanto que a de PhPTCD exibiu uma leve inclinação em relação a superfície do substrato. Além disso, em ambos os filmes LS a fase cristalina aumentou com o tratamento térmico. Dessa forma, pode-se considerar que o tratamento térmico afetou a organização e a cristalinidade dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD de forma muito semelhante, enquanto que o processo de relaxação de  $S_2 \rightarrow S_0$  de ambos os filmes alterou de maneira distinta (o decaimento  $S_2 \rightarrow S_0$  aumentou 383,3 vezes no filme de BuPTCD e 12,1 no de PhPTCD após o tratamento térmico).

Portanto, as mudanças que ocorrem de forma distinta entre os filmes LS de BuPTCD e PhPTCD após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas) foram verificadas apenas nos espectros de absorção no UV-Vis. Verificou-se que enquanto que no filme LS de BuPTCD houve uma diminuição de agregados H e o favorecimento de outros tipos de agregados (agregados J, A5 e A6), no filme LS PhPTCD foi o contrário (um aumento dos agregados H em relação a outros tipos de agregados (agregados J, A5 e A6)).

Por fim, os espectros de absorção no UV-Vis dos filmes PVD e LS de ambos os perilenos (antes e após o tratamento térmico (200 °C por 2 horas)) foram plotados (Figura 59) com intuito de investigar se o favorecimento dos agregados H no filme LS de PhPTCD após o tratamento térmico leva seu espectro a distinguir dos demais (PVD e LS de BuPTCD e PVD de PhPTCD).

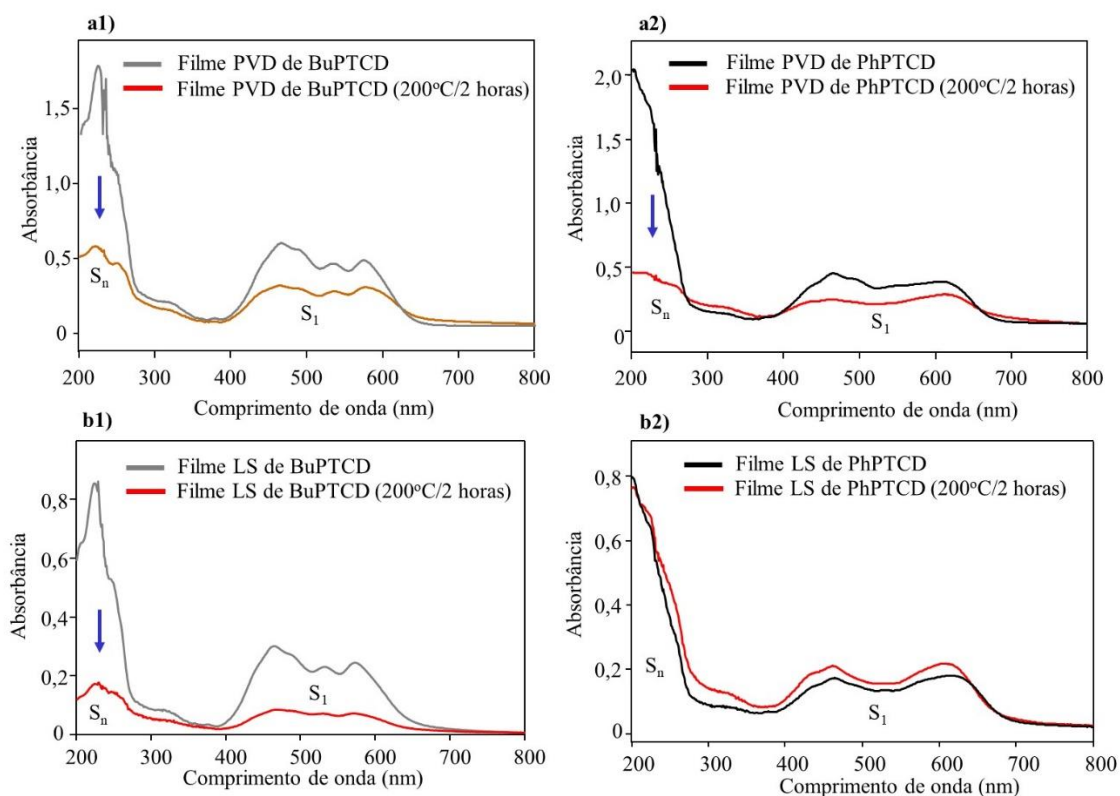


Figura 59: espectros de absorção no UV-Vis antes e após tratamento térmico (200 °C por 2 horas) dos filmes PVD de (a1) BuPTCD e (a2) PhPTCD e LS de BuPTCD (b1) e PhPTCD (b2) sobre quartzo.

Os resultados mostram que o efeito do tratamento térmico sobre o filme LS de PhPTCD (Figura 59b2) foi diferente dos demais filmes (Figura 59a1, 59a2 e 59b1). Pode ser observado que seu espectro de absorção no UV-Vis (Figura 59b2) foi o único que não apresentou uma diminuição na intensidade relativa entre as bandas de absorção  $IS_0 \rightarrow S_n / IS_0 \rightarrow S_1$ . Este resultado corrobora com o fato do filme LS de PhPTCD ser o único filme em que o tratamento térmico favoreceu a presença de agregados H. Portanto, além

dos resultados sugerirem que os agregados H influenciaram de forma menos significativa a banda de absorção  $S_n$ , também indicam que intensidade relativa entre as bandas de absorção  $IS_{0 \rightarrow S_n}/IS_{0 \rightarrow S_1}$  é um parâmetro importante para analisar o decaimento  $S_2 \rightarrow S_0$ .

## **9.2 Conclusão da influência do arranjo supramolecular dos filmes LS sobre a emissão $S_2 \rightarrow S_0$**

O espectro de emissão do filme LS de BuPTCD apresentou um aumento de 6,2 vezes na intensidade relativa de emissão ( $IR = IS_{1 \rightarrow S_0}/IS_{2 \rightarrow S_0}$ ) em relação a sua solução. Contudo, o filme LS de PhPTCD diminuiu para 0,2 de sua solução, revelando a influência dos diferentes arranjos supramoleculares sobre a conversão interna entre  $S_2 \rightarrow S_1$ . Além disso, após o tratamento térmico foi observado que a emissão de  $S_2 \rightarrow S_0$  aumentou 383,3 vezes para o filme LS de BuPTCD e 12,1 para o filme de PhPTCD, demonstrando que os filmes foram afetados de maneira distinta, sendo que o filme de BuPTCD foi o que apresentou maior alteração na conversão interna. As medidas de FTIR revelaram que não houveram mudanças significativas na organização molecular de ambos os filmes. Ademais, foi verificado que a fase cristalina aumentou para ambos os filmes. Contudo, a maior diferença encontrada antes e após o tratamento térmico dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD foi no favorecimento de agregados. Enquanto que o tratamento térmico favoreceu agregados H no filme LS de PhPTCD, no filme LS de BuPTCD foi o oposto. Dessa forma, isto é um indicativo que os agregados J possuem uma influência significativa no aumento da emissão de  $S_2 \rightarrow S_0$ .

## Capítulo X - Conclusões gerais

Os resultados encontrados neste trabalho demonstram que a diferença entre as estruturas químicas das moléculas de BuPTCD e PhPTCD foram fundamentais para produzir arranjos supramoleculares distintos, tanto no filme PVD quanto no LS. O arranjo supramolecular do filme PVD de BuPTCD apresentou diferenças importantes em relação ao filme PVD de PhPTCD, como: i) a organização da molécula do BuPTCD é *head-on* e a do PhPTCD é *face-on*, ii) os agregados H estão mais presentes no filme PVD de BuPTCD; iii) a rugosidade do filme PVD de BuPTCD é menor que a do PhPTCD e iv) o filme PVD de BuPTCD é cristalino e o filme PVD de PhPTCD é amorfo.

Já as diferenças entre os arranjos supramoleculares dos filmes LS de BuPTCD e PhPTCD foram: i) o filme LS de BuPTCD possui maior quantidade de agregados H que o de PhPTCD; ii) a rugosidade do filme LS de BuPTCD é menor que a do PhPTCD e iii) apesar de ambos os filmes serem cristalinos, a fração da fase cristalina é mais significativa no filme LS de BuPTCD. Portanto, isto mostra que os filmes fabricados com o BuPTCD foram os que apresentaram menor rugosidade, maior quantidade de agregados H e são mais cristalinos. Este resultado sugere que o fato do cromóforo do BuPTCD não estar torcido como o do PhPTCD, levando-o a uma interação intermolecular  $\pi$ - $\pi$  mais efetiva, pode estar contribuindo para essas características em seus filmes.

Os resultados também mostraram que as técnicas de fabricação (PVD e LS) são vertentes importantes para as características dos arranjos supramoleculares dos filmes finos. O arranjo supramolecular dos filmes PVD e LS de BuPTCD possuem diferenças importantes, como: i) em ambos os filmes a organização do BuPTCD é *head-on*, porém, no filme LS a inclinação vertical é maior em relação ao substrato e ii) o filme PVD é menos rugoso e possui maior quantidade de agregados H que o LS. Já a diferença do

arranjo supramolecular do filme PVD de PhPTCD foi mais significativa em relação ao LS de PhPTCD: i) enquanto a organização do PhPTCD é *face-on* no filme PVD, no LS é *head-on*; ii) o filme PVD de PhPTCD é menos rugoso e possui mais agregados H que o LS e iii) o filme PVD de PhPTCD é amorfo e o LS é cristalino. Sendo assim, os resultados revelam que para ambas as moléculas a técnica de fabricação PVD foi a que possibilitou produzir filmes com menor valor de rugosidade e maior quantidade de agregados H.

Complementarmente, foi verificado que o arranjo supramolecular influencia de forma significativa as propriedades ópticas dos filmes, sobretudo os agregados e a cristalinidade. Constatou-se que a ER não possui uma forte dependência dos agregados J (emissores), pois os filmes com maiores quantidades destes agregados (filme PVD e LS de PhPTCD) foram os que apresentaram os menores valores de ER. Além disso, os resultados apontaram que a presença de outros agregados (H, HJ, A5, A6 e “nulos”) e a cristalinidade podem estar contribuindo para que os filmes PVD e LS de BuPTCD tenham maior ER. Ainda neste sentido, os resultados indicaram também que o favorecimento dos agregados J, A5, A6 e da cristalinidade, podem dificultar o processo de CI. O tratamento térmico dos filmes PVD (BuPTCD e PhPTCD) e LS (BuPTCD) produziram um favorecimento dos agregados J, A5, A6 e da cristalinidade, com exceção do filme LS de PhPTCD, onde apenas a cristalinidade foi favorecida. Contudo, neste último caso (filme LS de PhPTCD), a CI foi pouco reduzida.

Dessa forma, este trabalho revelou que tanto a estrutura química da molécula quanto a técnica de fabricação de filmes finos são parâmetros importantes para as características do arranjo supramolecular e, conseqüentemente, para as propriedades ópticas dos filmes finos de derivados de perilenos. Portanto, tais parâmetros devem ser considerados na definição da aplicação destes filmes finos, pois ambas possuem influência sobre o arranjo supramolecular.

## Referências:

- (1) Heimel, G.; Salzmann, I.; Duhm, S.; Koch, N. Design of Organic Semiconductors from Molecular Electrostatics †. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 359–377. <https://doi.org/10.1021/cm1021257>.
- (2) Chang, Y.-F.; Chiu, Y.-C.; Chang, H.-W.; Wang, Y.-S.; Shih, Y.-L.; Wu, C.-H.; Liu, Y.-L.; Lin, Y.-S.; Meng, H.-F.; Chi, Y.; Huang, H.-L.; Tseng, M.-R.; Lin, H.-W.; Zan, H.-W.; Horng, S.-F.; Juang, J.-Y. Interface and Thickness Tuning for Blade Coated Small-Molecule Organic Light-Emitting Diodes with High Power Efficiency. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (12), 123101. <https://doi.org/10.1063/1.4821881>.
- (3) Yadav, S.; Srivastava, P. K.; Ghosh, S. Small  $\pi$ -Conjugated Organic Molecules Based Transistor and Inverter with Cu Electrodes. *Org. Electron.* **2013**, *14* (12), 3415–3422. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.09.008>.
- (4) Williams, G.; Aziz, H. The Effect of Charge Extraction Layers on the Photo-Stability of Vacuum-Deposited versus Solution-Coated Organic Solar Cells. *Org. Electron.* **2014**, *15* (1), 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.10.017>.
- (5) Sekitani, T.; Someya, T. Stretchable, Large-Area Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (20), 2228–2246. <https://doi.org/10.1002/adma.200904054>.
- (6) Bao, Z.; Feng, Y.; Dodabalapur, A.; Raju, V. R.; Lovinger, A. J. High-Performance Plastic Transistors Fabricated by Printing Techniques. *Chem. Mater.* **1997**, *9* (6), 1299–1301. <https://doi.org/10.1021/cm9701163>.
- (7) Salzmann, I.; Nabok, D.; Oehzelt, M.; Duhm, S.; Moser, A.; Heimel, G.; Puschnig, P.; Ambrosch-Draxl, C.; Rabe, J. P.; Koch, N. Structure Solution of the 6,13-Pentacenequinone Surface-Induced Polymorph by Combining X-Ray Diffraction Reciprocal-Space Mapping and Theoretical Structure Modeling. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (2), 600–606. <https://doi.org/10.1021/cg1015143>.
- (8) Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogués, C.; Pan, X.; Garnier, F. Evidence for N-Type Conduction in a Perylene Tetracarboxylic Diimide Derivative. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (3), 242–245. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080312>.

- (9) Ivri, J.; Burshtein, Z.; Miron, E.; Reisfeld, R.; Eyal, M. The Perylene Derivative BASF-241 Solution as a New Tunable Dye Laser in the Visible. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26* (9), 1516–1520. <https://doi.org/10.1109/3.102629>.
- (10) ICE, H.; ICLI, S.; SAYIL, Ç. Synthesis and Properties of a New Photostable Soluble Perylene Dye : N,N'-Di-(1-Dehydroabietyl) Perylene-3,4,9,10-Bis(Dicarboximide). *Spectrosc. Lett.* **1998**, *31* (8), 1643–1647. <https://doi.org/10.1080/00387019808007441>.
- (11) Jiang, C.; Alexander, R.; Kagi, R. I.; Murray, A. P. Origin of Perylene in Ancient Sediments and Its Geological Significance. *Org. Geochem.* **2000**, *31* (12), 1545–1559. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00074-7).
- (12) W. Herbst and K. Hunger. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*; 2nd, Ed.; WILEY-VCH, 1997.
- (13) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R. Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (45), 11057–11066. <https://doi.org/10.1021/ja000991g>.
- (14) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics. *Adv. Mater.* **2002**, *14* (2), 99–117. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020116\)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020116)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9).
- (15) Chu, X.; Guan, M.; Zhang, Y.; Li, Y.; Liu, X.; Zhu, Z.; Wang, B.; Zeng, Y. Influences of Organic–Inorganic Interfacial Properties on the Performance of a Hybrid near-Infrared Optical Upconverter. *RSC Adv.* **2013**, *3* (45), 23503. <https://doi.org/10.1039/c3ra43143f>.
- (16) Ramírez, M. G.; Quintana, J. A.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Retolaza, A.; Merino, S.; Díaz-García, M. A. Perylenediimide-Based Distributed Feedback Lasers with Holographic Relief Gratings on Dichromated Gelatine. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114* (3), 033107. <https://doi.org/10.1063/1.4813873>.
- (17) Choi, J.; Lee, W.; Sakong, C.; Yuk, S. B.; Park, J. S.; Kim, J. P. Facile Synthesis and Characterization of Novel Coronene Chromophores and Their Application to

- LCD Color Filters. *Dye. Pigment.* **2012**, *94* (1), 34–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.11.009>.
- (18) Szelke, H.; Schübel, S.; Harenberg, J.; Krämer, R. A Fluorescent Probe for the Quantification of Heparin in Clinical Samples with Minimal Matrix Interference. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (10), 1667. <https://doi.org/10.1039/b917287d>.
- (19) Ribeiro, T.; Raja, S.; Rodrigues, A. S.; Fernandes, F.; Baleizão, C.; Farinha, J. P. S. NIR and Visible Perylenediimide-Silica Nanoparticles for Laser Scanning Bioimaging. *Dye. Pigment.* **2014**, *110*, 227–234.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.03.026>.
- (20) Keil, C.; Graaf, H.; Baumgärtel, T.; Trenkmann, I.; Schlettwein, D. Intralayer vs. Interlayer Electronic Coupling in Perylene Imide Thin Films. *Org. Electron.* **2013**, *14* (11), 2833–2839. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.07.030>.
- (21) Kozma, E.; Kotowski, D.; Catellani, M.; Luzzati, S.; Famulari, A.; Bertini, F. Synthesis and Characterization of New Electron Acceptor Perylene Diimide Molecules for Photovoltaic Applications. *Dye. Pigment.* **2013**, *99* (2), 329–338.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.05.011>.
- (22) Niu, X.; Yang, W.; Guo, H.; Ren, J.; Gao, J. Highly Sensitive and Selective Dopamine Biosensor Based on 3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Acid Functionalized Graphene Sheets/Multi-Wall Carbon Nanotubes/Ionic Liquid Composite Film Modified Electrode. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *41*, 225–231.  
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.08.025>.
- (23) Li, H.; Li, J.; Xu, Q.; Yang, Z.; Hu, X. A Derivative Photoelectrochemical Sensing Platform for 4-Nitrophenolate Contained Organophosphates Pesticide Based on Carboxylated Perylene Sensitized Nano-TiO<sub>2</sub>. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *766*, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.038>.
- (24) Zhong, L.; Xing, F.; Bai, Y.; Zhao, Y.; Zhu, S. Aspartic Acid Functionalized Water-Soluble Perylene Diimide as “Off–On” Fluorescent Sensor for Selective Detection Cu<sup>2+</sup> and ATP. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *115*, 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.039>.
- (25) Ramesh, M.; Lin, H.-C.; Chu, C.-W. Organic Thin Film Transistors as Selective Sensing Platforms for Hg<sup>2+</sup> Ions and the Amino Acidcysteine. *Biosens.*

- Bioelectron.* **2013**, *42*, 76–79. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.10.050>.
- (26) Makowiecki, J.; Piosik, E.; Neunert, G.; Stolarski, R.; Piecek, W.; Martynski, T. Molecular Organization of Perylene Derivatives in Langmuir–Blodgett Multilayers. *Opt. Mater. (Amst)*. **2015**, *46*, 555–560. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.025>.
- (27) Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14. <https://doi.org/10.1039/df9500900014>.
- (28) Birks, J. B.; Easterly, C. E.; Christophorou, L. G. Stokes and Anti-Stokes Fluorescence of 1,12-benzoperylene in Solution. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66* (9), 4231–4236. <https://doi.org/10.1063/1.434498>.
- (29) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edit.; University of Maryland School of Medicine Baltimore, Maryland, USA, 2006.
- (30) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th ed.; College, S., Ed.; New York, 1996.
- (31) Birks, J. B. Energy Transfer in Organic Phosphors. *Phys. Rev.* **1954**, *94* (6), 1567–1573. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1567>.
- (32) Geldof, P. A.; Rettschnick, R. P. H.; Hoytink, G. J. Fluorescence from the Second Excited Singlets of Pyrene and 3,4-Benzopyrene. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4* (2), 59–61. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)85066-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)85066-9).
- (33) Nakajima, A. Fluorescence Emission in the Gas Phase of Several Aromatic Hydrocarbons. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45* (6), 1687–1695. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.1687>.
- (34) Quinkert, G. Molecular Photochemistry. Von N. J. Turro. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1965. 1. Aufl., XIII, 286 S., Zahlr. Abb., Geb. DM 55.–. *Angew. Chemie* **1967**, *79* (16), 730–730. <https://doi.org/10.1002/ange.19670791617>.
- (35) Hercules, D. M. SOME ASPECTS OF FLUORESCENCE AND PHOSPHORESCENCE ANALYSIS. *Anal. Chem.* **1966**, *38* (12), 29A-43A. <https://doi.org/10.1021/ac60244a723>.

- (36) Herre, W. Ralph S. Becker: Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney 1969. 283 Seiten. Preis: 140 S. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1970**, 74 (3), 310–310. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19700740331>.
- (37) Wu, Y.; Li, B.; Wang, W.; Bai, F.; Liu, M. Coordination Assisted Molecular Assemblies of Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acid with Copper (II) Ion at the Air/Water Interface. *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, 23 (5), 605–609. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(03\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(03)00057-2).
- (38) Piosik, E.; Synak, A.; Martyński, T. Influence of Chlorine Atoms in Bay Positions of Perylene-Tetracarboxylic Acids on Their Spectral Properties in Langmuir-Blodgett Films. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, 189, 374–380. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.043>.
- (39) Lee, S. H.; Jamison, A. C.; Hoffman, D. M.; Jacobson, A. J.; Lee, T. R. Preparation and Characterization of Polymeric Thin Films Containing Gold Nanoshells via Electrostatic Layer-by-Layer Self-Assembly. *Thin Solid Films* **2014**, 558, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.021>.
- (40) Kim, J. Y.; Chung, I. J. Photoelectrochemical Processes in Organic Semiconductor: Ambipolar Perylene Diimide Thin Film. *Phys. B Condens. Matter* **2018**, 533, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.063>.
- (41) Alessio, P.; Braunger, M. L.; Aroca, R. F.; de Almeida Olivati, C.; Constantino, C. J. L. Supramolecular Organization-Electrical Properties Relation in Nanometric Organic Films. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (21), 12055–12064. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03093>.
- (42) Gengler, R. An Introduction to the Hybrid Langmuir-Schaefer Approach. In *A modified Langmuir Schaefer method for the creation of functional thin films*; 2010; p 37.
- (43) Langmuir, I.; Schaefer, V. J. Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (6), 1351–1360. <https://doi.org/10.1021/ja01273a023>.
- (44) Pandey, R. K.; Singh, A. K.; Upadhyay, C.; Prakash, R. Molecular Self Ordering and Charge Transport in Layer by Layer Deposited Poly (3,3''-

- Dialkylquaterthiophene) Films Formed by Langmuir-Schaefer Technique. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116* (9), 094311. <https://doi.org/10.1063/1.4894515>.
- (45) Rębarz, M.; Wojdyła, M.; Bała, W.; Łukasiak, Z. Study of Excited States in Thin Films of Perylene Derivatives by Photoluminescence and Absorption Spectroscopy. *Opt. Mater. (Amst)*. **2008**, *30* (5), 774–776. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.02.035>.
- (46) Bertocello, P.; Ugo, P. Preparation and Voltammetric Characterization of Electrodes Coated with Langmuir-Schaefer Ultrathin Films of Nafion®. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14* (4), 517–522. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000400005>.
- (47) Sorkio, A. E.; Vuorimaa-Laukkanen, E. P.; Hakola, H. M.; Liang, H.; Ujula, T. A.; Valle-Delgado, J. J.; Österberg, M.; Yliperttula, M. L.; Skottman, H. Biomimetic Collagen I and IV Double Layer Langmuir-Schaefer Films as Microenvironment for Human Pluripotent Stem Cell Derived Retinal Pigment Epithelial Cells. *Biomaterials* **2015**, *51*, 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.02.005>.
- (48) Semeraro, P.; Syrgiannis, Z.; Bettini, S.; Giancane, G.; Guerra, F.; Fraix, A.; Bucci, C.; Sortino, S.; Prato, M.; Valli, L. Singlet Oxygen Photo-Production by Perylene Bisimide Derivative Langmuir-Schaefer Films for Photodynamic Therapy Applications. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *553*, 390–401. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.037>.
- (49) Braunger, M. L. Fabrication and Electrical Characterization of Solar Cells from Organic Thin Films, Universidade Estadual Paulista, 2015.
- (50) Ali, M.; Syed, W. A. A.; Zubair, M.; Shah, N. A.; Mehmood, A. Physical Properties of Sb-Doped CdSe Thin Films by Thermal Evaporation Method. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *284*, 482–488. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.122>.
- (51) Xing, X.; Zhong, L.; Zhang, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Chen, E.; Xiao, L.; Gong, Q. Essential Differences of Organic Films at the Molecular Level via Vacuum Deposition and Solution Processes for Organic Light-Emitting Diodes. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (48), 25405–25408. <https://doi.org/10.1021/jp410547w>.
- (52) X. The Bakerian Lecture. —Experimental Relations of Gold (and Other Metals)

- to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1857**, *147*, 145–181.  
<https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>.
- (53) Linstead, R. P. 212. Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring Matters. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016. <https://doi.org/10.1039/jr9340001016>.
- (54) Karasek, F. W.; Decius, J. C. Observations Concerning Polymorphic Crystalline Modifications of the Phthalocyanines 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (18), 4716–4717. <https://doi.org/10.1021/ja01138a518>.
- (55) Hofmockel, R.; Zschieschang, U.; Kraft, U.; Rödel, R.; Hansen, N. H.; Stolte, M.; Würthner, F.; Takimiya, K.; Kern, K.; Pflaum, J.; Klauk, H. High-Mobility Organic Thin-Film Transistors Based on a Small-Molecule Semiconductor Deposited in Vacuum and by Solution Shearing. *Org. Electron.* **2013**, *14* (12), 3213–3221. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.09.003>.
- (56) Polkehn, M.; Tamura, H.; Eisenbrandt, P.; Haacke, S.; Méry, S.; Burghardt, I. Molecular Packing Determines Charge Separation in a Liquid Crystalline Bisthiophene–Perylene Diimide Donor–Acceptor Material. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (7), 1327–1334. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00277>.
- (57) Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 962–1052.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00188>.
- (58) Volpati, D.; Job, A. E.; Aroca, R. F.; Constantino, C. J. L. Molecular and Morphological Characterization of Bis Benzimidazo Perylene Films and Surface-Enhanced Phenomena. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (13), 3894–3902.  
<https://doi.org/10.1021/jp077588h>.
- (59) Antunes, P. A.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R.; Duff, J. Reflection Absorption Infrared Spectra of Thin Solid Films. Molecular Orientation and Film Structure. *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55* (10), 1341–1346.  
<https://doi.org/10.1366/0003702011953450>.
- (60) Liu, S.-G.; Sui, G.; Cormier, R. A.; Leblanc, R. M.; Gregg, B. A. Self-Organizing Liquid Crystal Perylene Diimide Thin Films: Spectroscopy, Crystallinity, and Molecular Orientation. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (6), 1307–1315.

<https://doi.org/10.1021/jp013254v>.

- (61) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem. Commun.* **2004**, No. 14, 1564–1579. <https://doi.org/10.1039/B401630K>.
- (62) Liu, D.; Feyter, S. De; Cotlet, M.; Wiesler, U.-M.; Weil, T.; Herrmann, A.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. Fluorescent Self-Assembled Polyphenylene Dendrimer Nanofibers. *Macromolecules* **2003**, *36* (22), 8489–8498. <https://doi.org/10.1021/ma0348573>.
- (63) Yan, P.; Chowdhury, A.; Holman, M. W.; Adams, D. M. Self-Organized Perylene Diimide Nanofibers. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (2), 724–730. <https://doi.org/10.1021/jp046133e>.
- (64) Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F. Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled  $\pi$ - $\pi$  Stacks of Perylene Bisimide Dyes. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (2), 436–449. <https://doi.org/10.1002/chem.200600889>.
- (65) Kaiser, T. E.; Wang, H.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Supramolecular Construction of Fluorescent J-Aggregates Based on Hydrogen-Bonded Perylene Dyes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (29), 5541–5544. <https://doi.org/10.1002/anie.200701139>.
- (66) Kaiser, T. E.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure–Property Relationship, Nucleation–Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (19), 6719–6732. <https://doi.org/10.1021/ja900684h>.
- (67) Del Caño, T.; Duff, J.; Aroca, R. Molecular Spectra and Molecular Organization in Thin Solid Films of Bis(Neopentylimido) Perylene. *Appl. Spectrosc.* **2002**, *56* (6), 744–750. <https://doi.org/10.1366/000370202760077478>.
- (68) Kam, A.; Aroca, R.; Duff, J.; Tripp, C. P. Evolution of the Molecular Organization in Bis( n -Propylimido)Perylene Films under Thermal Annealing. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (1), 172–176. <https://doi.org/10.1021/cm970299t>.
- (69) Rodríguez-llorente, S.; Aroca, R.; Duff, J. Spectroscopic Characterization of Thin

- Solid Films of a Bis(Chlorobenzylimidoperyleneimido)Octane Derivative. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8 (3), 629–632. <https://doi.org/10.1039/a707268f>.
- (70) Aléssio, P. P. Poliuretana Contendo Corante Azóico e Espaçador Tipo Biscarbonato Como Material Para Fabricação de Filmes Nanoestruturados., Universidade Estadual Paulista, 2008.
- (71) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- (72) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, 37 (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (73) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, 58 (8), 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- (74) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (45), 11623–11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- (75) Clark, A. E.; Qin, C.; Li, A. D. Q. Beyond Exciton Theory: A Time-Dependent DFT and Franck–Condon Study of Perylene Diimide and Its Chromophoric Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (24), 7586–7595. <https://doi.org/10.1021/ja0687724>.
- (76) Ambrosek, D.; Marciniak, H.; Lochbrunner, S.; Tatchen, J.; Li, X.-Q.; Würthner, F.; Kühn, O. Photophysical and Quantum Chemical Study on a J-Aggregate Forming Perylene Bisimide Monomer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (39), 17649. <https://doi.org/10.1039/c1cp21624d>.
- (77) Zhanpeisov, N. U.; Nishio, S.; Fukumura, H. Density Functional Theory Study of Vibrational Properties of the 3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Molecule: IR, Raman, and UV-Vis Spectra. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 105 (4), 368–375. <https://doi.org/10.1002/qua.20712>.

- (78) Adamo, C.; Jacquemin, D. The Calculations of Excited-State Properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (3), 845–856. <https://doi.org/10.1039/C2CS35394F>.
- (79) Comba, P.; Hambley, T.; Martin, B. *Modeling of Molecular Properties*, 2009th ed.; 2011.
- (80) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (81) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V., and D. J. F. Gaussian 16. 2016.
- (82) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33* (5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>.
- (83) Volpati, D.; Aoki, P. H. B.; Dantas, C. A. R.; Paulovich, F. V.; De Oliveira, M. C. F.; Oliveira, O. N.; Riul, A.; Aroca, R. F.; Constantino, C. J. L. Toward the Optimization of an E-Tongue System Using Information Visualization: A Case Study with Perylene Tetracarboxylic Derivative Films in the Sensing Units. *Langmuir* **2012**, *28* (1), 1029–1040. <https://doi.org/10.1021/la203641a>.
- (84) Vasseur, K.; Rolin, C.; Vandezande, S.; Temst, K.; Froyen, L.; Heremans, P. A Growth and Morphology Study of Organic Vapor Phase Deposited Perylene Diimide Thin Films for Transistor Applications. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (6), 2730–2737. <https://doi.org/10.1021/jp909242n>.
- (85) Del Caño, T.; Antonio de Saja, J.; Aroca, R. F. Exciplex Emission in Mixed Films of Vanadylphthalocyanine and N,N'-Bis(Neopentyl)-3,4,9,10-Perylenebis(Dicarboximide). *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377* (3–4), 347–353. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01137-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01137-0).
- (86) Hasche, T.; Canzler, T. W.; Scholz, R.; Hoffmann, M.; Schmidt, K.; Frauenheim, T.; Leo, K. Coherent External and Internal Phonons in Quasi-One-Dimensional Organic Molecular Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86* (18), 4060–4063.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.4060>.

- (87) Aroca, R. F.; Constantino, C. J. L.; Duff, J. Surface-Enhanced Raman Scattering and Imaging of Langmuir–Blodgett Monolayers of Bis(Phenethylimido)Perylene on Silver Island Films. *Appl. Spectrosc.* **2000**, *54* (8), 1120–1125. <https://doi.org/10.1366/0003702001950913>.
- (88) Antunes, P. A.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R. F.; Duff, J. Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of Perylene Tetracarboxylic Derivatives with Varying Alkyl Chain Length: Film Packing and Surface-Enhanced Fluorescence Studies. *Langmuir* **2001**, *17* (10), 2958–2964. <https://doi.org/10.1021/la001514e>.
- (89) Oltean, M.; Calborean, A.; Mile, G.; Vidrighin, M.; Iosin, M.; Leopold, L.; Maniu, D.; Leopold, N.; Chiş, V. Absorption Spectra of PTCDI: A Combined UV–Vis and TD-DFT Study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *97*, 703–710. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.056>.
- (90) Houari, Y.; Laurent, A. D.; Jacquemin, D. Spectral Signatures of Perylene Diimide Derivatives: Insights From Theory. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (42), 21682–21691. <https://doi.org/10.1021/jp407104m>.
- (91) LOPEZARBELOA, F.; MARTINEZMARTINEZ, V.; ARBELOA, T.; LOPEZARBELOA, I. Photoresponse and Anisotropy of Rhodamine Dye Intercalated in Ordered Clay Layered Films. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2007**, *8* (2), 85–108. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.03.003>.
- (92) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11* (3–4). <https://doi.org/10.1351/pac196511030371>.
- (93) Zang, L.; Che, Y.; Moore, J. S. One-Dimensional Self-Assembly of Planar  $\pi$ -Conjugated Molecules: Adaptable Building Blocks for Organic Nanodevices. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 1596–1608. <https://doi.org/10.1021/ar800030w>.
- (94) Kaiser, T. E.; Wang, H.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Supramolecular Construction of Fluorescent J-Aggregates Based on Hydrogen-Bonded Perylene Dyes. *Angew. Chemie* **2007**, *119* (29), 5637–5640. <https://doi.org/10.1002/ange.200701139>.

- (95) Adams, D. M.; Kerimo, J.; Olson, E. J. C.; Zaban, A.; Gregg, B. A.; Barbara, P. F. Spatially-Resolving Nanoscopic Structure and Excitonic-Charge-Transfer Quenching in Molecular Semiconductor Heterojunctions. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (44), 10608–10619. <https://doi.org/10.1021/ja9717774>.
- (96) Fernandes, J. D.; Aoki, P. H. B.; Aroca, R. F.; Macedo Junior, W. D.; Souza, A. E. de; Teixeira, S. R.; Braunger, M. L.; Olivati, C. de A.; Constantino, C. J. L. Supramolecular Architecture and Electrical Properties of a Perylene Derivative in Physical Vapor Deposited Films. *Mater. Res.* **2015**, *18* (suppl 2), 127–137. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.349614>.
- (97) Zou, L.; You, A.; Song, J.; Li, X.; Bouvet, M.; Sui, W.; Chen, Y. Cation-Induced Self-Assembly of an Amphiphilic Perylene Diimide Derivative in Solution and Langmuir–Blodgett Films. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *465*, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.021>.
- (98) Wolarz, E.; Mykowska, E.; Martyński, T.; Stolarski, R. Electronic Absorption and Fluorescence of New Tetrafluoro-Pentenyl-Perylene in Isotropic Solvents, Liquid Crystal Layers, and LB Films. *J. Mol. Struct.* **2009**, *929* (1–3), 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.04.010>.
- (99) Cannon, B. L.; Kellis, D. L.; Patten, L. K.; Davis, P. H.; Lee, J.; Graugnard, E.; Yurke, B.; Knowlton, W. B. Coherent Exciton Delocalization in a Two-State DNA-Templated Dye Aggregate System. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (37), 6905–6916. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b04344>.
- (100) Constantino, C. J. .; Lemma, T.; Antunes, P. .; Aroca, R. Single Molecular Detection of a Perylene Dye Dispersed in a Langmuir–Blodgett Fatty Acid Monolayer Using Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2002**, *58* (3), 403–409. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(01\)00459-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00459-0).
- (101) Martin Pope and Charles E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 1st ed.; Oxford University Press, 1982.
- (102) Aoki, P. H. B.; Alessio, P.; De Saja, J. A.; Constantino, C. J. L. Incorporation of Ag Nanoparticles into Membrane Mimetic Systems Composed by Phospholipid Layer-by-Layer (LbL) Films to Achieve Surface-Enhanced Raman Scattering as

- a Tool in Drug Interaction Studies. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41* (1), 40–48.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.2415>.
- (103) Ferguson, A. J.; Jones, T. S. Photophysics of PTCDA and Me-PTCDI Thin Films: Effects of Growth Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (13), 6891–6898. <https://doi.org/10.1021/jp056899u>.
- (104) Debe, M. K. Optical Probes of Organic Thin Films: Photons-in and Photons-Out. *Prog. Surf. Sci.* **1987**, *24* (1–4), 1–282. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(87\)90065-7](https://doi.org/10.1016/0079-6816(87)90065-7).
- (105) Akers, K.; Aroca, R.; Hort, A. M.; Loutfy, R. O. Molecular Organization in Perylene Tetracarboxylic Di-Imide Solid Films. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1988**, *44* (11), 1129–1135. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(88\)80083-7](https://doi.org/10.1016/0584-8539(88)80083-7).
- (106) Cho, S. W.; Newby, D.; DeMasi, A.; Smith, K. E.; Piper, L. F. J.; Jones, T. S. Determination of the Individual Atomic Site Contribution to the Electronic Structure of 3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Dianhydride (PTCDA). *J. Chem. Phys.* **2013**, *139* (18), 184711. <https://doi.org/10.1063/1.4829764>.
- (107) Friedrich, M.; Gavrilă, G.; Himcinschi, C.; Kampen, T. U.; Kobitski, A. Y.; Méndez, H.; Salvan, G.; Cerrilló, I.; Méndez, J.; Nicoara, N.; Baró, A. M.; Zahn, D. R. T. Optical Properties and Molecular Orientation in Organic Thin Films. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15* (38), S2699–S2718.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/38/009>.
- (108) Aroca, R.; Johnson, E.; Maiti, A. K. Molecular Orientation and Stacking of Perylenetetracarboxylic Diimide Derivatives in Langmuir-Blodgett Monolayers: Part I. *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49* (4), 466–471.  
<https://doi.org/10.1366/0003702953964426>.
- (109) Aldahhak, H.; Matencio, S.; Barrena, E.; Ocal, C.; Schmidt, W. G.; Rauls, E. Structure Formation in Diindenoperylene Thin Films on Copper(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (14), 8776–8783.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP05271D>.
- (110) Würthner, F. Bay-Substituted Perylene Bisimides: Twisted Fluorophores for Supramolecular Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78* (12), 2341–2349.

<https://doi.org/10.1351/pac200678122341>.

- (111) Burshtein, K. Y.; Bagatur'yants, A. A.; Alfimov, M. V. MO Calculations on the Absorption Spectra of Organic Dimers. The Interaction Energy between Dipole Moments of Electronic Transitions in Monomers and the Shape of Absorption Bands. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239* (1–3), 195–200.  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00443-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00443-8).
- (112) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. Rylene and Related Diimides for Organic Electronics. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (2), 268–284. <https://doi.org/10.1002/adma.201001402>.
- (113) Yanagi, H.; Toda, Y.; Noguchi, T. Photoelectrochemical Behaviors of Orientation-Controlled Thin Films of N, N'-Substituted Perylene-3,4:9,10-Bis(Dicarboximide). *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34* (Part 1, No. 7B), 3808–3813.  
<https://doi.org/10.1143/JJAP.34.3808>.
- (114) Heutz, S.; Ferguson, A. .; Rumbles, G.; Jones, T. . Morphology, Structure and Photophysics of Thin Films of Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Dianhydride. *Org. Electron.* **2002**, *3* (3–4), 119–127. [https://doi.org/10.1016/S1566-1199\(02\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S1566-1199(02)00049-6).
- (115) Mercadante, R.; Trsic, M.; Duff, J.; Aroca, R. Molecular Orbital Calculations of Perylenetetracarboxylic Monoimide and Bisimide. Alkyl Derivatives and Heteroatom Analogs. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1997**, *394* (2–3), 215–226.  
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)04837-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)04837-3).
- (116) Aroca, R. F.; Constantino, C. J. L. Surface-Enhanced Raman Scattering: Imaging and Mapping of Langmuir–Blodgett Monolayers Physically Adsorbed onto Silver Island Films. *Langmuir* **2000**, *16* (12), 5425–5429.  
<https://doi.org/10.1021/la991478n>.
- (117) Belfield, K. D.; Bondar, M. V.; Przhonska, O. V.; Schafer, K. J. Photophysical Characterization of 2,9-Bis(7-Benzothiazole-9,9'-Didecylfluoren-2-Yl)Perylene Diimide: A New Standard for Steady-State Fluorescence Anisotropy. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *151* (1–3), 7–11.  
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00176-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00176-4).
- (118) Adachi, M.; Murata, Y.; Nakamura, S. Spectral Similarity and Difference of

- Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride, Perylenetetracarboxylic Dianhydride, and Their Derivatives. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (39), 14240–14246.  
<https://doi.org/10.1021/j100039a009>.
- (119) Johansson, L. B.-Å.; Langhals, H. Spectroscopic Studies of Fluorescent Perylene Dyes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1991**, *47* (7), 857–861.  
[https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80272-K](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80272-K).
- (120) Hartnett, P. E.; Timalina, A.; Matte, H. S. S. R.; Zhou, N.; Guo, X.; Zhao, W.; Facchetti, A.; Chang, R. P. H.; Hersam, M. C.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. Slip-Stacked Perylenediimides as an Alternative Strategy for High Efficiency Nonfullerene Acceptors in Organic Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (46), 16345–16356. <https://doi.org/10.1021/ja508814z>.
- (121) Dong, Y.; Lam, J. W. Y.; Qin, A.; Sun, J.; Liu, J.; Li, Z.; Sun, J.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. Aggregation-Induced and Crystallization-Enhanced Emissions of 1,2-Diphenyl-3,4-Bis(Diphenylmethylene)-1-Cyclobutene. *Chem. Commun.* **2007**, No. 31, 3255.  
<https://doi.org/10.1039/b704794k>.
- (122) Li, Z.; Dong, Y.; Mi, B.; Tang, Y.; Häussler, M.; Tong, H.; Dong, Y.; Lam, J. W. Y.; Ren, Y.; Sung, H. H. Y.; Wong, K. S.; Gao, P.; Williams, I. D.; Kwok, H. S.; Tang, B. Z. Structural Control of the Photoluminescence of Silole Regioisomers and Their Utility as Sensitive Regiodiscriminating Chemosensors and Efficient Electroluminescent Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (20), 10061–10066.  
<https://doi.org/10.1021/jp0503462>.
- (123) Hsiao, T.-S.; Deng, S.-L.; Shih, K.-Y.; Hong, J.-L. Crystallization-Enhanced Emission through Hydrogen-Bond Interactions in Blends Containing Hydroxyl-Functionalized Azine and Poly(4-Vinyl Pyridine). *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (24), 4828–4834. <https://doi.org/10.1039/C4TC00005F>.
- (124) Fernandes, J. D.; Alessio, P.; Silva, M. R. M.; Aroca, R. F.; Souza, A. E. de; Constantino, C. J. L. Physical Vapor Deposited Films of a Perylene Derivative: Supramolecular Arrangement and Thermal Stability. *Mater. Res.* **2017**, *20* (4), 882–890. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0692>.
- (125) Austin, A.; Hestand, N. J.; McKendry, I. G.; Zhong, C.; Zhu, X.; Zdilla, M. J.;

- Spano, F. C.; Szarko, J. M. Enhanced Davydov Splitting in Crystals of a Perylene Diimide Derivative. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (6), 1118–1123.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00283>.
- (126) An, N.; Shi, Y.; Feng, J.; Li, D.; Gao, J.; Chen, Y.; Li, X. N-Channel Organic Thin-Film Transistors Based on a Soluble Cyclized Perylene Tetracarboxylic Diimide Dimer. *Org. Electron.* **2013**, *14* (4), 1197–1203.  
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.02.012>.
- (127) Scheblykin, I. G.; Bataiev, M. M.; Van der Auweraer, M.; Vitukhnovsky, A. G. Dimensionality and Temperature Dependence of the Radiative Lifetime of J-Aggregates with Davydov Splitting of the Exciton Band. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316* (1–2), 37–44. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01252-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01252-X).
- (128) Hestand, N. J.; Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (15), 7069–7163.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00581>.
- (129) Eisfeld, A.; Marquardt, C.; Paulheim, A.; Sokolowski, M. Superradiance from Two Dimensional Brick-Wall Aggregates of Dye Molecules: The Role of Size and Shape for the Temperature Dependence. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (9), 097402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.097402>.
- (130) Spano, F. C. Analysis of the UV/Vis and CD Spectral Line Shapes of Carotenoid Assemblies: Spectral Signatures of Chiral H-Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4267–4278. <https://doi.org/10.1021/ja806853v>.
- (131) Michl J, T. E. *Spectroscopy with Polarized Light: Solute Alignment by Photoselection, Liquid Crystal, Polymers, and Membranes Corrected Software Edition*; New York., 1986.
- (132) Itoh, T. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (8), 4541–4568.  
<https://doi.org/10.1021/cr200166m>.
- (133) Martin, R. L. Natural Transition Orbitals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (11), 4775–4777. <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.

- (134) Casanova, D. Theoretical Investigations of the Perylene Electronic Structure: Monomer, Dimers, and Excimers. *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115* (7), 442–452. <https://doi.org/10.1002/qua.24869>.
- (135) Sadrai, M.; Hadel, L.; Sauers, R. R.; Husain, S.; Krogh-Jespersen, K.; Westbrook, J. D.; Bird, G. R. Lasing Action in a Family of Perylene Derivatives: Singlet Absorption and Emission Spectra, Triplet Absorption and Oxygen Quenching Constants, and Molecular Mechanics and Semiempirical Molecular Orbital Calculations. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (20), 7988–7996. <https://doi.org/10.1021/j100199a032>.
- (136) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (8), 2386–2407. <https://doi.org/10.1021/jo2001963>.
- (137) Li, X.-Q.; Zhang, X.; Ghosh, S.; Würthner, F. Highly Fluorescent Lyotropic Mesophases and Organogels Based on J-Aggregates of Core-Twisted Perylene Bisimide Dyes. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (27), 8074–8078. <https://doi.org/10.1002/chem.200800915>.
- (138) Ghosh, S.; Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Control of H- and J-Type  $\pi$  Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (36), 11343–11357. <https://doi.org/10.1002/chem.200801454>.
- (139) Fernandes, J. D.; Pazin, W. M.; Aroca, R. F.; Macedo, W. D.; Teixeira, S. R.; Constantino, C. J. L. Photoluminescent Properties in Perylene PVD Films: Influence of Molecular Aggregates and Supramolecular Arrangement. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, *211*, 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.12.009>.
- (140) Hädicke, E.; Graser, F. Structures of Eleven Perylene-3,4:9,10-Bis(Dicarboximide) Pigments. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42* (2), 189–195. <https://doi.org/10.1107/S0108270186096828>.
- (141) Hoffmann, M. Frenkel and Charge-Transfer Excitons in Quasi-One-Dimensional Molecular Crystals with Strong Intermolecular Orbital Overlap, 2000.
- (142) Lub, J.; van Hal, P. A.; Smits, R.; Malassenet, L.; Pikkemaat, J.; Hikmet, R. A.

- M. On the Photo-Oxidation of Perylene Bisimide Dyes in Alcoholic Solutions. *J. Lumin.* **2019**, *207*, 585–588. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.005>.
- (143) Constantino, C. J. L.; \* P. A. A.; Oliveirab, C. B.; Trsicb, M.; I.; Caracellio; Aroca, and R. F. Surface Pressure-Area Isotherms for Langmuir Monolayers and a Docking Molecular Orientation of Perylene Tetracarboxylic Derivatives on a Water Surface. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2004**, *Volume 49*,.
- (144) Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (3), 429–439. <https://doi.org/10.1021/ar900233v>.
- (145) Alessio, P. Sensores Para Sistemas Líquidos Diluídos Combinando Raman Amplificado Em Superfície (SERS) e Língua Eletrônica, UNESP, 2012.
- (146) Hsu, J. M.; Rieth, L.; Kammer, S.; Orthner, M.; Solzbacher, F. Effect of Thermal and Deposition Processes on Surface Morphology, Crystallinity, and Adhesion of Perylene-C. *Sensors Mater.* **2008**, *20* (2), 87–102.

## ANEXO I

### 1. Comparação entre funcionais distintos para cálculos de TDDFT

Para avaliar os pontos fortes e fracos de abordagens teóricas distintas de TDDFT para a descrição das propriedades ópticas de sistemas baseados em PTCD, foram avaliados abordagens funcionais distintas (e conjunto de bases para PBE0). A Figura 1 e a Tabela 1 resumem os principais resultados obtidos.

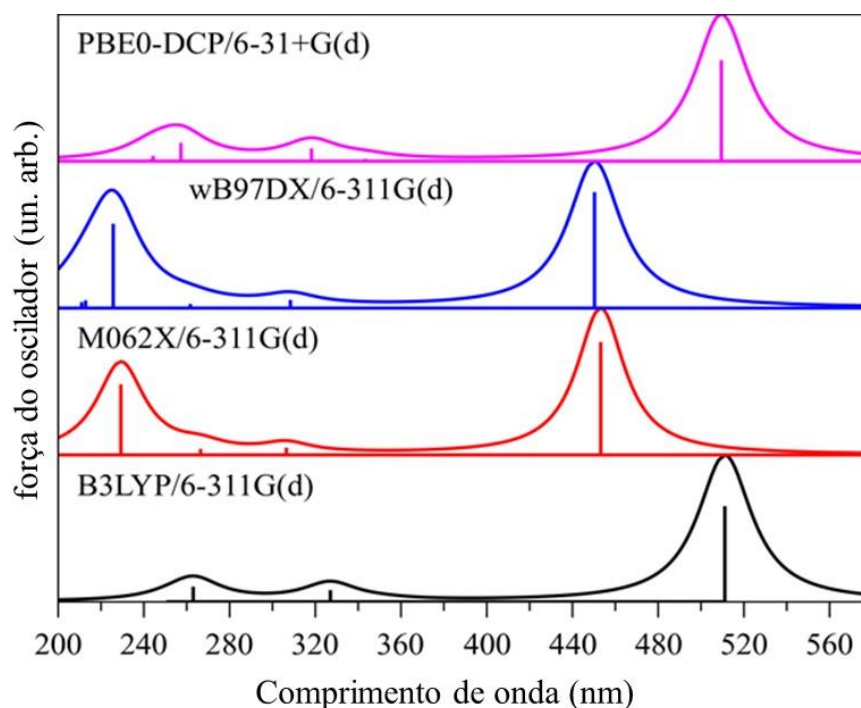


Figura 1: espectros de absorção óptica teórica do sistema modelo MePTCD empregando abordagens TDDFT distintas.

Tabela: Informações associadas a estados excitados calculadas através de abordagens TDDFT distintas. Transições com forças do oscilador ( $f_{osc}$ ) maiores que 0,05 são destacadas.

Estado excitado	Abordagem TDDFT											
	B3LYP/6-311G(d)			M062X/6-311G(d)			wB97XD/6-311G(d)			PBE-DCP/6-31+G(d)		
	E (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$f_{osc}$	E (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$f_{osc}$	E (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$f_{osc}$	E (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$f_{osc}$
1	<b>2.426</b>	<b>511.1</b>	<b>0.65</b>	<b>2.736</b>	<b>453.2</b>	<b>0.77</b>	<b>2.753</b>	<b>450.3</b>	<b>0.79</b>	<b>2.433</b>	<b>509.5</b>	<b>0.69</b>
2	3.204	387.0	0.00	3.806	325.8	0.00	3.804	326.0	0.00	3.367	368.3	0.00
3	3.209	386.4	0.00	3.996	310.2	0.00	3.996	310.3	0.00	3.371	367.8	0.00
4	3.370	367.9	0.00	<b>4.045</b>	<b>306.5</b>	<b>0.05</b>	<b>4.021</b>	<b>308.4</b>	<b>0.06</b>	3.418	362.7	0.00
5	3.437	360.7	0.00	4.102	302.2	0.00	4.124	300.6	0.00	3.520	352.3	0.00
6	3.526	351.7	0.00	4.103	302.2	0.00	4.127	300.5	0.00	3.611	343.4	0.02
7	3.556	348.7	0.00	4.294	288.8	0.00	4.286	289.3	0.00	3.644	340.2	0.00
8	3.615	342.9	0.00	4.295	288.7	0.00	4.389	282.5	0.00	3.740	331.5	0.00
9	3.716	333.6	0.00	4.434	279.6	0.00	4.523	274.2	0.00	3.858	321.4	0.00
10	3.730	332.4	0.00	4.453	278.4	0.00	4.543	272.9	0.00	3.878	319.7	0.00
11	<b>3.791</b>	<b>327.0</b>	<b>0.08</b>	4.481	276.7	0.00	4.632	267.7	0.00	<b>3.896</b>	<b>318.2</b>	<b>0.09</b>
12	3.828	323.9	0.00	4.540	273.1	0.00	4.658	266.2	0.00	3.937	314.9	0.00
13	3.913	316.8	0.00	4.653	266.5	0.04	4.738	261.7	0.03	3.939	314.8	0.00
14	4.235	292.7	0.00	4.942	250.9	0.00	5.068	244.7	0.00	4.303	288.1	0.00

15	<b>4.714</b>	<b>263.0</b>	<b>0.10</b>	<b>5.408</b>	<b>229.3</b>	<b>0.48</b>	<b>5.494</b>	<b>225.7</b>	<b>0.57</b>	<b>4.819</b>	<b>257.3</b>	<b>0.12</b>
16	4.771	259.9	0.00	5.597	221.5	0.00	5.644	219.7	0.00	4.963	249.8	0.00
17	4.775	259.7	0.00	5.639	219.9	0.00	5.741	216.0	0.00	4.966	249.7	0.00
18	4.908	252.6	0.00	5.764	215.1	0.00	<b>5.827</b>	<b>212.8</b>	<b>0.05</b>	5.045	245.8	0.01
19	4.920	252.0	0.00	5.784	214.4	0.00	5.877	211.0	0.04	5.074	244.4	0.04
20	4.935	251.2	0.01	5.876	211.0	0.00	5.887	210.6	0.00	5.095	243.4	0.02

Como pode ser visto, a abordagem B3LYP/6-311G (d) (M062X/6-311G (d)) e PBE0-DCP/6-31+G (d)<sup>1,2</sup> (wB97XD/6-311G (d)) levam a resultados muito semelhantes. Em particular, são obtidos vários estados escuros para as abordagens B3LYP e PBE0-DCP. Este resultado está associado à descrição problemática de estados excitados por transferência de carga (CT) por meio de cálculos de TDDFT utilizando funcionais padrão amplamente discutidos na literatura<sup>3-5</sup>. Quando funcionais com correção de longo alcance (wB97XD) ou troca de HF aumentada (M062X) são empregados, observamos uma redução dessas transições eletrônicas opticamente inativas. No entanto, as excitações locais não são bem descritas (por exemplo, são deslocadas em 0,3 eV). A existência de alguns estados escuros (estados proibidos por simetria) entre os estados eletrônicos opticamente ativos de materiais baseados em PTCd já foi relatada<sup>6,7</sup>.

## 2. Avaliação de estruturas diméricas (agregados).

A avaliação de estruturas diméricas distintas foi conduzida para estimar a influência da agregação nas propriedades ópticas dos compostos à base de PTCd. Para esse fim, foram avaliadas cinco configurações espaciais distintas entre unidades monoméricas, considerando o composto modelo simplificado do MePTCD (veja em 6.1 (Figura 32)). É importante ressaltar que este estudo foi realizado apenas para descrever qualitativamente

o efeito de agregação, de modo que cálculos de ponto único foram realizados para estruturas monoméricas pré-otimizadas.

A Figura 2 apresenta o estudo inicial das distâncias interplanares diméricas obtidas a partir da avaliação das energias totais obtidas pela abordagem B3LYP / 6-311G (d) com correção de Grimme (GD3). As distâncias obtidas neste estudo preliminar foram empregadas para os demais agregados. Percebe-se uma energia de ligação relativamente fraca entre os monômeros.

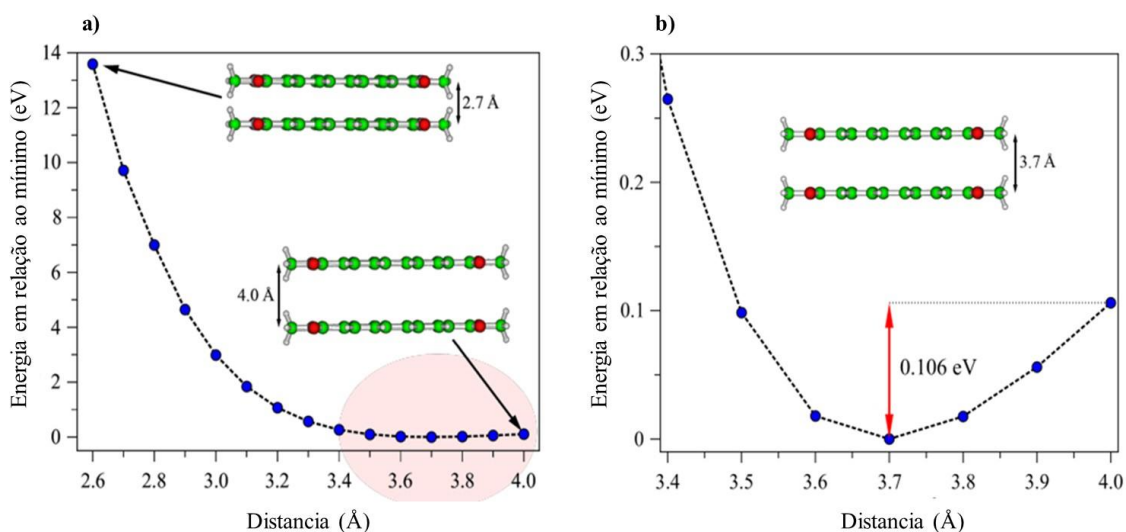


Figura 2: avaliação de distâncias interplanares entre unidades MePTCD.

### 3. Avaliação do efeito de distorção ou degradação nas propriedades ópticas do sistema modelo MePTCD.

Para investigar o efeito de alterações estruturais (distorção e degradação) nas propriedades ópticas dos compostos, cálculos adicionais de DFT foram conduzidos para compostos MePTCD modificados.

Distorções estruturais foram impostas aos ângulos diédricos ( $\Phi_D$ ) ilustrados na Figura 3, e as geometrias foram otimizadas (DFT/B3LYP/6-311G(d)) ao bloquear esses ângulos.

A estrutura degradada foi baseada na rota proposta por Lub e colaboradores <sup>8</sup> inserindo grupos OH em uma das posições da baía.

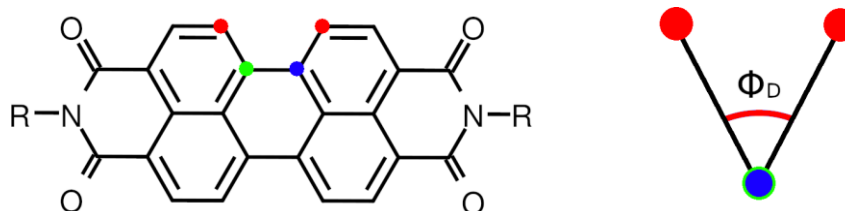


Figura 3: representação do ângulo diédrico que foi distorcido para a avaliação da influência estrutural na resposta óptica do MePTCD (R = metil).

A Figura 4 apresenta os espectros teóricos de absorção óptica obtidos para todas as estruturas modificadas em uma abordagem B3LYP/6-311G (d) considerando 35 transições. O espectro do composto não modificado é apresentado para comparação. É interessante notar que mudanças estruturais não levam a mudanças significativas nos espectros, o que indica que a formação dessas espécies não pode estar diretamente ligada às mudanças observadas nos espectros após tratamentos térmicos.

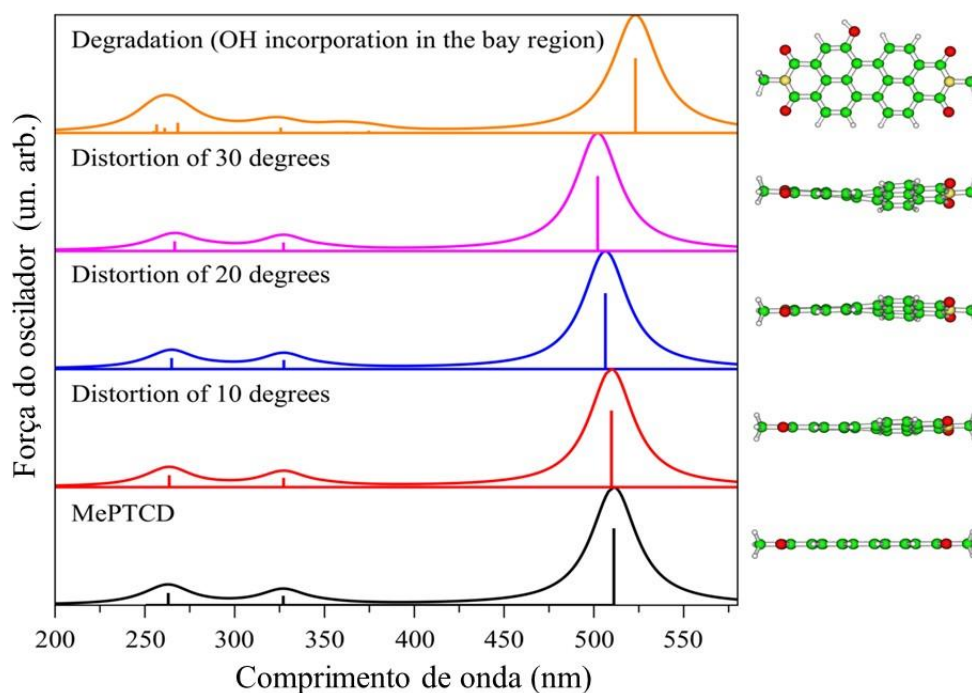


Figura 4: espectros de absorção óptica teórica de MePTCD após alterações estruturais (degradação ou distorção).

#### Referencias:

- (1) M. Oltean, A. Calborean, G. Mile, M. Vidrighin, M. Iosin, L. Leopold, D. Maniu, N. Leopold, V. Chiş, Absorption spectra of PTCDI: A combined UV–Vis and TD-DFT study, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97, **2012**, 703–710. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.056>.
- (2) G.A. DiLabio, Accurate treatment of van der Waals interactions using standard density functional theory methods with effective core-type potentials: Application to carbon-containing dimers, *Chem. Phys. Lett.* 455, **2008**, 348–353. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.02.110>.
- (3) D. Casanova, Theoretical investigations of the perylene electronic structure: Monomer, dimers, and excimers, *Int. J. Quantum Chem.* 115, **2015**, 442–452. <https://doi.org/10.1002/qua.24869>.
- (4) C. Adamo, D. Jacquemin, The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory, *Chem. Soc. Rev.* 42, **2013**, 845–856. <https://doi.org/10.1039/C2CS35394F>.

- (5) B. Comba, P.; Hambley, T; Martin, Modeling of Molecular Properties, 2009th ed., **2011**.
- (6) M. Sadrai, L. Hadel, R.R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J.D. Westbrook, G.R. Bird, Lasing action in a family of perylene derivatives: singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanics and semiempirical molecular orbital calculations, *J. Phys. Chem.* **96**, **1992**, 7988–7996. <https://doi.org/10.1021/j100199a032>.
- (7) M. Adachi, Y. Murata, S. Nakamura, Spectral Similarity and Difference of Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride, Perylenetetracarboxylic Dianhydride, and Their Derivatives, *J. Phys. Chem.* **99**, **1995**, 14240–14246. <https://doi.org/10.1021/j100039a009>.
- [8] J. Lub, P.A. van Hal, R. Smits, L. Malassenet, J. Pikkemaat, R.A.M. Hikmet, On the photo-oxidation of perylene bisimide dyes in alcoholic solutions, *J. Lumin.* **207**, **2019**, 585–588. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.005>.

## ANEXO II

### 1. Artigos publicados referentes aos resultados do doutorado

- 1.1 Fernandes, José Diego;** Pazin, Wallance Moreira; Macedo, Wagner Costa; Teixeira, Silvio Rainho; Marques de Lima, Sérgio Antônio; Batagin-Neto, Augusto; Leopoldo Constantino, Carlos José. *Perylene derivative films: emission from higher singlet excited state*. Journal of Luminescence. (**Impact Factor: 3.280**), v. 226, p. 117478-117478, **2020**. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117478.
- 1.2 Fernandes, José Diego;** Pazin, Wallance Moreira; Aroca, Ricardo Flavio; Macedo, Wagner Dias; Teixeira, Silvio Rainho; Constantino, Carlos José Leopoldo. *Photoluminescent properties in perylene PVD films: Influence of molecular aggregates and supramolecular arrangement*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy. (**Impact Factor: 3.232**) v. 211, p. 221-226, **2019**. DOI: 10.1016/j.saa.2018.12.009.
- 1.3 Fernandes, José Diego;** Alessio, Priscila; Silva, Matheus Rodrigues Medeiros; Aroca, Ricardo Flavio; Souza, Agda Eunice; Constantino, Carlos José Leopoldo. *Physical Vapor Deposited Films of a Perylene Derivative: Supramolecular Arrangement and Thermal Stability*. Materials Research (**Impact Factor: 0.84**), v. 20, p. 9, **2017**. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0692.

### 2. Artigos submetidos

- 2.1 José Diego Fernandes,** Wallance Moreira Pazin, Wagner Costa Macedo, Gilia Cristine Marques Ruiz, Carlos José Leopoldo Constantino. *LS Perylene Derivative Films: Influence of Chemical Structure on the Supramolecular Arrangement*. Revista: **Langmuir**