

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DEIZE CORRADI GRODNISKI

EFEITO FOTOTÉRMICO EM NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS
E FULERENOS COM POTENCIAIS APLICAÇÕES EM BIOMEDICINA

CURITIBA

2020



DEIZE CORRADI GRODNISKI

EFEITO FOTOTÉRMICO EM NANOPARTÍCULAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS
E FULERENOS COM POTENCIAIS APLICAÇÕES EM BIOMEDICINA

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientado: Prof^o. Dr^o. Marlus Koehler.

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

G873f Grodniski, Deize Corradi

Fototérmico em nanopartículas de polímeros conjugados e fulerenos com potenciais aplicações em biomedicina [recurso eletrônico]/ Deize Corradi Grodniski – Curitiba, 2020.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Física
Orientador: Prof^o. Dr^o.Marlus Koehler

1. Polímeros conjugados. 2. Física. I. Koehler, Marlus. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD 547.47

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **DEIZE CORRADI GRODNISKI** intitulada: **"Efeito Fototérmico em Nanopartículas de Polímeros Conjugados e Fullerenos com Potencial Aplicações em Biomedicina"**, sob orientação do Prof. Dr. MARLUS KOEHLER, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 27 de Fevereiro de 2020.

MARLUS KOEHLER
Presidente da Banca Examinadora

KAREN WOHN RATH
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA)

FERNANDA FOGAGNOLI SIMAS
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR)

JOSE PEDRO MANSUETO SERBENA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer e dedicar esta tese aos seguintes:

A Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida, pela salvação em Cristo Jesus, pela saúde e força para superar os obstáculos e concluir o doutorado;

Aos meus pais, José Grodniski e Cleuza Corradi Grodniski, por todo amor, compreensão e apoio durante todos os anos da minha vida;

Ao Prof. Marlus Koehler pela orientação, paciência e encorajamento desde a minha graduação, durante o mestrado e agora principalmente no doutorado. Por ter se aventurado junto em partes da área de pesquisa onde nós dois não tínhamos domínio;

A Luciana Barreto Adad que não oficialmente, mas na prática foi minha co-orientadora, compartilhando conhecimento científico, boas conversas, risadas e muitas lições de vida;

Aos meus amigos de laboratório e de vida, Ronei, Nicholas e Greici por todo amor e carinho. Pelos momentos mais divertidos e felizes de toda essa jornada acadêmica;

A Profa. Lucimara Roman Stoltz pela disponibilização dos polímeros conjugados e fulerenos, que sem os quais essa tese não teria dado os seus frutos;

Ao Prof. Dante Homero Mosca por disponibilizar e permitir o uso das instalações do Laboratório Lansen;

Ao Tecpar – Instituto de Tecnologia do Paraná pela grande oportunidade de parceria, pelo uso dos equipamentos que sem os quais não seria possível prosseguir com as pesquisas;

A Profa. Carolina Camargo de Oliveira e a Doutora Jenifer Pendiuk Gonçalves, do Departamento de Biologia Celular e Molecular da UFPR pela parceira e cooperação nos estudos biológicos;

As colegas do Tecpar, Cyntia, Mônica, Érica, Sílvia e Luciana pelos tempos maravilhosos compartilhados;

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Polímeros conjugados e moléculas pequenas, como o fulereno, são materiais pertencentes à classe de semicondutores orgânicos e mais conhecidos pela sua aplicação, por exemplo, na construção de células solares orgânicas e diodos orgânicos emissores de luz. Semicondutores orgânicos demonstram flexibilidade extremamente alta do arranjo molecular e excelente capacidade de ajuste das propriedades químicas, físicas e ópticas. Devido às suas características notáveis, além do uso em dispositivos optoeletrônicos, polímeros conjugados têm sido amplamente utilizados na área de biologia e biomedicina, juntamente com o desenvolvimento de sistemas nanoestruturados. Na medicina, a bionanotecnologia (fusão das ciências biomédicas e a nanotecnologia) abre novos caminhos em tecnologia de biosensores e sistemas de imagens, e em terapias. Na área terapêutica, a terapia fototérmica envolve a emissão de um feixe de luz para promover o aquecimento seletivo em células cancerígenas, deixando células saudáveis ao redor intactas. Neste trabalho, nanopartículas de heterojunção de três diferentes polímeros conjugados e o fulereno PC₇₁BM foram sintetizadas e caracterizadas por medidas ópticas de Espectroscopia de Absorção UV-Vis e de Fotoluminescência, e de imagem por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Nas interfaces os polímeros conjugados e fulerenos, após a absorção de luz, o éxciton criado pode se recombinar não-radiativamente, emitindo calor. Assim, a partir da incidência de um feixe de laser no comprimento de onda de 532 nm, o fluxo de calor gerado pelas amostras de nanopartículas foi medido experimentalmente pelo método de Calorimetria Diferencial de Varredura. Os resultados obtidos mostraram alta eficiência fototérmica, em especial para a heterojunção do polímero MDMO-PPV em uma proporção de 1:1 com o fulereno. Nanopartículas de MDMO-PPV: PC₇₁BM foram adicionadas às células de linhagem de melanoma murino B16-F10 e de fibroblasto murino Balb/3T3, em ensaios de viabilidade celular por “captação do vermelho neutro” e de densidade celular por cristal violeta. Os resultados mostraram baixa citotoxicidade e pouca proliferação celular nas células de fibroblastos murinos. Tornando assim, estes materiais candidatos à aplicação em terapia fototérmica.

Palavras Chaves: Polímeros Conjugados, Recombinação Não-Radiativa, Terapia Fototérmica, Calorimetria Diferencial de Varredura.

ABSTRACT

Conjugated polymers and small molecules, like fullerene, are materials belonging organic semiconductors and better known by their application in organic solar cells and organic light-emitting diodes (OLED). Organic semiconductors exhibit extremely high flexibility of molecular arrangement and great adjustability of their chemical, physical and optical properties. Owing to their remarkable features, besides optoelectronic devices, conjugated polymers have been widely used in biology and biomedicine, along with the development of nanostructured systems. In medicine, bionanotechnology (biomedical science and nanotechnology merged) open up new ways to biosensor and image systems technologies, and therapy. In therapeutic treatments, photothermal therapy involves the light emission to promote selective heating in cancer cells, leaving intact nearby healthy cells. In this work, heterojunction nanoparticles of three different conjugated polymers with the fullerene PC₇₁BM were synthesized and characterized by optical measures of UV-Vis Absorption and Photoluminescence Spectroscopy, and image measures by Transmission Electronic Microscopy. At conjugated polymers and fullerene interfaces, after light absorption, the exciton created can recombine nonradiatively emitting heat. Thereby, from the incidence of a laser beam of wavelength of 532 nm, the heat flow generate by the nanoparticles were experimental measured by the method of Differential Scanning Calorimetry. The results achieved had shown a high photothermal efficiency, particularly for the nanoparticle heterojunction of MDMO-PPV in a ratio of 1:1 with the fullerene. These nanoparticles of MDMO-PPV: PC₇₁BM were added to murine melanoma line cells B16-F10 e murine fibroblasts Balb/3T3, in cells viability assays using "neutral red" dye, and in cell density assays using crystal violet dye. The results had shown low cytotoxicity and cell proliferation in the murine fibroblasts cells.

Keywords: Conjugated Polymers, Nonradiative Recombination, Photothermal Therapy, Differential Scanning Calorimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Janela do NIR é idealmente adequada para a terapia foto térmica, por conta da mínima absorção de luz pela hemoglobina, hemoglobina reduzida e pela água. Adaptado Ref. [36].

Figura 1.2 – Esquema do processo de geração de calor em polímeros conjugados. Luz NIR excita um elétron do orbital ocupado (HOMO) para o orbital desocupado (LUMO), deixando um espaço desocupado chamado buraco. Este para elétron-buraco é chamado éxciton. A recombinação do éxciton libera energia em forma de calor.

Figura 2.1 – Estrutura química de exemplos de polímeros conjugados [5].

Figura 2.2 – Representação esquemática dos orbitais em uma hibridização sp^2 do átomo de carbono. (a) vista de lado e (b) vista de cima [6].

Figura 2.3 – Esquema de uma dupla ligação entre dois átomos de carbono formada por uma ligação σ e uma ligação π . Adaptado de da Ref. [7].

Figura 2.4 – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono [4].

Figura 2.5 – (a) Orbitais e ligações químicas da molécula de Benzeno. (b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais da molécula de Benzeno. Figura retirada da Ref. [9].

Figura 2.6 – Imagens ilustrativas do **a)** fulereno C_{60} , e dos derivados de fulereno, **b)** $PC_{61}BM$ e **c)** $PC_{71}BM$ [20].

Figura 2.7 – Esquema dos diferentes tipos de éxcitons em semicondutores orgânicos e inorgânicos. Adaptado da Ref. [32].

Figura 2.8 - Ilustração do princípio de Franck-Condon. a) processo de absorção, b) processo de emissão. O estado fundamental (S_0) e o estado excitado S_1 são representados por dois potenciais osciladores como função da coordenada nuclear Q . As configurações de equilíbrio são dispostas pelo valor ΔQ [43].

Figura 2.9 - Diagrama de Jablonski ilustrando os processos de transição que podem ocorrer em uma molécula [47].

Figura 2.10 - Correspondentes posições e formatos exemplificados dos espectros de absorção óptico, fluorescência e fosforescência [50].

Figura 2.11 – Princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica a partir da absorção de luz e geração do éxciton **(a)**. O éxciton difunde até a interface entre o material doador e aceitador **(b)**, então o elétron é transferido para a camada aceitadora, mas permanece ligado ao buraco **(c)**. Por fim o éxciton é dissociado e as cargas são transportadas para os seus respectivos eletrodos.

Figura 2.12 – Esquema representativo da reação inicial do polímero PPV com o oxigênio singleto. O oxigênio singleto é adicionado à ligação do grupo vinileno formando um dioxetano intermediário, seguido pela quebra da cadeia [71].

Figura 2.13 – Diagrama do nível de energia de um polímero e oxigênio singleto O_2 . O primeiro estado tripleto S_1 pode para um estado tripleto T_1 , que pode transferir a energia de excitação para o oxigênio absorvido, formando o oxigênio singleto [71].

Figura 2.14 – Esquema representativo da formação reversível do complexo de carga com o oxigênio no polímero Poli -tiofeno [71].

Figura 3.1 – Esquema de preparação de nanopartículas de polímeros conjugados pelo método de nanoprecipitação. (Adaptado da ref. [1]).

Figura 3.2 - Estrutura química dos homopolímeros **(a)** P3HT, e **(b)** MDMO-PPV, e do copolímero **(c)** PSiF-DBT.

Figura 3.2 – Esquema representativo de um espectrômetro de absorção. Uma fonte de feixe de luz no espectro do visível e/ou do ultravioleta (representado pela cor vermelha), é separado em duas componentes de comprimento de onda pela grade de difração. Cada feixe monocromático se divide em feixes de intensidades iguais. Um é o feixe de referência (cor azul), e o feixe da amostra (cor rosa), é o sinal da amostra coletado pelo detector 1. Imagem adaptada da Ref. [15].

Figura 3.3 – Diagrama Esquemático do diagrama do experimento de fotoluminescência. Uma lâmpada de Xênon é usada como fonte de luz. O comprimento de onda da excitação ajustável pode ser obtido através de um monocromador de excitação. A configuração de toda a óptica refletiva dentro de todo o compartimento (não mostrada na figura), assegura que o sinal de fluorescência coletada não seja afetado pelo nível focal da luz. Adaptado da Ref. [16].

Figura 3.4 – (a) Célula de medida do DTA com o bloco do forno; os termopares estão em contato direto com o material da amostra e da referência. (b) Célula de medida de DTA do tipo Boersma, com resistências térmicas entre o forno e os suportes dos cadinhos; o material de amostra e referência estão compreendidos em cadinhos separados. Adaptado da Ref. [20].

Figura 3.5 – Esquema do modelo de DSC1 de fluxo de calor produzido pela Mettler Toledo. Adaptado da Ref. [24].

Figura 3.6 – Aparato experimental para as medidas de fotocalorimetria.

Figura 4.1 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, P3HT:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1.

Figura 4.2 - Medidas do diâmetro de nanopartículas das Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, P3HT:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1.

Figura 4.3 – **a)** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, MDMO-PPV:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1. **b)** Medidas do diâmetro de nanopartículas.

Figura 4.4 – **a)** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, PSiF-DBT:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1. **b)** Medidas do diâmetro de nanopartículas.

Figura 4.5 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução aquosa do fulereno PC₇₁BM isolado. Absorção normalizada em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Figura 4.6 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0), do fulereno PC₇₁BM isolado, e das blendas entre estes dois materiais, com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, respectivamente) de fulereno. Absorção em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Figura 4.7 – Espectro de absorção do fulereno C₇₀. As linhas verticais mostram transições eletrônicas para o caso de simulação de uma: **a)** única molécula de fulereno, **b)** aglomerados modelos de C₇₀. As simulações foram feitas usando o método semi-empírico ZINDO como implementado no pacote ORCA. Adaptado da Ref. [5].

Figura 4.8 - Espectro de emissão de fotoluminescência das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0), do fulereno PC₇₁BM isolado e das blendas com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, respectivamente) de fulereno. Fotoluminescência em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Figura 4.9 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV -0), do fulereno PC₇₁BM isolado e das blendas entre estes dois materiais, com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (PPV -40, PPV -70 e PPV-100, respectivamente) de fulereno. Absorção em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Figura 4.10 - Espectro de emissão de fotoluminescência das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0), do fulereno PC₇₁BM isolado e das blendas com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, respectivamente) de fulereno. Fotoluminescência em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Figura 4.11 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF -0), do fulereno PC₇₁BM isolado e das blendas entre estes dois materiais, com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (PSiF -40, PSiF -70 e PSiF -100, respectivamente) de fulereno. Absorção em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Figura 4.12 - Espectro de emissão de fotoluminescência das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF -0), do fulereno PC₇₁BM isolado e das blendas com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (PSiF-40, PSiF-70 e PSiF-100, respectivamente) de fulereno. Fotoluminescência em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Figura 4.13 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40), 70% (P3HT-70) e 100% (P3HT-100), em função do tempo (minuto), na isoterma 27°C.

Figura 4.14 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 27 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40), 70% (P3HT-70) e 100% (P3HT-100) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Figura 4.15 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0 (37)) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40 (37)), 70% (P3HT-70 (37)) e 100% (P3HT-100 (37)), em função do tempo (minuto), na isoterma 37°C.

Figura 4.16 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 37 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0 (37)) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40 (37)), 70% (P3HT-70 (37)) e 100% (P3HT-100 (37)) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Figura 4.17 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV-0) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV -40), 70% (PPV -70) e 100% (PPV -100), em função do tempo (minuto), na isoterma 27°C.

Figura 4.18 - Temperatura em °C, com temperatura inicial de 27 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV -0) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV -40), 70% (PPV -70) e 100% (PPV -100) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Figura 4.19 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV-0 (37)) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV -40 (37)), 70% (PPV -70 (37)) e 100% (PPV -100 (37)), em função do tempo (minuto), na isoterma 37°C.

Figura 4.20 - Temperatura em °C, com temperatura inicial de 37 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV -0 (37)) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV -40 (37)), 70% (PPV -70 (37)) e 100% (PPV -100 (37)) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Figura 4.21 - Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF-40), 70% (PSiF-70) e 100% (PSiF-100), em função do tempo (minuto), na isoterma 27°C.

Figura 4.22 - Temperatura em °C, com temperatura inicial de 27 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF-40), 70% (PSiF-70) e 100% (PSiF-100) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Figura 4.23 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0 (37)) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF-40 (37)), 70% (PSiF-70 (37)) e 100% (PSiF-100 (37)), em função do tempo (minuto), na isoterma 37°C.

Figura 4.24 - Temperatura em °C, com temperatura inicial de 37 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0 (37)) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF-40 (37)), 70% (PSiF-70 (37)) e 100% (PSiF-100 (37)) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Figura 5.1 – Ensaio de Citotoxicidade para a viabilidade celular e densidade celular de células de **a)** fibroblasto murino Balb/3T3 e células cancerígenas de **b)** melanoma murino B16-F10, após contato de 72 horas em nanopartículas de blendas de MDMO-PPV:PC₇₁BM.

Figura B.1 – Orbitais moleculares HOMO e LUMO dos complexos otimizados para o P3HT:PC₇₁BM, para o MDMO-PPV:PC₇₁BM e para o PSiF-DBT:PC₇₁BM, através do cálculo de DFT M06/6-31G*.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	15
	Referências	22
2	Fundamentação Teórica.....	26
2.1	Polímeros Conjugados.....	26
2.2	Fulerenos.....	31
2.3	Éxcitons	33
2.4	Processos Fotofísicos em sistemas conjugados.....	35
2.4.1	Interação Radiação-Matéria.....	35
2.4.2	Regras de Seleção e Princípio de Franck-Condon.....	36
2.4.3	Processos Fotofísicos Radiativos e Não-Radiativos.....	40
2.4.3.1	Conversão Interna e Relaxação Vibracional.....	40
2.4.3.2	Fluorescência.....	41
2.4.3.3	Cruzamento Intersistemas e Fosforescência.....	43
2.5	Células Solares Orgânicas.....	44
2.6	Estados de Transferência de Carga.....	46
2.7	Processos de Degradação em Polímeros Conjugados e Fulerenos.....	49
	Referências	53
3	Procedimentos Experimentais.....	58
3.1	Método de Nanoprecipitação.....	56
3.2	Síntese das Amostras de Nanopartículas.....	60
3.3	Métodos de Caracterização.....	63
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	63
3.3.2	Espectroscopia de Absorção.....	64
3.3.3	Espectroscopia de Fotoluminescência.....	65
3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	66
3.4.1	DSC de Fluxo de Calor.....	69
3.4.1.1	Calor Específico.....	71
3.4.2	Fotocalorimetria.....	73
	Referências	76

4	Resultados e Discussão.....	79
4.1	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	79
4.2	Espectroscopia de Absorção e de Fotoluminescência.....	83
4.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	93
4.3.1	Medidas de Calor Específico.....	93
4.3.2	Medidas de Fotocalorimetria.....	96
	Referências	110
5	Ensaio Biológico	112
5.1	Introdução.....	112
5.2	Materiais e Métodos.....	113
5.2.1	Síntese das Nanopartículas.....	113
5.2.2	Esterilização das Nanopartículas.....	114
5.2.3	Cultivo Celular.....	114
5.3	Resultados.....	115
	Referências	118
6	Conclusões Finais.....	119
	Apêndice A – Métodos de Química Teórica.....	121
	Introdução.....	121
	Método Hartree-Fock.....	123
	Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....	127
	Teoremas de Hohenberg-Kohn.....	128
	Equações Kohn-Shan.....	130
	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT).....	134
	Referências	136
	Apêndice B – Simulações Teóricas.....	137
	Introdução.....	137
	Métodos de Simulação.....	138
	Resultados.....	139
	Referências.....	141

1 Introdução

As propriedades semicondutoras e a condutividade em materiais orgânicos têm sido intensamente estudadas desde o século 19, quando o primeiro material orgânico condutor, a polianilina, foi descrita em 1862 [1]. Entretanto, a produção de dispositivos eletrônicos orgânicos não foi relatada até a segunda metade do século 20. Isto ocorreu em 1977, quando Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa e colaboradores, sintetizaram o polímero orgânico semicondutor, poliacetileno [2], o que imediatamente desencadeou o desenvolvimento do campo dos eletrônicos orgânicos “plásticos” baseados em polímeros. O potencial dos dispositivos eletrônicos orgânicos é promissor por causa da possibilidade de formarem um circuito eletrônico, com as vantagens de materiais orgânicos, tais como, baixo peso molecular, flexibilidade, capacidade de solução em temperatura ambiente, e dentre outros [3].

O primeiro dispositivo eletrônico fotovoltaico orgânico surgiu no início dos anos de 1980 como uma única camada de célula solar orgânica, ou células orgânicas fotovoltaicas (abreviação do inglês, OPV), com eficiência de conversão abaixo de 0,1% [4]. Como comparação, as células solares orgânicas modernas excedem os 13% [5]. Em 1983, o primeiro transistor orgânico de filme fino foi proposto [6], e em 1987, o diodo orgânico emissor de luz (abreviação do inglês, OLED) foi apresentado [7].

Os semicondutores orgânicos comumente usados principalmente na construção de células solares orgânicas, são os polímeros conjugados [8] e moléculas pequenas, como os fulerenos [9, 10]. Estes materiais demonstram flexibilidade extremamente alta do modelo molecular e excelente capacidade de ajuste das propriedades químicas, físicas e ópticas [11]. Tais parâmetros, como o “*band gap*” (termo do inglês, que significa “intervalo, separação”) dos níveis de energia, e a exata posição destes níveis, o espectro de absorção e o coeficiente de extinção, a mobilidade dos portadores de carga, estabilidade e muito outros, podem ser ajustados através de manejos químicos do material. Uma variedade de unidades conjugadas (ex. fenil, tiofeno, carbazol, benzotiadiazol e outros), podem ser conectados de diversas maneira, resultando eventualmente em centenas e milhares de estruturas com propriedades únicas [12, 13]. Isto assegura inúmeras possibilidades para os semicondutores orgânicos.

Com o avanço nas pesquisas em células solares orgânicas foi criado o conceito de heterojunções ou blendas, que é a construção destes dispositivos através da junção de dois materiais orgânicos com diferentes eletroafinidades [14], para facilitar a formação ou a dissociação dos éxcitons formados a partir da incidência de luz sobre estes dispositivos. Entretanto, heteroestruturas levam à formação de éxcitons intermoleculares de transferência de carga (abreviação do inglês, "*charge tranfer*", *CT*), quando há uma grande diferença de energia entre os níveis eletrônicos na interface da heterojunção. Uma vez que estes éxcitons de transferência de carga são formados, eles podem decair através de dois processos que competem entre si, recombinação radiativa e a não-radiativa [15, 16]. Nas células solares, a dissociação do éxciton e a separação de carga, isto é, a eficiência na conversão de luz, também é ditada pela recombinação não-radiativa dos éxcitons de transferência de carga interfacial [17]. Recombinações não-radiativas estão ligadas a uma perda de energia que é convertida em calor.

Devido às características notáveis, além do uso dos polímeros conjugados em dispositivos optoeletrônicos, polímeros conjugados têm sido amplamente utilizados na área de biologia e biomedicina [18], com grande interesse no desenvolvimento de sistemas nanoestruturados [19].

Biomoléculas se encontram na mesma escala de tamanho da nanotecnologia, variando entre 5 a 200 nanômetros (nm) e, portanto, nanomateriais podem ser projetados para interagir com biomoléculas. A fusão das ciências biomédicas e a nanotecnologia criou então uma nova área de pesquisa, a bionanotecnologia. Este campo pode ser visto como a interação de sistemas biológicos (por exemplo, proteínas, peptídeos, ácidos nucleicos) com materiais orgânicos e/ou inorgânicos para a obtenção de produtos funcionais nanoestruturados [20]. Por estas razões, uma das principais áreas que se beneficiam do que a bionanotecnologia pode oferecer é a medicina, onde propriedades exclusivas dos nanomateriais e nanossistemas podem ser explorados dando origem a novos métodos de biosensores [21, 22], sistemas de imagens [23, 24], e terapias [25, 26].

Na área terapêutica, a terapia fototérmica envolve a emissão de um feixe de luz para promover o aquecimento seletivo de células malignas, enquanto é possível deixar células saudáveis ao redor, intactas. Esse processo é chamado de hipertermia.

Em termos gerais, câncer é definido como uma divisão incontrolável e proliferação das células de um órgão ou tecido. Eventualmente, estas células

anormais formam massas celulares conhecidas como tumores, quem podem levar a alterações no funcionamento de órgãos e até a morte se não tratados. Aproximadamente, 1,7 milhões de casos de câncer foram diagnosticados em 2015, das quais, quase 35 % de pacientes afetados morrem da doença [27]. E, dentre as terapias empregadas para o tratamento do câncer, a hipertermia vêm se destacando nos últimos anos. Isto vem ocorrendo devido ao seu procedimento menos invasivo, e com maior precisão na aplicação delimitada em torno das áreas a serem tratadas.

A hipertermia é definida como o aumento de temperatura corporal. Quando considerado como um tratamento contra o câncer, o aumento na temperatura é induzido intencionalmente, o que resulta na morte celular. Técnicas como radiofrequência [28], micro-ondas [29], ultrassom [30] e feixes de luz de lasers [31], têm sido usados para gerar hipertermia terapêutica. Nos casos em que o aumento de temperatura é controlado, a hipertermia pode ser classificada como hipertermia clínica ou ablação a laser, sendo que a ablação a laser é um aumento da temperatura alto o suficiente para causar morte imediata das células (tipicamente $> 55^{\circ}\text{C}$). Já a hipertermia clínica se refere a um aumento menor da temperatura, entre $39 - 45^{\circ}\text{C}$ [32].

O tratamento de câncer por hipertermia foi revolucionado com o uso da luz de um laser para criar dano térmico controlado e definido a um tumor. O laser cria um feixe estreito de energia de alta intensidade que é capaz de ser transmitido profundamente no tecido com precisão e pouca perda de energia [33]. Proposto em 1959, a luz de um laser foi relatada pela primeira vez para o tratamento de tumores em 1965 [34], e ainda é usado para o tratamento de melanomas no olho [35]. A hipertermia a laser também vem sendo usado clinicamente para tratamentos de neoplasias no fígado, cérebro e coluna cervical [36-39], com resultados satisfatórios. Entretanto, uma desvantagem deste tratamento é que o aquecimento das células não é seletivo, o que torna difícil controlar o dano térmico aos tecidos saudáveis que estão ao redor.

Uma maneira de aperfeiçoar a hipertermia por feixe de luz é usando agentes foto térmicos que absorvam no comprimento de onda específico da luz do laser, e com isso aumentar o aquecimento somente no local de tratamento [40]. Nos materiais que sofrem a foto absorção, elétrons são promovidos do estado fundamental para o um estado excitado, então decaem através de caminhos não radiativos [33]. Esse

efeito resulta na geração de calor, e que é usado para a destruição de células e tecidos circunvizinhos, tal processo é chamado de terapia foto térmica [41].

Os recentes desenvolvimentos na área da nanotecnologia fornecem uma gama extensa de nanoestruturas com propriedades ópticas únicas e que podem ser utilizadas na terapia foto térmica. As nanopartículas são exemplos destas nanoestruturas, sendo tremendamente vantajosas devido ao seu pequeno tamanho, com a possibilidade de atingir tecidos pré-determinados através da conjugação de ligantes específicos à sua superfície [42].

Nanopartículas feitas de materiais que absorvem na primeira janela do infravermelho (*NIR*), entre 700 – 900 nm, são as indicadas para o tratamento foto térmico, já que neste comprimento de onda há mínima absorção pela água e hemoglobinas, **Figura 1.1** [43]. Na região do NIR, os tecidos são “transparentes”, permitindo eficaz hipertermia localizada. Adicionalmente, se uma nanopartícula é direcionada através de um ligante funcional para um tecido pré-determinado, isto pode levar a um tratamento foto térmico seletivo e resultar em menos danos térmicos em tecidos saudáveis.

Muitas nanopartículas feitas de diversos materiais diferentes são capazes de absorver no espectro do NIR e gerar calor, atuando como agentes foto térmicos, tais como, nanopartículas de ouro, prata, e nanotubos de carbono [44-46]. Entretanto, têm se demonstrado na literatura a preocupação quanto a toxicidade destas nanoestruturas, especialmente dos nanotubos de carbono [47]. Adicionalmente, nanopartículas de ouro e prata são conhecidas por exibirem um “efeito plasmônico” sobre períodos prolongados de exposição à radiação infravermelha, o que pode afetar suas propriedades absorptivas e que podem excluir estes materiais de terapias fracionadas ou repetidas de hipertermia [48].

Por esta razão, o desenvolvimento de nanoestruturas baseadas em polímeros tem se tornado vantajoso. Polímeros conjugados, como a polianilina [49], polipirrole [50] e o poli(3,4-etilenodioxifenol)-poli(estirenosulfonato) *PEDOT:PSS* têm sido sintetizados como nanopartículas e usados em ablação foto térmica de células cancerígenas com luz NIR [51]. Além disso, e de particular importância para aplicações biomédicas, estes polímeros mostram uma baixa até nenhum citotoxicidade, diferente de outras nanopartículas fluorescentes como os pontos quânticos [52].

O processo de geração de calor em polímeros conjugados não é completamente compreendido, entretanto, o que se sabe é que ele acontece de maneira diferente das nanopartículas de carbono e metais. A hipótese é que, após a fotoexcitação, o éxciton formado, por se recombinar não radiativamente, produz calor [53], como pode ser visto no esquema da **Figura 1.2**.

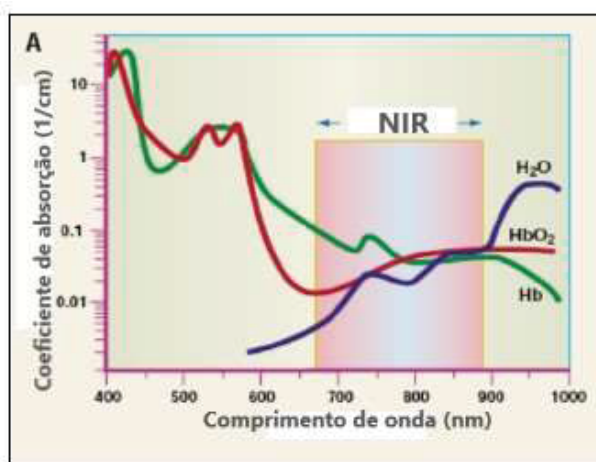


Figura 1.1 – Janela do NIR é idealmente adequada para a terapia foto térmica, por conta da mínima absorção de luz pela hemoglobina, hemoglobina reduzida e pela água. Adaptado Ref. [43].

Detalhes sobre a absorção de radiação eletromagnética por polímeros conjugados e os processos que ocorrem com a fotoexcitação serão tratados no decorrer do próximo capítulo.

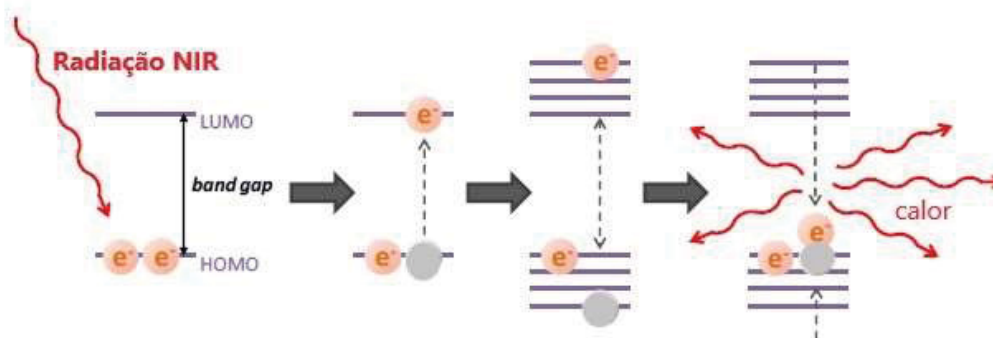


Figura 1.2 – Esquema do processo de geração de calor em polímeros conjugados. Luz NIR excita um elétron do orbital ocupado (HOMO) para o orbital desocupado (LUMO), deixando um espaço desocupado chamado buraco. Este par elétron-buraco é chamado éxciton. A recombinação do éxciton libera energia em forma de calor.

Um dos métodos frequentemente usados para medir a variação da temperatura decorrente de uma foto excitação é o método de espectroscopia fototérmica. Mas outras técnicas também são empregadas para fazer tais medidas.

A interação da radiação eletromagnética com a matéria causa absorção, emissão, e espalhamento da radiação. Exceto pela emissão e espalhamento, a absorção da energia eletromagnética é convertida em calor por vários processos não radiativos, e induz mudanças na temperatura, pressão, e índice de refração do meio.

Na espectroscopia fototérmica, os efeitos causados por essas mudanças podem ser monitorados por vários métodos [54-57]. A descoberta do efeito fototérmico data com a descoberta do efeito fotoacústico por Bell em 1880 [59], mas foi depois da invenção do laser que a espectroscopia fototérmica se tornou popular. Em 1964, Gordon et al. descobriram o efeito do feixe divergente de amostras líquidas que eram postas em uma cavidade de laser a gás [60]. Este fenômeno foi interpretado em termos do efeito da “lente térmica” produzidas pelo aquecimento induzido pelo feixe de laser Gaussiano. O método de lente térmica logo se tornou uma técnica padrão para detectar a energia térmica produzida por transições não radiativas. Desde então, diversos outros métodos fototérmicos foram desenvolvidos e aplicados a uma variedade de problemas.

As diversas mudanças que ocorrem no meio podem ser monitoradas por métodos fototérmicos afim de quantificar os efeitos do aumento da temperatura sobre o decaimento não-radiativo [56-58]. A variação na temperatura pode ser medida por calorimetria a laser, mudanças na pressão são captados direta ou indiretamente pelo efeito fotoacústico, mudanças no índice de refração são detectados pela refração e difração do feixe de sonda, e as deformações superficiais são quantificadas por interferência óptica. Além disso, a emissão térmica é detectada por radiometria fototérmica.

Neste trabalho, uma nova proposta experimental é feita para a medição da variação da temperatura geradas a partir de decaimentos não-radiativos em nanopartículas de materiais orgânicos baseados em polímeros conjugados e fulerenos.

Após a síntese de nanopartículas destes materiais, as amostras são expostas a uma luz de laser para serem foto excitadas. As variações de temperatura são medidas em um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC). Nosso interesse é

investigar o aumento de temperatura sofrido pelas nanopartículas de polímeros quando acrescidas do fulereno, quando expostos a um feixe de luz.

No **Capítulo 2**, os conceitos fundamentais de polímeros conjugados serão introduzidos, assim como as propriedades ópticas destes materiais. O funcionamento básico de uma célula solar orgânica será descrito, assim como o estado de transferência de carga em interfaces de polímeros conjugados e fulerenos.

No **Capítulo 3**, serão introduzidos os conceitos fundamentais dos aparatos experimentais usados neste trabalho. Inicialmente, será mostrado o método de síntese de nanopartículas utilizado, e então a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão. Em seguida, as espectroscopias de absorção e de fotoluminescência serão apresentadas. Por último, o método de Calorimetria Diferencial de Varredura, onde as medidas do calor específico das amostras foram coletadas, e também, das variações da temperatura sofrida pelas amostras quando expostas à uma fonte luminosa.

No **Capítulo 4**, serão mostrados os resultados experimentais e as discussões feitas sobre estes resultados. Por fim, no **Capítulo 5**, os ensaios biológicos de citotoxicidade feitos com nanopartículas de blendas de polímero conjugado e fulereno em células tumorais de melanoma.

REFERÊNCIAS

- [1] Letheby H., "XXIX.-On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline", *J. Chem. Soc.*, **15**, 161, 1862.
- [2] Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K., e Heeger A. J., "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x", *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **16**, 578, 1977.
- [3] Jacob M., "Organic Semiconductors: Past, Present and Future", *Electronics*, **3(4)**, 594, 2014.
- [4] Spanggaard H., e Krebs F. C., "A Brief History of the Development of Organic and Polymeric Photovoltaics", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83(2-3)**, 125, 2004.
- [5] Heliatek "[Organic Photovoltaic world record efficiency of 13.2%](http://www.heliatek.com/en/press/press-releases/details/heliatek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13.2%)", www.heliatek.com/en/press/press-releases/details/heliatek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13-2, (2016).
- [6] Ebisawa F., Kurokawa T., e Nara S., "Electrical Properties of Polyacetylene/Polysiloxane Interface", *J. Appl. Phys.*, **54 (6)**, 3255, 1983.
- [7] Tang C. W., e VanSlyke S. A., "Organic Electroluminescent Diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **51(12)**, 913, 1987.
- [8] Facchetti A., "π-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications", *Chem. Mater.*, **23(3)**, 733, 2011.
- [9] Lin Y., Li Y., e Zhan X., "Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics", *Chem. Soc. Rev.*, **41(11)**, 4245, 2012.
- [10] Mishra A., e Bäuerle P., "Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology", *Angewandte Chemie International Edition*, **51(9)**, 2020, 2012.
- [11] Morin P. -O., Bura T., e Leclerc M., "Realizing the Full Potential of Conjugated Polymers: Innovation in Polymer Synthesis", *Materials Horizons*, **3(1)**, 11, 2016.
- [12] Bures F., "Fundamental Aspects of Property Tuning in Push-Pull Molecules", *RSC Adv.*, **4(102)**, 58826, 2014.
- [13] Chunhui D., Fei H., e Yong C., "Recent Development of Push-Pull Conjugated Polymers for Bulk- Heterojunction Photovoltaics: Rational Design and Fine Tailoring of Molecular Structures", *J. Mater. Chem.*, **22(21)**, 10416, 2012.
- [14] Congreve D. N., *et al.* "External Quantum Efficiency above 100% in a Singlet-Exciton-Fission-Based Organic Photovoltaic Cell", *Science*, **340**, 334-337, 2013.

- [15] He S. J., Wang D. K., Jiang N., Tse J. S., e Lu Z. H., "Tunable Excitonic Processes at Organic Heterojunctions" *Adv. Mater.*, **28**, 649-654, 2016.
- [16] He S.J., Lu Z.H., "Ultralow-Voltage Auger-Electron-Stimulated Organic Light-Emitting Diodes", *J. Photon. Energy*, **6**, 036001, 2016.
- [17] Vandewal K. Tvingstedt K., Gadisa A., Ing nas O., Manca J. V., "On the Origin of the Open-Circuit Voltage of Polymer–Fullerene Solar Cells", *Nat. Mater.*, **8**, 904-909, 2009.
- [18] Zhu C., Liu L., Yang Q., Lv F., Wang S., "Water-soluble conjugated polymers for imaging, diagnosis, and therapy", *Chem. Rev.*, **112**, 4687-4735, 2012.
- [19] Feng L., *et al.* "Conjugated polymer nanoparticles: preparation, properties, functionalization and biological applications", *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 6620-6633, 2013.
- [20] Niemeyer, C. M., Mirkin, C. A., "Nanobiotechnology: Concepts, Applications and Perspectives", Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. LGA: Weinheim, Alemanha, 2004.
- [21] Rosi, N. L., Mirkin, C. A., "Nanostructures in Biodiagnostics", *Chemical Reviews*, **105 (4)**, 1547-1562, 2005.
- [22] Giljohann, D. A., Mirkin, C. A., "Drivers of biodiagnostic development", *Nature*, **462 (7272)**, 4611-464, 2009.
- [23] Chen, J., *et al.*, "Gold Nanocages: Bioconjugation and Their Potential Use as Optical Imaging Contrast Agents", *Nano Letters*, **5 (3)**, 473-477, 2005.
- [24] De La Zerda, A., *et al.*, "Carbon nanotubes as photoacoustic molecular imaging agentes in living mice", *Nature Nanotechnology*, **3 (9)**, 557-562, 2008.
- [25] Peer, D., *et al.*, "Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy", *Nature Nanotechnology*, **2 (12)**, 751-760, 2007.
- [26] Sailor, M. J., e Park, J. -H., "Hybrid Nanoparticles for Detection and Treatment of Cancer", *Advanced Materials*, **24 (28)**, 3779-3802, 2012.
- [27] Siegel R. L., Miller K. D., e Jemal, A., "Cancer statistics, 2015," *CA Cancer J. Clin.*, **65**, 5–29, 2015.
- [28] Kim S. D., *et al.*, "Radiofrequency ablation of renal tumors: four-year follow up results in 47 patients," *Korean J. Radiol.*, **13**, 625-633, 2012.
- [29] Lu Q., *et al.*, "CT-guided percutaneous microwave ablation of pulmonary malignancies: Results in 69 cases," *World J. Surg. Oncol.*, **10**, 80, 2012.
- [30] Haar G. T., e Coussios C., "High intensity focused ultrasound: past, present and future," *Int. J. Hyperthermia*, **23**, 85-87, 2007.

- [31] Kelkar, S. S., *et al.*, "Dual wavelength stimulation of polymeric nanoparticles for photothermal therapy", *Laser Surg. Med.*, **48(9)**, 893-902, 2016.
- [32] Chatterjee, D. K., *et al.*, "Nanoparticle-mediated hyperthermia in cancer therapy," *Ther. Deliv*, **2**, 1001-1014, 2011.
- [33] Huang, X., *et al.*, "Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles," *Lasers Med. Sci.*, **23**, 217-228, 2008.
- [34] Minton, J. P., *et al.*, "An Evaluation of the Physical Response of Malignant Tumor Implants to Pulsed Laser Radiation," *Surg. Gynecol. Obstet.*, **121**, 538-544, 1965.
- [35] Journee-de Korver, H. G., *et al.*, "Infrared thermotherapy: from laboratory to clinic," *Ophthalmol. Clin. North Am.*, **18**, 99-110, 2005.
- [36] Carpentier, A., *et al.*, "MR-guided laser-induced thermal therapy (LITT) for recurrent glioblastomas," *Lasers Surg. Med.*, **44**, 361-368, 2012.
- [37] Carpentier, A., *et al.*, "Laser thermal therapy: real-time MRI-guided and computer-controlled procedures for metastatic brain tumors," *Lasers Surg. Med.*, **43**, 943-50, 2011.
- [38] Bublik, M., *et al.*, "Ultrasound-Guided Laser-Induced Thermal Therapy of Malignant Cervical Adenopathy," *The Laryngoscope*, **116**, 1507-1511, 2006.
- [39] Pacella, C. M. *et al.*, "Laser Thermal Ablation in the Treatment of Small Hepatocellular Carcinoma: Results in 74 Patients," *Radiology*, **221**, 712-720, 2001.
- [40] Chen, W. R., *et al.*, "Photothermal effects on murine mammary tumors using indocyanine green and an 808-nm diode laser: an in vivo efficacy study," *Cancer Lett.*, **98**, 169-173, 1996.
- [41] Chen, W. R., *et al.*, "Indocyanine green in-site administration and photothermal destruction of tumor cells using an 808-nm diode laser," *Proceedings of the SPIE*, **2681**, 94-101, 1996.
- [42] Jain, R. K, e Stylianopoulos, T., "Delivering nanomedicine to solid tumors," *Nat. Rev. Clin. Oncol.*, **7**, 653-664, 2010.
- [43] Weissleder, R., "A clearer vision for in vivo imaging," *Nat. Biotechnol.*, **19**, 316-317, 2001.
- [44] Kuo, W. S., *et al.*, "Gold nanomaterials conjugated with indocyanine green for dual-modality photodynamic and photothermal therapy," *Biomaterials*, **33**, 3270-3278, 2012.
- [45] Liu X., Shan G., *et al.*, "Laser heating of metallic nanoparticles for photothermal ablation applications", *AIP Advances*, **7**, 025308, 2017.

- [46] Burke, A., *et al.*, "Long-term survival following a single treatment of kidney tumors with multiwalled carbon nanotubes and near-infrared radiation," *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A*, **106**, 12897-12902, 2009.
- [47] Rybak-Smith, M. J., e Sim, R. B., "Complement activation by carbon nanotubes," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **63**, 1031-1041, 2011.
- [48] Werner, D., e Hashimoto, S., "Controlling the Pulsed-Laser-Induced Size Reduction of Au and Ag Nanoparticles via Changes in the External Pressure, Laser Intensity, and Excitation Wavelength," *Langmuir*, **29**, 1295-302, 2013.
- [49] Yang, J., *et al.*, "Convertible Organic Nanoparticles for Near-Infrared Photothermal Ablation of Cancer Cells," *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 441-444, 2011.
- [50] Zha, Z., *et al.*, "Uniform Polypyrrole Nanoparticles with High Photothermal Conversion Efficiency for Photothermal Ablation of Cancer Cells," *Advanced Materials*, **25 (5)**, 777-782, 2012.
- [51] L. Cheng, *et al.*, "Organic Stealth Nanoparticles for Highly Effective in Vivo Near-Infrared Photothermal Therapy of Cancer," *Acs Nano*, vol. 6, pp. 5605-5613, Jun 2012.
- [52] Wang, Y., *et al.* "Functionalized Quantum Dots for Biosensing and Bioimaging and Concerns on Toxicity", *ACS Applied Material and Interfaces*, **5(8)**, 2786-2799, 2013.
- [53] Macneill, C.M. *et al.*, "Low Band Gap Donor-Acceptor Conjugated Polymer Nanoparticles and their NIR-mediated Thermal Ablation of Cancer Cells," *Macromol. Biosci.*, **13(1)**, 28-34, 2012.
- [54] Patel C. K. N., e Tam, A. C., "Pulsed Optoacoustic Spectroscopy of Condensed Matter", *Rev. Mod. Phys.* **53(3)**, 517, 1981.
- [55] Sell, J. A., "Photothermal Investigations of Solids and Fluids", *Academic Press*, 1ª edição, London, 1989.
- [56] Braslavsky S. E. e Heibel G. E., "Time-Resolved Photothermal and Photoacoustic Methods applied to Photoinduced Processes in Solution", *Chem. Rev.* **92**, 1381, 1992.
- [57] Bialkowski. S. E., "Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis", *John Wiley*, New York, 1996.
- [58] Terazima M., "Photothermal Studies of Photophysical and Photochemical Processes by ransient Grating Method", *Adv. Photochem.*, **24**, 255-338, 1998.
- [59] Bell, A. G., "On the Production and Reproduction of Sound by Light", *Am. J. Sci.* **20**, 305, 1880.
- [60] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery. *Bull. Am. Phys. Soc.* **9**, 501 (1964).

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo os conceitos fundamentais de polímeros conjugados serão introduzidos, assim como as propriedades ópticas destes materiais. Como mencionado no capítulo de introdução, o decaimento não-radiativo é um efeito de perda em células solares orgânicas. Portanto, também será exposto o funcionamento básico de uma célula solar orgânica, para que o efeito da recombinação de cargas na interface entre materiais doadores/aceitadores seja bem compreendido, Assim como o estado de transferência de carga nas interfaces de polímeros conjugados e fulerenos e os processos de degradação que podem ocorrer nessas moléculas orgânicas.

2.1 Polímeros Conjugados

Semicondutores orgânicos são compostos de carbono que podem principalmente ser divididos em duas classes: moléculas pequenas (ex. tetraceno) e polímeros conjugados. Para estas duas classes, as suas características semicondutoras são baseadas em um sistema de conjugação π , com alternância de ligações simples duplas entre os átomos de carbono e delocalização de elétrons π .

A palavra polímero vem do grego “*poli*”, que quer dizer muitos, e “*mero*”, que significa unidades de repetição. Assim, o polímero pode ser definido como uma macromolécula composta por milhares de unidades repetidas denominadas meros [1]. Essas longas cadeias são formadas, basicamente, por átomo de carbono e hidrogênio e, por isso, em geral, a maioria polímeros são classificados como materiais orgânicos.

Até a primeira metade do século XX se entendia que os polímeros não conduziam eletricidade. Entretanto, em 1977, Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, que receberam o Prêmio Nobel em Química em 2000 [2], descobriram que o polímero poliacetileno poderia apresentar níveis quase metálicos de condutividade quando dopado com Iodo. Esta pesquisa foi seguida pela descoberta em 1990, pelo grupo do Professor Richard Friend, da eletroluminescência (emissão de luz em resposta a uma corrente elétrica que atravessa um material) do poly(p-fenileno vinileno) [3]. Estes dois materiais mencionados são exemplos de polímeros conjugados que são caracterizados por uma alternância de ligações covalentes

simples e duplas entre os átomos de carbono ao longo da sua cadeia principal. Esta alternância de ligações permite que uma excitação eletrônica se torne deslocalizada sobre um grande número de segmentos de cadeia, agregando a esses sistemas propriedades condutoras e semicondutoras [4]. A **Figura 2.1** apresenta alguns exemplos de polímeros conjugados.

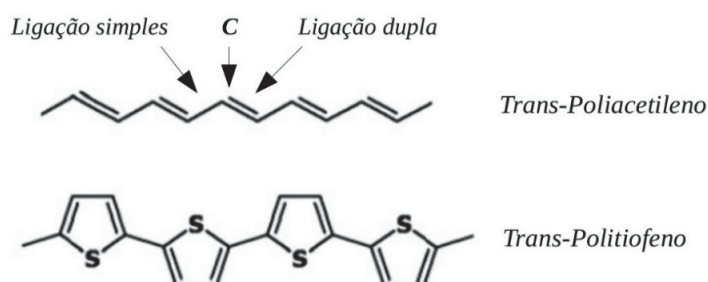


Figura 2.1 – Estrutura química de exemplos de polímeros conjugados [9].

Como a cadeia principal de um polímero conjugado é formada por átomos de carbono é importante ressaltar as propriedades desses átomos. A estrutura eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$, o que permite aos átomos de carbono formarem quatro ligações químicas através de camadas de valência hibridizados sp , sp^2 e sp^3 . Nos polímeros conjugados, o processo de hibridização é o sp^2 , como mostrado na **Figura 2.2**. Neste caso, o orbital $2s$ do carbono sofre uma hibridização com dois orbitais $2p$, formando assim três orbitais sp^2 orientados em uma geometria trigonal planar e separados por 120° um do outro. Já o orbital $2p_z$ permanece não hibridizado e perpendicular com respeito ao plano definido pelos orbitais sp^2 [4].

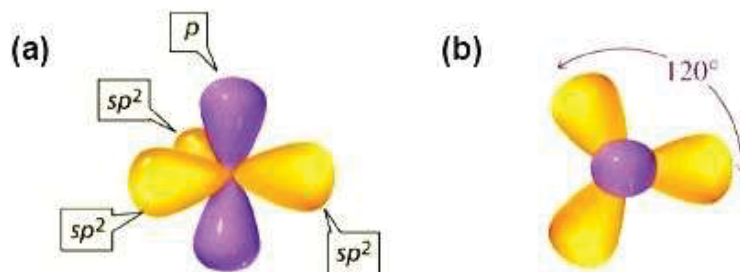


Figura 2.2 – Representação esquemática dos orbitais em uma hibridização sp^2 do átomo de carbono. (a) vista de lado e (b) vista de cima [6].

Na **Figura 2.3** é mostrada uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem frontalmente formando uma ligação σ , enquanto que os orbitais p_z se sobrepõem lateralmente formando ligações π . A superposição das funções de onda dos orbitais atômicos que participam de uma ligação produz um novo conjunto de orbitais moleculares. Se esta superposição for construtiva, produz-se um orbital ligante. No caso de uma superposição destrutiva das funções de onda, o orbital molecular produzido é antiligante [4]. No estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons, enquanto que o orbital antiligante permanece vazio. O diagrama de energia dos orbitais moleculares para uma dupla ligação entre dois átomos de carbono estão esquematizados na **Figura 2.4**.

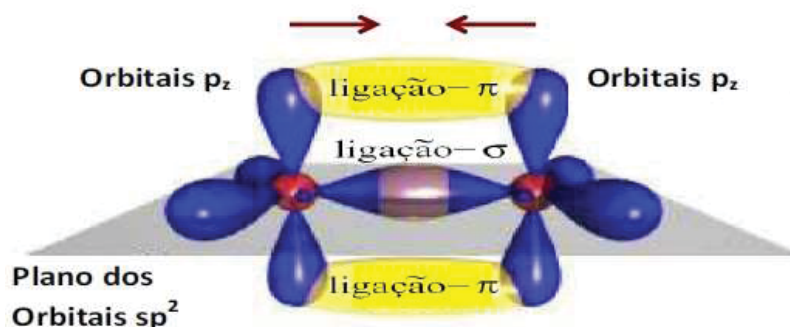


Figura 2.3 – Esquema de uma dupla ligação entre dois átomos de carbono formada por uma ligação σ e uma ligação π . Adaptado de da Ref. [7].

Na **Figura 2.4**, observa-se que a diferença de energia entre os orbitais σ ligante e σ^* antiligante é maior que a diferença de energia entre os orbitais π e π^* . Por isso, as ligações π são mais fracas que as ligações σ .

O exemplo mais simples de um sistema conjugado é dado pela molécula de benzeno (**Figura 2.5 (a)**), composta por três ligações simples e três duplas. A interação entre muitos átomos de carbono causa o desdobramento dos orbitais π em múltiplos orbitais ligantes e antiligantes, produzindo uma distribuição dos estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas. O orbital molecular mais alto ocupado (HOMO, do inglês, “Highest Occupied Molecular Orbital”) está relacionado ao estado π ligante, e o orbital mais baixo desocupado (LUMO, do inglês, “Lowest Unoccupied Molecular Orbital”) está relacionado ao estado π^* antiligante (**Figura 2.5 (b)**). Em comparação com os semicondutores inorgânicos, o HOMO e o LUMO correspondem a banda de valência e a banda de condução, respectivamente.

A separação entre essas duas bandas por uma energia de banda proibida (E_g) da ordem de 1 a 3 eV [4], é parcialmente devido à instabilidade de Peierls [8], e que é resultado da alternância entre as ligações simples e duplas dos átomos de carbono, e conseqüentemente, da alternância das distâncias interatômicas. Esta energia de banda proibida é fundamental para o caráter semiconductor dos polímeros conjugados, devido a fraca ligação dos orbitais π , logo o gap de energia $\pi - \pi^*$ está em energia, na ordem dos fótons visíveis, permitindo a absorção e emissão de luz na faixa do espectro visível.

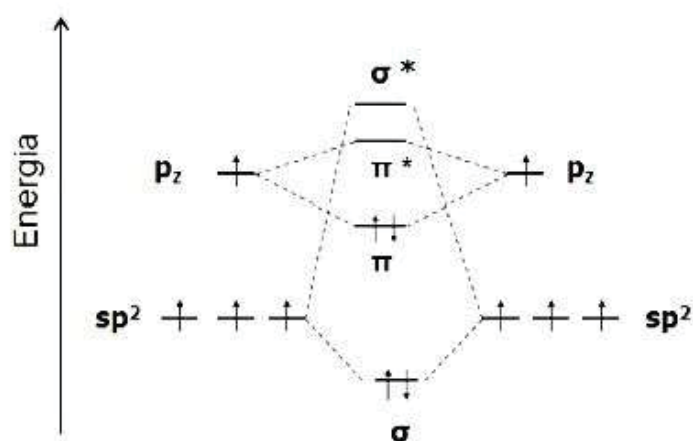


Figura 2.4 – Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre átomos de carbono [4].

O comprimento da conjugação do polímero descreve o número de unidades de monômeros, nos quais os elétrons π delocalizados podem se mover e contribuir para o transporte de carga. Este efeito é devido aos defeitos estruturais na cadeia polimérica, que podem interromper a conjugação. Os comprimentos de conjugação são distribuídos ao longo da própria cadeia e para cadeias diferentes, então os níveis do HOMO e do LUMO de um conjunto de cadeias são também energeticamente distribuídos. Esta distribuição de energia dos estados localizados HOMO e LUMO é chamada de desordem energética [8].

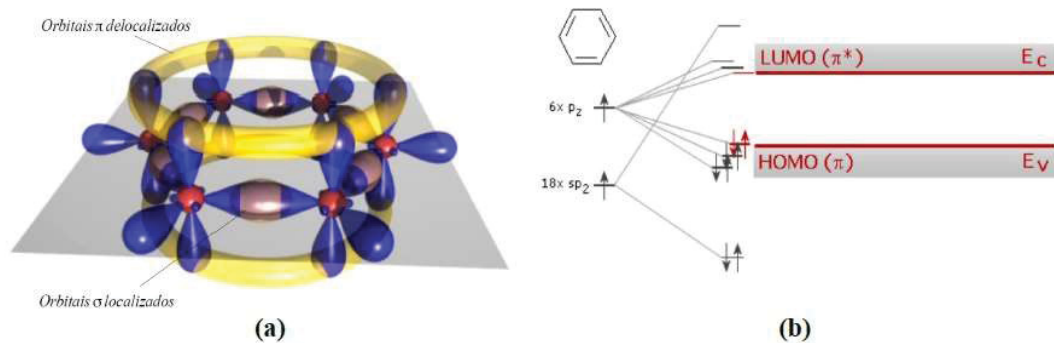


Figura 2.5 – (a) Orbitais e ligações químicas da molécula de Benzeno. (b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais da molécula de Benzeno. Figura retirada da Ref. [9].

2.2 Fullerenos

A descoberta do fulereno C_{60} por Kroto, Smalley e Curl em 1985, iniciou uma vasta pesquisa nesta classe de materiais orgânicos [10]. C_{60} é o nome usual para *Buckminsterfullerene*, ou de modo abreviado, “*buckyball*”. Este nome foi dado em referência ao arquiteto Buckminster Fuller, cujos desenhos se assemelham aos fulerenos. Fulerenos são moléculas simétricas em formatos de gaiola arredondadas compostos apenas por átomos de carbono.

O avanço definitivo que iniciou a química dos fulerenos foi alcançado por *Krättschmer* e *Huffman*, quando eles começaram a produzir em grandes quantidades o C_{60} [11, 12]. Então, uma ampla variedade de fulerenos quimicamente modificados foram sintetizados com propriedades estruturais [13], magnéticas [14], supercondutoras [15], eletroquímicas [16], e fotofísicas [17], relevantes.

Apesar das grandes vantagens e aplicações que os fulerenos possuem, eles são dificilmente solúveis em solventes orgânicos [18]. Portanto, uma cadeia lateral de reforço de solubilidade foi adicionado ao fulereno para o tornar apropriado ao uso em células solares de heterojunção, conforme foi demonstrado pela primeira vez em 1995 com o derivado de fulereno *[6,6] – fenil - C_{61} – ácido butírico metil éster ($PC_{61}BM$)* [19]. Um espectro de absorção maior na região do visível, e também um aumento na corrente gerado pela absorção de luz em fotovoltaicos, foi encontrado quando o $PC_{61}BM$ foi substituído pelo fulereno *[6,6] – fenil - C_{71} – ácido butírico metil éster ($PC_{71}BM$)*. As variações dos derivados de fulerenos influenciam na morfologia, na mobilidade de elétrons e na diminuição do LUMO, dando alta afinidade eletrônica ao sistema [20].

Na **Figura 2.6**, estão exemplificados o fulereno C_{60} (**Figura 2.6 a**), e os derivados de fulereno, $PC_{61}BM$ e $PC_{71}BM$ (**Figura 2.6 a**) e **b**), respectivamente).

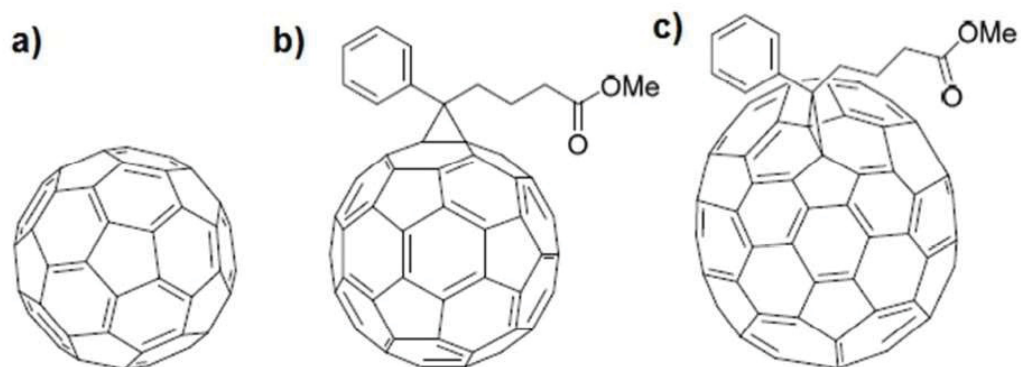


Figura 2.6 – Imagens ilustrativas do a) fulereno C_{60} , e dos derivados de fulereno, b) $PC_{61}BM$ e c) $PC_{71}BM$ [20].

Em geral, derivados de fulerenos possuem diversas propriedades intrínsecas que fazem deles os mais apropriados para aplicação em fotovoltaicos orgânicos [20]. Devido à simetria destes materiais, eles exibem uma alta eletroafinidade, o que é vantajoso para a difusão do éxciton, para a transferência de carga na interface com polímeros doadores de elétrons, e para a mobilidade do portador de carga. Além disso, eles apresentam uma transferência eletrônica ultrarrápida de elétrons fotoexcitados, em blendas com polímeros orgânicos [20].

Uma ampla porção das cargas geradas por excitação luminosa em blendas de polímeros conjugados e fulerenos foram observados em escalas de tempo ultrarrápidos. A técnica de espectroscopia transiente de absorção é frequentemente usada para observação de escalas de tempo de geração de carga, com resolução de tempo de 15 femtosegundos (fs). Entretanto, podem haver dificuldades com esta técnica na distinção entre cargas livres e éxcitons ligados [21]. A geração ultrarrápida de cargas livres foi mais tarde confirmada por ocorrer em escalas de tempo de menos de 100 fs em várias combinações de materiais [21-23], uma observação que posteriormente foi confirmado com técnicas de espectroscopia de terahertz (THz) [25]. O tempo da transferência ultrarrápida supera o tempo de recombinação do éxciton na interface doador/aceitador, isto representa para as células solares maior desempenho na geração de energia elétrica [24].

2.3 Éxcitons

A estrutura molecular dos semicondutores inorgânicos dá origem a bandas de energia no lugar de níveis discretos de energia. Estas bandas, uma banda de valência e uma de condução, estão separadas por uma diferença de energia ('gap' de energia). A absorção de um fóton, ou o fornecimento de energia térmica, promove um elétron da banda de valência para a banda de condução, superando assim o gap de energia. O elétron deixa para trás uma quase-partícula de sinal oposto chamado "buraco". A quase-partícula que descreve a interação entre o elétron e o buraco é chamado de éxciton [26].

Os elétrons neste modelo de bandas em semicondutores inorgânicos são "quase livres" devido à polarização do meio, que diminui a energia de ligação dos éxcitons. Entretanto, experimentos mostraram que, em polímeros conjugados a energia de ligação do éxciton é alta, muito maior que a constante de Boltzmann multiplicado pela temperatura, $k_B T$ (≈ 25 meV), para $T = 300$ K [27]. Observou-se que os éxcitons possuem forte localização em pequenas unidades conjugadas. E ainda mais importante, medidas experimentais de espectros ópticos mostraram a estrutura detalhada que vêm do acoplamento dos éxcitons aos modos vibracionais da molécula. Isto levou a criação de uma teoria que agora é usada em análises experimentais de polímeros conjugados [28].

Esta teoria foi nomeada como *modelo do éxciton molecular*, e assume que as excitações são fortemente ligadas, resultado da interação Coulombiana entre o elétron e o buraco [29, 30]. A base para esta nova teoria se fundamenta na ideia de que os éxcitons formados estão fortemente ligados e localizados em uma cadeia individual, e o tamanho do éxciton é determinado pela estrutura molecular do monômero no qual está localizado [31].

As características do éxciton dependem fortemente das propriedades do material, especialmente da constante dielétrica. Os chamados éxcitons de "*Wannier*" são predominantemente encontrados em semicondutores inorgânicos com constantes dielétricas altas ($\epsilon \approx 11$) e com uma energia de ligação baixa. Éxcitons de Wannier são o caso limite dos estados excitados nos quais os pares elétron-buraco estão deslocados sobre vários sítios da rede. A energia de ligação é da ordem da constante

de $k_B T$ (≈ 25 meV), resultando em uma separação entre o elétron e o buraco que é tipicamente uma ordem de grandeza maior que a constante de rede [32].

O outro caso limite é representado pelos éxcitons “*Frenkel*”, nos quais o par elétron-buraco é localizado em uma única molécula, possuindo uma energia de ligação de aproximadamente 0,5 eV. Isto é causado pela baixa constante dielétrica das moléculas conjugadas, fazendo dos éxcitons Frenkel predominantemente éxcitons neutros.

Estes éxcitons se movem individualmente ao longo da cadeia conjugada através de um processo de ‘saltos’, que do inglês, é denominado de ‘hopping’, e é descrito por uma transferência de energia entre diferentes sítios de hopping no estado sólido. Este processo é chamado de difusão do éxciton.

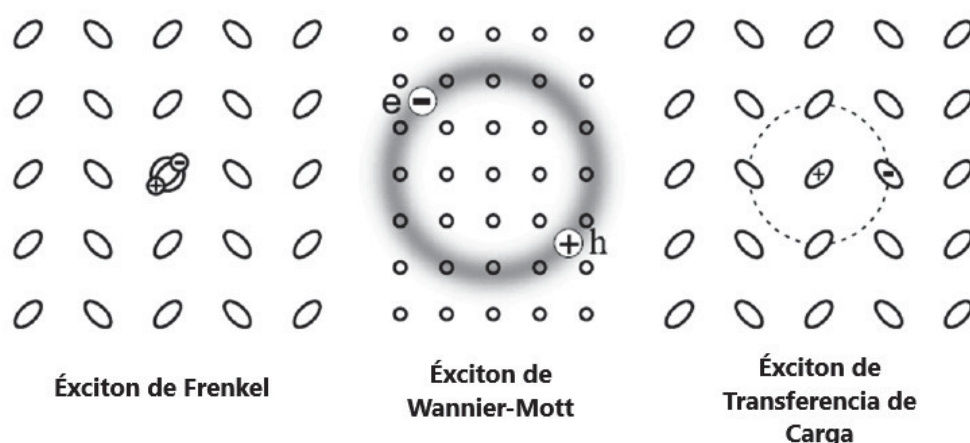


Figura 2.7 – Esquema dos diferentes tipos de éxcitons em semicondutores orgânicos e inorgânicos. Adaptado da Ref. [32].

O terceiro caso é chamado de éxciton de transferência de carga (CT, abreviação do inglês para *Charge-Transfer*). Em um éxciton CT, o elétron ou o buraco é transferido para uma molécula vizinha. Assim a distância entre o par é da ordem de uma ou duas vezes a distância entre duas moléculas. Estes éxcitons são encontrados em blendas de materiais orgânicos, no qual um dos materiais possui um caráter doador de elétrons e o outro material possui um caráter aceitador de elétrons [23, 33, 34]. Uma ilustração esquemática dos três casos de éxcitons está representada na **Figura 2.7**.

2.4 Processos Fotofísicos em Sistemas Conjugados

Nesta seção, serão expostos brevemente os conceitos básicos da interação luz-matéria, as regras de seleção para transições ópticas, o princípio de Franck-Condon, e os processos que ocorrem após a primeira foto-excitação, também o conceito de agregados que ocorre em polímeros conjugados e fulerenos.

2.4.1 Interação Radiação-Matéria

A luz transporta energia, e quando passa através de um meio, atingindo um material, os átomos ou moléculas presentes neste material podem absorver um fóton quando a energia de um único fóton corresponde à diferença de energia característica entre o estado fundamental e um dos estados excitados permitidos na amostra. Quando este processo ocorre, há a transição de um elétron para um estado excitado mais alto.

O espectro de absorção mostra a distribuição de energias nas quais diferentes transições eletrônicas ocorrem no meio ao absorver radiação. Se há muitas transições de diferentes energias, um amplo espectro é produzido.

A lei de Beer-Lambert estima o número de fótons absorvidos por um material em função da intensidade da radiação incidente (I_0), quando a radiação transmitida (I) é medida, assim:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) * 10^{-\varepsilon(\lambda)cd} , \quad 2.1$$

onde $\varepsilon(\lambda)$ representa o coeficiente de extinção molar com unidades de medida $M^{-1}cm^{-1}$, c é a concentração molar do material absorvente em mol (M), e d é o comprimento do percurso dentro do meio cm . O valor da densidade óptica é definido pela seguinte equação:

$$A = \varepsilon(\lambda).c.d = -\log \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} . \quad 2.2$$

A equação 2.2 apresenta a dependência da absorbância A em função do coeficiente de extinção molar, da concentração da espécie absorvente e da espessura

da amostra, no caso de um filme fino. Diferentes materiais são caracterizados por específicos coeficientes de extinção molar.

Em particular, nos filmes de semicondutores orgânicos, o coeficiente de absorção linear (α) é introduzido e definido como $\alpha = \varepsilon(\lambda) \cdot c$. O valor típico do coeficiente de absorção é acima de 10^5cm^{-1} no espectro visível [36].

2.4.2 Regras de Seleção e Princípio de Franck-Condon

A interação da luz com as moléculas de um material leva a excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais da molécula. A excitação eletrônica envolve a promoção de um elétron para um estado energeticamente mais alto.

O fóton incidente carrega consigo um campo elétrico que deve perturbar o estado fundamental de tal maneira que ele ressoa com o estado mais elevado, então o fóton pode ser absorvido. O campo elétrico da luz perturba a distribuição de carga de uma configuração estável para um estado excitado. Esta mudança na distribuição de carga induz um dipolo [37-40]. Por esta razão a perturbação é considerada como uma transição de momento de dipolo, $\vec{\mu}_{i \rightarrow j}$, que depende da função das funções de onda dos estados final e inicial, (ψ_i e ψ_j), respectivamente:

$$\vec{\mu}_{i \rightarrow j} = \langle \psi_j | q\vec{r} | \psi_i \rangle \quad 2.3$$

onde q é a carga de um elétron e \vec{r} é o vetor do dipolo.

Como um vetor tem direção, orientação e grandeza, há grande absorção quando o vetor campo elétrico da luz incidente está linearmente polarizado paralelo ao momento de dipolo de transição de absorção. A absorção se torna mais fraca conforme o ângulo entre os dois vetores aumenta. A intensidade da transição de absorção depende do módulo do momento de dipolo, chamada de força de transição do oscilador $f_{i \rightarrow f}$, que está ligado ao comprimento de onda da transição [41]:

$$f_{i \rightarrow j} = \left[\frac{8\pi^2 m_q c}{3e^2 h} \right] \frac{1}{\lambda} |\vec{\mu}_{i \rightarrow j}|^2 \quad 2.4$$

onde m_q é a massa de repouso de elétron. A força de transição do oscilador é governada pelas regras de seleção da mecânica quântica que permitem ou proíbem uma transição. Elas incluem a mudança no spin do elétron, na paridade da função de onda, no momento angular e na sobreposição de dois orbitais durante a transição.

Há também um momento de dipolo de transição de emissão que governa a relaxação radiativa (emissão) do estado excitado para o estado fundamental. Neste caso, o campo elétrico do fóton emitido é polarizado paralelamente ao momento de dipolo da transição de emissão.

A probabilidade da transição é determinada pela *Regra de Ouro de Fermi* [41, 42]:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_j | \hat{H}(\vec{r}) | \psi_i \rangle|^2 g(E_f) t, \text{ com } \hat{H}(\vec{r}) = -E_0 q \vec{r} e^{-i\omega} \quad 2.5$$

onde Γ é probabilidade de transição entre os estados final e inicial, $g(E_f)$ é a densidade de estados em função da energia do nível de Fermi E_f , t o tempo, \hat{H} o operador Hamiltoniano dependente da orientação do dipolo \vec{r} , ω é a frequência do campo elétrico e E_0 a grandeza do campo elétrico do fóton.

Os momentos de dipolo de transição são uma propriedade fundamental de um átomo ou molécula, já que eles determinam a força e a orientação de uma transição eletrônica.

Se voltarmos à equação 2.3, pode-se explicitar as contribuições eletrônicas, de spin e vibracionais, em ψ , separadamente. Assim, a função de onda pode ser escrita como $\psi = \psi_{el} \psi_{spin} \psi_{vib}$ [43].

O operador \hat{H} é dado pelo operador de dipolo, que pode alterar apenas a função de onda eletrônica, mas não muda o spin ou a posição do núcleo. Isto porque a intensidade do campo magnético da luz incidente ou emitida é muito pequeno para afetar o estado de spin e porque o núcleo é muito massivo para seguir as oscilações rápidas do campo elétrico dos fótons. Desta forma, as transições eletrônicas ocorrem para uma configuração fixa de spin e de posição nuclear. Esta última aproximação é conhecida como *Aproximação de Born-Oppenheimer*.

Além de todas essas considerações acima, a probabilidade de transição descrita pela equação 2.5 também depende da sobreposição espacial das funções de onda vibracionais $\langle \psi_{vib,j} | \psi_{vib,i} \rangle$. O papel das vibrações da estrutura molecular no

processo de absorção e emissão podem ser descritos em termos do *Princípio de Franck-Condon* [44, 45]. Esse princípio se baseia essencialmente no fato que o movimento do núcleo é mais lento comparado à mudança na configuração nuclear induzida pela absorção do fóton (*Aproximação de Born-Oppenheimer*). Além disso, deve ser considerado que a configuração no equilíbrio dos núcleos no estado excitado é diferente da configuração no estado fundamental. Isto porque a excitação do elétron de um orbital ligante para um antiligante reduz a blindagem eletrônica entre os núcleos e, assim, aumenta a separação média entre eles. Isto é ilustrado por dois potenciais de osciladores deslocados, correspondendo ao estado fundamental e o primeiro estado excitado na **Figura 2.8**.

Os modos vibracionais, na **Figura 2.8**, estão indicados por subníveis em linhas pontilhadas e numerados de acordo com a suas energias. Quando a curva potencial do oscilador é aproximado como harmônica, os níveis energéticos são equidistantemente espaçados pelo fator $\hbar\omega_i$, onde ω_i é a frequência do fônon envolvido. O índice i leva em conta o fato que tipicamente diversos processos vibracionais são ativados depois da excitação, mas em geral, apenas um modo vibracional domina as propriedades de emissão.

O deslocamento das curvas de oscilação do estado fundamental para o estado excitado é quantificado pela mudança na coordenada ΔQ_i . A aproximação de Born-Oppenheimer implica que as transições ópticas entre estes osciladores pode ser exibido como setas na vertical. O deslocamento dos potenciais leva a situação de que as transições entre certos estados vibracionais são mais prováveis do que outros, isto porque com $\Delta Q_i \neq 0$, a sobreposição construtiva das funções de onda de vibração difere entre as possíveis transições [43].

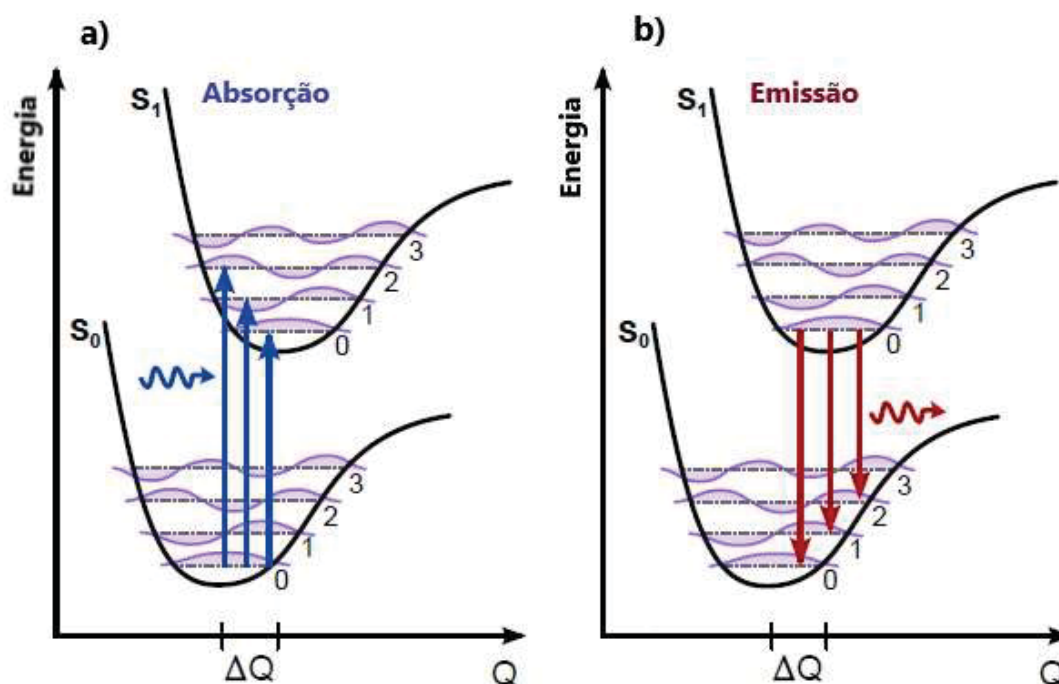


Figura 2.8 - Ilustração do princípio de Franck-Condon. a) processo de absorção, b) processo de emissão. O estado fundamental (S_0) e o estado excitado S_1 são representados por dois potenciais osciladores como função da coordenada nuclear Q . As configurações de equilíbrio são dispostas pelo valor ΔQ [43].

Tipicamente, o espectro de emissão e absorção das moléculas pode ser compreendido pela aplicação da *Regra de Kasha* [46]. Esta regra é resultado empírico que explica o espectro molecular em temperatura ambiente, e afirma que a absorção de luz (**Figura 2.8 (a)**) de um nível vibracional zero do estado fundamental S_0 possui a maior probabilidade devido à probabilidade de ocupação dos níveis vibracionais seguirem a distribuição de Boltzmann. Além disso, Kasha assumiu que a conversão interna de um estado excitado, que é a relaxação através de níveis vibracionais, é mais rápida do que o tempo de vida das transições eletrônicas, fazendo com que a emissão de luz seja principalmente originada do nível vibracional mais baixo do estado excitado (**Figura 2.8 (b)**).

2.4.3 Processos Fotofísicos Radiativos e Não-Radiativos

Depois do que foi exposto e discutido sobre os conceitos básicos da absorção e emissão de radiação eletromagnética por macromoléculas na seção anterior, agora serão tratados os diferentes processos radiativos e não-radiativos que ocorrem em um sistema molecular após a absorção de luz.

A **Figura 2.9** mostra o diagrama de Jablonski [47] com diferentes processos de transição radiativos e não-radiativos entre estados eletrônicos e vibracionais, tais como absorção, fluorescência, fosforescência, conversão interna (IC) e cruzamento intersistemas (ISC).

O estado fundamental eletrônico de uma molécula é nomeado como S_0 , o primeiro estado excitado singleto S_1 , o segundo S_2 e assim por diante. O primeiro estado tripleto T_1 também está representado no diagrama da **Figura 2.9**. As probabilidades com as quais cada uma destas transições pode acontecer são dadas pelas regras de seleção para transições eletrônicas descritas anteriormente. A seguir, serão descritos os processos que ocorrem após a absorção.

2.4.3.1 Conversão Interna e Relaxação Vibracional

A conversão interna (abreviação em inglês, IC) é uma transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin, que é relevante para moléculas em solução ou no estado sólido, onde a energia é dissipada em forma de energia rotacional, vibracional e translacional [29]. Quando uma molécula relaxa não-radiativamente dentro de um mesmo estado eletrônico (geralmente S_1) de um nível vibracional mais alto para um nível vibracional mais baixo ($v = 0$), este processo é chamado de conversão interna, como mostra a **Figura 2.9** através da linha curva de cor alaranjada. Este processo, que é uma consequência direta da distribuição de Boltzmann, ocorre em um intervalo de tempo de 10^{-13} a 10^{-1} segundos. A conversão interna de S_2 para S_1 é mais provável do que a conversão interna de S_1 para o estado fundamental, porque a diferença de energia da primeira transição é muito menor do que a seguinte. Portanto, a conversão interna de S_1 para S_0 compete com a fluorescência e com o cruzamento intersistemas ao estado tripleto no qual, subsequentemente, a fosforescência ocorre. À medida que as energias aumentam, a

conversão interna ocorre no mesmo período de tempo que a relaxação vibracional, portanto, é um caminho para as moléculas dissiparem energia a partir de uma perturbação luminosa [48].

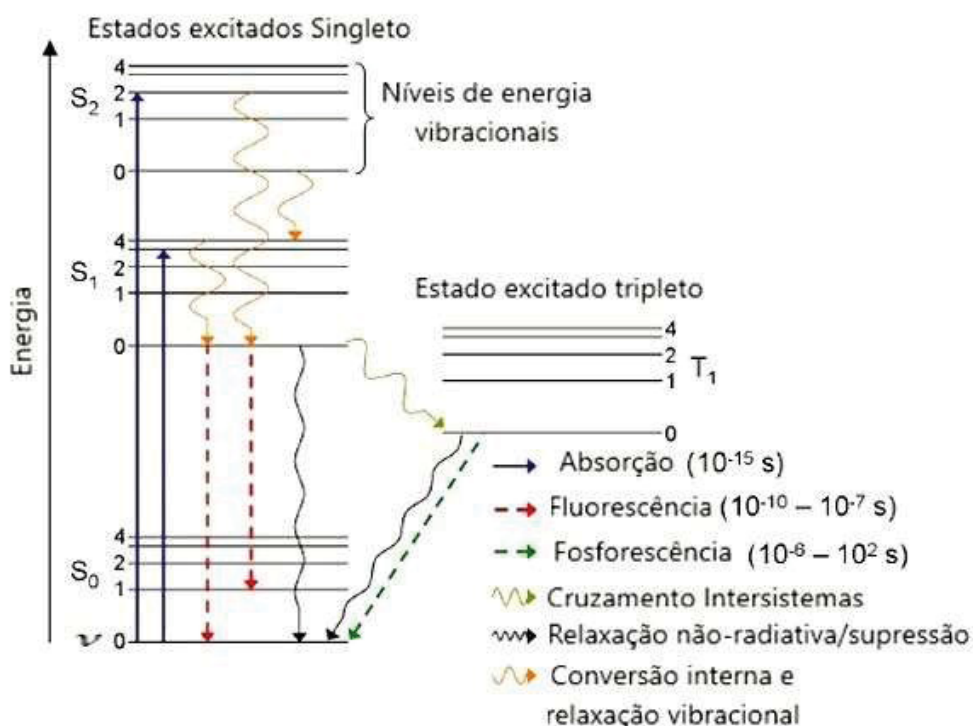


Figura 2.9 - Diagrama de Jablonski ilustrando os processos de transição que podem ocorrer em uma molécula [47].

2.4.3.2 Fluorescência

Uma transição eletrônica do estado fundamental ocorre quando um fóton com energia maior, ou igual, ao intervalo de energia até o estado excitado, é absorvido por um elétron no estado S_0 .

Esta absorção é retratada por uma linha reta na cor azul na figura do diagrama de Jablonski (**Figura 2.9**). Se o fóton possui uma energia um pouco maior que o gap de energia, o elétron é inicialmente promovido a um modo vibracional mais alto, que então sofre uma rápida relaxação não-radiativa ao seu estado fundamental, numa escala de tempo de aproximadamente 0.1 picosegundos [28].

Após uma foto-excitação, um éxciton é criado. A recombinação do éxciton pode ocorrer em escalas de tempo entre 100 ps e 1 ns [49]. Isto, entretanto, é um tempo

mais longo do que a escala de tempo de uma relaxação não-radiativa dos elétrons excitados ao nível mais baixo de vibração. A emissão de um fóton para o estado fundamental S_0 irá ocorrer quando a configuração de equilíbrio do estado excitado seja alcançada. Neste ponto, é emitido um fóton de energia igual ou mais baixa do que aquele que foi absorvido. Esta transição eletrônica do estado excitado S_1 para o estado fundamental S_0 , no qual um fóton é emitido é chamado de fluorescência.

De acordo com o princípio de Franck- Condon, uma transição radiativa de fluorescência ocorre verticalmente em um diagrama de energia sendo determinada pela sobreposição espacial das funções de onda vibracionais de cada estado eletrônico. Uma vez que a emissão sempre ocorre do nível vibracional mais baixo de S_1 para níveis vibracionais mais altos de S_0 , o seu formato espectral é independente do comprimento de onda da excitação e aparece em comprimentos de onda mais longos do que o do espectro de absorção. Os níveis vibracionais dos estados S_0 e S_1 são similares, dando assim origem à “regra de imagem espelhada”, do espectro de absorção $S_0 \rightarrow S_1$ e do espectro de emissão $S_1 \rightarrow S_0$ ilustrado na **Figura 2.10** [50]. A transição 0-0 corresponde às transições ópticas entre o estado fundamental vibronicamente relaxado e os estados excitados. A princípio, esta transição 0-0 de absorção e emissão deveriam estar na mesma posição espectral. Entretanto, em sistemas reais, diversos processos, como mudanças conformacionais na molécula, transições não-radiativas, ou processos de relaxação espectral podem levar a diferenças significativas entre o espectro de absorção e de emissão. Esta diferença na posição espectral entre eles é chamada de *Deslocamento de Stokes*.

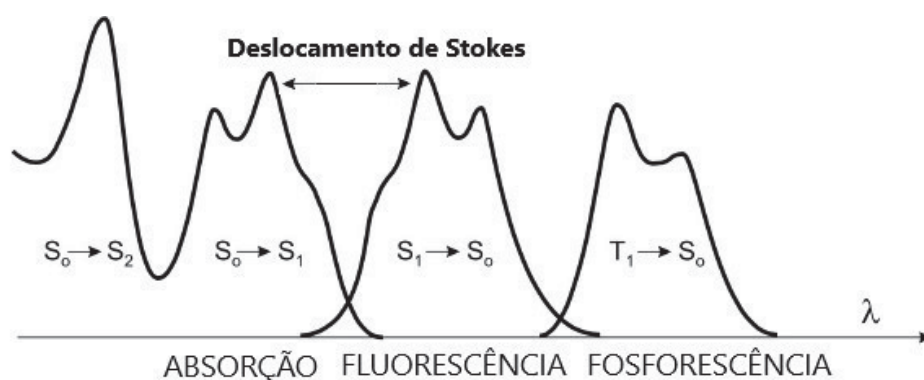


Figura 2.10 - Correspondentes posições e formatos exemplificados dos espectros de absorção óptico, fluorescência e fosforescência [50].

2.4.3.3 Cruzamento Intersistemas e Fosforescência

A transição entre estados eletrônicos com diferente multiplicidade de spin é chamada de cruzamento intersistemas (abreviação do inglês, ISC). Usualmente esta transição ocorre entre estados vibracionais com a mesma energia ou energias próximas. Um exemplo de ISC seria a transição do nível vibracional S_1 para um nível vibracional mais alto de T_1 (primeiro estado excitado tripleto), como está representado na **Figura 2.9** por uma linha curva na cor verde. A princípio, ISC é uma transição proibida devido a regra de seleção de spins, mas estas transições se tornam possíveis devido ao acoplamento spin-órbita: uma interação entre o spin da partícula e o seu momento angular orbital.

O princípio de exclusão de Pauli afirma que as funções de onda totais de férmions devem ser antissimétricas. Estas funções de onda podem ser separadas em duas componentes do momento angular: orbital e spin. Isto resulta que dois elétrons, com o mesmo spin, não podem ocupar o mesmo orbital, o que limita o número de elétrons que podem popular um dado nível de energia. Elétrons possuem um valor de spin $s = 1/2$. Então, a interação elétron-elétron, ou o acoplamento elétron-buraco é permitido segundo o número de spin total S . É um estado singleto se $S = 0$ (função de onda de spin antissimétrico) ou então é um estado tripleto se $S = 1$.

No estado tripleto, os elétrons experimentam uma repulsão reduzida entre eles já que eles ocupam orbitais diferentes. Os elétrons nessa função de onda possuem uma energia mais baixa do que aqueles que estão em um nível de energia excitado singleto.

Este processo de decaimento ocorre em uma escala de tempo de 10^{-7} e 10^{-9} segundos, e, portanto, pode competir com outros processos de decaimento como a fluorescência ou conversão interna. Similarmente ao estado singleto, os estados ocupados tripleto irão relaxar de $T_1 \rightarrow S_0$ através de uma transição radiativa chamada *fosforescência*.

Nota-se que o processo de spin-órbita é mais provável para átomos com um número orbital quântico alto. Aqui, átomos mais pesados aumentam as interações spin-orbita, levando assim, a elevadas transições de cruzamento intersistemas [30].

2.5 Heterojunções de Polímeros Conjugados e Fulerenos

Como mencionado no Capítulo 1, o conceito de heterojunção foi introduzido junto com a segunda geração de células solares orgânicas, com o objetivo de aumentar a eficiência fotovoltaica nesses dispositivos.

A proposta deste trabalho não é o estudo das células solares orgânicas, entretanto, os conceitos e mecanismos físicos presentes nos dispositivos fotovoltaicos orgânicos de heterojunções de polímeros e fulerenos também são vistos nas nanopartículas sintetizadas neste trabalho.

Portanto, na sequência desta seção serão descritas as etapas que ocorrem desde a absorção de luz até a coleta de carga livres em eletrodos metálicos para o caso de um filme fino de uma célula solar orgânica, ou desde a absorção de luz até a recombinação do éxciton na interface entre o polímero conjugado e o fullereno para o caso de soluções aquosas de nanopartículas sintetizadas nesta tese.

Os dispositivos orgânicos fotovoltaicos usam materiais semicondutores orgânicos como seus componentes ativos. Onde um material semicondutor orgânico, doador de elétrons, por exemplo, polímeros conjugados e um material semicondutor orgânico aceitador de elétrons, como os fulerenos, são depositados um sobre o outro entre contatos metálicos que servem como extratores dos elétrons e buracos livres [51]. A arquitetura mais comum usada para a construção das células solares orgânicas é no sistema de blendas.

O termo “*fotogeração*” de carga é usado neste trabalho para descrever o processo geral de absorção de luz até a formação de cargas livres. O processo de funcionamento de uma blenda doadora-aceitadora em uma célula fotovoltaica, representado esquematicamente na **Figura 2.11**, constituído de quatro etapas [52]:

- (i) Um fóton é absorvido por um material doador (ou aceitador), e um elétron é excitado do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) para o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO), criando um éxciton. (**Figura 2.11 (a)**).
- (ii) O éxciton se propaga até a interface do doador-aceitador. (**Figura 2.11 (b)**).

- (iii) Na interface, o éxciton é suprimido pela transferência de um elétron do material doador para o material aceitador, (ou no caso de uma excitação do material aceitador, um buraco do aceitador para o doador), e então as cargas podem ser separadas. (**Figura 2.11 (c)**).
- (iv) Seguindo a separação das cargas, o elétron e o buraco livres atravessam as camadas do material aceitador e doador, respectivamente, para os eletrodos do dispositivo sobre a influência de um campo elétrico interno, onde foto corrente é gerada. (**Figura 2.11 (d)**).

O primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico empregava apenas uma única camada semicondutora [53] posta entre dois contatos metálicos diferentes que criam um campo elétrico intrínseco no dispositivo. Esse campo surge da diferença de valores das funções trabalho dos dois eletrodos metálicos. Entretanto, estas células solares exibiram um desempenho muito baixo, amplamente devido a ineficiente geração de portadores de cargas livres. Este problema foi superado usando dois materiais como camada ativa, um material doador e outro aceitador de elétrons [54]. Na interface, um deslocamento de energia entre as energias do LUMO do doador e do HOMO do aceitador resulta em uma transferência mais efetiva de elétrons e buracos, para a geração de cargas livres.

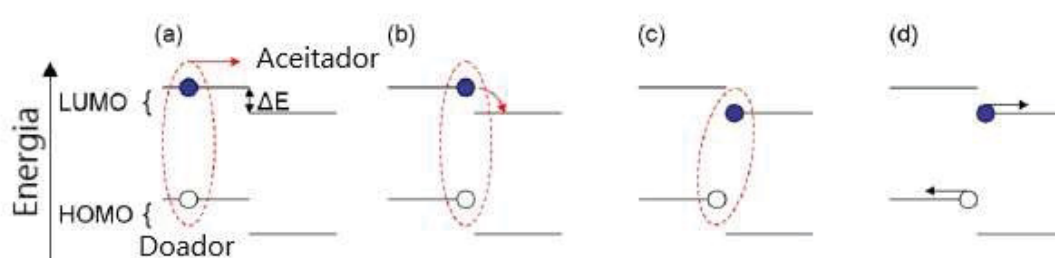


Figura 2.11 – Princípio de funcionamento de uma célula solar orgânica a partir da absorção de luz e geração do éxciton (a). O éxciton difunde até a interface entre o material doador e aceitador (b), então o elétron é transferido para a camada aceitadora, mas permanece ligado ao buraco (c). Por fim o éxciton é dissociado e as cargas são transportadas para os seus respectivos eletrodos.

Primeiramente foi sugerida uma estrutura de bicamada entre o material doador e aceitador, como em uma disposição “sanduíche” [54]. Entretanto a eficiência de conversão deste esquema de célula solar é muito baixa, porque a superfície de

contato entre os dois materiais é muito pequena e o comprimento de difusão do éxciton é muito curto em relação à espessura da camada fotovoltaica.

Para contornar esta situação, em 1995 foi desenvolvido o modelo de heterojunção de volume [51, 52], e desde então esta é a estrutura padrão nos dispositivos fotovoltaicos. Neste tipo de estrutura, o aceitador e o doador são misturados juntos em uma rede interpenetrada formada por uma segregação de fase espontânea que aparece quando eles são lançados em um filme fino a partir de uma solução. Tanto nesta estrutura de heterojunção, quanto na estrutura bicamada, a efetividade na transferência de elétrons do doador para o aceitador, e do buraco do aceitador para o doador, dependem da diferença de energia (gap de energia efetivo) do LUMO do doador e do LUMO do aceitador.

Outro importante avanço para o aperfeiçoamento na eficiência das células solares foi a síntese de polímeros de baixo gap de energia. Estes materiais possuem unidades aceitadoras e doadoras na mesma cadeia principal, movendo o espectro de absorção para energias mais baixas. Para células solares, estes materiais produziram melhores eficiências para os dispositivos, dando uma melhor sobreposição com a faixa de irradiação máxima do espectro solar [56, 57]. Além do mais, por absorverem na região do infravermelho, polímeros de baixo gap se tornaram promissores agentes em terapias contra o câncer, como na terapia fototérmica, que se baseia no efeito fototérmico, objeto de estudo e aplicação desta tese.

2.5.1 Estados de Transferência de Carga

Como já apresentado anteriormente, os éxcitons de transferência de carga, CT, são pares elétron-buraco ligados em moléculas isoladas orgânicas, ou na interface da heterojunção doador/aceitador. O estado CT atua como um intermediário entre o estado inicial do éxciton e o estado final de cargas livres separadas, onde o buraco no material doador e o elétron no material aceitador são independentes um do outro. Há discussões a respeito da natureza microscópica dos estados CT (se eles são localizados ou delocalizados), e até mesmo se estão ligados por uma força de Coulomb ou não [58]. Dentre estes pontos, há por exemplo, o debate sobre o valor das energias de ligação dos éxcitons e dos estados CT, E_L^{exc} e E_L^{CT} , respectivamente. Há diversas pesquisas sobre a grandeza da energia de ligação do éxciton, que pode

se encontrar em um intervalo menor que 0,1 eV para mais do que 1 eV [59]. Devido ao aumento da distância entre o elétron e o buraco, quando eles saem de éxciton para o estado CT, é esperado que a energia de ligação CT seja menor do que a energia de ligação do éxciton, com um valor típico no intervalo de 0,1 até 0,5 eV [60].

A observação experimental dos estados de transferência de carga (CT) foi realizada no início dos anos 2000, para blendas de ftalocianina de zinco (ZnPc) e o fulereno C₆₀ usando espectroscopia de absorção, onde a absorção da blenda não era simplesmente a soma ponderada dos dois espectros puros de ZnPc e C₆₀ [61]. Mais tarde, medidas de fotoluminescência da mesma blenda confirmaram a presença de uma nova faixa em energias mais baixas e a supressão da emissão de ambos os materiais, o que indica a existência de um novo nível eletrônico excitado, com energia mais baixa, que coleta eficientemente e relaxa não-radiativamente os éxcitons [62]. Quando a natureza ligada dos éxcitons nos semicondutores orgânicos é considerada, pode-se argumentar que deveria existir um estado emissivo intermediário entre os éxcitons criados e os portadores de cargas livres [63].

A eficiente dissociação do estado CT em cargas livres é um fator crucial para um bom desempenho de células solares. Teoricamente, o valor máximo da tensão de circuito aberto, V_{oc} , está diretamente relacionado a energia do estado de transferência de carga [64] e às perdas no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos.

A tensão de circuito aberto, V_{oc} , é definido como o ponto a potência externa aplicada no circuito e a fotocorrente é zero, com o dispositivo no escuro, sem exposição à luz. E nesta situação de circuito aberto, quando uma tensão externa é aplicada ao dispositivo, é possível chegar a uma condição em que essa diferença de potencial aplicada suprime o fluxo de corrente.

O primeiro passo necessário para o processo de geração de carga é a supressão do éxciton na interface do doador/aceitador. A imagem mais simples da geração de carga envolve a transferência do elétron a partir do éxciton, levando a geração de polarons positivos e negativos. Modelos mais simples da separação de carga assumem eficiência na separação da carga se o gap LUMO-LUMO do doador/aceitador é de pelo menos 0,3 eV [65].

Éxcitons em materiais semicondutores orgânicos geralmente exibem rendimentos quânticos de fluorescência significativos (com exceção da maioria dos materiais baseados em fulerenos), proporcionando uma maneira conveniente de monitorar seus tempos de vida. Estudos de fotoluminescência são frequentemente

empregados para monitorar a concorrência entre os processos de transferência de elétrons e o decaimento da luminescência de espécies não suprimidas, conforme os éxcitons recombinam e voltam para o estado fundamental.

A transferência do elétron (ou buraco) associados com a supressão do éxciton resulta em um elétron localizado principalmente no LUMO do aceitador e do buraco no HOMO do doador. Apesar de estarem localizados em materiais diferentes, estas cargas continuam sob a ação de uma atração mútua Coulombiana, V , dada por:

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}, \quad 2.6$$

onde e é a carga do elétron, ϵ_r é a constante dielétrica do meio, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e r é a separação entre o elétron e o buraco. Como mencionado anteriormente, a constante dielétrica dos semicondutores orgânicos é mais baixa quando comparada aos semicondutores inorgânicos. Uma constante dielétrica alta pode ajudar em uma blindagem efetiva entre as duas cargas, reduzindo a atração de Coulomb, e resultando em uma geração direta de cargas livres [66]. Em contraste, nos semicondutores orgânicos, está constante dielétrica mais baixa pode resultar em energias de ligação de Coulomb que são muito maiores que $k_B T$ (constante de Boltzmann multiplicado pela temperatura) em temperatura ambiente e assim, resultar em um elétron e buraco ligados na interface.

A existência dos estados CT é demonstrada experimentalmente em sistemas heterojunção polímero/fulereno pela observação em espectros de emissão e absorção [67]. Tais estados geralmente tem baixos coeficientes de absorção (pois possuem uma pequena sobreposição do HOMO do doador e do LUMO do aceitador), e tais absorções são deslocadas para o vermelho no espectro em relação às transições do doador e do aceitador separados. A recombinação dos estados CT é geralmente identificada ao se encontrar as emissões que estão ausentes em espectros de emissão dos componentes individuais do doador e do aceitador.

Experimentalmente, foi observado que os estados CT possuem um tempo de vida muito curto, que podem ocorrer em escalas de tempo da ordem de picosegundos até aproximadamente 100 nanosegundos [68]. Se esta recombinação ocorrer não-radiativamente, fônons são emitidos, o que representa perda da energia luminosa incidente na forma de energia térmica.

Em um estudo, os estados CT foram caracterizados para uma variedade de polímeros doadores misturados com uma variedade de fulerenos [69]. Foi demonstrado que, conforme a diferença de energia entre os estados CT e o início do pico mais baixo de absorção, um decréscimo na taxa de cargas geradas era observado. Isto se dá devido a ativação da emissão singleto observada através da eletroluminescência, assim como a falta da supressão da fotoluminescência, conseqüentemente, reduzindo a corrente elétrica dos dispositivos em que o sistema de blenda polímero/fulereno foi aplicado.

Da discussão acima, observou-se que a escolha do sistema polímero/fulereno possui uma limitação para alcançar desempenhos fotovoltaicos eficientes. De fato, se a diferença entre os níveis de energia do LUMO dos dois materiais não for maior que a energia de ligação do éxciton (como já citado acima nesta mesma seção, ~ 0.3 eV), então a transferência do elétron para o aceitador não é necessariamente favorável. De modo inverso, uma diferença de energia que é muito maior que a energia de ligação não exhibe boas características, já que a eficiência resultante do dispositivo é reduzida através de um decréscimo na tensão de circuito aberto V_{oc} [70]. Esta perda na tensão de circuito aberto, manifesta-se através da recombinação não-radiativa que geram calor.

2.6 Processos de degradação em polímeros conjugados e Fulerenos

O desempenho das células solares orgânicas tem se tornado comparável às células solares feitas de silício inorgânico. Entretanto, uma desvantagem fundamental das células solares poliméricas, são seus curtos tempos de vida útil e instabilidade quando exposto à atmosfera ambiente assim como iluminação solar. Observou-se que a eficiência típica de conversão de potência destas células solares decresce rapidamente com a exposição ao oxigênio e umidade [71, 72].

Como descrito anteriormente, o elemento estrutural característico e relevante dos polímeros conjugados em células fotovoltaicas são seus sistemas de elétrons π extensos e altamente delocalizados. Isto permite a absorção de luz pelo polímero na região de comprimento de onda no visível e o transporte de cargas elétricas. Conseqüentemente, qualquer reação química que diminua o grau de conjugação π pode causar perdas no desempenho das células solares.

Foi observado experimentalmente que a exposição prolongada à luz pode criar estados de defeitos (estados abaixo do 'gap' de energia) dentro do polímero [73], o que pode aumentar a taxa de recombinação mono molecular (chamado de recombinação Shockley-Read-Hall (SRH)), porque estes estados podem atuar como centros de recombinação [74]. Em outro estudo, foi possível provar que a criação induzida pela luz de centros de recombinação são a fonte dominante do mecanismo de perdas nas dinâmicas de foto degradação [75]. Além disso, a quebra da ligação $C - H$ presente na alquila da cadeia lateral do polímero e a subsequente migração do átomo de hidrogênio ao longo da cadeia principal poderia ser a provável causa da criação de estados de defeitos energéticos (centros de recombinação) induzido por luz branca/raios-x na interface de heterojunções entre polímeros e fulerenos.

A maioria dos processos de degradação induzidos pela luz estão conectados a presença da molécula de oxigênio, o que justifica o termo "foto-oxidação" no caso de degradação em ar.

Um mecanismo bem conhecido de foto-oxidação de polímeros conjugados é a reação com o oxigênio singleto. Esta espécie de oxigênio reativo é formada através da transferência de energia de um estado excitado tripleto que possua uma energia mais alta que o estado excitado singleto do oxigênio, ver **Figura 2.12**. Em caso de uma energia do estado tripleto suficientemente alta, o polímero conjugado por si só pode atuar como foto sensibilizador do oxigênio singleto [24, 25].

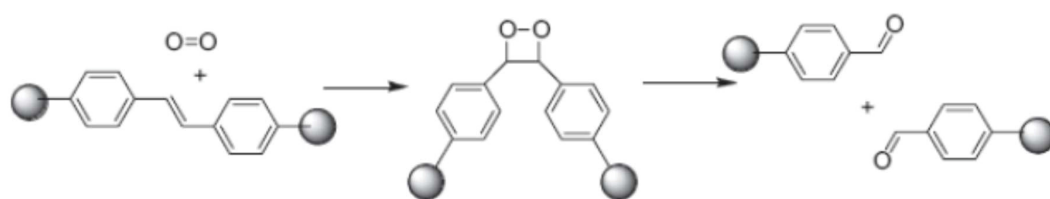


Figura 2.12 – Esquema representativo da reação inicial do polímero PPV com o oxigênio singleto. O oxigênio singleto é adicionado à ligação do grupo vinileno formando um dióxetano intermediário, seguido pela quebra da cadeia [71].

Na **Figura 2.13** está descrito esquematicamente como o oxigênio tripleto excitado eletronicamente reage com o polímero PPV [71]. O polímero primeiramente alcança o estado excitado S_1 seguido por uma transição até o estado tripleto T_1 . No estado tripleto, o polímero pode transferir a energia da excitação para o oxigênio absorvido. O elétron doado do polímero excitado para o oxigênio resulta na reação da

cadeia polimérica com o oxigênio singlete, formando um composto dioxetane intermediário e finalmente levando a ruptura da cadeia polimérica. As reações iniciadas pelo oxigênio com o polímero dependem da natureza dos grupos reativos, grupos doadores de elétrons aumentam a taxa de reação, enquanto que grupos aceptadores de elétrons retardam esta taxa de reação [71].

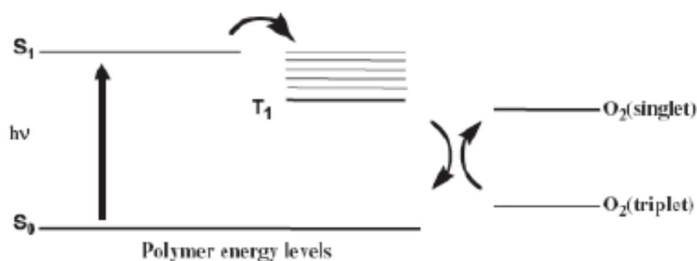


Figura 2.13 – Diagrama do nível de energia de um polímero e oxigênio singlete O_2 . O primeiro estado tripleto S_1 pode para um estado tripleto T_1 , que pode transferir a energia de excitação para o oxigênio absorvido, formando o oxigênio singlete [71].

Já para o polímero P3HT pode reagir com o oxigênio a temperaturas tão baixas quanto $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Foi observado que polímeros baseados em anéis de tiofeno, formam complexos de transferência de carga com o oxigênio, resultando em radicais positivos e negativos [71], **Figura 2.14**.

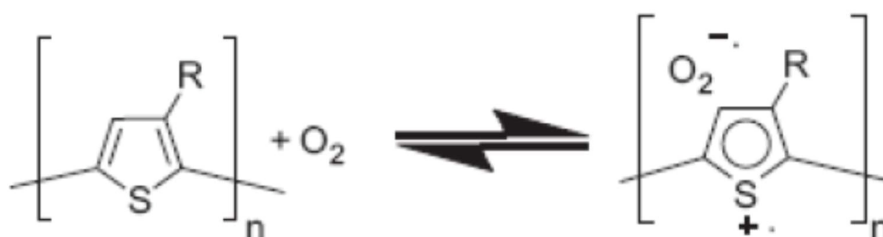


Figura 2.14 – Esquema representativo da formação reversível do complexo de carga com o oxigênio no polímero Poli-tiofeno [71].

Com a exposição ao oxigênio, a densidade de spin do elétron aumenta, isto leva ao aumento da mobilidade e condutividade dos portadores de cargas. O oxigênio após receber um elétron do polímero, leva à um buraco disponível no polímero [71].

A estabilidade térmica não é um caminho convencional de degradação, mas um parâmetro que possui influência significativa no desempenho dos dispositivos. O impacto de diferentes tratamentos térmicos em camadas ativas de heterojunções foi

proposto por *Bertho et al.* [76]. Em seu trabalho, mostrou-se que camadas ativas baseadas em MDMO-PPV mostraram uma rápida formação de aglomerados de PCBM sob tratamento térmico a 110 °C. Uma menor área interfacial entre o aceitador e doador de elétrons é gerada, o que resultou em uma saída menor de corrente coletada nos eletrodos, uma vez que a blenda mostrou um comportamento duplo de cristalização.

O polímero P3HT, por um lado, cristaliza, o que leva a um aumento na condução de carga e uma maior saída de corrente. Novamente o PCBM forma aglomerados, reduzindo o contato interfacial entre os dois materiais, o que resulta em um decréscimo da corrente elétrica [76]. Os dois efeitos se opõem um ao outro.

O argumento dado é que a mudança na morfologia está fortemente relacionada ao peso molecular do polímero assim como à temperatura de transição vítrea T_g . Por exemplo, para um material com um valor alto de T_g , há uma maior estabilidade térmica das características do dispositivo em comparação ao P3HT e ao MDMO-PPV. Uma explicação é que, devido ao alto valor de T_g , a matriz polimérica é mais rígida, isto reduz a possível chance de migração e segregação das moléculas de PCBM, levando à uma maior estabilidade da camada ativa e conseqüentemente a um comportamento fotovoltaico mais estável [76].

REFERÊNCIAS

- [1] Canevarolo Jr. S. V., "Ciência dos Polímeros", *Artliber Editora Ltda*, São Paulo, 2002.
- [2] Chiang, C. K., *et al.*, "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene", *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 1472–1472, 1978.
- [3] Burroughes, J. H., *et al.*, "Light-Emitting diodes based on Conjugated Polymers", *Nature*, **347**, 539 1990.
- [4] Atkins, P.W., "Physical Chemistry", 6ª edição, *Oxford University Press*, 1999.
- [5] Zoppi, R. A. e Paoli, M. A. D., "Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais", *Química Nova*, **16**, 560, 1993.
- [6] Bruice, P. Y., "Organic Chemistry", 4ª edição, *Prentice Hall*, 2003.
- :
- [7] Benvenho, A. R. V., Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR, 2005.
- [8] Peierls R. E., "Quantum theory of solids", 1ª Edição, *Clarendon Press*, Oxford, 1955.
- [9] Benatto, L., Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFPR, 2014.
- [10] Kroto, H. W., *et al.*, "C₆₀:Buckminsterfullerene", *Nature*, **318**, 162, 1985.
- [11] Kratschmer, W., *et al.*, "Solid C₆₀: a new form of carbon", *Nature*, **347**, 354, 1990.
- [12] Hebard, A. F., "Buckminsterfullerene", *Annul. Rev. Mater. Sci.*, **23**, 159, 1993.
- [13] Makarova, T. L., *et al.*, "Magnetic Carbon", *Nature (London)*, **413**, 716, 2001.
- [14] Grant, P., "Up on the C₆₀ elevator", *Nature (London)*, **413**, 264, 2001.
- [15] Echegoyen, L., e Echegoyen, L. E., "Electrochemistry of Fullerenes and Their Derivates", *Acc. Chem. Res.*, **31**, 593, 1998.
- [16] Guldi, D. M., e Prato, M., "Excited-State Properties of C₆₀ Fullerene Derivatives", *Acc. Chem. Res.*, **33**, 695, 2000.
- [17] Hummelen, J. C., *et al.*, "Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives", *J. Org. Chem.*, **60**, 532–538, 1995.
- [18] Sivaraman, N., *et al.* "Solubility of C₆₀ in organic solvents", *J. Org. Chem.*, **57**, 6077, 1992.

- [19] Yu, G., *et al.*, "Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions", *Science*, **270**, 1789, 1995.
- [20] D. F. Kronholm e J. C. Hummelen Capítulo 5, "Fullerene-based Acceptor Materials". C. Brabec, U. Scherf, e V. Dykonov, "Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies", *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co* (2008).
- [21] Brabec, C. J., *et al.*, "Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time", *Chemical Physics Letters*, **340**, 232-236, 2001.
- [22] Marsh, R. A., Hodgkiss, J. M., Albert-Seifried, S., e Friend, R. H., "Effect of annealing on P3HT:PCBM charge transfer and nanoscale morphology probed by ultrafast spectroscopy", *Nano Letters*, **10**, 923-930, 2010.
- [23] Howard, I. A., Mauer, R., Meister, M., e Laquai, F., "Effect of morphology on ultrafast free carrier generation in polythiophene:fullerene organic solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14866-14876, 2010.
- [24] Pal, S. K., *et al.*, "Geminate charge recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction films and implications for solar cell function", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 12440-12451, 2010.
- [25] Nemeč, H., *et al.*, "Charge carrier dynamics in alternating polyfluorene copolymer:fullerene blends probed by terahertz spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6558-6563, 2008.
- [26] Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", *John Wiley & Sons, Inc*, 7ª edição, (1996).
- [27] Moses, D., *et al.*, "Singlet exciton binding energy in poly(phenylene vinylene)", *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **98(24)**, 13496, 2001.
- [28] Pope M., e Swenberg C. E., "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", volume 1, *Oxford University Press*, 2ª edição, 1999.
- [29] Scheblykin I. G., *et al.*, "Excited state and charge photogeneration dynamics in conjugated polymers" *J. Phys. Chem. B.*, **111(23)**, 6303-6321, 2007.
- [30] Avgin I., e Huber D. L., "Excitons in disordered polymers", *J. Luminesc.*, **122**, 389-392, 2007.
- [31] Scholes G. D., e Rumbles G., "Excitons in nanoscale systems", *Nature Materials*, **5(9)**, 683-696, 2006.
- [32] Schwoerer M., e Wolf H. C., "Organic Molecular Solids", *Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH u. Co. KGaA*, 2005.

- [33] Westenhoff, S., *et al.*, "Charge Recombination in Organic Photovoltaic Devices with High Open-Circuit Voltages", *J. Am. Chem. Soc.*, **130(41)**, 13653-13658, 2008.
- [34] Lee, J., *et al.*, "Charge transfer state versus hot exciton dissociation in polymer-fullerene blended solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **132(34)**, 11878-11880, 2010.
- [35] Rulliere C., "Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments", *Springer*, New York, (2005).
- [36] Gilbert A. e Baggot J., "Essentials of Molecular Photochemistry", *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, 1ª edição, (1991).
- [37] Rodger A. e Norden B., "Circular Dichroism and Linear Dichroism", Oxford Chemistry Masters, *Oxford University Press*, Oxford, 1ª edição, (1997).
- [38] Turro N. J., "Modern Molecular Photochemistry", *University Science Books*, (1991).
- [39] Thulstrup E. W., e Michel J., "Elementary Polarization Spectroscopy", *VCH Publishers (UK) Ltd.*, Cambridge, (1989).
- [40] Bransden B. H., e Joachain C. J., "Physics of atoms and molecules", *Longman Scientific and Technical*, Essex, England, 1ª edição, (1983).
- [41] Tipler P. A., "Physics for scientists and engineers", *W. H. Freeman and Company*, New York, 4ª edição, (1999).
- [42] Köhler A., e Bässler H., "Electronic Processes in Organic Semiconductors", *WILEY-VCH*, (2015).
- [43] Franck, J., "Elementary processes of photochemical reactions", *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 536–542, 1925.
- [44] Condon E., "A theory of intensity distribution in band systems", *Physical Review*, **28 (6)**, 1182–1201, 1926.
- [45] Kasha, M., "Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules", *Discuss. Faraday. Soc.*, **9**, 14-19, 1950.
- [46] Sharma P., "Nanoparticles for bioimaging", *Adv. Colloid Interface Sci.*, **123-126**, 471-485, 2006.
- [47] Priestley E. B., e Haug, A., "Phosphorescence Spectrum of Pure Crystalline Naphthalene", *J. Chem. Phys.*, **49**, 622-629, 1968.
- [48]. Clarke T. M., Durrant J.R., "Charge photogeneration in organic solar cells", *Chem. Rev.*, **110**, 6736-6767, 2010.
- [49] Valeur B., "Molecular Fluorescence: Principles and Applications", *Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, (2001).

- [50] Yu, G., *et al.*, "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor- acceptor heterojunctions", *Science*, **270**, 1789-1791, 1995.
- [51] Brédas J. -L., *et al.*, "Molecular understanding of organic solar cells: the challenges", *Accounts of Chemical Research*, **42**, 1691-1699, 2009.
- [52] Chamberlain, G. A., "Depletion layer characteristics and photovoltaic energy conversion in organic p-n heterojunctions", *Solar cells*, **10**, 199-210, 1983.
- [53] Tang C. W., "Two-layer organic photovoltaic cell", *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183, 1986.
- [54] Halls, J. J. M., *et al.* "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks", *Nature*, **376**, 498-500, 1995.
- [55] Havinga, E. E., Ten Hoeve, W., e Wynberg, H., "Alternate donor-acceptor small-band-gap semiconducting polymers; Polysquaraines and polycroconaines", *Synthetic Metals*, **55**, 299-306, 1993.
- [56] Bundgaard, E., e Krebs, F., "Low band gap polymers for organic photovoltaics", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 954-985, 2007.
- [57] Deibel C., Strobel T., e Dyakonov V., "Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells," *Adv. Mater.*, **22**, 4097–4111, 2010.
- [58] Djurovich P. I., *et al.*, "Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors", *Org. Electron.*, **10**, 515–520, 2009.
- [59] Hallermann M., Haneder S., e Como E. D., "Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends: Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics," *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 053307, 2008.
- [60] Murgia, M., *et al.*, "Intedigitated p-n junction: a route to improve the efficiency in organic photovoltaic cells", *Synthetic Metals*, **121**, (1–3), 1533-1534, 2001.
- [61] Ruani, G., Fontanini, C., Murgia, M., e Taliani, C., "Weak intrinsic charge transfer complexes: A new route for developing wide spectrum organic photovoltaic cells", *J. Chem. Phys.*, **116(4)**, 1713-1719, 2002.
- [62] Hwang, I. W., *et al.*, "Ultrafast Electron Transfer and Decay Dynamics in a Small Band Gap Bulk Heterojunction Material", *Advanced Materials*, **19(17)**, 2307-2312, 2007.
- [63] Vandewal, K., *et al.*, "On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells," *Nature materials*, **8(11)**, 904-909, 2009.
- [64] Scharber M. C., *et al.*, "Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - Towards 10% energy-conversion efficiency", *Advanced Materials*, **18**, 789-794, 2006.

- [65] Durrant, J. R., Haque, S. A., e Palomares E., "Photochemical energy conversion: From molecular dyads to solar cells", *Chem. Commun.*, 3279-3289, 2006.
- [66] Tvingstedt K., *et al.*, "Electroluminescence from charge transfer states in polymer solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 11819-11824, 2009.
- [67] Tvingstedt, K., Vandewal, K., Zhang, F., e Inganäs, O., "On the dissociation efficiency of charge transfer excitons and Frenkel excitons in organic solar cells: A luminescence quenching study", *J. Phys. Chem. C*, **114**, 21824-21832, 2010.
- [68] Faist M. A., *et al.*, "Competition between the charge transfer state and the singlet states of donor or acceptor limiting the efficiency in polymer:fullerene solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 685-692, 2012.
- [69] Koster L. J. A., Mihailetschi V. D., e Blom P. W. M., "Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 093511, 2006.
- [70] Jorgensen M., Norrman K. e Krebs F. C., "Stability/degradation of polymer solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**, 686-714, 2008.
- [71] Kawano K., *et al.*, "Degradation of organic solar cells due to air exposure", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 3520-3530, 2006.
- [72] Peters C. H., *et al.* "The Mechanism of Burn-in Loss in a High Efficiency Polymer Solar Cell", *Advanced Materials*, **24**, 663-668, 2012.
- [73] Reese M. O., *et al.* "Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory", *Advanced Functional Materials*, **20**, 3476-3483, 2010.
- [74] Street R. A., Northrup J. E., e Krusor B. S., "Radiation induced recombination centers in organic solar cells", *Physical Review B*, **85**, 205211, 2012.
- [75] Bertho S., *et al.*, "Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer: fullerene solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**, 753-760, 2008.

3 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados o método de síntese e os procedimentos de caracterização ópticos, de microscopia e calorimetria de nanopartículas de semicondutores orgânicos dispersos em meio aquoso. As nanopartículas foram sintetizadas através do método de nanoprecipitação, utilizando três diferentes polímeros conjugados como materiais doadores de elétrons e o fulereno PC₇₁BM como material aceitador de elétrons. Serão apresentados os fundamentos teóricos do método de microscopia eletrônica, das espectroscopias de absorção UV-Vis e de Fotoluminescência. Ao fim do capítulo, será discutido o método de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e o de Fotocalorimetria.

3.1 Método de Nanoprecipitação

Polímeros conjugados tipicamente apresentam comportamento hidrofóbico devido à não polaridade da cadeia principal, a não ser que seja a eles acrescido grupos polares adequados para solubilidade em água. A formação de nanopartículas de polímeros conjugados dispersáveis em água se utiliza principalmente da hidrofobicidade dos polímeros, onde as cadeias favorecem a conformação com menos superfície de contato com a água [1].

A técnica de nanoprecipitação, ou também reprecipitação, foi desenvolvida por Fessi et al. [2] e envolve a dissolução do polímero em um bom solvente que seja miscível em água e de fácil remoção por evaporação. Segue-se a esse procedimento a rápida adição dessa solução em água deionizada, como mostra a **Figura 3.1**. As cadeias poliméricas relaxadas que flutuam dentro da solução com o solvente colapsam assim que entram em contato com a água e então começam a atuar como sítios de nucleação. Este colapso resulta da queda na tensão superficial entre os dois meios, causando um aumento na área superficial e então a precipitação instantânea das nanopartículas [3]. Este resultado foi explicado baseando-se em um trabalho desenvolvido por Davies sobre transferência de massa entre dois líquidos e no efeito Gibbs- Marangoni [4-5]. A diferença entre as tensões superficiais da fase aquosa e da fase oleosa (solvente orgânico) causa uma turbulência interfacial no sistema.

O solvente orgânico se difunde de regiões de baixa tensão superficial o que causa a gradual precipitação do polímero na fase oleosa e forma as nanopartículas [6]. Entretanto, depois da formação das nanopartículas, ainda há interação entre o polímero e as moléculas de solvente presentes no meio aquoso. A evaporação destas moléculas de solvente leva as nanopartículas à solidificação, tornando-as mais rígidas e estáveis [7].

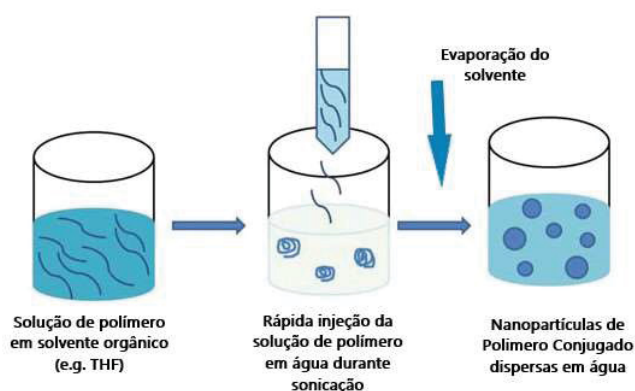


Figura 3.1 – Esquema de preparação de nanopartículas de polímeros conjugados pelo método de nanoprecipitação. (Adaptado da ref. [1]).

Quase todos os parâmetros de escolha no processo de síntese afetam as propriedades das nanopartículas resultantes. A concentração da solução inicial de polímero é o principal parâmetro que determina a distribuição de tamanho das nanopartículas. Soluções muito concentradas resultam em tamanhos muito grandes. O uso de quantidades maiores de polímero significa mais cadeias que estão acumuladas nos sítios de nucleação e que se tornarão grandes nanopartículas. Portanto, para tamanhos menores de nanopartículas é necessário o uso de uma grande quantidade de água.

Outro fator importante é a agitação magnética ou a sonicação da água enquanto a solução de polímero e solvente é adicionado. Esse processo dá às cadeias poliméricas energia e mobilidade para alcançarem suas configurações finais energeticamente favoráveis.

Todos estes parâmetros podem ser manipulados em um processo de nanoprecipitação para se obter nanopartículas de polímeros conjugados com tamanho e dispersividade adequadas para diferentes aplicações [8].

Melhores detalhes sobre os passos da síntese das nanopartículas realizadas neste trabalho estão apresentados na seção seguinte (3.2) deste mesmo capítulo.

3.2 Síntese das Amostras de Nanopartículas

Como discutido no capítulo 2, se após a absorção de luz o éxciton formado não se dissociar em cargas livres, ele pode se recombinar de forma radiativa ou não-radiativamente, nesse último, emitindo energia em forma de calor. A eficiência de fotoluminescência em polímeros conjugados isolados é muito alta, assim a maior parte dos éxcitons devem se recombinar de forma radiativa. Por isso, além dos fulerenos possuírem grande eletroafinidade como propriedade intrínseca, em heterojunções com polímeros conjugados eles aumentam a probabilidade dos éxcitons se recombinarem de forma não-radiativa.

Neste trabalho foram escolhidos para compor nanopartículas com o fulereno dois homopolímeros conjugados, de diferentes estruturas moleculares, e um copolímero conjugado. Uma vez que ambos possuem alta absorbância no comprimento de onda do laser a ser usado nas medidas de fotocalorimetria, e também, devido as suas diferentes propriedades eletrônicas, é possível comparar e classificar tais propriedades às eficiências fototérmicas. Para que tal comparação seja válida, um único fulereno foi usado para a formação das misturas (ou blends). Os conjuntos finais das amostras são constituídos por nanopartículas formadas apenas pelo fulereno, nanopartículas formadas apenas pelos polímeros conjugados, a que será referido como a concentração de 0%, e nanopartículas formadas por três misturas individuais de cada polímero conjugado com o fulereno em frações de dopagem de 40, 70 e 100% de massa do fulereno em relação à massa do polímero.

As propriedades eletrônicas dos polímeros conjugados e do fulereno usados neste trabalho são:

- a) **P3HT** – Poli(3-hexiltiofeno-2, 5diil), com peso molecular médio entre 54.000 ~ 75.000 e valores dos orbitais de energia HOMO em 5 eV e LUMO em 3 eV, sua estrutura molecular está representada na **Figura 3.2 a)** [9];
- b) **MDMO-PPV** –Poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4- fenilenevinilene], peso molecular de aproximadamente 120.000 e com valores dos orbitais de energia HOMO 5,4 eV e LUMO 3,2 eV, **Figura 3.2 b)** [10];

- c) **PSiF-DBT** - Poli[2,7-(9,9-bis (2-etilhexil) – dibenzosilole) alt-4, 7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazole], com peso molecular médio entre 54.000 ~ 80.000 e valores dos orbitais de energia HOMO em 5,39 eV e LUMO 3,6 eV, **Figura 3.2 c)** [11];
- d) E o fulereno **PC₇₁BM** – [6,6] – fenil – C₇₁ – ácido butírico metil éster, peso molecular 1030,99, HOMO 6 eV e LUMO 3,9 eV [12].

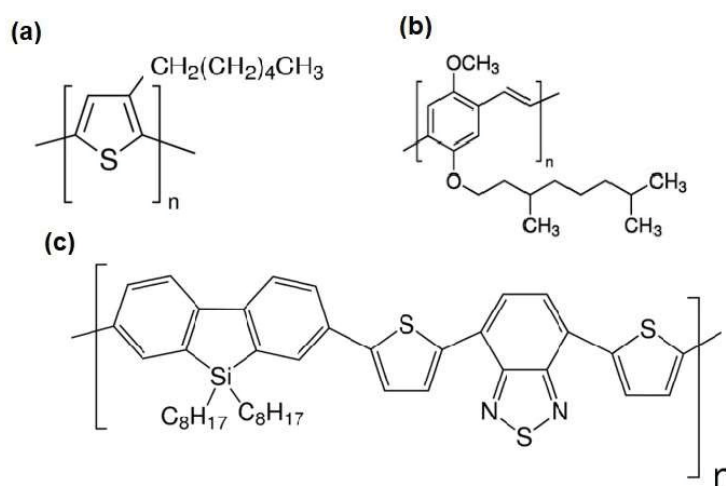


Figura 3.2 - Estrutura química dos homopolímeros (a) P3HT, e (b) MDMO-PPV, e do copolímero (c) PSiF-DBT.

As nanopartículas foram sintetizadas em meio aquoso, usando o método de nanoprecipitação descrito anteriormente. Primeiramente, cada um dos polímeros conjugados, P3HT, MDMO-PPV, PSiF-DBT, e o fulereno PC₇₁BM, com massa individual de 1 mg, foram dissolvidos em solvente orgânico (THF) a um volume de 4 mL sob agitação magnética para a obtenção de uma solução com concentração de 0,25 mg/mL. Em seguida, três soluções mistas, em solvente orgânico, de cada um dos polímeros conjugados com o fulereno PC₇₁BM (nas concentrações de 0,175 mg/mL, 0,1 mg/mL e 0,25 mg/mL, correspondente às frações de dopagem, fulereno em relação ao polímero conjugado, de 40%, 70% e 100%, respectivamente). Reforçando que a concentração em solvente orgânico dos polímeros conjugados que foram adicionadas na mistura com o fulereno eram iguais e constantes nas diferentes frações de dopagem.

Seguindo o método de nanoprecipitação para a síntese das amostras de nanopartículas, a proporção volumétrica entre material orgânico em solvente orgânico

para água destilada é de 1:4. Os materiais dissolvidos em solvente orgânico são injetados rapidamente na água deionizada (0.8 mL) sobre constante sonificação por 5 minutos a uma frequência de 25 kHz. Em seguida, a solução é deixada por três horas em agitação magnética para completa evaporação do solvente THF. A solução aquosa final foi filtrada através de um filtro de seringa de polyethersulfone (PES) (syringe filter) com membrana de 0,22 μm .

A escolha do solvente orgânico foi feita baseando-se no trabalho desenvolvido por *Potai et al* [13], onde as propriedades físicas e morfológicas de nanopartículas de polímeros conjugados foram estudadas e comparadas a partir da escolha inicial do solvente orgânico. Assim, o solvente Tetrahidrofurano (THF) mostrou resultados que se adequam mais à síntese por nanoprecipitação, por se tratar de um solvente miscível em água.

Diferentes concentrações em solução orgânica foram previamente analisadas, porém, valores maiores do que o valor selecionado, favoreciam a precipitação das amostras. E em concentrações inferiores, a quantidade de massa nas nanopartículas era muito baixo para as medidas de temperatura no experimento de fotocalorimetria, inviabilizando uma boa quantificação das eficiências fototérmicas.

3.3 Métodos de Caracterização

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O aparato experimental do microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas dispostas em uma coluna em vácuo mantida a uma pressão constante de aproximadamente 10^{-5} mmHg. O feixe de elétrons é acelerado, geralmente em ordens de dezenas ou centenas de quilovolts (kV), passando pelo conjunto de lentes e incidindo sobre a amostra a ser analisada. O feixe de elétrons incidente que passa pela amostra sem sofrer nenhum espalhamento da sua direção original é focado atrás do plano focal das lentes objetivas paralelas ao eixo óptico e é chamado de feixe direto [14].

Os demais elétrons incidentes podem ser espalhados a diferentes ângulos pela nuvem de elétrons e pelo núcleo dos átomos que compõem a amostra. Estes elétrons espalhados são focados fora do plano focal das lentes e são chamados de feixes difratados. Eles são os responsáveis por gerarem o contraste na imagem.

Afim de formar uma imagem, tanto o feixe direto quanto os feixes espalhados são usados. Os elétrons espalhados em determinado ângulo podem ser selecionados através da inserção de uma abertura no plano focal das lentes objetivas. Se o feixe direto é selecionado, a imagem resultante é chamada de imagem de campo claro, e este é o método usado para a captura das imagens das nanopartículas sintetizadas neste trabalho. Já se os elétrons espalhados são selecionados, então a imagem resultante é chamada de imagem de campo escuro [14].

As amostras de nanopartículas em solução aquosa foram depositadas sobre grades de cobre com filme de carbono, e em seguida, guardadas após a completa secagem da amostra sobre a grade. Todas as medidas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFPR, com o microscópio “JEOL JEM 1200”, a uma tensão de operação para a aceleração do feixe de elétrons em 120 kV.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção

As medidas de espectroscopia de absorção foram realizadas em um Espectrômetro UV-Vis-NIR da ThermoFisher Scientific modelo Evolution201 que se encontra nas dependências do Laboratório de madeiras situado nas dependências do Instituto de Tecnologia do Paraná - Tecpar.

Um diagrama dos componentes de um típico espectrômetro está apresentado na **Figura 3.2** [15]. Um feixe de luz de uma fonte no espectro do visível e/ou do ultravioleta (cor vermelha) é separado em componentes de comprimento de onda por um prisma ou uma grade de difração. Cada feixe monocromático, por sua vez, é dividido em dois feixes de intensidades iguais por um dispositivo parcialmente espelhado. Um desses feixes (em cor rosa, indicando o sentido do feixe para o “Detector 1”), passa através de um pequeno compartimento transparente (cubeta de quartzo) que contém a amostra. O outro feixe de referência (em cor azul, indicando o sentido do feixe para o “Detector 2”), passa apenas por uma cubeta de quartzo vazia. As medidas dos feixes de luz são então realizadas por detectores eletrônicos e comparadas. A intensidade do feixe de referência, que pode ter sofrido uma pequena ou nenhuma absorção, é definida como I_0 . A intensidade do feixe da amostra é definida como I . Por um período curto de tempo, o espectrômetro automaticamente examina os componentes dos comprimentos de onda da maneira descrita acima. A região do ultravioleta (UV) é avaliada no intervalo de 200 nm até 400 nm, e o espectro do visível, de 400 nm até 800 nm.

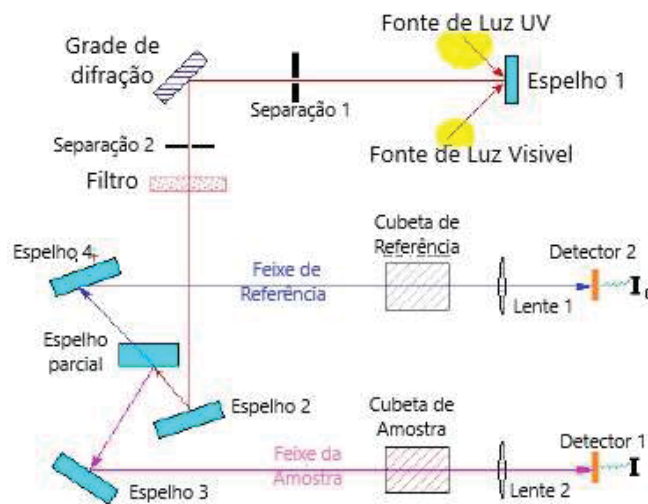


Figura 3.2 – Esquema representativo de um espectrômetro de absorção. Uma fonte de feixe de luz no espectro do visível e/ou do ultravioleta (representado pela cor vermelha), é separado em duas componentes de comprimento de onda pela grade de difração. Cada feixe monocromático se divide em feixes de intensidades iguais. Um é o feixe de referência (cor azul), e o feixe da amostra (cor rosa), é o sinal da amostra coletado pelo detector 1. Imagem adaptada da Ref. [15].

3.3.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fluorescência de curso estável foram feitos usando um espectrômetro Horiba FluorEssence Fluorolog-3. Este espectrômetro possui sua geometria em forma L, nas quais a excitação e a coleta da emissão da amostra são feitas perpendicularmente. As excitações são provenientes de uma lâmpada Xênon de 450 Watts em conjunto com um duplo monocromador, cobrindo uma região do espectro de 250 nm a 600 nm. As emissões são detectadas por um tubo fotomultiplicador (PMT), também em conjunto com um duplo monocromador, que cobre uma região do espectro de 250 nm a 1000 nm. O uso de dois monocromadores permite a coleta dos dados em uma resolução espectral de 1nm. A **Figura 3.3** mostra o esquema de funcionamento de um espectrômetro de fluorescência [16].

As medidas de fotoluminescência foram realizadas pelo aluno de Doutorado Kaike Pacheco, nas dependências do laboratório de Dispositivos Nanoestruturados – DINE, coordenado pela Professora Lucimara Stolz Roman, do Departamento de Física, UFPR. Gostaríamos de agradecer a Professora Lucimara pela disponibilidade

de materiais orgânicos e pelo uso dos equipamentos nas dependências do Laboratório.

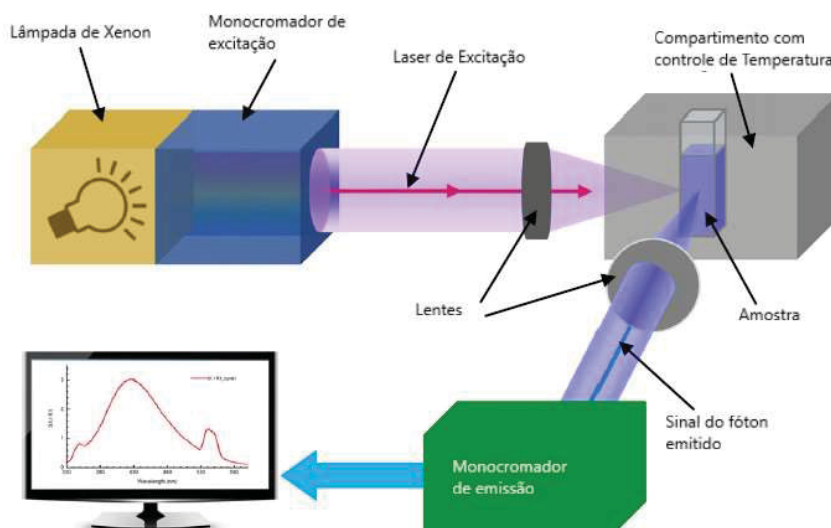


Figura 3.3 – Diagrama Esquemático do diagrama do experimento de fotoluminescência. Uma lâmpada de Xênio é usada como fonte de luz. O comprimento de onda da excitação ajustável pode ser obtido através de um monocromador de excitação. A configuração de toda a óptica refletiva dentro de todo o compartimento (não mostrada na figura), assegura que o sinal de fluorescência coletada não seja afetado pelo nível focal da luz. Adaptado da Ref. [16].

3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Calorimetria Diferencial de Varredura (abreviação do inglês, DSC) é a técnica mais comum de análise térmica de materiais. Entretanto, antes de falarmos sobre o DSC, é importante esclarecermos o significado de análise térmica. A análise térmica envolve uma série de técnicas onde as propriedades físicas de um material são medidas como uma função do tempo ou da temperatura, enquanto este material está sujeito a um determinado programa de temperatura, que envolve o aquecimento, o resfriamento ou mantendo a temperatura constante [17].

A técnica de DSC mede o fluxo de calor que entra ou sai de uma amostra e de um material de referência enquanto ambos são aquecidos, resfriados ou mantidos isotermicamente a uma determinada temperatura. Por esta técnica podem ser detectados processos endotérmicos e exotérmicos, entalpia de transição e de reação, determinar a temperatura característica que caracterizam picos ou outros efeitos de amostras, e também medir o calor específico de materiais. Outras técnicas de análise

térmica são a termogavimetria (TGA), análise termomecânica (TMA), termo-óptica (TOA) e análise térmica diferencial (DTA).

No século dezenove, tornou-se possível medir quantidades de calor. Isto se deu depois que a diferença entre temperatura e calor ou entalpia foi esclarecida usando os princípios termodinâmicos.

Em 1887, o químico francês Henry-Louis Le Chatelier [18] realizou a primeira medida termoquímica utilizada atualmente. Ele descreveu um método no qual a temperatura dentro de uma amostra de argila foi medida enquanto era sujeita a um programa de temperatura. Ele colocou um termopar na amostra de argila e a aqueceu até 1000°C em um forno. A saída do termopar foi alimentada a um galvanômetro e a medida gravada em uma placa fotográfica. Le Chatelier exibiu a temperatura da amostra graficamente para determinar os desvios do programa de temperatura aplicado.

Em 1899, o cientista britânico William C. Roberts-Austen [19], melhorou significativamente a sensibilidade das medidas feitas por Le Chatelier ao inventar o primeiro arranjo clássico da análise térmica diferencial (DTA). Um cadinho contendo uma amostra de material e um cadinho referencial feito do mesmo material e mesmo formato do cadinho que contém a amostra foram colocados sobre uma única fonte de calor (único forno) e sujeitos à um programa de temperatura comum. A diferença na temperatura da amostra e do referencial foram medidos por dois termopares colocados juntos a amostra e ao referencial (**Figura 3.4 (a)**). O sinal do DTA é traçado como a diferença de temperatura do forno como uma função da temperatura da amostra.

Em 1955, S.L. Boersma [20] apresentou o assim chamado DTA de Boersma, que possui também um único forno, mas entre o forno e os cadinhos há resistências térmicas (**Figura 3.4 (b)**). Nesta configuração, os termopares não entram em contato direto com a amostra, o que representa um grande avanço nas medidas de temperatura em comparação ao clássico DTA (**Figura 3.4 (a)**). A incorporação de uma resistência térmica bem definida colocada fora da amostra abriu caminho para o que é conhecido hoje sobre a técnica de DSC de fluxo de calor. Entretanto, os primeiros a desenvolverem a técnica de DSC foram Watson e O'Neil em 1962 [21], o que é conhecido como DSC de compensação de potência, e introduzido comercialmente pela Perkin-Elmer Corporation em 1966 [22].

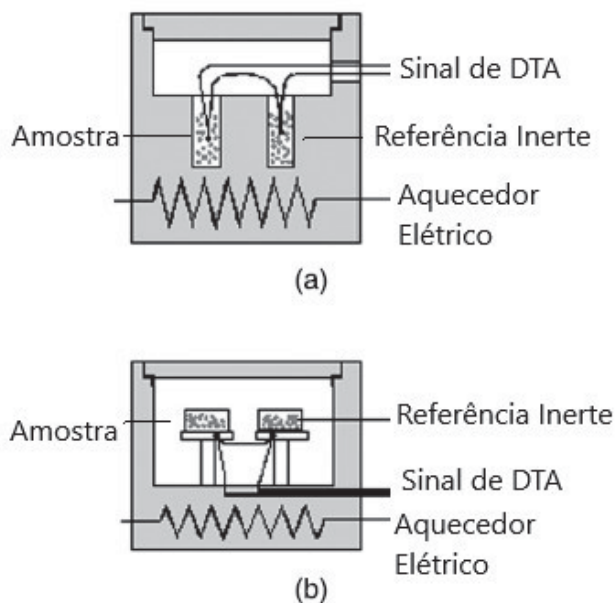


Figura 3.4 – (a) Célula de medida do DTA com o bloco do forno; os termopares estão em contato direto com o material da amostra e da referência. (b) Célula de medida de DTA do tipo Boersma, com resistências térmicas entre o forno e os suportes dos cadinhos; o material de amostra e referência estão compreendidos em cadinhos separados. Adaptado da Ref. [20].

Os maiores usos do DSC estão no campo farmacêutico e no de polímeros, mas a química orgânica e inorgânica também utiliza a técnica. Com o DSC é possível determinar a temperatura de transição vítrea, a variação da capacidade calorífica, as temperaturas de cristalização e fusão, determinação da pureza, calor de reações, caracterização de termoplásticos, e medidas de transição de um cristal líquido. A grande vantagem do uso desta técnica é que ela permite a realização da medida quando apenas uma pequena quantidade de massa de amostra está disponível.

Atualmente dispõe-se de muitas técnicas com aplicações específicas que variam do DSC usual, como o DSC pressurizado (PDSC), DSC de rápido escaneamento [23], fotocalorimetria diferencial (DPC), e o DSC modulado (MTDSC).

Dois tipos de DSC são comumente usados: DSC de compensação de potência e o de fluxo de calor. Eles diferem um do outro no modo como são projetados e no princípio de medição.

3.4.1 DSC de Fluxo de Calor

O DSC de fluxo de calor usa o mesmo arranjo experimental descrito por Boersma [20], onde a amostra e a referência são posicionados sobre um mesmo forno. Com uma resistência térmica bem definida na célula de medida, o DSC de fluxo de calor é, acima de tudo, adequado para medidas quantitativas de entalpia. O fluxo de calor é direcionado do forno sobre uma resistência térmica para a amostra e para a referência. O fluxo de calor é gerado pela diferença de temperatura sobre a resistência térmica [24]. A **Figura 3.5** mostra o esquema interno de um DSC da marca Mettler Toledo. Um equipamento com esta configuração foi utilizado para as medidas de DSC e fotocalorimetria feitas neste trabalho.

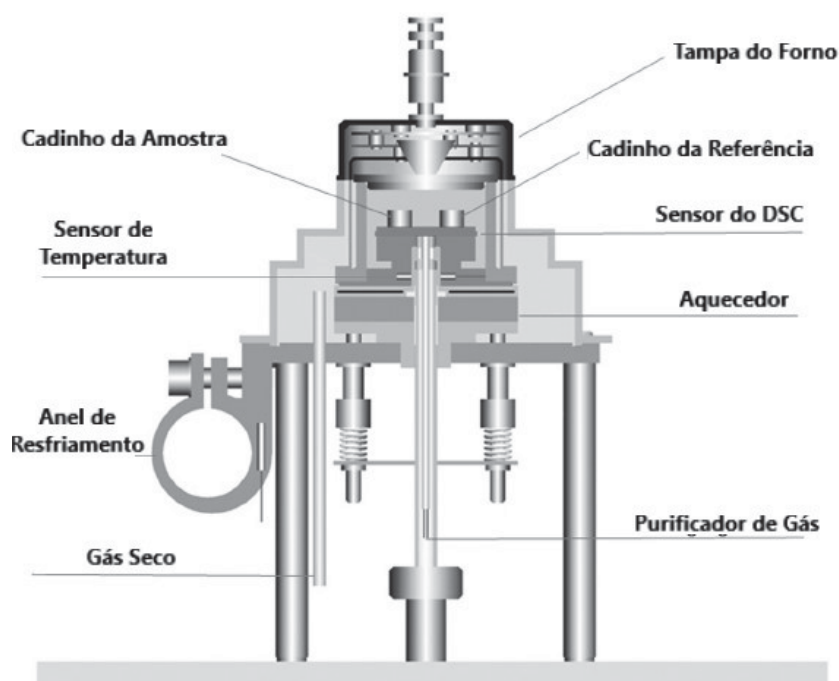


Figura 3.5 – Esquema do modelo de DSC1 de fluxo de calor produzido pela Mettler Toledo. Adaptado da Ref. [24].

O fluxo de calor sobre o cadinho que contém a amostra e sobre a amostra em si, segue a Lei de Ohm:

$$\varphi_a = \frac{T_a - T_f}{R_t} \quad , \quad 3.1$$

onde φ_a é o fluxo de calor, T_a é a temperatura da amostra, T_f é a temperatura do forno, e R_t é a resistência térmica do sensor. Similarmente, o fluxo de calor para a referência é dado por:

$$\varphi_r = \frac{T_r - T_f}{R_t}, \quad 3.2$$

sendo T_r a temperatura da referência.

O sinal medido pelo equipamento de DSC correspondente ao fluxo de calor φ para a amostra, é a diferença entre os fluxos de calor:

$$\varphi = \varphi_a - \varphi_r = \frac{T_a - T_r}{R_t}. \quad 3.3$$

Considerando que as diferenças de temperatura são medidas por termopares, ainda é necessária a seguinte equação que define a sensibilidade S de um termopar, $S = V/\Delta T$, onde V é a tensão do termopar. Assim:

$$\varphi = \frac{V}{R_t S} = \frac{V}{E}, \quad 3.4$$

onde ΔT a variação de temperatura dos termopares. O produto $R_t S$ é chamado de sensibilidade calorimétrica E do sensor.

Em um DSC, a diferença no fluxo de calor na amostra e na referência, a mesma temperatura, pode ser registrado tanto em função de uma taxa constante de variação de temperatura, como em função do tempo. A amostra é fechada dentro de um cadinho de alumínio, e a referência é um material inerte, como alumina, ou apenas um cadinho vazio de alumínio. A temperatura de ambos é acrescida a uma taxa constante. Como o DSC opera a pressão constante, o fluxo de calor é equivalente às variações de temperatura:

$$\varphi = \frac{dQ}{dt} = \frac{dH}{dt}. \quad 3.5$$

Aqui, dH/dt é o fluxo de calor medido em miliwatts (mW) ou equivalentemente $mJ \cdot s^{-1}$. Em um processo endotérmico, como na maioria das transições de fase, o calor é absorvido, e, portanto, o fluxo de calor para a amostra é maior do que para a referência. Então, a diferença entre a variação da entalpia da amostra e a variação da

entalpia da referência será positiva. No caso contrário, em um processo exotérmico, a variação é negativa. Este processo ocorre em casos de cristalização, reações de oxidação e algumas reações de decomposição.

3.4.1.1 Calor específico

Uma propriedade extremamente importante de um material e que pode ser calculada através do DSC é a capacidade calorífica, tanto a pressão constante (C_p) quando a volume constante (C_v), isto porque, na ausência de reações químicas ou transições de fase, a amplitude da curva de DSC é proporcional a capacidade calorífica da amostra a pressão constante.

A capacidade calorífica indica quanto de calor é necessário para aumentar a temperatura de uma amostra em 1 °C (graus celsius). A capacidade calorífica de uma unidade de massa de um material é chamada de calor específico.

Em um modo de operação tradicional de DSC, com uma taxa de variação de temperatura não isotérmica, a capacidade calorífica de uma amostra pode ser calculada pelo salto na linha de base do sinal do DSC [17]. A pressão constante, C_p pode ser definido como:

$$C_p = \alpha \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dH}{dT} \right)_p , \quad 3.6$$

Em 3.6, sendo a taxa de variação de temperatura por unidade de tempo, °C/min:

$$\alpha = \frac{dT}{dt} . \quad 3.7$$

Usando a regra da cadeia:

$$C_p = \alpha \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} , \quad 3.8$$

onde m é a massa da amostra, H a entalpia e T a temperatura. A unidade de fluxo de calor é dada por $J s^{-1}g^{-1}$ e a taxa de variação de temperatura expressa em $^{\circ}C min^{-1}$. Assim, para ser consistente com as unidades, multiplica-se a expressão de capacidade calorífica por $60 s min^{-1}$. Então, a unidade final é dada por $J/g \cdot ^{\circ}C$.

Na prática, é difícil medir precisamente o valor da entalpia (dH/dT) pela própria limitação do equipamento e das condições de operação. Assim, um procedimento indireto é usado para se obter o valor de C_p da amostra, usando o DSC, onde três varreduras são feitas – linha de base, material padrão, e amostra. Um dos métodos usados neste procedimento é método “stepwise”, dado pela ISO 11357-4:2014 [35]. Este método se baseia na comparação entre as áreas abaixo das curvas de DSC da linha de base, material padrão e amostra, medidos sobre as mesmas condições. Neste método, o perfil do programa de temperatura começa e termina por uma isoterma. O material padrão é um material bem definido e com um calor específico conhecido no intervalo de temperatura a ser estudado. Aqui usamos água deionizada como material padrão.

A partir do valor das áreas abaixo das curvas obtidas para a linha de base, material padrão e amostra, podemos definir por fim o calor específico como:

$$C_p = C_p^S \left(\frac{m^S(A-A^b)}{m(A^S-A^b)} \right) \quad , \quad 3.9$$

onde A é a área abaixo da curva entre o intervalo de temperatura que se deseja obter o valor do calor específico. O sobrescrito ‘b’ é para a linha de base, e o sobrescrito é para o material padrão, que aqui é usado para a água deionizada. Os demais termos sem sobrescritos são referentes às amostras de nanopartículas. Os valores do calor específico são para determinadas temperaturas no intervalo selecionado, assim, este intervalo deve ser o mais curto possível, geralmente entre 1 ou 2 graus Celsius. A aplicação do método pode ser tanto para um único intervalo ou para uma sequência de intervalos. As isotermas no início e ao fim de cada intervalo deve ser longo o suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico.

O valor da massa m da amostra é colocado junto ao software de operação do equipamento de DSC e é automaticamente colocado junto aos valores de saída do fluxo de calor.

3.4.2 Fotocalorimetria

Como sugere o nome, a fotocalorimetria pode ser considerada como uma extensão da calorimetria convencional, visando a determinação da entalpia ou das mudanças da energia interna associados a processos induzidos por radiação eletromagnética [25].

Fotocalorímetros são particularmente úteis para o estudo de reações que são muito lentas para serem observadas sob condições termicamente ativadas, mas que também podem ser eficientemente ativados por radiação. Os fotocalorímetros fornecem uma maneira de monitorar processos fotoquímicos complexos, dando informações como, por exemplo, o calor que está sendo absorvido ou liberado, a cinética [26] e os rendimentos quânticos [27, 28]. Exemplos representativos destes processos são a fotosíntese, fotopolimerização e a fotodegradação.

O primeiro relato descrevendo um fotocalorímetro data do ano de 1939 [29]. Magee e colaboradores acoplaram uma lâmpada projetora de 500 W à um suporte de quartzo de um calorímetro, para irradiação de suspensões de algas *Chlorella*. A eficiência quântica da fotosíntese sobre diversas condições pode ser determinado. O mesmo dispositivo foi usado em seguida para o estudo dos rendimentos quânticos e a influência do oxigênio na cinética da fotobrotação de hidrocarbonetos [30].

Após alguns anos, o método de fotocalorimetria começou a ser aprimorado e aplicado a diferentes campos. Uma das técnicas relacionadas é a calorimetria-espectrofotometria, para medida do calor e das densidades óticas em soluções ou suspensões [31]. Também o estudo da fotopolimerização [32], fotodegradação de sólidos curáveis por radiação ultravioleta (UV), caracterização de filmes finos e revestimento óptico [33, 34]. A maioria destes instrumentos foram construídos a partir de um calorímetro diferencial de varedurra (DSC) e adaptados com janelas de quartzo ou guias de luz para evitar a irradiação da amostra. Eles podem operar tanto em um modo de aquecimento quanto em modo isotérmico.

No modo de operação isotérmico não há taxa de aquecimento, a temperatura inicial T_0 é mantida constante. Consequentemente, se nenhuma transição ou reação acontecer na amostra, não haverá troca de calor com a amostra e a taxa de fluxo de calor deve ser nulo. Na prática isto não ocorre, pois os equipamentos de DSC não são

perfeitamente simétricos e, portanto, há, de alguma forma, troca de calor entre a amostra com a referência e com o meio.

Se o calor específico, e a massa do material forem conhecidos, é possível calcular a quantidade de calor Q , dado em calorias (cal), que é absorvido pela amostra no período de tempo a que ela é submetida ao feixe do laser. O valor é calculado pela área abaixo da curva do gráfico que registra a variação da entalpia pelo tempo [17]. Assim:

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} \frac{dH}{dt} dt \quad . \quad 3.10$$

Então, a partir dos valores da quantidade de calor, massa e calor específico da amostra, é possível calcular a variação de temperatura ΔT em graus Celcius ($^{\circ}\text{C}$), que sofre a amostra quando exposta a uma radiação eletromagnética. Neste trabalho é feito por um feixe de laser. A variação de temperatura dada por:

$$\Delta T = \frac{Q}{m \cdot C_p} \quad , \quad 3.11$$

onde a massa m é dada em gramas (g), e o calor específico C_p em cal/g. $^{\circ}\text{C}$.

As medidas de calor específico e da análise da variação de temperatura das nanopartículas quando um feixe de laser é incidido sobre estas amostras foram realizadas em um Calorímetro Diferencial de Varredura, DSC-3 da marca Mettler Toledo, que se encontra no Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar.

O laser usado para as medidas de fotocalorimetria é um Laser Pointer na cor verde, com comprimento de onda em 532 nm. A potência do laser foi medida usando um potenciômetro, o valor medido de potência foi de 30 mW. Durante as medidas, o laser ficou ligado à uma fonte constante de energia para garantir que todas as amostras recebessem a mesma intensidade luminosa. A **Figura 3.6** mostra o aparato experimental usado para as medidas de fotocalorimetria.

As medidas foram feitas em duas etapas, a primeira com a temperatura do forno do DSC deixada constante a 27°C , e a segunda com a temperatura do forno constante a 37°C . Esta última temperatura foi escolhida, pois nos ensaios biológicos das nanopartículas de polímero conjugado e fulereno em células tumorais de melanona, o conjunto é mantido à uma temperatura de 37°C . Além dessa também ser a temperatura média corporal em repouso de um Ser humano. As amostras são

colocadas em um volume de $70 \mu\text{l}$ em um cadinho de alumina e colocadas na posição de amostra no forno do DSC, enquanto um cadinho vazio também feito de alumina e com mesma dimensão é colocado na posição de referência.

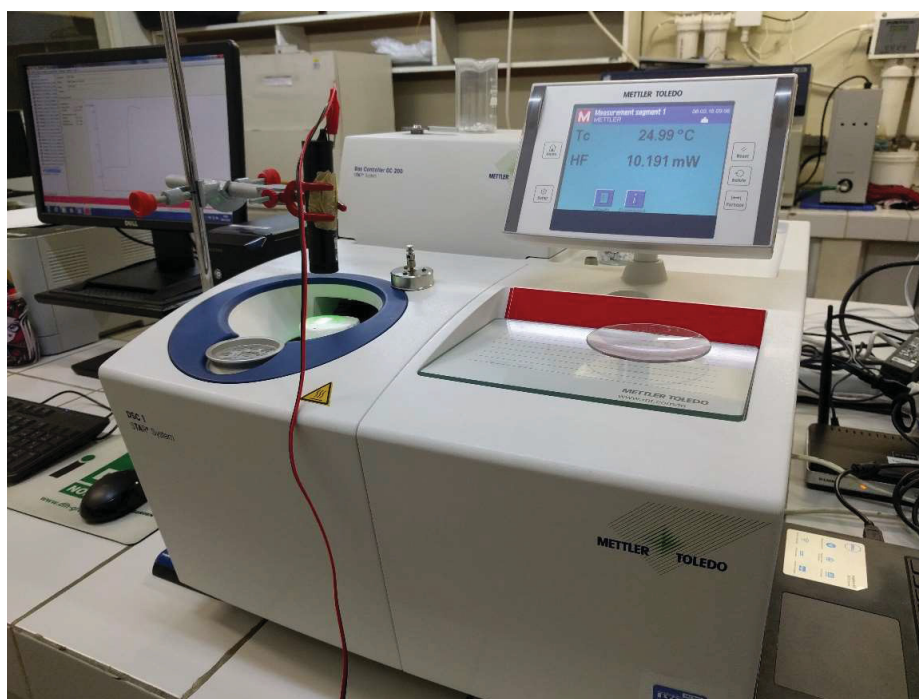


Figura 3.6 – Aparato experimental para as medidas de fotocolorimetria. Do autor.

Na **Figura 3.6** é possível visualizar a disposição do laser em relação ao equipamento de DSC. A tampa do forno do DSC foi adaptada para as medidas com laser. A tampa possui a mesma função da tampa original, selando o forno do meio externo, impedindo que calor seja trocado entre os dois meios. Entretanto, esta tampa possui um pequeno orifício para a passagem do feixe do laser, posicionado a uma distância de 20 cm de altura da amostra, e que permanece fechada enquanto as medidas não estão sendo realizadas.

REFERÊNCIAS

- [1] Tuncel D. e Demir H. V., “Conjugated Polymer Nanoparticles”, *Nanoscale*, **2**, 484–494, 2010.
- [2] Fessi H., Puisieux F., Devissaguet J.Ph., Ammoury N., Benita S., “Nanocapsule formation by interfacial polymer deposition following solvent displacement”, *Int. J. Pharm.*, **55(1)**, R1–R4, 1989.
- [3] Quintanar-Guerrero D., Allémann E., Fessi H., Doelker E., “Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers”, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **24(12)**, 1113–1128, 1998.
- [4] McManamey W. J., Davies J. T., Woollen J. M., Coe J. R., “The influence of molecular diffusion on mass transfer between turbulent liquids”, *Chem. Eng. Sci.*, **28(4)**, 1061–1069, 1973.
- [5] Davies J. T., “Local eddy diffusivities related to «bursts» of fluid near solid walls”, *Chem. Eng. Sci.*, **30(8)**, 996–997, 1975.
- [6] Mora-Huertas CE, Fessi H, Elaissari A., “Polymer-based nanocapsules for drug delivery”, *Int. J. Pharm.*, **385(1–2)**, 113–142, 2010.
- [7] Schubert S., Delaney J. T. Jr e Schubert U. S., “Nanoprecipitation and nanoformulation of polymers: from history to powerful possibilities beyond poly(lactic acid)”, *Soft Matter*, **7**, 1581-1588, 2011.
- [8] Lassalle V., Ferreira M. L., “PLA nano- and microparticles for drug delivery: an overview of the methods of preparation”, *Macromol. Biosci.*, **7(6)**, 767–783, 2007.
- [9] Flexible Transistors Exploiting P3HT on Paper Substrate and Graphene Oxide Film as Gate Dielectric: Proof of Concept. Valentini L, et al. *Science of Advanced Materials* 5(5), 530-533, (2013).
- [10] Stress-induced variation of MDMO-PPV film thickness and resistance. Hou W, et al. *Synthetic Metals* 226(1-3), 113-118, (2017).
- [11] Garcia-Basabe Y., Marchiori C. F. N., Borges B. G. A. L., Yamamoto N. A. D., Macedo A. G., Koehler M., Roman L. S., e Rocco M. L. M., “*Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches*”, *Journ. of Appl. Phys.*, **115**, 134901, 2014.
- [12] Regioisomer effects of (70) PCBM on film structures and photovoltaic properties of composite films with a crystalline conjugated polymer P3HT. Umeyama T, et al. *Royal Society of Chemistry Advances* 7(72), 45697-45704, (2017).

- [13] Potai R., Traiphol R., "Controlling chain organization and photophysical properties of conjugated polymer nanoparticles prepared by reprecipitation method: The effect of initial solvent", *J. Colloid Interface Sci.*, **403**, 53-66, (2013).
- [14] Padilha, A. F., Filho, F. A., "Técnicas de Análise Microestrutural" (Editora Hemus - SP), 2004.
- [15] www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm (acessado 03/12/2019).
- [16] Li, C., Yue, Y., "Fluorescence spectroscopy of graphene quantum dots: temperature effect at diferente excitation wavelengths." *Nanotechnology*, **25**, 435703, (2014).
- [17] J.O. Hill (ed.). *For Better Thermal Analysis and Calorimetry, 3rd Edition* , ICTAC (1991).
- [18] H.L. Le Chatelier. Study of clays, *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 104, 1443 (1887).
- [19] W.C. Roberts-Austen. Fifth Alloy Research Report, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 35 (1899).
- [20] S.L. Boersma. Theory of DTA and new methods of measurement and interpretation, *J. Am. Ceram. Soc.* , 38, 281 (1955).
- [21] Watson E. S., O'Neill M. J., Differential Microcalorimeter, US Pat. 3263484A, 04 abril 1962, 10p.
- [22] Perkin-Elmer Corp., Differential Microcalorimeter, US Pat. 3263484A, 08 fevereiro 1966.
- [23] Gabbott, P. (2008) Fast Scanning DSC, in Principles and Applications of Thermal Analysis (ed P. Gabbott), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK.
- [24] Lucyshyn T., Knapp G., Kipperer M., e Holzer C., "Determination of the transition temperature at different cooling rates and its influence on prediction od shrinkage and warpage in injection molding simulation", *Journ. Appl. Poly. Sci.*, **123(2)**, 1162-1168, (2011).
- [25] Teixeira, C. e Wadsö, I., Solution Photocalorimeters, *Netsu Sokutei* **21**, 29-39, (1994).
- [26] Kim W-S., Park K-S., Nam J. H., Shin D., Jang S., e Chung T-Y., "Fast cure Kinetics of a UV-curable resin for nano-imprint lithography: Phenomenological model determination based on differential photocalorimetry results", *Thermo. Acta*, **498**, 117-123, (2010).
- [27] Magee J. L., DeWitt T. W., Smith E. C., e Daniels F., "A photocalorimeter. The Quantum efficiency of photosynthesis in Algae", *J. Am. Chem. Soc.*, **61 (12)**, 3529-3533, (1939).

- [28] Helman W. P., e Ross A. B., "Quantum yields for the photosensitized formation of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution", *J. Phys. Chem.*, **22 (1)**, 113-262, (1993).
- [29] Magee, J. L. and Daniels, F., The heat of photobromination of the phenyl methanes and cinnamic acid, and the influence of oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2825-2833, (1940).
- [30] Schaarschmidt, B. and Lamprecht, I., Simultaneous measurements of heat production and optical density in oscillating reactions, *Thermochim. Acta* **105**, 205-213, (1986).
- [31] Lamprecht, I., Schaarschmidt, B. and Plesser, Th., Extended batch calorimetry on periodic chemical reactions, *Thermochim. Acta* **119**, 175-187, (1987).
- [32] Timpe, H. J., Strehnel, B., Roch, F. H. and Fritzsche, K., Lichtinduzierte polymer und polymerisationsreaktionen, *Acta Polymerica* **38**, 238- 244, (1987).
- [33] Abadie, M. J. M. and Appelt, B. K., Photocalorimetric study of photosensitive materials, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 20-24, (1988).
- [34] Cox, R. J., Photocalorimetric investigation in solid films, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **29**, 122-123, (1988).
- [35] Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 4: Determination of specific heat capacity (ISO 11357-4:2014).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais das análises das soluções de nanopartículas das amostras obtidas através do método de síntese descrito no Capítulo 3 (seção 3.1), (Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), também das curvas de espectroscopia de absorção e fotoluminescência). Por fim, serão apresentados os valores calculados para o calor específico destas amostras, os valores das temperaturas e das eficiências fototérmicas calculadas a partir dos dados medidos pelo método de fotocalorimetria.

4.1 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia de eletrônica de transmissão foram realizadas segundo a técnica de microscopia de campo claro. Na **Figura 4.1** e **Figura 4.2** estão as imagens para as amostras das nanopartículas em blendas do polímero P3HT e do fulereno PC₇₁BM, sintetizadas com o mesmo valor de massa para os dois materiais, ou seja, em uma proporção de um para um (1:1). A **Figura 4.1** mostra a imagem de uma região da grade de microscopia com uma grande concentração de nanopartículas. Desta imagem é possível observar o formato esférico das nanopartículas, e que devido ao empilhamento $\pi - \pi^*$, as nanopartículas, neste polímero, tendem a ficar mais próximas umas das outras.

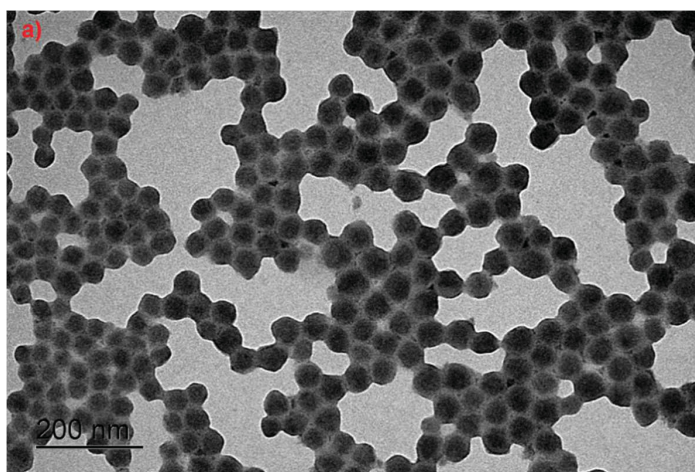


Figura 4.1 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, P3HT:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1.

No trabalho realizado por Ghazy [1], nanopartículas de P3HT e PCBM foram sintetizadas para estudo e aplicação em células solares orgânicas. Na caracterização das nanopartículas por microscopia eletrônica de transmissão, o autor afirma que a região mais escura no centro da nanopartícula é formado por uma maior quantidade de fulereno, e que o polímero tende a estar em maior quantidade ao redor da nanopartícula formando uma “casca”. Este mesmo resultado e conclusão foi encontrado em outros trabalhos [2-4].

Assim, da **Figura 4.1**, é possível concluir que o fulereno está em maior quantidade no centro da nanopartícula e o polímero P3HT forma uma “casca” com contraste de cor mais clara ao redor do fulereno.

Os diâmetros das nanopartículas foram medidos a partir do software de operação do microscópio usando a mesma amostra, em outra região da grade onde as nanopartículas se encontravam mais afastas umas das outras. O resultado está apresentado na **Figura 4.2**.

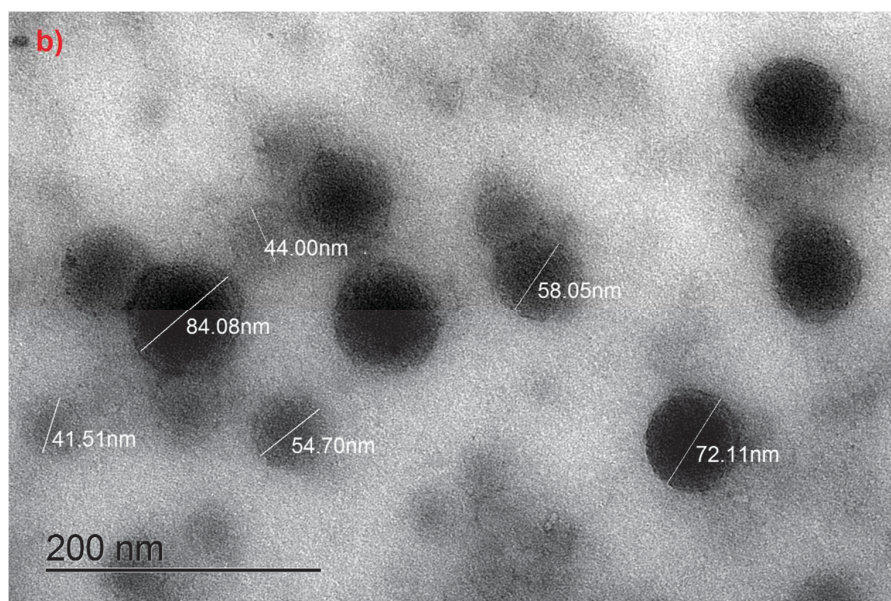


Figura 4.2 - Medidas do diâmetro de nanopartículas das Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, P3HT:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1.

A **Figura 4.2** mostra alguns dos diâmetros encontrados nesta amostra. Devido a pequena quantidade de nanopartículas medidas não é possível construir um perfil de distribuição de todos os tamanhos presentes na solução aquosa, entretanto, a imagem fornece uma ideia de alguns tamanhos.

As imagens de microscopia para as amostras de nanopartículas da blenda de MDMO-PPV e PC₇₁BM, sintetizadas com o mesmo valor de massa para os dois materiais, ou seja, em uma proporção de um pra um (1:1), estão apresentadas na **Figura 4.3**. Para esta amostra, duas regiões distintas foram encontradas. Primeiramente, regiões com mais aglomerados (**Figura 4.3 a**) na grade, sendo isto característico para o polímero MDMO-PPV com o fulereno, onde estes aglomerados seriam encontrados também dispersos na solução aquosa, ou apenas é uma consequência do processo de secagem da amostra sobre a grade de cobre. Assim, não foi possível notar diferenças de contrastes nas nanopartículas.

Já na **Figura 4.3 b**), as nanopartículas estão mais espaçadas, permitindo a medida do diâmetro. Seus diâmetros estão inferiores a 20 nm, e devido à baixa resolução espacial do equipamento de microscopia para esta escala de tamanho, não foi possível determinar se há contrastes nas densidades eletrônicas nas nanopartículas.

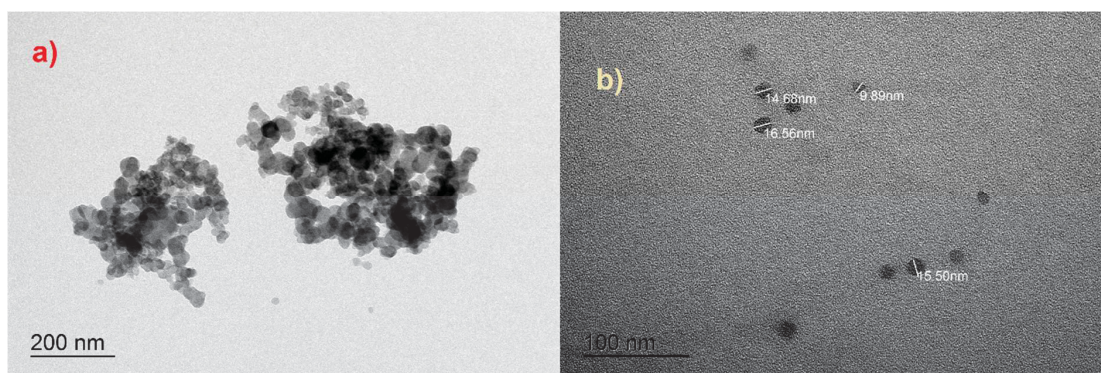


Figura 4.3 – a) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, MDMO-PPV:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1. b) Medidas do diâmetro de nanopartículas.

A **Figura 4.4 a**) e **b**), mostram as imagens para as amostras de nanopartículas da blenda de PSiF-DBT e fulereno PC₇₁BM, sintetizados com as mesmas proporções de massa entre os dois materiais. As imagens mostram que para esta amostra, as nanopartículas são mais escuras do que as amostras para os dois polímeros anteriores, apesar disso, é possível verificar uma pequena diferença no contraste entre o núcleo e casca da nanopartícula. O polímero PSiF-DBT é pouco estudado na literatura, e não há referências com estudos sobre a morfologia de nanopartículas usando este material.

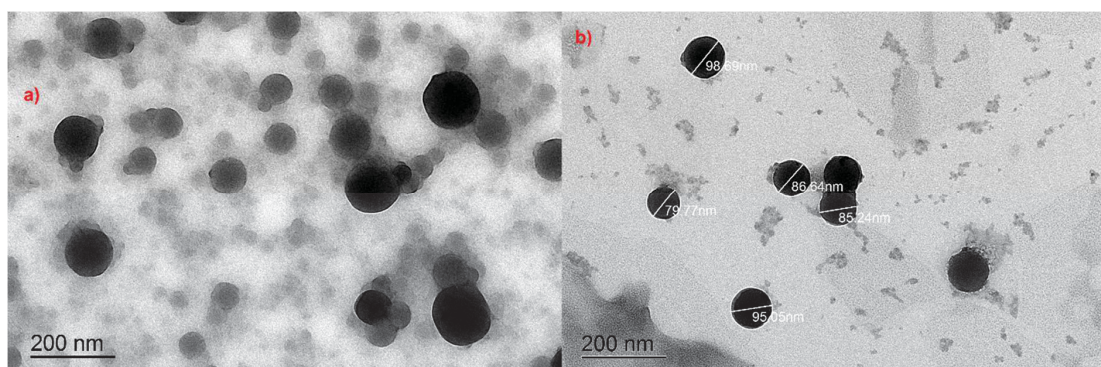


Figura 4.4 – a) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas em blenda de polímero e fulereno, PSiF-DBT:PC₇₁BM, com a mesma quantidade de massa para os dois materiais, portanto em proporções de 1:1. b) Medidas do diâmetro de nanopartículas.

Na **Figura 4.4 b)**, as medidas dos diâmetros revelam que o tamanho médio das nanopartículas é superior ao encontrado para as amostras de nanopartículas de blenda com os polímeros MDMO-PPV e P3HT.

A microscopia de transmissão foi usada para analisar o formato das nanopartículas formadas, e determinar seu tamanho nanométrico. Para detalhes maiores com relação a distribuição de tamanhos seria necessárias medidas experimentais adicionais de modo a obter médias estatísticas mais representativas.

4.2 Espectroscopia de Absorção e de Fotoluminescência

Neste trabalho, os espectros de absorção UV-Vis são essenciais na análise do efeito que a adição do fulereno às blendas de polímeros conjugados. A partir das curvas de absorção, vemos que, com o aumento gradual do fulereno nas blendas, a absorvância aumenta proporcionalmente, indicando a presença dos dois materiais dentro da mesma nanopartícula.

As medidas de espectroscopia de absorção foram realizadas em um Espectrômetro UV-Vis-NIR da ThermoFisher Scientific modelo Evolution201 que se encontra nas dependências do laboratório de madeiras no Tecpar.

A **Figura 4.5** mostra as curvas do espectro de absorção, em unidades arbitrárias (a.u.), em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm) para a amostra de nanopartículas em solução aquosa do fulereno PC₇₁BM isolado, com uma concentração igual a 0,25 mg/mL. Todas as amostras foram medidas através de uma cubeta de quartzo.

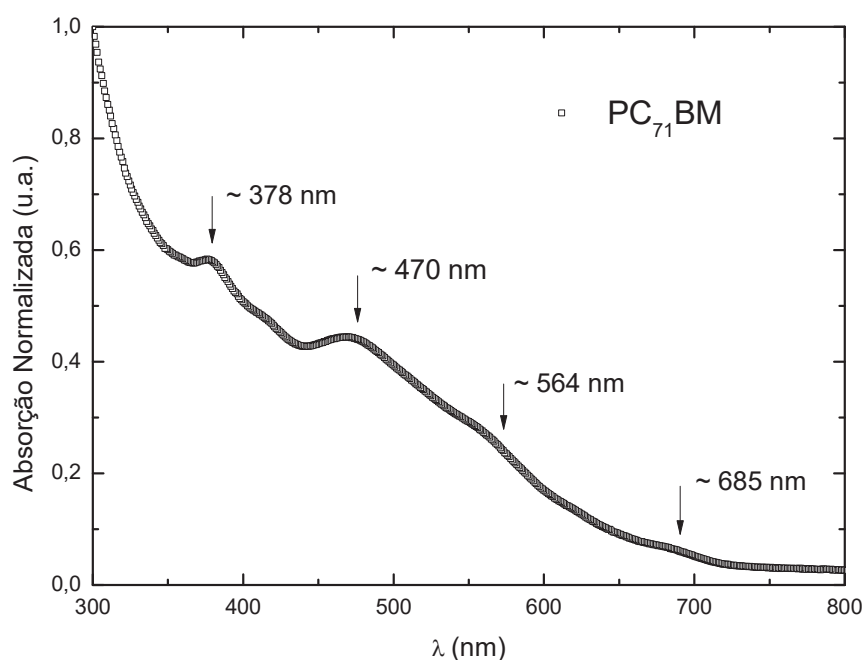


Figura 4.5 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução aquosa do fulereno PC₇₁BM isolado. Absorção normalizada em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

O espectro de absorção das nanopartículas de PC₇₁BM isolado, na **Figura 4.5**, possui uma transição em 685 nm, que correspondente às transições 0-0 (S₀) (transições eletrônicas intramoleculares). Enquanto que em 564 nm há a contribuição correspondente aos éxcitons de transferência de carga (CT) (elétrons e buracos separados em moléculas vizinhas de fulereno) [5,6]. Em 470 nm é possível observar o primeiro pico de absorção do PC₇₁BM, que corresponde à transição 0-1 (S₁). Os comprimentos de onda abaixo de 400 nm revelam contribuições que correspondem às demais transições de transferência de carga e um segundo pico característico em 378 nm [7, 8].

Na **Figura 4.6** são mostradas as curvas do espectro de absorção para as nanopartículas do polímero P3HT isolado (P3HT - 0) e das nanopartículas das blendas de polímero e fulereno, como massa constante do polímero e massa do fulereno nas frações de dopagem em 40%, 70% e 100%, indicadas como P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, respectivamente. O espectro de absorção do fulereno PC₇₁BM isolado foi colocado junto às demais curvas para comparação.

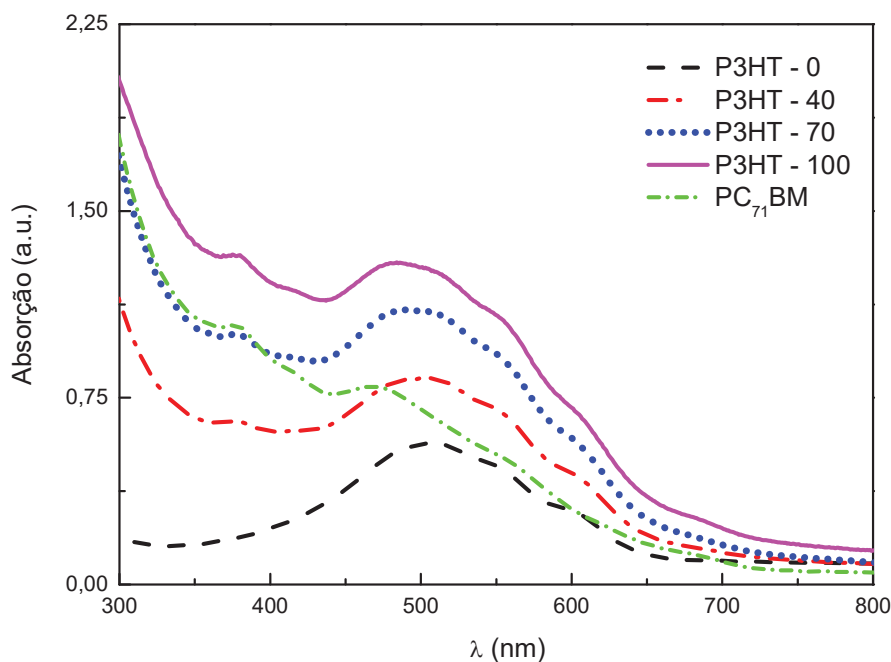


Figura 4.6 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0), do fulereno PC₇₁BM isolado e das blendas entre estes dois materiais, com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, respectivamente) de fulereno. Absorção em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

A curva de absorção para o polímero conjugado isolado P3HT (P3HT - 0) mostra as características correspondentes às excitações do polímero, com éxcitons do tipo Frenkel na cadeia polimérica (éxcitons intramoleculares), com pico máximo de absorção em ~ 506 nm, correspondente à transição vibracional 0-2 (S_2). Os ombros laterais em ~ 606 nm, ~ 552 nm são chamados de 'bandas laterais vibrônicas', correspondentes às excitações do primeiro estado singleto acopladas aos números vibracionais 0-0 (S_0) e 0-1(S_1), respectivamente [9, 10]. Estas bandas laterais também são vistas em P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, aumentando sua intensidade de absorção proporcionalmente ao aumento na dopagem de fulereno.

Em filmes finos do polímero P3HT, as transições S_0 e S_1 são atribuídas à estrutura cristalina de empilhamento dos orbitais $\pi - \pi$ [11]. Este mesmo comportamento foi visto em soluções de nanopartículas de P3HT isoladas e nas blendas com o fulereno PCBM, fornecendo a evidência que nanopartículas dispersas em meio aquoso possuem transições eletrônicas similares às vistas em filmes finos[12, 13].

Com o aumento da dopagem pelo fulereno PC₇₁BM, os picos máximos de absorção aumentam gradualmente e se deslocam para regiões de comprimentos de onda mais baixos (energia mais elevada), mudando para 500 nm, 485nm e 483 nm, para P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, respectivamente. Tal aumento no máximo de absorção é causado pela contribuição do fulereno, que possui um amplo espectro de absorção de 300 a 500 nm. Ainda na **Figura 4.6**, o espectro de absorção do PC₇₁BM com um máximo de absorção em 470 nm, e em 378 nm, sendo este último pico também visto nas curvas onde o polímero e o fulereno estão juntos.

Em seu trabalho, *Marchiori* [6] simulou teoricamente as transições eletrônicas do fulereno C₇₀ em duas situações, uma para uma molécula unitária (**Figura 4.7 a**), onde o espectro de absorção possui os picos característicos nos comprimentos de onda em ~ 390 nm e ~ 520 nm. E o segundo (**Figura 4.7 b**), para o caso de um aglomerado do fulereno, com o espectro de absorção em um único pico de ~ 500 nm. Sendo o fulereno PC₇₁BM um derivado do C₇₀, e com a mesma curva espectral de absorção, podemos aplicar os resultados encontrados por *Marchiori* à nossa curva experimental. Portanto, o pico em 378 nm pode ser associado aos aglomerados de nanopartículas da molécula de fulereno.

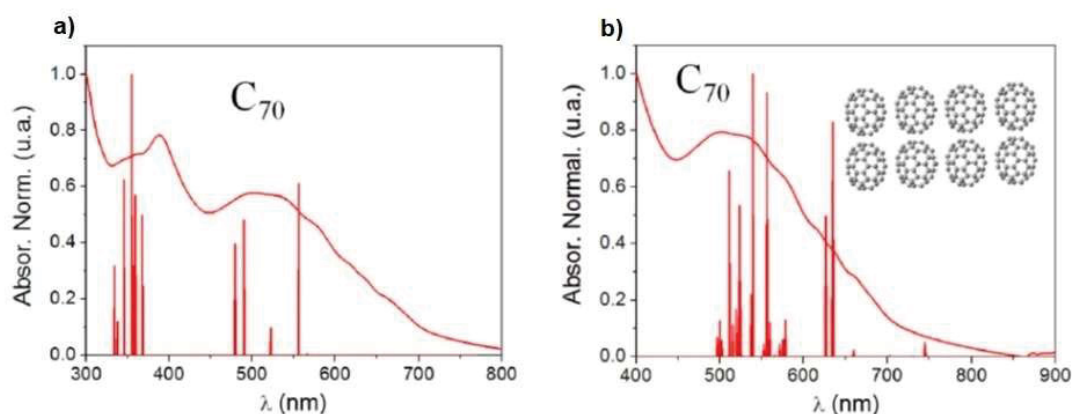


Figura 4.7 – Espectro de absorção do fulereno C_{70} . As linhas verticais mostram transições eletrônicas para o caso de simulação de uma: **a)** única molécula de fulereno, **b)** aglomerados modelos de C_{70} . As simulações foram feitas usando o método semi-empírico ZINDO como implementado no pacote ORCA. Adaptado da Ref. [5].

Medidas de espectroscopia de fotoluminescência são um método muito sensível para o estudo do processo de dissociação de éxcitons entre materiais doadores e aceptores. Os picos de fotoluminescência para o polímero isolado são devido à recombinação de elétrons e buracos, o que resulta na emissão de fótons. A supressão da emissão de luz pela introdução do aceitador de elétrons indica quão eficiente é a transferência de elétrons do material doador para o aceitador sem a recombinação radiativa.

Na **Figura 4.8** estão apresentados os espectros de emissão de fotoluminescência obtidos para as amostras contendo o polímero P3HT quando excitados eletronicamente em 532 nm (comprimento de onda do laser). As curvas exibem pico máximo bem definido em 646 nm, e um “ombro” menos energético em ~715 nm, correspondente às transições vibracionais S_1 e S_0 , respectivamente [1]. As amostras sofrem a supressão da fotoluminescência conforme o aumento da dopagem de fulereno. O $PC_{71}BM$ apresenta um máximo de emissão em 709 nm.

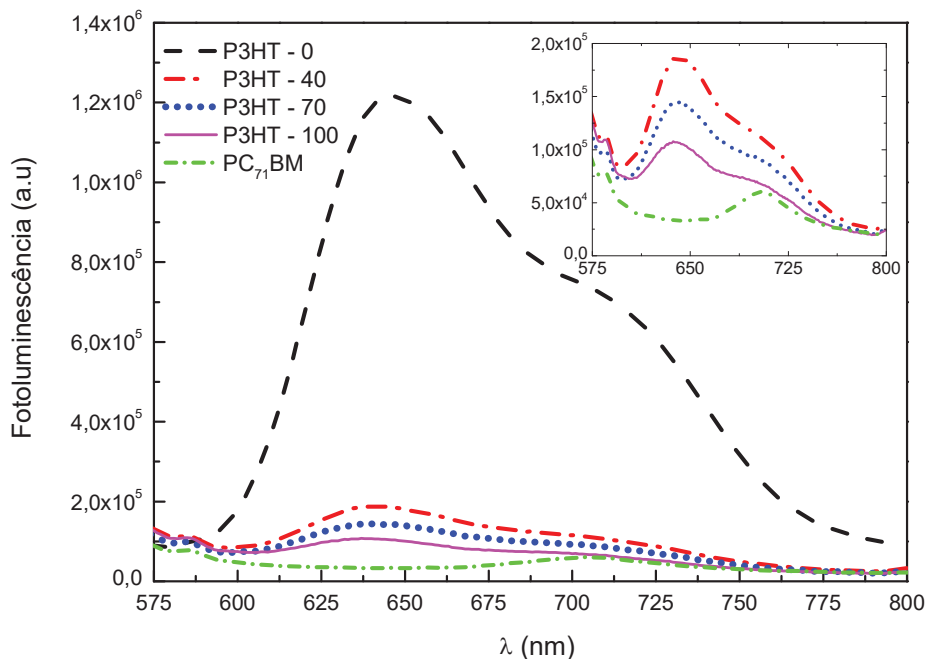


Figura 4.8 - Espectro de emissão de fotoluminescência das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0), do fulereno PC₇₁BM isolado e das blendas com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100, respectivamente) de fulereno. Fotoluminescência em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

As curvas de absorção para as amostras preparadas usando o polímero conjugado MDMO-PPV e o fulereno PC₇₁BM estão apresentadas na **Figura 4.9**. Nesta figura também inclui a curva de absorção para as nanopartículas de PC₇₁BM para fins comparativos.

Os espectros de absorção para o MDMO-PPV isolado e para as nanopartículas das blendas deste polímero com o fulereno PC₇₁BM. O espectro de absorção do PPV-0 possui um pico máximo de absorção em ~ 489 nm, enquanto que para as amostras PPV-40, PPV-70 e PPV-100, o máximo de absorção se encontra em ~ 478 nm. Este máximo absorção é característico das transições $\pi - \pi^*$ do polímero MDMO-PPV[14]. Juntamente com o deslocamento no comprimento de onda dos picos máximos de absorção, há também o aumento na intensidade de absorção, proporcional ao aumento na fração de dopagem de fulereno nas nanopartículas.

O amplo espectro de absorção nos comprimentos de onda de 300 nm a 600 nm, e o pico em 378 nm para as amostras PPV-40, PPV-70 e PPV-100 podem ser atribuídos à contribuição do fulereno PC₇₁BM.

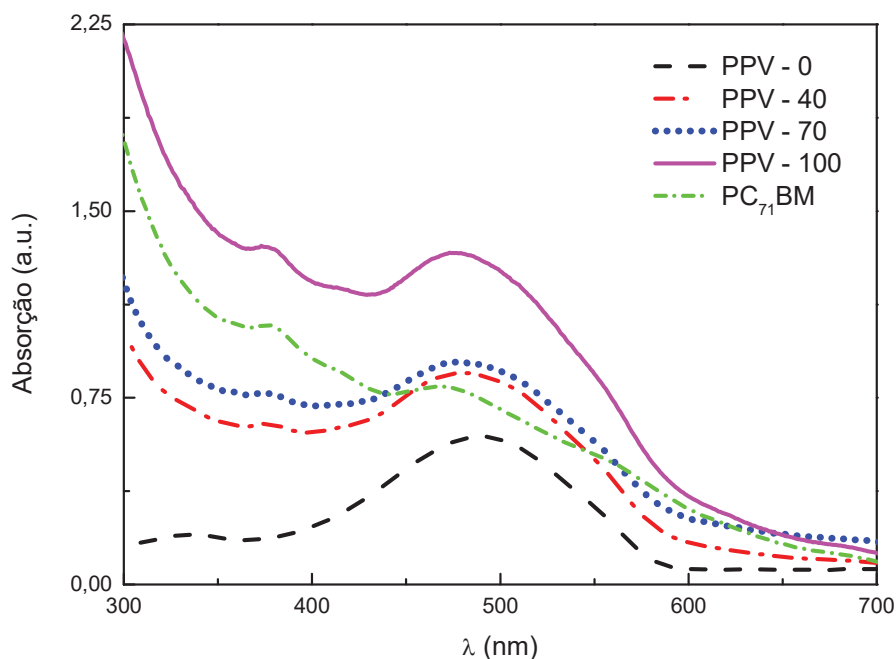


Figura 4.9 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV-0), do fulereno $PC_{71}BM$ isolado e das blends entre estes dois materiais, com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (PPV-40, PPV-70 e PPV-100, respectivamente) de fulereno. Absorção em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Para as medidas de fotoluminescência, as amostras formadas pelo polímero MDMO-PPV foram excitadas em 532 nm. Os espectros de emissão das quatro amostras exibem picos característicos correspondentes às bandas vibracionais 0-0 (S_0), 0-1 (S_1) e 0-2 (S_2) em 585 nm, 632 nm e 705 nm respectivamente, conforme **Figura 4.10**. A transição S_1 é atribuída à formação de agregados, onde a fluorescência é aproximadamente a mesma das transições vibracionais das cadeias isoladas do polímero [16].

Da **Figura 4.10**, podemos observar que os espectros de emissão das amostras PPV-40, PPV-70 e PPV-100 sofrem supressão da fotoluminescência proporcional ao aumento da fração de dopagem do fulereno, como esperado.

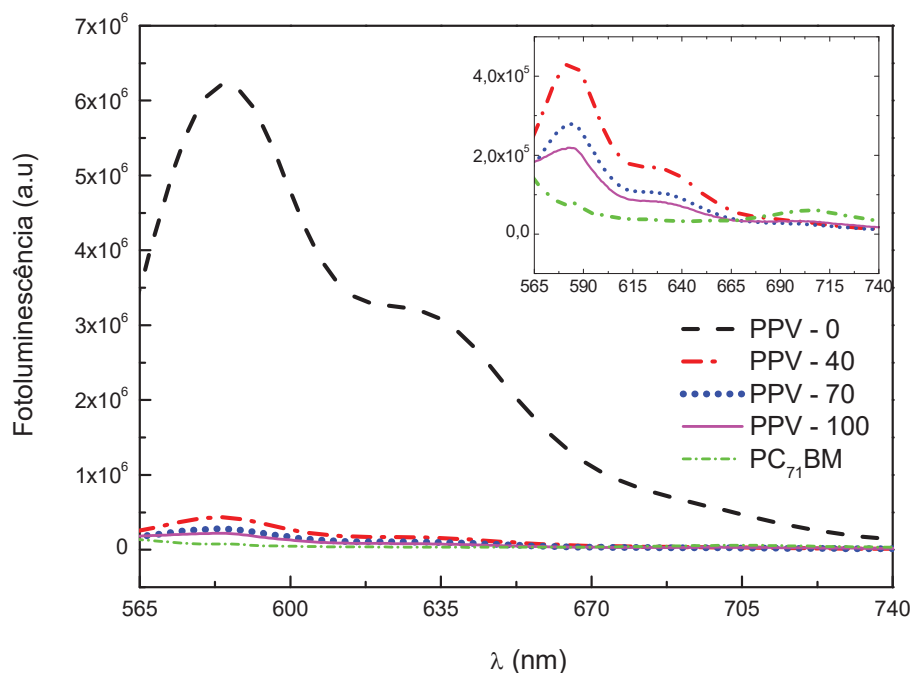


Figura 4.10 - Espectro de emissão de fotoluminescência das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado MDMO-PPV (PPV-0) isolado, do fulereno PC₇₁BM isolado e das blends com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (PPV-40, PPV-70 e PPV-100, respectivamente) de fulereno. Fotoluminescência em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

Como já comentado anteriormente, o polímero conjugado PSiF-DBT pertence à classe dos copolímeros, que possuem em um mesmo monômero uma unidade doadora de elétrons, que no caso do PSiF-DBT são dois anéis de tiofeno, e entre estes dois anéis está a unidade aceitadora de elétrons, o benzotiadiazole.

O espectro de absorção do PSiF-DBT possui dois picos característicos, como pode ser visto na **Figura 4.11**. O primeiro pico em ~ 545 nm correspondente às transições $\pi - \pi^*$ e o segundo pico em ~ 392 nm é atribuído à transferência de carga intermolecular entre a unidade doadora e a unidade aceitadora do polímero [6, 17].

Diferentemente do que ocorre a intensidade de absorção nos picos máximos das quatro amostras de PSiF-DBT, situadas em valores aproximadamente iguais, é nas regiões de comprimentos de onda em torno de 446 nm e 334 nm que podemos notar a contribuição da dopagem de fulereno. Uma vez, que as intensidades de absorção aumentam proporcionalmente com o aumento da dopagem.

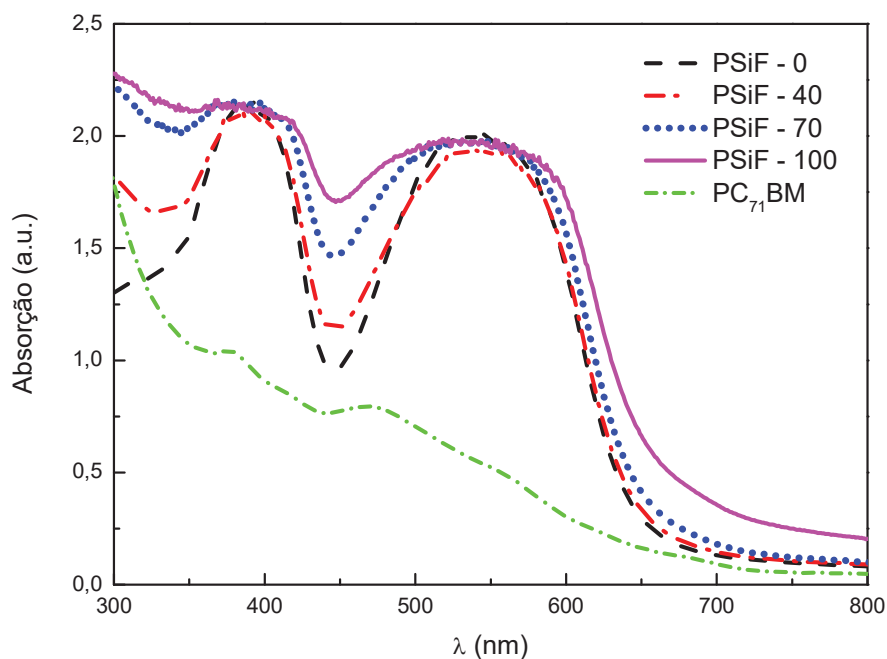


Figura 4.11 - Espectro de absorção das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0), do fulereno $PC_{71}BM$ isolado e das blends entre estes dois materiais, com massa constante do polímero e frações de dopagem de 40%, 70% e 100% (PSiF-40, PSiF-70 e PSiF-100, respectivamente) de fulereno. Absorção em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ , em nanômetros (nm).

O monômero do copolímero PSiF-DBT, diferente do P3HT e do MDMO-PPV possui mais de uma unidade de absorção de luz, a absorbância dos picos máximos é única e maior se comparado aos outros dois polímeros. Como será discutido mais adiante nas medidas de fotocalorimetria, as amostras PSiF-0 (40, 70, 100) tiveram suas concentrações diluídas para que suas absorbâncias no comprimento de onda de absorção do laser fossem iguais às dos demais polímeros.

Nas medidas de fotoluminescência, as amostras para o polímero PSiF-DBT foram excitadas em um comprimento de onda de 532 nm. O espectro de emissão sofre supressão na fotoluminescência com o aumento da dopagem nas amostras. Além de possuírem um único pico característico em 686 nm, correspondente às transições $\pi - \pi^*$ [18], conforme visto na **Figura 4.12**.

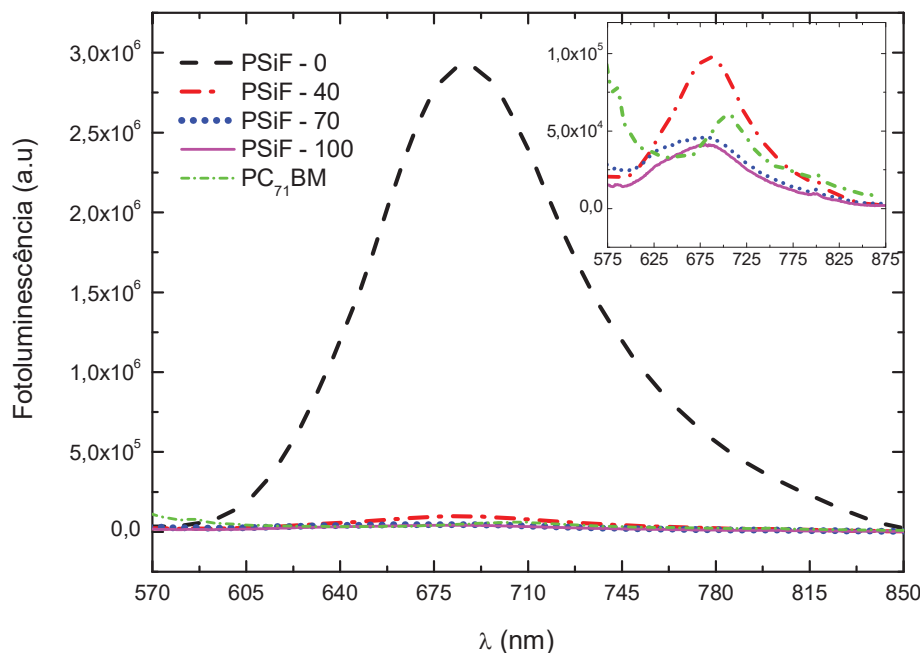


Figura 4.12 - Espectro de emissão de fotoluminescência das amostras de nanopartículas em solução do polímero conjugado PSiF-DBT (PSiF-0) isolado, do fulereno PC₇₁BM isolado e das blends com massa constante do polímero e frações de 40%, 70% 100% (PSiF-40, PSiF-70 e PSiF-100, respectivamente) de fulereno. Fotoluminescência em unidades arbitrárias (u.a.) em função do comprimento de onda λ em nanômetros (nm).

No Capítulo 2, na seção 2.4.1, as equações 2.1 e 2.2 nos mostram a dependência da absorvância de um material com a sua concentração. Nas **Figuras 4.6, 4.9 e 4.11**, as curvas dos espectros de absorção para as amostras de nanopartículas dos polímeros P3HT, MDMO-PPV, PSiF-DBT e o fulereno PC₇₁BM, estão em concordância com a Lei de Beer-Lambert, uma vez que a intensidade de absorção aumenta conforme a massa do fulereno também aumenta em cada amostra. Ainda destas curvas de absorção é possível concluir que através do pico característico correspondente à uma transição eletrônica somente do fulereno em comprimentos mais baixos, que em todas as amostras houveram a formação de nanopartículas de fulereno isolado, uma vez que se esperava que todo o fulereno estivesse junto ao polímero conjugado dentro da mesma nanopartícula.

Outro ponto importante a se destacar, são os modos vibracionais (**Figura 2.8**) para as amostras de absorção para o polímero P3HT, gráficos da **Figura 4.6**, para as diferentes frequências vibracionais dadas pelas regras de seleção e pelo princípio de Franck-Condon apresentadas na seção 2.4.2, no capítulo 2.

Nos gráficos das **Figuras 4.8, 4.10 e 4.12** que exibem as curvas dos espectros de fotoluminescência, a intensidade dos picos das curvas nas amostras de

nanopartículas de heterojunções dos polímeros conjugados com o fulereno diminuem devido a supressão dos éxcitons no estado CT na interface entre o material doador e o aceitador, onde os éxcitons se recombinam não-radiativamente, e fótons não são emitidos. Portanto, as amostras com as menores intensidades dos picos de fotoluminescência são candidatas a gerar as maiores temperaturas.

4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

Nesta seção do trabalho trataremos dos resultados das medidas realizadas usando o método de Calorimetria Diferencial de Varredura. Na primeira parte são explicados os passos experimentais que precisam ser realizados para o cálculo dos valores do Calor Específico das amostras. Por fim, são apresentados os resultados para o fluxo de calor, da variação da temperatura das nanopartículas e da eficiência fototérmica das medidas de fotocalorimetria.

4.3.1 Medidas de Calor Específico

Como descrito no capítulo 3 (seção 3.4), fazendo uso das equações da termodinâmica é possível determinar a variação de temperatura sofrida por uma amostra, usando as medidas de fotocalorimetria. Para isso, inicialmente é necessário determinar os valores do calor específico das amostras de nanopartículas a partir de rampas de aquecimento usando o princípio da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Antes da realização dos experimentos, o equipamento foi calibrado usando como parâmetro o calor de fusão do Índio puro. Gás de nitrogênio foi usado como gás não reativo para minimizar a oxidação da amostra durante as medidas. As nanopartículas dispersas em solução aquosa são depositadas nos cadinhos de alumina a um volume de 70 μL . Os cadinhos são selados com uma tampa de alumina com furo central. É importante mencionar que os cadinhos usados com amostra e o que é usado como referência sejam feitos do mesmo material e que possuam massas aproximadas.

As medidas de linha de base, material padrão e das amostras são feitas sequencialmente e seguem o mesmo programa de operação. O programa de temperatura é iniciado com uma isoterma de três minutos, em seguida, uma sucessão de rampas de aquecimento de 1 ($^{\circ}\text{C}$) a uma taxa de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e intercalados por isotermas de 2 minutos. As medidas foram determinadas no intervalo de temperatura de 26 $^{\circ}\text{C}$ até 38 $^{\circ}\text{C}$.

A precisão dos resultados experimentais pode ser influenciada por vários parâmetros do material. Para eliminar a influência de tais fatores e obter medidas precisas, a capacidade térmica específica da água deionizada foi primeiramente determinada, e comparada com os valores relatados na literatura [22].

Na **Tabela 4.1**, estão os valores encontrados do calor específico da água deionizada líquida calculados a partir da **eq 3.9**. No estudo reportado na literatura, os valores para a água: 4.1826 J/(°C.g) em 25 °C, 4.1855 J/(°C.g) em 35 °C [22]. Nossos resultados reportam próximo ao que é relatado na literatura, e com um desvio padrão < 1%. A partir destes resultados foi possível constatar a viabilidade e confiabilidade do método 'Stepwise' para a condução das medidas experimentais do calor específico das nanopartículas de polímeros semicondutores.

Tabela 4.1. Valores do Calor Específico para a água deionizada, com uma rampa de aquecimento a uma taxa de 1°C/min, no intervalo de temperatura de 26 °C até 38 °C.

T (°C)	C _p Liquid Water (J/°C/g)	T (°C)	C _p Liquid Water (J/°C/g)
27.0	4.121	33.0	4.149
28.0	4.165	34.0	4.175
29.0	4.194	35.0	4.169
30.0	4.222	36.0	4.193
31.0	4.121	37.0	4.191
32.0	4.128	38.0	4.185

Na seção seguinte deste capítulo serão discutidos os resultados das medidas de fotocalorimetria para as amostras de nanopartículas. Estas medidas foram realizadas com o forno do DSC fixo em temperatura, isotérmica. Somente a temperatura gerada pela incidência do laser sobre as amostras é calculado. Duas temperaturas foram escolhidas, a temperatura ambiente de 27 °C, e 37 °C, temperatura média na ausência de febre do corpo humano. Na **Tabela 4.2 ((a), (b) e (c))** estão apresentados o perfil de variação do calor específico para as quatro frações de dopagem, e no intervalo de temperatura de 26 °C a 37°C, dos polímeros P3HT, MDMO-PPV, e PSiF-DBT, respectivamente.

Tabela 4.2. Valores do Calor Específico para: **(a)** polímero P3HT e fulereno PC₇₁BM, **(b)** polímero MDMO-PPV e fulereno PC₇₁BM, e **(c)** polímero PSiF-DBT e fulereno PC₇₁BM, nas dopagens de 0%, 40%, 70% e 100%, com uma rampa de aquecimento a uma taxa de 1°C/min, no intervalo de temperatura de 26 °C até 38 °C.

(a)	T (°C)	C _p P3HT:PC ₇₁ BM (J/°C/g)			
		0%	40%	70%	100%
	27.0	3.918	3.871	3.491	3.171
	28.0	3.954	3.827	3.523	3.445
	29.0	3.944	3.826	3.542	3.134
	30.0	3.920	3.824	3.535	3.126
	31.0	3.869	3.831	3.416	3.024
	32.0	3.875	3.798	3.449	3.009
	33.0	3.852	3.793	3.463	3.009
	34.0	3.832	3.796	3.458	3.004
	35.0	3.819	3.808	3.409	3.043
	36.0	3.828	3.821	3.373	3.033
	37.0	3.817	3.837	3.381	3.043
	38.0	3.795	3.819	3.387	3.060

(b)	T (°C)	C _p PPV:PC ₇₁ BM (J/°C/g)			
		0%	40%	70%	100%
	27.0	4.062	3.799	3.457	2.866
	28.0	4.028	3.845	3.509	2.841
	29.0	4.037	3.882	3.525	2.820
	30.0	4.046	3.868	3.512	2.814
	31.0	4.028	3.759	3.393	2.716
	32.0	4.012	3.778	3.387	2.720
	33.0	4.019	3.783	3.395	2.728
	34.0	4.033	3.782	3.399	2.741
	35.0	3.979	3.787	3.372	2.604
	36.0	3.967	3.755	3.293	2.637
	37.0	3.978	3.770	3.301	2.657
	38.0	3.991	3.777	3.294	2.681

(c)	T (°C)	C _p PSiF:PC ₇₁ BM (J/°C/g)			
		0%	40%	70%	100%
	27.0	4.763	3.899	3.604	2.289
	28.0	4.425	3.964	3.665	2.906
	29.0	4.473	4.000	3.672	2.944
	30.0	4.504	4.039	3.675	2.958
	31.0	4.350	3.973	3.638	2.736
	32.0	4.369	3.973	3.578	2.979
	33.0	4.365	4.008	3.589	2.808
	34.0	4.358	3.999	3.592	2.775
	35.0	4.330	3.979	3.552	2.649
	36.0	4.311	3.945	3.522	2.676
	37.0	4.314	3.961	3.535	2.699
	38.0	4.305	3.965	3.537	2.730

Os valores calculados do calor específico para o fulereno PC₇₁BM em 27°C é de 4.1341 J/(°C.g), e de 4.0261 J/(°C.g) em 37°C.

Como descrito no Capítulo 3, seção 3.4.2, para o cálculo das temperaturas atingidas pelas amostras de nanopartículas pelo efeito fototérmico, faz-se necessário saber o valor do calor específico em função da temperatura das amostras. Para os experimentos de fotocalorimetria, a temperatura do forno do DSC permanece isoterma. E como mencionado anteriormente, os experimentos foram conduzidos para duas temperaturas, 27 °C e 37 °C. Mesmo havendo uma diferença de temperatura de 10 °C entre estes dois valores, pelo método 'Stepwise' é preciso seguir um programa de aquecimento entre duas temperaturas distintas, por isso, nas **Tabelas 4.1 e 4.2 (a), (b) e (c)** há um perfil completo do calor específico das amostras, ainda que não usemos os valores de temperaturas intermediárias entre 26 °C e 37 °C.

4.3.2 Medidas de Fotocalorimetria

A seguir, serão apresentados os resultados das medidas de fotocalorimetria das amostras de nanopartículas. Para uma melhor compreensão e comparação, serão analisados os resultados do fluxo de calor e das variações de temperatura em ordem seguida da isoterma de 27°C e então para a isoterma de 37°C, para cada um dos polímeros conjugados P3HT, MDMO-PPV e PSiF-DBT. Estes resultados foram calculados a partir das **eqs. 3.10 e 3.11**, e usando os valores do calor específico da **Tabela 4.2 (a), (b) e (c)**.

As medidas foram iniciadas com o laser desligado por um período inicial de 3 minutos para a estabilização do fluxo de calor entre a amostra e a referência. Então, o cadinho contendo a amostra e o cadinho vazio usado como referência são irradiados pela luz do laser em intervalos de cinco tempos com a primeira exposição de 1 minuto, sendo cada exposição seguida com o acréscimo de 60 segundos, até a última de 5 minutos. Entre cada exposição de luz, o laser era desligado e a amostra mantida sem a incidência de luz por 2 minutos. O forno do equipamento de DSC é vedado com uma tampa termicamente isolante, que possui um orifício coberto por uma placa de quartzo por onde passa o feixe de luz. 70 µL da amostra de nanopartículas em solução aquosa foram usadas nas medidas.

As curvas do fluxo de calor para as nanopartículas do polímero P3HT isolado, do fulereno PC₇₁BM e para as nanopartículas das blendas entre estes dois materiais na temperatura isoterma de 27 °C estão dispostas na **Figura 4.13**. Os cinco picos são referentes aos cinco ciclos de exposição do laser sobre as amostras de nanopartículas. As curvas iniciam com o laser desligado por 3 minutos, e cada um dos picos correspondem ao período de tempo em que o laser foi incidido sobre a amostra. Quanto maior o tempo de exposição, maior as dimensões de largura e altura dos picos, e conseqüentemente, maior a área abaixo da curva correspondente à quantidade de calor gerada pela amostra, como calculado através da **eq. 3.10**. O procedimento experimental usando o laser é o mesmo para os demais polímeros.

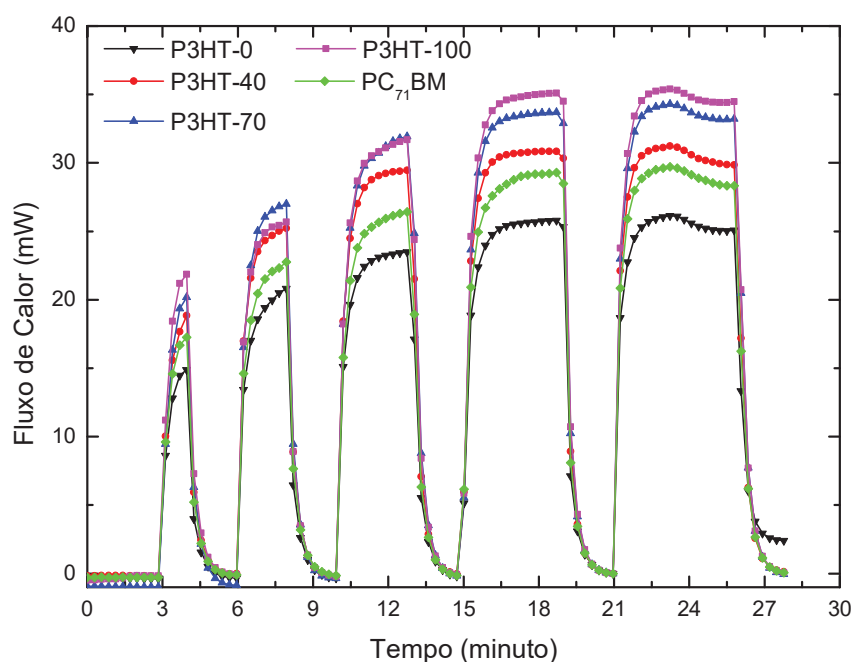


Figura 4.13 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40), 70% (P3HT-70) e 100% (P3HT-100), em função do tempo (minuto), na isoterma 27°C.

P3HT-0 é a amostra com a menor variação no fluxo calor, como esperado pelos resultados do espectro de absorção (**Figura 4.6**), sendo a amostra com a menor absorbância no comprimento de onda de excitação do laser. O resultado do PC₇₁BM foi colocado junto à todos os gráficos com os polímeros para facilitar a discussão dos resultados. E da **Figura 4.13**, o fluxo de calor para o fulereno é superior ao P3HT-0, como também pode ser esperado do espectro de absorção. Este resultado sugere que a temperatura final do PC₇₁BM será maior que o P3HT-0.

As amostras P3HT-40, P3HT-70, P3HT-100 não apresentam significativa variação no fluxo de calor no primeiro e segundo minuto. O respectivo aumento no fluxo de calor proporcional à fração de dopagem é visto com mais evidência a partir de 4 minutos. Juntamente com a amostra P3HT-0 os resultados da **Figura 4.13** são compatíveis com o espectro de absorção (**Figura 4.6**) e com a supressão da fotoluminescência (**Figura 4.8**).

Os resultados para a variação da temperatura, na isoterma 27 °C, para as amostras do polímero P3HT, calculadas usando a **eq. 4.10** a partir das curvas do fluxo de calor (**Figura 4.13**), e juntamente com o valor do calor específico da **Tabela 4.2 (a)**, aplicadas à **eq. 3.11**, estão dispostas na **Figura 4.14**.

As amostras PC₇₁BM P3HT-0, P3HT-40, P3HT-70 e P3HT-100 com temperatura inicial de 27 °C, apresentam um valor final máximo de temperatura quando expostos ao laser por 5 minutos, sendo respectivamente, seus valores iguais a, $T_{fPC71BM} = 52.2$ °C, $T_{f0} = 50.9$ °C, $T_{f4} = 58.5$ °C, $T_{f70} = 64.01$ °C e $T_{f100} = 69.8$ °C. Estes resultados são compatíveis com o espectro de absorção da **Figura 4.6**, onde o aumento na intensidade de absorção indica uma formação maior de heterojunções (ou blendas) entre o polímero conjugado e fulereno, e também, com o espectro de fotoluminescência (**Figura 4.8**), conforme as curvas possuem menores intensidades, sofrendo supressão da fotoluminescência, devido às recombinações não-radiativas que ocorrem na interface dos dois materiais e que são diretamente convertidas em calor.

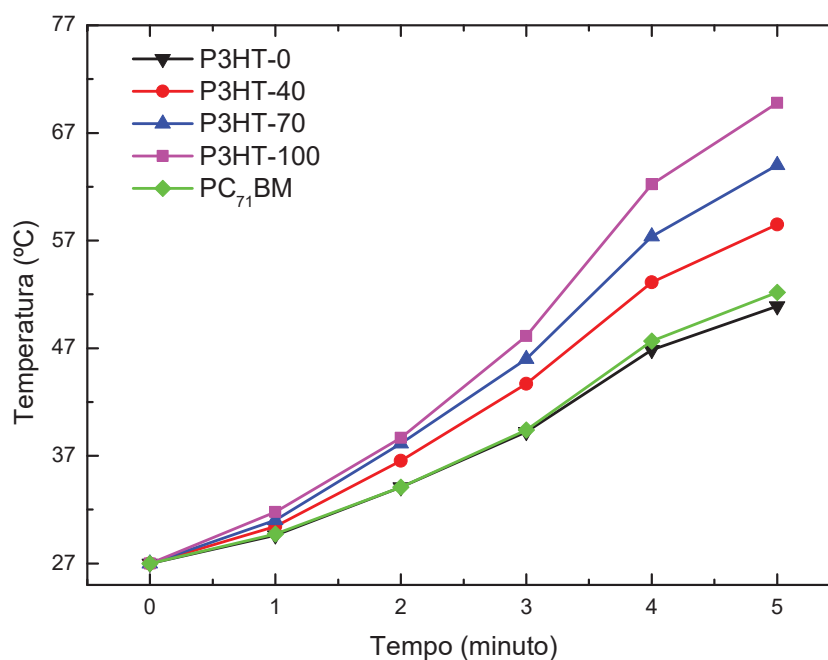


Figura 4.14 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 27 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado P3HT isolado (P3HT-0) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blends com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40), 70% (P3HT-70) e 100% (P3HT-100) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Os resultados do fluxo de calor do polímero P3HT na isoterma 37 °C estão dispostos na **Figura 4.15**. Contrário ao que foi mostrado na **Figura 4.13**, o fluxo de calor para o fulereno PC₇₁BM (37) é o mais baixo, inferior ao P3HT-0 (37). O fluxo de calor das amostras dopadas com o fulereno, P3HT-40 (37), P3HT-70 (37) e P3HT-100 (37), aumentam proporcionalmente à fração de dopagem. Tal resultado corrobora com o que é visto nos espectros de absorção (**Figura 4.6**) e emissão (**Figura 4.8**).

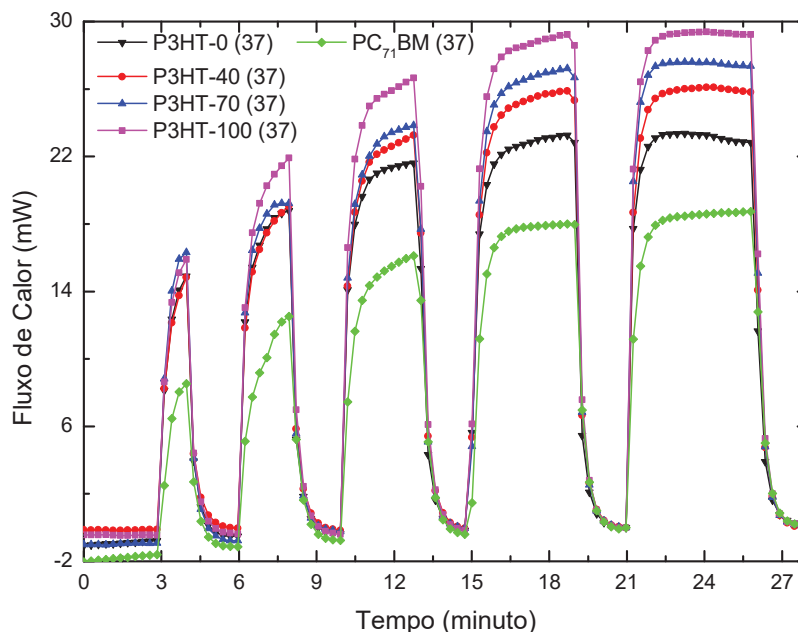


Figura 4.15 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado (P3HT-0 (37)) e do fulereno $PC_{71}BM$ (37) isolado e das nanopartículas de blends com o fulereno $PC_{71}BM$ nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40 (37)), 70% (P3HT-70 (37)) e 100% (P3HT-100 (37)), em função do tempo (minuto), na isoterma $37^{\circ}C$.

É interessante notar a diminuição na intensidade do fluxo de calor das amostras da **Figura 4.13** para a **Figura 4.15**. Como exemplo, temos o fluxo de calor no minuto 5 para a amostra P3HT-100 na isoterma $27^{\circ}C$ é de aproximadamente 34.5 mW, que passa para 29.3 mW na isoterma $37^{\circ}C$, uma variação de 5.2 mW. Para P3HT-40 e P3HT-70 a diferença entre os fluxos de calor é próximo ao do P3HT-100. Já para P3HT-0 a diferença é de 2.3 mW e para o $PC_{71}BM$, 9.6 mW.

Estes resultados impactam a variação da temperatura (temperatura inicial da isoterma até a temperatura final alcançada) que é mais baixa na isoterma de $37^{\circ}C$, consequência da menor geração de calor pelas nanopartículas. Isto fica claro quando analisamos a **Figura 4.16**, mesmo que as temperaturas finais tenham valores mais altos do que na **Figura 4.14**.

Os gráficos da temperatura das amostras P3HT-0 (37), P3HT-40 (37), P3HT-70 (37) e P3HT-100 (37) na **Figura 4.16** estão em concordância com o que era esperado e que foi mostrado na **Figura 4.15**. Há um aumento proporcional da temperatura com o aumento na fração de dopagem. Já para o $PC_{71}BM$ (37) os resultados são diferentes, o valor da temperatura, $T_{fPC71BM(37)} = 60.7^{\circ}C$, é pouco maior que para o P3HT-0 (37), $T_{f0(37)} = 59.4^{\circ}C$, mesmo o fluxo de calor sendo mais baixo.

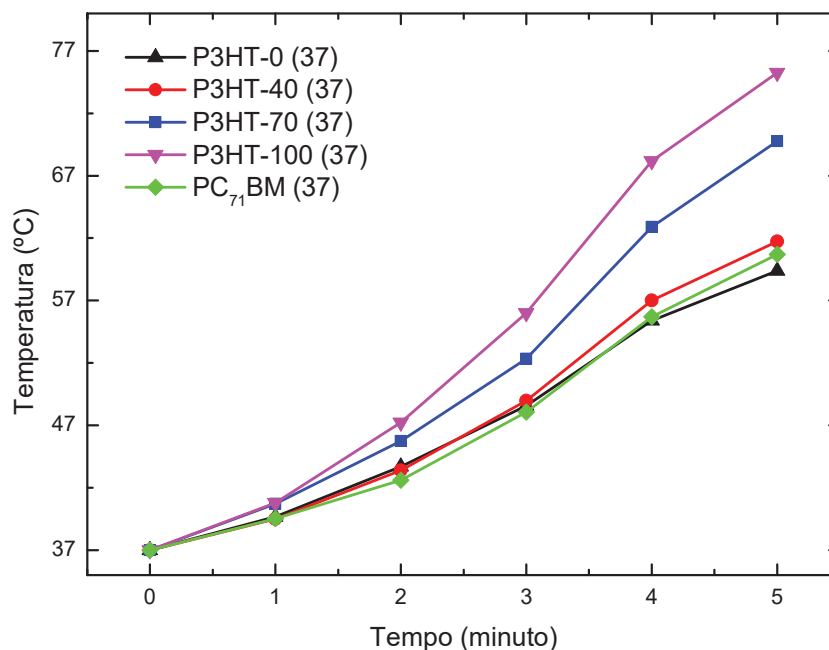


Figura 4.16 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 37 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado (P3HT-0 (37)) e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blends com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (P3HT-40 (37)), 70% (P3HT-70 (37)) e 100% (P3HT-100 (37)) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

As temperaturas finais para as amostras P3HT-40 (37), P3HT-70 (37) e P3HT-100 (37) são, respectivamente, $T_{f40(37)} = 61.7$ °C, $T_{f70(37)} = 69.8$ °C e $T_{f100(37)} = 75.3$ °C. É importante notarmos que estes valores mesmo sendo superiores aos da isoterma em 27 °C, a variação da temperatura é menor.

Na **Figura 4.17** são mostradas as curvas do fluxo de calor para o conjunto de amostras de nanopartículas para o polímero MDMO-PPV, na isoterma de 27 °C.

O espectro de absorção para este polímero, ver **Figura 4.9**, mostra que no comprimento de onda de excitação do laser em 532 nm, a intensidade de absorção do fulereno PC₇₁BM é superior ao do polímero PPV-0. Entretanto, o fluxo de calor do PC₇₁BM, do minuto 1 ao minuto 4 é menor que o PPV-0, e somente no minuto 5 o fluxo de calor é maior, podendo ser comparado ao resultado do espectro de absorção.

O fluxo de calor da amostra PPV-100 do minuto 1 ao minuto 3, diferente do que se esperaria do espectro de absorção (**Figura 4.9**) e do espectro de emissão (**Figura 4.10**), possui um fluxo de calor mais baixo que a amostra PPV-70. Apesar disso, como é visto nos resultados de temperatura, na **Figura 4.18**, as maiores temperaturas atingidas são para o PPV-100.

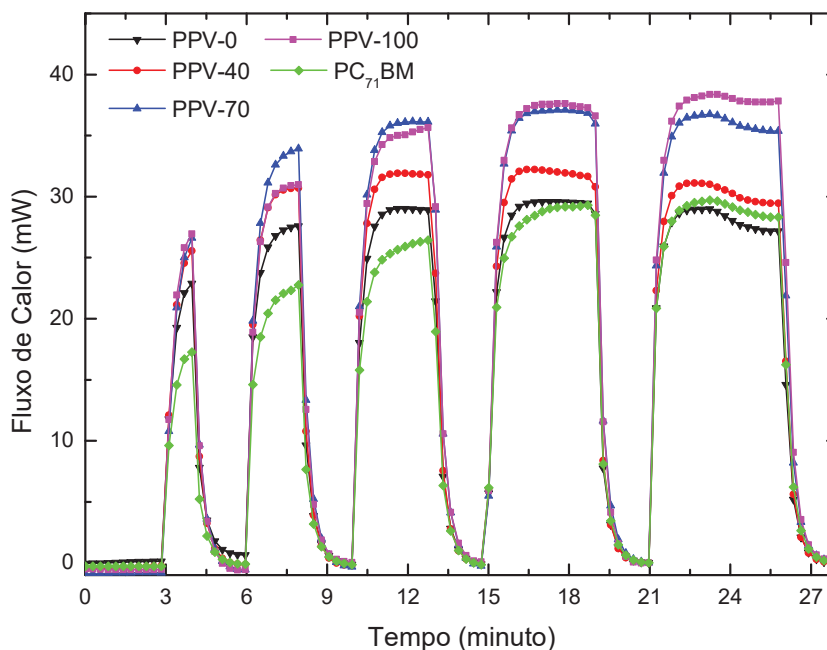


Figura 4.17 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV-0) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV-40), 70% (PPV-70) e 100% (PPV-100), em função do tempo (minuto), na isoterma 27°C.

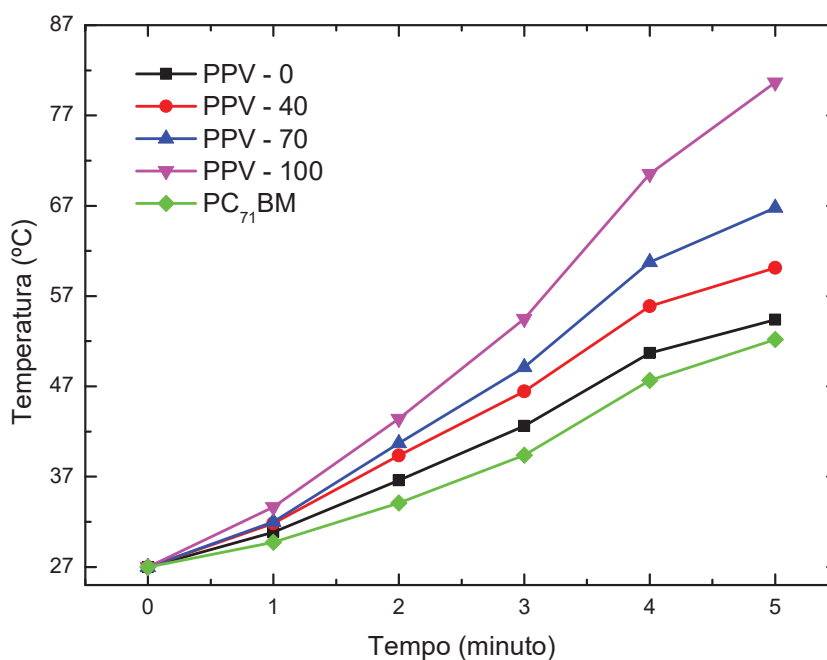


Figura 4.18 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 27 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV-0), e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV-40), 70% (PPV-70) e 100% (PPV-100) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

Como pode ser visto na **Figura 4.18**, as curvas de temperatura das amostras de MDMO-PPV possuem valores distintos em todos os minutos de exposição da luz do laser. Resultado que não segue o padrão do fluxo de calor da **Figura 4.17**. Uma possível explicação é diferença significativa nos valores do calor específico para as amostras deste material, ver **Tabela 4.2 (b)**.

Para o minuto 5 de exposição, a temperatura final atingida para o PC₇₁BM e PPV-(0, 40, 70, 100) é $T_{fPC71BM} = 52.2$ °C, $T_{f0} = 54.4$ °C, $T_{f40} = 60.1$ °C, $T_{f70} = 66.8$ °C e $T_{f100} = 80.7$ °C.

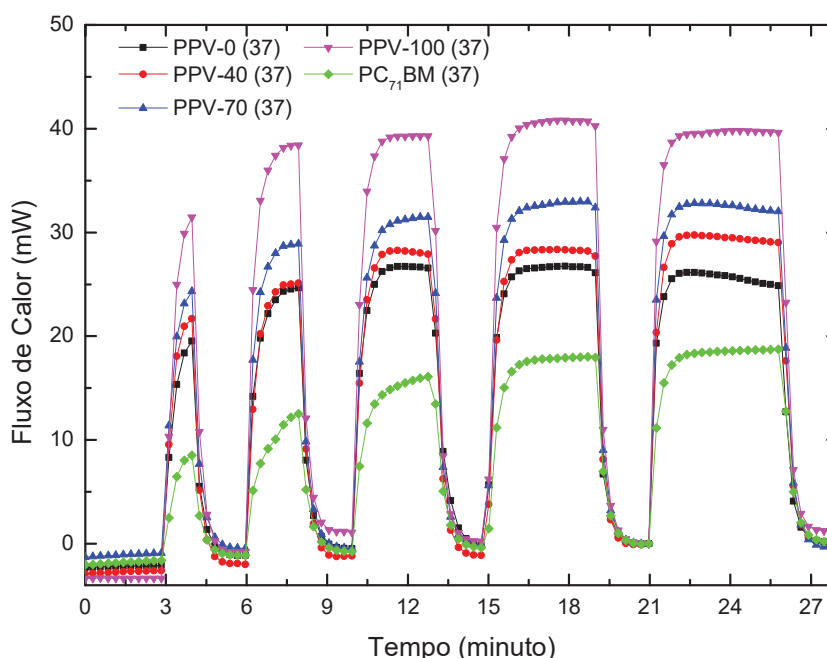


Figura 4.19 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV-0 (37)) e do fulereno PC₇₁BM (37) isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV-40 (37)), 70% (PPV-70 (37)) e 100% (PPV-100 (37)), em função do tempo (minuto), na isoterma 37°C.

Na **Figura 4.19** são apresentados os resultados do fluxo de calor do polímero MDMO-PPV na isoterma de 37 °C. Nas amostras PPV-0 (37), PPV-40 (37), PPV-70 (37) e PPV-100 (37) os máximos do fluxo de calor aumentam gradativamente com o aumento da fração de dopagem do fulereno, e as curvas estão mais separadas umas das outras. Contrário ao que foi visto na **Figura 4.17**, onde os máximos das curvas do fluxo de calor eram próximas uma da outra para o PC₇₁BM, PPV-0, PPV-40 e para o PPV-70 e PPV-100. E exceto para o PPV-100 que tem um aumento no fluxo de calor

da isoterma em 27 °C para a isoterma em 37 °C, as demais amostras perdem intensidade no fluxo de calor.

A temperatura final das amostras de MDMO-PPV na isoterma de 37 °C, dispostas na **Figura 4.20**, para o PPV-0(40, 70, 100) (37), respectivamente, é $T_{f0(37)} = 62.5$ °C, $T_{f40(37)} = 67.8$ °C, $T_{f70(37)} = 75.4$ °C e $T_{f100(37)} = 95.7$ °C.

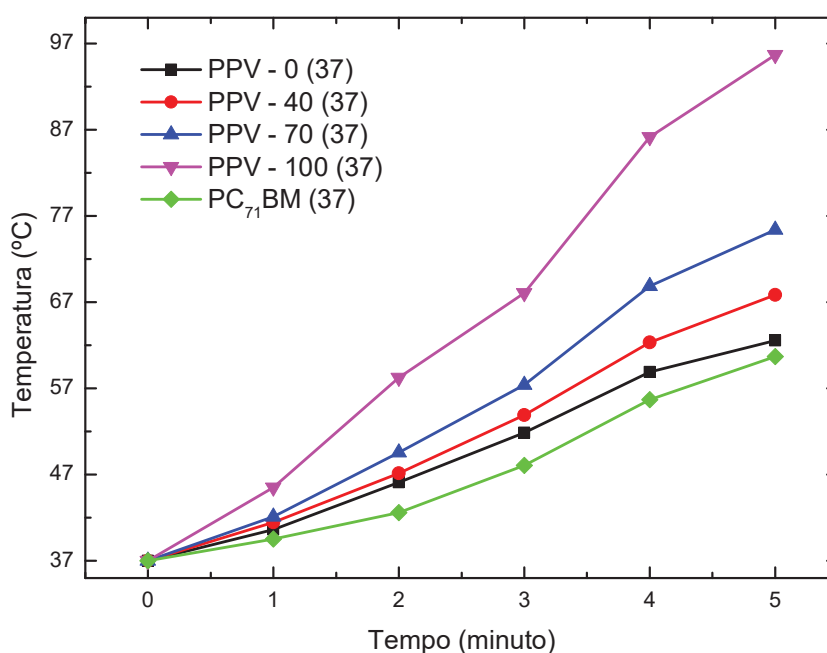


Figura 4.20 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 37 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado MDMO-PPV isolado (PPV-0 (37)), e fulereno PC₇₁BM (37) isolado e das nanopartículas de blends com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PPV-40 (37)), 70% (PPV-70 (37)) e 100% (PPV-100 (37)) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

O espectro de absorção das amostras do polímero PSiF-DBT apresentado pela **Figura 4.11**, mostra que no comprimento de onda de excitação do laser as intensidades de absorção das amostras são bem próximas umas das outras, com exceção do PC₇₁BM. Entretanto, como podemos ver na **Figura 4.21**, os máximos do fluxo de calor atingidos pelas amostras aumentam gradualmente com o aumento da fração de dopagem, apesar da proximidade entre as curvas do PSiF-0 e PC₇₁BM e do PSiF-40 e PSiF-70. Isto porque é do espectro de emissão (**Figura 4.12**) que se tiram os resultados referentes à supressão da fotoluminescência, que estão diretamente ligados às recombinações não radiativas. E que de fato, quanto maior o número de interfaces polímero/fulereno, maior a geração de calor.

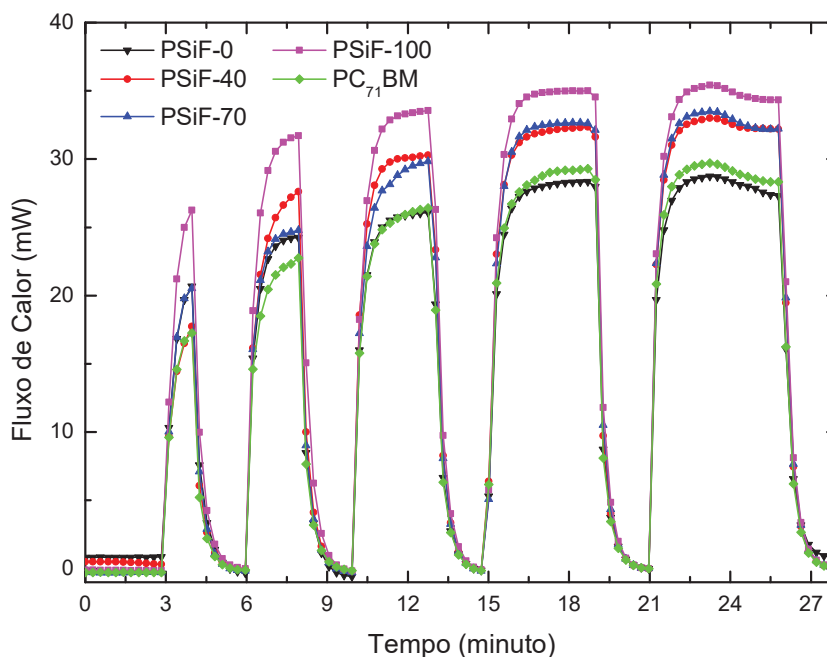


Figura 4.21 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF -0) e do fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blends com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF -40), 70% (PSiF -70) e 100% (PSiF -100), em função do tempo (minuto), na isoterma 27°C.

As temperaturas para as amostras do polímero PSiF-DBT na isoterma em 27 °C no minuto 5 de exposição do laser para o PSiF-0, $T_{f0} = 49.8$ °C e PSiF-40 (70, 100), respectivamente, $T_{f40} = 58.2$ °C, $T_{f70} = 63.5$ °C e $T_{f10} = 74.4$ °C. Gráfico dado pela **Figura 4.22**.

As curvas do fluxo de calor para as amostras do PSiF-DBT na isoterma de 37 °C estão dispostas na **Figura 4.23**. A amostra PSiF-0 (37) do minuto 1 ao minuto 3 apresenta um fluxo de calor maior ao do PSiF-40 (37), nos minutos 4 e 5 as curvas de cada amostra apresentam os maiores máximos do fluxo de calor conforme o aumento da fração de dopagem de fulereno.

A intensidade do fluxo de calor da **Figura 4.23** comparada a **Figura 4.21** possui uma baixa diminuição. Por exemplo, o PSiF-0 diminui em apenas ~ 1mW e o PSiF-100 diminui em 3.4 mW.

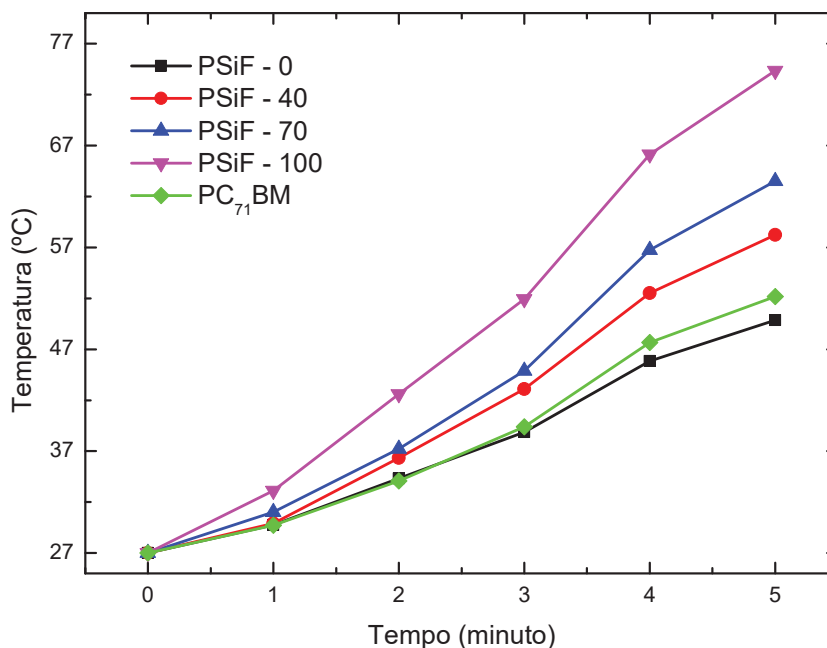


Figura 4.22 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 27 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0), e fulereno PC₇₁BM isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF-40), 70% (PSiF-70) e 100% (PSiF-100) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

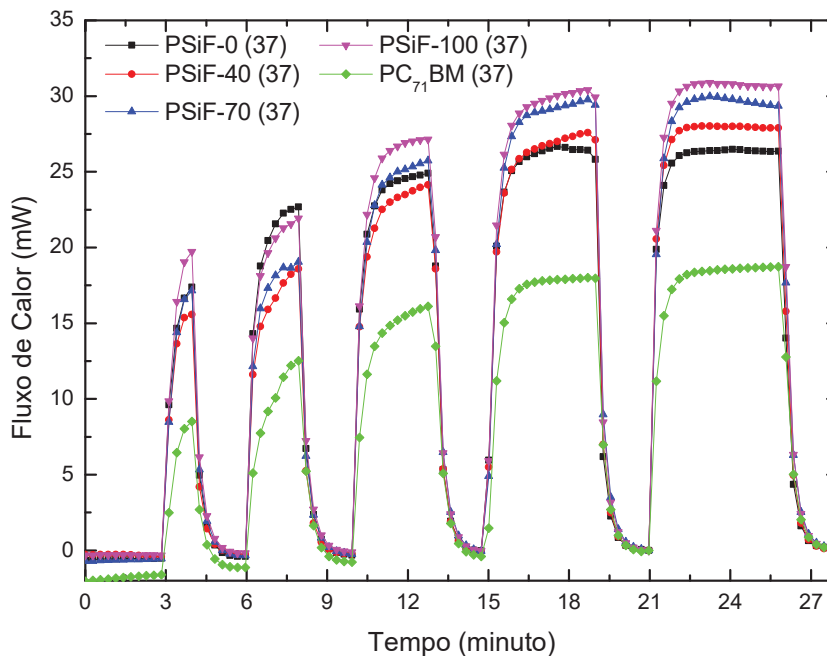


Figura 4.23 – Fluxo de Calor (mW) do polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0 (37)) e do fulereno PC₇₁BM (37) isolado e das nanopartículas de blendas com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF-40 (37)), 70% (PSiF-70 (37)) e 100% (PSiF-100 (37)), em função do tempo (minuto), na isoterma 37°C.

As temperaturas finais alcançadas pelas amostras de PSiF-DBT na isoterma de 37 °C para as amostras PSiF-0 (40, 70, 100) (37) são, respectivamente, $T_{f0(37)} = 62.3$ °C, $T_{f40(37)} = 65.2$ °C, $T_{f70(37)} = 69.3$ °C e $T_{f100(37)} = 81.2$ °C (**Figura 4.24**). Pode-se ver que a diferença nas temperaturas do PSiF-0 (37), PSiF-40 (37) e PSiF-70 (37) não aumentam significativamente se comparados aos valores para a isoterma de 27 °C na **Figura 4.22**.

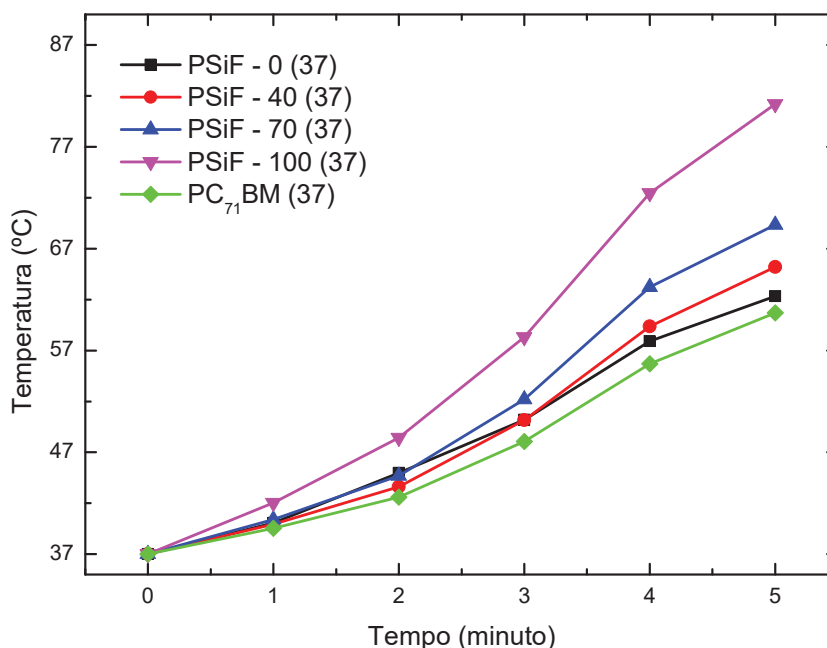


Figura 4.24 – Temperatura em °C, com temperatura inicial de 37 °C, sob a incidência do laser para o polímero conjugado PSiF-DBT isolado (PSiF-0 (37)), e fulereno PC₇₁BM (37) isolado e das nanopartículas de blends com o fulereno PC₇₁BM nas frações de dopagem de 40% (PSiF-40 (37)), 70% (PSiF-70 (37)) e 100% (PSiF-100 (37)) em função do tempo de exposição ao laser, em minutos.

As eficiências de conversão fototérmicas foram calculadas conforme já estabelecido na literatura [19]. É importante esclarecer que a eficiência de conversão fototérmica não representa a habilidade das nanopartículas de gerar calor. Assim, a eficiência de conversão fototérmica indica como as nanopartículas iram converter a energia recebida do laser. Pela definição de eficiência fototérmica, razão do calor gerado pela potência do laser, podemos calcular a eficiência como $\mu = Q/P_{laser}$, onde Q é o calor gerado pela amostra e P_{laser} é a potência do laser recebida pela amostra.

Na literatura, eficiências fototérmicas em copolímeros de baixo gap de energia, que são aqueles com absorção no espectro do infravermelho, alcançaram valores de até 65% [19].

As maiores eficiências de conversão fototérmica são para as amostras com dopagem de 100 % de fulereno, tanto para as medidas experimentais com isoterma em 27 °C quanto em 37 °C. Os polímeros P3HT e PSiF houve o aumento na eficiência de conversão fototérmica das nanopartículas de polímero não dopadas nas amostras P3HT (PSiF) -100. Fator comprobatório da maior geração de calor por consequência da recombinação não radiativa no estado CT na interface entre o polímero e o fulereno. Onde μ alcança 70.6% e 68.1% para P3HT-100 e PSiF-100, respectivamente. Para estes dois polímeros, as eficiências diminuem nas medidas realizadas em isoterma de 37 °C, para todas as dopagens. Coincidentemente, as amostras P3HT (PSiF) -100 perdem eficiência em aproximadamente 16%, da isoterma 27 °C para 37 °C, alcançando, respectivamente, 59.1% e 57%. As amostras PPV –0 (40, 70, 100) seguem o mesmo comportamento dos dois polímeros anteriores, sofrendo aumento na eficiência de conversão fototérmica com o aumento da dopagem para cada uma das duas temperaturas isotérmicas. Entretanto, diferentemente dos polímeros P3HT e PSiF, a amostra mas dopada, PPV -100, ganha eficiência no aumento da temperatura da isoterma, chegando a 83 %.

Diversos trabalhos experimentais e/ou teóricos são realizados na tentativa de entender como ocorrem os processos de recombinação radiativa e não – radiativa nos estados de transferência de carga de sistemas de materiais doadores/aceitadores. Em um recém trabalho realizado por *Eisner et al.* Apresentaram um estudo sistemático do papel que a hibridização entre os estados de transferência de carga (CT) e o primeiro estado excitado possui na determinação das perdas de tensão devido à recombinação não radiativa [20]. Os autores sugerem que a uma redução nas recombinações não radiativas é resultado da hibridização entre o estado CT e o primeiro estado excitado. Isto porque esta hibridização favoreceria os decaimentos radiativos, resultando na emissão de fótons. Esta é uma possível explicação para a maior eficiência fototérmica do sistema MDMO-PPV e fulereno PC₇₁BM, uma vez que a diferença de energia entre o estado CT e o estado singleto S₁ é muito alta, e o acoplamento também é baixo, favorecendo a recombinação não radiativa do éxciton no estado CT. De forma contrária acontece para o polímero P3HT e PSiF-DBT, onde a diferença de energia entre os dois estados é mais baixa e o acoplamento é mais alto (maior hibridização), abrindo maiores caminhos pra recombinação radiativa no estado singleto S₁.

A partir de medidas de espectroscopia Raman, O'Neill et al. mostrou que variações estruturais em sistemas poliméricos estão diretamente ligadas às taxas de

decaimento não radiativo [21]. A medida que a intensidade Raman decrescia, também as taxas não radiativas. Com isso, ele pode confirmar a hipótese que quanto mais as intensidades vibracionais diminuam, o acoplamento elétron-fônon também diminuía e assim, os caminhos para os decaimentos não radiativos eram restritos. A partir dessa constatação, ficou evidente que uma redução no 'Shift' de Stokes poderia ser bem correlacionado às recombinações não radiativas [21].

Como o objetivo deste trabalho é a potencial aplicação das nanopartículas de heterojunções de polímeros conjugados e fulerenos em sistemas biológicos, a amostra com melhor resposta na variação de temperatura pelo efeito fototérmico é para o polímero conjugado MDMO-PPV e o fulereno na proporção de 1:1. Assim, esta foi a amostra usada nos ensaios biológicos de toxicidade no Capítulo 5 desta tese.

REFERÊNCIAS

- [1] Ghazy, O. A., "Water-Based Blend Nanoparticles of P3HT and PCBM for the Application in Organic Solar Cells", *Advances in Polymer Technology*, **34**, 3, 2015.
- [2] Ulum, S., *et al.*, "Determining the structural motif of P3HT:PCBM nanoparticles organic photovoltaic devices", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **110**, 43–48, 2013.
- [3] Holmes, N. P., *et al.*, "Nano-domain behaviour in P3HT:PCBM nanoparticles, relating material properties to morphological changes", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **117**, 437–445, 2013.
- [4] Yamamoto N. A. D., *et al.*, "Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer: Fullerene nanoparticles", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **141**, 171-177, 2015.
- [5] Kazaoui, S. e Minami N., "Intermolecular charge transfer excitons in C70 as compared with C60 films", *Synthetic Metals*, **86**, (1–3), 2345-2346, 1997.
- [6] Marchiori, C. F. do N., Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2016.
- [7] Li, Y., Qi, D., Song, P., e Ma, F., "Fullerene-Based Photoactive Layers for Heterojunction Solar Cells: Structure, Absorption Spectra and Charge Transfer Process", *Materials*, **8**, 42-56, 2015.
- [8] Na, Q., *et al.*, "Improved Efficiency of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Doping Low-Bandgap Small Molecules", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 9, 6537-6544, 2014.
- [9] Müllerová J., *et al.*, "Optical absorption study of P3HT:PCBM blend photo-oxidation for bulk heterojunction solar cells", *Solar Energy*, **134**, 294-301, 2016.
- [10] Nagarjuna G., *et al.*, "Tuning Aggregation of Poly-(3-hexylthiophene) within Nanoparticles", *ACS Nano*, **6**, 12, 10750-10758, 2012.
- [11] Son S. Y., *et al.*, "Exploiting π - π Stacking for Stretchable Semiconducting Polymers", *Macromolecules*, **51**, 2572-2579, 2018.
- [12] Song, Y. *et al.*, "Vibrational coherence probes the mechanism of ultrafast electron transfer in polymer-fullerene blends", *Nat. Commun.*, **5**, 4933, 2014.
- [13] Schwarz, K. N., *et al.*, "Charge Generation and morphology in P3HT:PCBM nanoparticles prepared by mini-emulsion and reprecipitation methods", *Nanoscale*, **7**, 19899-19904, 2015.
- [14] Veenstra S. C., *et al.*, "Photovoltaic Properties of a Conjugated Polymer Blend of MDMO-PPV and PCNEPV", *Chem. Mater.*, **16**, 2503-2508, 2004.

- [15] Omer B. M., "Optical Properties of MDMO-PPV and MDMO-PPV/ [6,6]-Phenyl C61-Butyric Acid 3-ethylthiophene Ester Thin Films", *International Journal On Organic Electronics*, **2**, No. 2, 2013.
- [16] Abumosa R. A., Al-Asbahi B. A., e Alsahli M. S., "Optical Properties and Amplified Spontaneous Emission of Novel MDMO-PPV/C500 Hybrid", *Polymers*, **9**, 71, 2017.
- [17] Menezes L. C. W., Renzi W., Marchiori C. F. do N., Oliveira C. K. B. Q. M., Kieseritzky F. V., Duarte J. L., e Roman L. S., "Nonradiative Energy Transfer between Porphyrin and Copolymer in Films Processed by Organic Solvent and Water-Dispersible Nanoparticles with Photovoltaic Applications", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 10, 5796-5804, 2018.
- [18] Garcia-Basabe Y., Marchiori C. F. N., Borges B. G. A. L., Yamamoto N. A. D., Macedo A. G., Koehler M., Roman L. S., e Rocco M. L. M., "Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches", *Journ. of Appl. Phys.*, **115**, 134901, 2014.
- [19] Sun, H., *et al.*, "Conjugated Polymers Materials for Photothermal Therapy", *Adv. Therap.*, 1800057, **2018**.
- [20] Eisner F. D., Nelson J., *et al.* "Hybridization of Local Exciton and Charge-Transfer States Reduces Nonradiative Voltage Losses in Organic Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, **141(15)**, 6362-6374, 2019.
- [21] O'Neill L, *et al.* "Correlation of Vibrational intensity with fluorescence lifetimes in π conjugated polymers", *Polymer*, **49**, 4109-4114, 2008.
- [22] Ginnings D. C., Furukawa G. T., " Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200°K", *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 24, 6359, 1953.

5 Ensaio Biológico

5.1 Introdução

Um tumor é resultado de sucessivas mutações genéticas e células normais, que podem conferir novas características a essas células, como crescimento e proliferação celular desenfreada. Alterações nos circuitos de regulação de fisiologia celular, que tendem a levar ao câncer, podem ser agrupados em seis diferentes grupos: sinais celulares autossuficientes, fuga da apoptose celular, insensibilidade à sinais anti-crescimento, potencial proliferativo ilimitado, angiogênese e invasão de outros tecidos (metástase) [1].

O primeiro fator para que uma célula normal seja transformada em célula tumoral é a autossuficiência (produção) de sinais para a proliferação celular, chamados de sinais de crescimento mitogênicos nas células normais, enquanto isso, nas células tumorais, esses sinais imitam a mesma função e também possuem a capacidade de proliferação sem a necessidade de estímulo externo do ambiente celular. As células tumorais também realizam um processo chamado de estimulação autócrina, onde os sinais estimulam a proliferação celular, e quanto mais células, mais sinais são gerados e assim sucessivamente [1, 2].

O melanoma maligno é uma neoplasia (proliferação celular anormal) maligna originária de melanócitos, células produtoras de pigmentos, derivadas da crista neural [3]. Melanócitos são frequentemente encontrados na epidemrme da pele onde produzem a melanina, que é transferido ao redor do DNA, para protegê-lo dos danos causados pela exposição à radiação ultravioleta [4]. Os melanócitos também estão presentes em vários tecidos do corpo, como nos olhos, nas mucosas gastrointestinais e nas meninges.

O fator de risco mais importante para o desenvolvimento de melanoma é a exposição à radiação ultravioleta. Em particular, à exposição solar intermitente, que pode ser representada por uma história de queimaduras solares, está claramente associada a um risco aumentado de melanoma [5]. Os fatores do indivíduo associados a um risco maior de melanoma incluem características fenotípicas (alto número de nevos, presença de nevos atípicos, sardas, pele clara), histórico familiar e suscetibilidade genética [5].

Diferentes nanomateriais veem sendo estudados como uma alternativa complementar aos já existentes tratamentos, como a cirurgia, quimioterapia e radioterapia. Dentro estes materiais estão os polímeros conjugados, como já citado no Capítulo 1 desta tese, tem se mostrado eficiente e com baixa toxicidade no tratamento do câncer.

O objetivo deste trabalho, foi o estudo do efeito fototérmico em polímeros conjugados e fulerenos para aplicação biológica e medicinal, em especial no tratamento do câncer. Por isso, o primeiro passo a ser tomado é estudar a biocompatibilidade das nanopartículas de blendas de polímeros conjugados e fulerenos.

Em colaboração com a Professora Doutora Carolina Camargo de Oliveira e a aluna doutoranda Jenifer Pendiuk Gonçalves, do Departamento de Biologia Celular e Molecular da Universidade Federal do Paraná – UFPR, foram feitos os estudos biológicos de citotoxicidade de nanopartículas de blendas de polímero conjugado e fulereno.

5.2 Materiais e Métodos

5.2.1 Síntese das Nanopartículas

Para a síntese das nanopartículas, o polímero conjugado usado foi o MDMO-PPV e o fulereno PC₇₁BM, uma vez que foram as nanopartículas das blendas entre estes dois materiais que apresentaram a maior eficiência fototérmica.

O polímero e o fulereno foram dissolvidos juntos em 3 ml do solvente orgânico, tetrahidrofurano (THF), com uma massa de 0,5 mg cada um, ficando em uma concentração inicial de $c_i = 0,33 \text{ mg/ml}$. Em um banho de ultrassom são colocados 15 ml de água destilada, então o polímero e fulereno dissolvidos em THF são rapidamente injetados na água. Em seguida, o becker contendo a solução é colocada em agitação magnética até a completa evaporação do solvente.

5.2.2 Esterilização das Nanopartículas

Para serem propriamente usadas em meio de cultura celular, a solução de nanopartículas foi primeiramente concentrada e então esterilizada. Toda a solução foi colocada em uma centrífuga a 5.000 rpm por 15 minutos utilizando tubos Amicon Ultra (tubos que retêm moléculas/partículas maiores do que 10 kDa). As nanopartículas foram então redispersas novamente em 6,67 mL de água destilada, resultando em uma suspensão de concentração igual a $c = 0,15 \text{ mg/ml}$. Por fim, a solução passou por um filtro de PVDF com poro de $0,22 \mu\text{m}$ para esterilização.

5.2.3 Cultivo Celular

Foram utilizadas células de linhagem de melanoma murino B16-F10 (BCRJ, 0046), e de fibroblastos murinos Balb/3T3 (ATCC, CCL-163). Essas células foram mantidas em meio de cultura DulBecco's Modified Eagle Medium (DMEM), contendo 1,5 g/L de bicarbonato de sódio, 0,11 g/L de piruvato de sódio e 10 % de soro fetal bovino (SFB) não inativado, 1 U/mL de penicilina e 1 $\mu\text{g/mL}$ de streptomicina a 37°C em atmosfera úmida com 5% de CO₂.

As células de fibroblastos (2000 células/poço) e de melanoma (400 células/poço) foram plaqueadas separadamente em placas de cultura de 96 poços. Um dia (24 horas) após o plaqueamento, as células foram expostas a oito concentrações de nanopartículas, que variaram de 3 ng/ml até 30 $\mu\text{g/ml}$. As células foram mantidas em contato com as nanopartículas por 72 horas. Água ultrapura estéril foi utilizada como controle, uma vez que constitui o veículo de diluição das nanopartículas.

A viabilidade celular foi medida através da captação celular do corante vermelho neutro (VN) [6]. As células foram incubadas com solução de VN 0,04 mg/ml por 2 horas. O corante retido pelas células foi eluído em solução de 50% de etanol e 1% de ácido acético glacial e a absorbância foi lida em espectrofotômetro de microplacas a um comprimento de onda de 540 nm. A determinação da quantidade de células presentes em cada grupo de exposição foi feita por coloração cristal violeta (CV) [7]. As células foram coradas com solução de CV 0,25 mg/ml por 20 minutos, e

o corante foi eluído em solução de ácido acético glacial 33% e a absorbância foi lida em espectrofotômetro de microplacas a um comprimento de onda de 570 nm.

5.3 Resultados

Citotoxicidade é um termo geral comumente usado para indicar a habilidade de compostos químicos ou nanomateriais de afetar a estrutura celular e/ou levar a morte celular [6].

Para o ensaio de viabilidade celular é usado o chamado de “ensaio de captação do vermelho neutro”. Ele se baseia na habilidade das células viáveis de incorporarem e de se ligarem ao corante vermelho neutro. Este corante – que em pH fisiológico apresenta carga líquida praticamente neutra - penetra na membrana celular por difusão passiva não iônica e se concentra nos lisossomos após ser protonado no interior desta organela devido ao pH mais baixo [9].

A captação do vermelho neutro depende da viabilidade celular de manter os gradientes do pH. Quando uma célula morre ou o gradiente do pH é reduzido, o corante não pode ser retido na célula [10]. Consequentemente, a quantidade de corante retido é proporcional ao número de células viáveis. Na **Figura 5.1** estão dispostos os gráficos dos ensaios de citotoxicidade utilizando nanopartículas de blendas de MDMO-PPV:PC₇₁BM em células normais do **a)** fibroblasto murino Balb/3T3 e das células cancerígenas de **b)** melanoma murino B16-F10.

O tracejado em preto na **Figura 5.1** indica a porcentagem inicial de células, baseadas no valor de controle, que corresponde a um poço plaqueado com células de fibroblastos e outro com melanoma, e que não esteve em contato com as nanopartículas (controle).

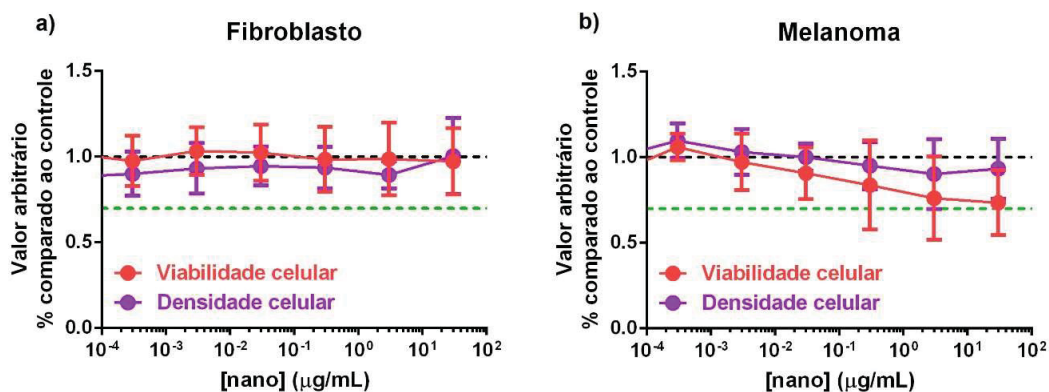


Figura 5.1 – Ensaio de viabilidade e densidade celular de células de **a)** fibroblasto murino Balb/3T3 e células tumorais de **b)** melanoma murino B16-F10, após contato de 72 horas com oito concentrações de nanopartículas de heterojunções de MDMO-PPV:PC₇₁BM. Para a determinação da densidade de nanopartículas aderidas, as células foram coradas com cristal violeta (CV). O corante foi eluído, seguido de leitura de absorção. Para determinar a viabilidade celular, as células foram encubadas com vermelho neutro (VN) e sua retenção intracelular foi determinada. O corante foi eluído, seguido de leitura da absorção. As amostras expostas às nanopartículas foram comparadas ao respectivo controle (águas tracejadas pretas) de cada experimento. Os dados apresentados foram obtidos de pelo menos 4 experimentos independentes. Os gráficos estão representados com média \pm desvio padrão.

Na **Figura 5.1 a)**, a curva da viabilidade celular para as células de fibroblastos não sofre nenhuma variação significativa, uma vez que o tracejado na cor verde, indica o limite em que pode haver mudança na curva da viabilidade celular, sem que seja considerado um caso de citotoxicidade causada pelas nanopartículas [11]. Já na **Figura 5.1 b)**, para as células de melanoma, a curva para a viabilidade celular sofre um decréscimo chegando muito próximo do limite para um caso de citotoxicidade após exposição às duas maiores concentrações de nanopartículas. Este resultado é muito importante pois mostra que as nanopartículas não estão causando uma significativa inviabilidade celular para as células normais de fibroblastos, mas para as células de melanoma, as nanopartículas diminuem consideravelmente a função celular.

O segundo ensaio de citotoxicidade feito, foi o do cristal violeta, que é um corante trifenilmetano, também conhecido como violeta genciana. O Teste de cristal violeta é um teste simples que é útil para se obter informações quantitativas sobre a densidade relativa das células aderidas às placas, e que fornece um indício de interferência das nanopartículas com a capacidade proliferativa das células. Sobre solubilização, a quantidade de corante removido reflete na intensidade da cor produzida, que é proporcional ao número de células [10].

As curvas para a densidade celular para as células de fibroblastos e células de melanoma na **Figura 5.1 a)** e **b)**, respectivamente, não apresenta decréscimos

significativos, portanto, as nanopartículas não possuem efeito sobre a proliferação dessas células.

No trabalho realizado por Gesquiere *et al.*, os autores estudaram os efeitos da aplicação de nanopartículas do polímero conjugado MEH-PPV, derivado do polímero PPV e muito semelhante ao MDMO-PPV, e o fulereno PCBM em tumores de diferentes linhas celulares. No estudo, os autores mostraram que o fulereno possuía um alto efeito citotóxico. E quando as nanopartículas de fulereno eram encapsuladas com o polímero MEH-PPV, o efeito citotóxico reduzia consideravelmente.

Este efeito citotóxico do fulereno pode ser a explicação para a redução na viabilidade celular nas células de melanoma estudadas nesta tese.

REFERÊNCIAS

- [1] Hanahan, D., e Weinberg, R. A., “The Hallmarks of Cancer”, *Cell*, **100**, 57–70, 2000.
- [2] Clarke, H. J., Chambers, J. E., Liniker, E., e Marciniak, S. J., “Endoplasmic Reticulum Stress in Malignancy”, *Cancer Cell*, **25**, 563–573, 2014.
- [3] Mort, R.L., Jackson. I.J., e Patton, E.E., “The melanocyte lineage in development and disease”, *Development*, **15**, 142(4), 620-632, 2015.
- [4] Dubey, S., e Roulin, A., “Evolutionary and biomedical consequences of internal melanins”, *Pigment Cell Melanoma Res.*, **27** (3), 327-38, 2014.
- [5] Rastrelli, M., Tropea, S., Rossi, C.R., e Alaibac, M., “Melanoma: epidemiology, risk factors, pathogenesis, diagnosis and classification”, *In Vivo.*, **28**(6), 1005-1011, 2014.
- [6] Repetto, G., Del Peso, A., e Zurita, J. L., “Neutral red uptake assay for the estimation of cell viability/cytotoxicity”, *Nature Protocols*, **3**(7), 1125-1131, 2008.
- [7] Vega-Avila, E., Pugsley, M. K., “Na overview of colorimetric assay methods used to assess survival of proliferation of mammalian cells”, *Proceedings of the Western Pharmacology Society*, **54**, 10-14, 2011.
- [8] Singh, N., *et al.*, “NanoGenotoxicology: the DNA damaging potential of engineered nanomaterials”, *Biomaterials*, **30**, 3891-3914, 2009.
- [9] Nemes, Z., *et al.*, “The pharmacological relevance of vital staining with neutral red”, *Experientia*, **35**, 11, 1475-1476, 1979.
- [10] Naseer, M. I., *et al.*, “ Effect of fetal calf serum on cellular proliferation of mouse Y1 adrenocortical cells in vitro”, *Pak. J. Med. Sci.*, **25**, 500-504, 2009.
- [11] International Organization for Standardization. *International Standard ISO 10993-5:2009(E)*, 2009. Disponível em: <http://nhiso.com/wp-content/uploads/2018/05/ISO-10993-5-2009.pdf>.

6 Conclusões Finais e Trabalhos Futuros

Através das medidas de fotocalorimetria, as variações de temperatura das blendas de nanopartículas de polímero:fulereno puderam ser calculadas. Amostras com diferentes quantidades de massa de fulerenos analisadas, e o que se notou foi que quanto maior a proporção fulereno para polímero nas amostras, maior a variação de temperatura calculada. Isto prova que a recombinação não-radiativa é um fator importante em sistemas de polímeros e fulerenos.

O método de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e o de fotocalorimetria são comumente usados para análises dos processos de transição que ocorrem em polímeros. Com volumes de amostras de micros já é possível obter resultados, além da grande sensibilidade dos termopares presentes nos sensores do forno do DSC, este método mostrou-se ser grande vantajoso para as medidas de temperatura a partir da excitação luminosa. As variações de temperatura calculadas, mostram que as nossas amostras podem ser aplicadas e usadas na terapia fototérmica.

O método de nanoprecipitação para a síntese de nanopartículas possui as vantagens de ser econômico no tempo de preparação das amostras, por demandar instrumentos nos procedimentos que são facilmente encontrados em laboratórios, não necessitando de equipamentos mais sofisticados, por não necessitar o uso de surfactantes.

No capítulo 2, os conceitos teóricos básicos sobre os polímeros conjugados e os fulerenos foram introduzidos. Também, os processos físicos envolvidos na absorção do fóton, na geração do éxciton, os possíveis decaimentos radiativos e não-radiativos. Por fim, uma breve fundamentação das células solares orgânicas, uma das aplicações das heterojunções de polímeros conjugados e fulerenos, assim como ocorre a transferência de carga e os processos de degradação nestes materiais.

Os procedimentos experimentais usados nesta tese são expostos no capítulo 3. Desde o método de síntese de nanopartículas por nanoprecipitação, dos métodos de caracterização de imagens e ópticas, até o princípio de funcionamento do DSC e da fotocalorimetria.

No capítulo 4 foram apresentados e discutidos os resultados experimentais encontrados das medidas realizadas para amostras de nanopartículas de blendas dos polímeros conjugados P3HT, MDMO-PPV e PSiF-DBT com o fulereno PC₇₁BM. Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, as amostras mostraram ser formadas por nanopartículas aparentemente esféricas, e com contraste na intensidade da cor da parte interna, para a casca externa da nanopartícula. Em trabalhos já publicados na literatura podemos assumir que o interior é formado majoritariamente por fulereno e o exterior majoritariamente pelo polímero. Os resultados de espectroscopia de absorção e de fotoluminescência dos materiais mostram que de fato há a transferência de carga do polímero para o fulereno, uma vez que a largura do espectro de absorção para os três polímeros aumenta conforme a massa de fulereno aumenta nas amostras, e há a supressão da luminescência com o aumento do fulereno.

Nas medidas realizadas com usando o DSC, os resultados medidos para as amostras de nanopartículas isoladas de polímeros e de blendas de P3HT e PC₇₁BM e MDMO-PPV do calor específico são muito próximos. Valores mais altos foram calculados para as nanopartículas isoladas de fulereno e das blendas com o PSiF-DBT. As eficiências fototérmicas também foram calculadas. As nanopartículas com o polímero MDMO-PPV e o fulereno foram as que apresentaram as mais altas eficiências e variações de temperatura.

Apêndice A – Métodos de Química Teórica

O conhecimento teórico é frequentemente necessário para entender a base das observações experimentais. Com referência aos dados ópticos apresentados aqui nesta tese, é importante entender a origem das transições eletrônicas que ocorrem nas unidades poliméricas e nas blendas orgânicas. A teoria do funcional da densidade (sigla do inglês, DFT) e a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (sigla do inglês, TD-DFT) tem sido implementadas para o cálculo da estrutura eletrônica e identificação da origem das transições ópticas que ocorrem entre as unidades de sistemas conjugados. O propósito do uso dos cálculos de DFT neste trabalho são para a otimização das blendas entre cada um dos polímeros, MDMO-PPV, PSiF-DBT e P3HT, com o fulereno PC71BM, para então obtermos as probabilidades de transição e as forças do oscilador.

Introdução

O estado estacionário de um sistema qualquer de N elétrons pode ser definido em termos das funções de onda do N-elétrons, então as informações sobre o sistema de N elétrons interagindo entre si podem ser obtidas pela solução da equação de Schrodinger dado por [1]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^M \frac{\nabla_k^2 R_k}{M_k} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \sum_{l>k}^M \frac{e^2 Z_k Z_l}{R_{kl}},$$

A.1

onde, m_e é a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck reduzida, M_k é a massa e Z_k a carga dos k-ésimos núcleos. As distâncias entre as partículas (elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo) estão representadas, respectivamente por, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{R}_k|$ e $R_{kl} = |\vec{R}_k - \vec{R}_l|$.

Os três primeiros termos da equação A.1 correspondem respectivamente, ao operador da energia cinética dos elétrons, ao operador da energia potencial de Coulomb entre dois elétrons, e ao operador da energia potencial de Coulomb entre os elétrons e os núcleos. O quarto e o quinto termo são a energia cinética e a energia

potencial de Coulomb entre os núcleos. A equação A.1 acima pode ser simplificada sobre a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), que considera que os movimentos eletrônicos e nucleares podem ser separados quando se leva em consideração que os núcleos possuem valor de massa muito superior à massa dos elétrons, e portanto, suas coordenadas não variam significativamente com o tempo. Neste caso, a energia cinética do núcleo é desconsiderada e o quinto termo da equação A.1 é constante. O hamiltoniano simplificado fica da forma da equação A.2, com as unidades atômicas de Hartree sendo usadas ($\hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = e = 1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad \text{A.2}$$

ou em termos do operados:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} = \hat{T} + \hat{V}_{tot}. \quad \text{A.3}$$

As equações A.2 e A.3 mostram que o termo da energia cinética \hat{T} não depende da coordenada nuclear R_{kl} , ou então, é apenas função do número eletrônico. Também, a repulsão elétron-elétron \hat{U} é a mesma para todos os sistemas apenas com interações de Coulomb. Portanto, a única parte do Hamiltoniano eletrônico que depende do sistema atômico e molecular é o potencial externo \hat{V} , devido a repulsão entre núcleo e elétron [2].

Assim que o potencial externo é conhecido, o próximo passo é determinar as funções de onda ψ_i que contem as possíveis informações sobre o sistema. Porém, o conhecimento exato do potencial externo não é possível para a maioria dos sistemas naturais, similarmente à mecânica clássica, o maior sistema que podem ser resolvido analiticamente é um sistema de dois corpos, que corresponde ao átomo de hidrogênio. Usando todas as aproximações introduzidas até agora, podemos calcular um problema similar, uma única molécula ionizada de hidrogênio H_2^+ . Para obter resultados em sistemas maiores, mais aproximações devem ser feitas [1].

Método Hartree-Fock

Afim de encontrar uma estratégia adequada para aproximar as soluções analiticamente não acessíveis nos problemas de muitos corpos, uma tática comumente usada é o cálculo variacional. Através dos cálculos variacionais, a função de onda no estado fundamental (φ_0), que corresponde à mais baixa energia do sistema E_0 , pode ser encontrada [2].

Os observáveis em mecânica quântica são calculados como os valores esperados dos operadores [3]. A energia como um parâmetro observável, corresponde ao operador de Hamilton, portanto, a energia correspondente ao Hamiltoniano geral pode ser calculada como:

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad \text{A.4}$$

A ideia central da aproximação de Hartree-Fock é que a energia por uma função de onda tentativa, diferente da função de onda atual do estado fundamental, é sempre uma ligação superior, ou seja, maior do que a atual energia do estado fundamental. Se a função tentativa for uma função de onda do estado fundamental desejada, as energias são iguais a:

$$E_{tentativa} \geq E_0, \quad \text{A.5}$$

com

$$E_{tentativa} = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \psi_{tentativa}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \psi_{tentativa}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad \text{A.6}$$

e

$$E_0 = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad \text{A.7}$$

Podemos colocar as equações acima na notação de bra-ket de Dirac, para uma notação mais compacta[4]:

$$\langle \psi_{tentativa} | \hat{H} | \psi_{tentativa} \rangle = E_{tentativa} \geq E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle . \quad \text{A.8}$$

Demonstração: As autofunções ψ_i do Hamiltoniano \hat{H} (cada um correspondendo à um valor de energia E_i) formam um conjunto de bases, assim, qualquer função de onda tentativa $\psi_{tentativa}$ pode ser expressa como uma combinação linear das autofunções:

$$\psi_{tentativa} = \sum_i \lambda_i \psi_i . \quad \text{A.9}$$

Para esta hipótese é feita a consideração que as autofunções são ortogonais e normalizadas. Então, combinando a equação A.8 e a equação A.9, junto com o fato que a energia do estado fundamental E_0 é por definição a mais baixa energia possível, e, portanto, tem o mais baixo autovalor $E_0 \leq E_i$, encontramos que:

$$E_{tentativa} = \sum_j E_j |\lambda_j|^2 \geq E_0 \sum_j |\lambda_j|^2 , \quad \text{A.10}$$

que se compara à equação A.8.

O formalismo matemático usado acima, regras que atribuem valores numéricos a funções, então chamados funcionais, é também um dos principais conceitos na teoria do funcional da densidade. Uma função recebe uma entrada numérica e gera uma saída numérica, enquanto que um funcional recebe uma função como entrada e gera uma saída numérica [5].

Equações A.7 até A.10 também incluem que a procura pelo valor do mínimo de energia enquanto aplicadas em todas as autofunções permitidas de N elétrons sempre iram fornecer a função de onda do estado fundamental (ou funções de onda, no caso de um estado fundamental degenerado onde mais de uma função de onda fornece o mínimo de energia). Expressando em termo do cálculo do funcional, onde $\psi \rightarrow N$ direciona para todas as autofunções permitidas de N elétrons, isto significa que[6]:

$$E_0 = \min_{\psi \rightarrow N} E[\psi] = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \min_{\psi \rightarrow N} \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \psi \rangle . \quad \text{A.11}$$

Na aproximação de Hartree-Fock, a procura pelo valor mínimo de energia é restrita a aproximações das funções de onda de N elétrons por um produto

antissimétrico das funções de onda normalizada de N elétrons, chamados de orbitais spin $\chi_i(\vec{x}_i)$. Uma função de onda deste tipo é chamado de Determinante de Slater, e é representado por[6, 7]:

$$\psi_0 \approx \phi_{DS} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad \text{A.12}$$

É importante notar da expressão acima que os orbitais de spin $\chi_i(\vec{x}_i)$ não são apenas dependentes das coordenadas espaciais, mas também de uma coordenada de spin que é introduzida por uma função de spin, $\vec{x}_i = \vec{r}_i, \hat{s}$.

Voltando ao princípio variacional e à equação A.11, a energia do estado fundamental pode ser aproximada por um único determinante de Slater com $\psi = \phi_{DS}$. E uma expressão geral para a energia de Hartree-Fock pode ser obtida empregando-se o Determinante de Slater como uma função tentativa:

$$E_{HF} = \langle \phi_{DS} | \hat{H} | \phi_{DS} \rangle = \langle \phi_{DS} | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \phi_{DS} \rangle. \quad \text{A.13}$$

Usando a equação A.2 na equação acima, a expressão final para a energia de Hartree- Fock [6] é:

$$E_{HF} = \langle \phi_{DS} | \hat{H} | \phi_{DS} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [(ii | jj) - (ij | ji)], \quad \text{A.14}$$

com

$$(i | \hat{h} | i) = \int \chi_i^*(\vec{x}_i) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} \right] \chi_i(\vec{x}_i) d\vec{x}_i, \quad \text{A.15}$$

$$(ii | jj) = \int \int |\chi_i(\vec{x}_i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\chi_j(\vec{x}_j)|^2 d\vec{x}_i d\vec{x}_j, \quad \text{A.16}$$

$$(ij | ji) = \int \int \chi_i(\vec{x}_i) \chi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\vec{x}_j) \chi_i^*(\vec{x}_i) d\vec{x}_i d\vec{x}_j. \quad \text{A.17}$$

O primeiro termo corresponde à energia cinética e às interações núcleo – elétron, com \hat{h} denotando a contribuição de uma única partícula no Hamiltoniano, enquanto que os dois últimos termos correspondem às interações elétron – elétron.

Elas são chamadas de integral Colombiana e integral de Troca, respectivamente [6, 7].

Olhando para as equações A.14 a A.17, tem-se que a energia de Hartree-Fock pode ser expressado como um funcional dos orbitais de spin, $E_{HF} = E[\{\chi_i\}]$. Portanto, variações dos orbitais de spin levam ao mínimo de energia.

Um ponto importante é que os orbitais de spin permanecem ortonormais durante a minimização. Esta restrição é acompanhada pelos multiplicadores de Lagrange λ_i nas equações resultantes, que representam as equações de Hartree-Fock.

Finalmente, temos que:

$$\hat{f}\chi_i = \lambda_i\chi_i \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad \text{A.18}$$

com

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_j^N [\hat{J}_j(\vec{x}_i) - \hat{K}_j(\vec{x}_i)] = \hat{h}_i + \hat{V}^{HF}(i), \quad \text{A.19}$$

sendo o operador de Fock para o i -enésimo elétron. Similarmente às equações A.14 a A.17, os dois primeiros termos representam a energia cinética e potencial devido às interações núcleo-elétron que estão englobadas no Hamiltoniano \hat{h}_i , sendo os dois últimos termos as somas sobre os operadores Colombianos \hat{J}_j e os operadores de Troca \hat{K}_j com os demais elétrons j , formando o potencial de Hartree-Fock \hat{V}^{HF} . [6].

Átomos assim como moléculas podem ter um número ímpar ou par de elétrons. Se o número de elétrons for par, e todos eles estiverem localizados em duplos orbitais espaciais ocupados ϕ_i , o complexo está em um estado singleto, tais sistemas são chamados de ‘sistemas fechados’. Complexos com um número ímpar de elétrons e complexos com orbitais ocupados únicos, como por exemplo, espécies no estado tripleto, são chamados de ‘sistemas abertos’. Estes dois tipos de sistemas correspondem a duas diferentes aproximações do método de Hartree-Fock. No método HF restrito (RHF), todos os elétrons são considerados como emparelhados no orbitais, enquanto que no método HF irrestrito (UHF) esta limitação é completamente superada [6].

Diversas aproximações estão presentes no método de Hartree-Fock, mas a que causa a maior perda da precisão é a aproximação do ‘campo médio’: é que as interações entre elétron-elétron não são calculadas rigorosamente. Muitos métodos

de funções de ondas usam Hartree-Fock como um ponto inicial mas que então objetivam incluir descrições dessa interação, conhecida como ‘correlação eletrônica’. Destes métodos chamados de métodos pós-HF, um dos mais simples é a ‘Teoria de Perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset [8] (método MP2). Como o nome sugere, é um método de teoria da perturbação [9], onde o resultado de HF é a solução de ordem zero. Métodos MP de perturbações de ordem mais altas também existem, como MP4 e MP5. O método MP fornece valores de energia mais precisos comparado ao HF, mas novos orbitais não são produzidos.

Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Todos os métodos de química quântica introduzidos até aqui usam funções de onda com orbitais moleculares produzidos como combinações lineares de orbitais atômicos. As funções de onda possuem formas matemáticas conhecidas, e quando operadas por Hamiltonianos, expressões matemáticas são obtidas, e que são resolvidas numericamente. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT), ao contrário de funções de onda explícitas, usa a densidade eletrônica ρ como portador principal das informações, mas suas equações são em muitos aspectos parecidas com o método de Hartree-Fock.

A densidade eletrônica, para N elétrons é definida como [6, 10]:

$$n(\vec{r}) = N \sum_{s_1} \int d\vec{x}_2 \dots \int d\vec{x}_N \psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) . \quad \text{A.20}$$

O que pode ser notado desta equação é que ela considera a função de onda dependente das coordenadas espaciais e de spin. Em detalhes, a integral na equação fornece a probabilidade que um elétron em particular, com spin arbitrário seja encontrado em um elemento de volume $d\vec{r}_1$. Devido ao fato que elétrons não são indistinguíveis, N vezes a integral dá a probabilidade que qualquer elétron seja encontrado ali. Os demais elétrons representados pela função de onda $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$ possuem coordenadas espaciais e de spin arbitrárias [6].

Se as coordenadas de spin forem abandonadas, a densidade eletrônica pode até ser expressada como observáveis mensuráveis apenas dependentes das coordenadas espaciais [10, 11]:

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad \text{A.21}$$

Teoremas de Hohenberg – Kohn

O “lema básico de Hohenberg-Kohn” [3] afirma que não apenas a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ é um funcional do potencial de $v(\vec{r})$, mas também $v(\vec{r})$ depende de uma constante determinada unicamente por $n(\vec{r})$ [6, 10, 11].

Considerando que a publicação original de Hohenberg and Kohn [10] lida com um gás de elétrons, o Hamiltoniano se assemelha ao operador eletrônico de Hamilton introduzido em A.2, com a diferença que a contribuição do potencial \hat{V} neste caso representa um potencial externo geral [6, 10].

A energia do sistema pode ser mostrado como:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \psi \rangle = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle , \quad \text{A.22}$$

que será usado para prova do primeiro teorema de Hohenberg e Kohn.

Teorema 1: O potencial externo $v(\vec{r})$ é um funcional da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, e exceto por uma constante, é determinado unicamente pela densidade eletrônica [10].

Prova: Assumindo dois potenciais externos $n(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ que se diferem por uma constante. Além disso, assume-se que estes dois potenciais dão origem à mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Decorrente da natureza do potencial \hat{V} , neste caso devem haver dois Hamiltonianos diferentes, \hat{H} e \hat{H}' , assim como funções de ondas diferentes, e por fim também as energias E e E' se diferem.

Agora as duas funções de onda ψ e ψ' são usadas como funções tentativas, assumindo funções de onda do estado fundamental. Então temos as expressões:

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle , \quad \text{A.23}$$

e

$$E'_0 = \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} + \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle . \quad \text{A.24}$$

E usando a equação A.22, podemos reescrever as expressões acima como:

$$E'_0 < E_0 + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} , \quad \text{A.25}$$

e

$$E_0 < E'_0 + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} . \quad \text{A.26}$$

Através do somatório destas duas equações, obtemos a desigualdade:

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 , \quad \text{A.27}$$

que representa uma inconsistência e portanto fornece pelo *reductio ad absurdum* (expressão do latim que significa “redução ao absurdo”) a prova que $v(\vec{r})$ é verdadeiramente um funcional único de $n(\vec{r})$ [11].

Teorema 2: Para qualquer potencial externo $v(\vec{r})$, a energia exata do estado fundamental do sistema é o valor do mínimo global de um funcional geral, e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza é a exata densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$ [10, 12].

Prova: Sendo que a função de onda é um único funcional da densidade eletrônica, cada função de onda tentativa ψ' corresponde a uma densidade tentativa $n'(\vec{r})$. Segundo o princípio de Rayleigh-Ritz, a energia do estado fundamental é obtida como:

$$E_{v,0} = \min_{\psi'} \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle . \quad \text{A.28}$$

A classe de funções tentativas correspondente à densidade eletrônica $n'(\vec{r})$ é então denotado por $\psi_{n'}^\alpha$. Então, o mínimo de energia é definido por:

$$E_v[n'(\vec{r})] \equiv \min_{\alpha} \langle \psi_{n'}^{\prime\alpha} | \hat{H} | \psi_{n'}^{\prime\alpha} \rangle = \int v(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + F[n'(\vec{r})] . \quad \text{A.29}$$

Nesta notação, $F[n'(\vec{r})]$ é um funcional geral:

$$F[n'(\vec{r})] \equiv \min_{\alpha} \langle \psi_{n'}^{\prime\alpha} | \hat{T} + \hat{U} | \psi_{n'}^{\prime\alpha} \rangle . \quad \text{A.30}$$

Em seguida, a equação A.29 é minimizada sobre todas as densidades tentativas $n'(\vec{r})$:

$$E_{n,0} = \min_{n'(\vec{r})} E_v[n'(\vec{r})] = \min_{n'(\vec{r})} \left\{ \int v(\vec{r}) n'(\vec{r}) d\vec{r} + F[n'(\vec{r})] \right\} , \quad \text{A.31}$$

Assim, para um estado fundamental não-degenerado, a energia em A.31 é alcançada se $n'(\vec{r})$ é a real densidade do estado fundamental. Além disso, se a densidade do estado fundamental correspondente a um número de funções de onda é escolhido, apenas uma das funções de onda conectadas com a energia do estado fundamental degenerado é encontrado [6].

Equações de Kohn-Sham

Os teoremas desenvolvidos por Hohenberg e Kohn são os fundamentos das Teoria do Funcional da Densidade, e tais teoremas são comprovados, entretanto, o grande problema gira em torno da expressão exata do funcional geral $F[n'(\vec{r})]$, uma vez que existem muitas aproximações, nenhuma solução exata é encontrada, não sendo viável o uso deste formalismo.

A única possibilidade seria o uso direto do segundo teorema de HK para a minimização da energia, um caminho que é possível em geral mas que se provou impraticável. A maneira mais desejável na qual grandezas podem ser calculados para problemas sem soluções analíticas exatas é a que permite iterações [2].

Um exemplo de abordagem iterativa são as equações de Hartree de partícula única auto consistente [11]. As aproximações de Hartree assumem que cada elétron se move em um potencial efetivo de partícula única da forma:

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{|\vec{r}|} + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' . \quad \text{A.32}$$

O primeiro termo é um potencial atrativo de Coulomb de um núcleo com número atômico Z , enquanto que o termo da integral corresponde ao potencial causado pela distribuição da densidade eletrônica principal $n(\vec{r})$.

A densidade principal pode ser escrita em termos das funções de onda da partícula única:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M |\phi_j(\vec{r})|^2 . \quad \text{A.33}$$

É importante mencionar que a soma em A.33 é sobre os autovalores mais baixos M , de acordo com o princípio de Pauli.

Considerando que as interações elétron-elétron são levadas em consideração no termo do potencial, os N elétrons e portanto (desconsiderando as coordenadas de spin), a equação de Schrödinger tridimensional pode ser substituída aproximadamente por N equações tridimensionais de partículas únicas para elétrons se movendo em um potencial efetivo definido em A.32:

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 + v_H(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad j = 1, \dots, N . \quad \text{A.34}$$

Para resolver esta equação de Hartree auto consistente iterativamente, são definidos uma densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e também um potencial $v_H(\vec{r})$, que são então usados para resolver a equação A.34 através da função de onda escolhida. Pela comparação do lado esquerdo com o lado direito da equação A.33, pode-se determinar o desvio da soma quadrática das funções de onda calculadas a partir da densidade usada inicialmente. Este procedimento é repetido com a adaptação de novas densidades a cada passo, até a diferença entre os dois lados da equação diminuírem um certo limiar.

Como o formalismo de Hohenberg e Kohn é formalmente exata, uma extração das equações de Hartree do seu princípio variacional para a energia, forneceria melhorias e, além disso, uma alternativa e finalmente uma formulação prática do segundo teorema [11].

Portanto, Kohn e Sham investigaram a teoria do funcional da densidade para um sistema de N elétrons não interagentes submetidos à um potencial externo, similar à aproximação de Hartree.

Voltando às equações A.29 e A.30, a expressão para a energia de tal sistema é da forma:

$$E_{v(\vec{r})}[n'(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + T_S[n'(\vec{r})] \geq E , \quad \text{A.35}$$

onde $n'(\vec{r})$ é uma densidade representável no potencial $v(\vec{r})$ para elétrons não interagindo e $T_S[n'(\vec{r})]$ é a energia do estado fundamental desses elétrons [11].

Fazendo o uso da equação de Euler-Lagrange para o caso não interagente, a equação A.35 com a densidade definida em A.33 como argumento, temos [11]:

$$\delta E_v[n'(\vec{r})] \equiv \int \delta n'(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta n'(\vec{r})} T_S[n'(\vec{r})]_{|n'(\vec{r})=n(\vec{r})} - \epsilon \right] d\vec{r} = 0 , \quad \text{A.36}$$

com $n'(\vec{r})$ a exata densidade do estado fundamental para o potencial $v(\vec{r})$, e o multiplicador de Lagrangiano ϵ para assegurar a conservação da densidade da partícula.

Através das equações A.32 até A.34, onde o potencial aproximado e Hartree é substituído por um potencial externo, é possível calcular a energia do estado fundamental e a densidade de partícula das partículas únicas não interagentes. Para um sistema de elétrons não interagentes, a energia total do estado fundamental e a densidade de partículas podem portanto, ser indicadas como as somas:

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j , \quad \text{A.37}$$

e

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2 . \quad \text{A.38}$$

Além disso, Kohn e Sham usaram o funcional geral nas equações A.29 até A.31 como uma formulação alternativa, isto é [11, 13]:

$$F[n'(\vec{r})] \equiv T_S[n'(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{[n'(\vec{r})n'(\vec{r}')]}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n'(\vec{r})] . \quad \text{A.39}$$

Na equação acima, $T_S[n'(\vec{r})]$ é o funcional da energia cinética dos elétrons não interagentes, e o segundo termo é o então chamado termo de Hartree, que descreve

a auto repulsão eletrostática da densidade eletrônica [14]. O último termo é chamado de correlação de troca (termo do inglês, *Exchange Correlation*).

A estrutura das equações de Euler-Lagrange para o caso interagente, na equação A.39 nos dá:

$$\delta E_v[n'(\vec{r})] \equiv \int \delta n'(\vec{r}) \left[v_{ef} + \frac{\delta}{\delta n'(\vec{r})} T_S[n'(\vec{r})]_{|n'(\vec{r})=n(\vec{r})} - \epsilon \right] d\vec{r} = 0, \quad \text{A.40}$$

com

$$v_{ef}(\vec{r}) \equiv v(\vec{r}) + \int \frac{[n(\vec{r}')]}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad \text{A.41}$$

e a derivada do funcional:

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta n'(\vec{r})} E_{xc}[n'(\vec{r})]_{|n'(\vec{r})=n(\vec{r})}, \quad \text{A.42}$$

visto que a equação de Euler-Lagrange se assemelha à equação A.36 do termo de potencial.

Por conta disso, a minimização da densidade pode ser calculada de maneira similar à aproximação de Hartree descrita nas equações A.32 a A.34. As equações correspondentes são as equações de Schrödinger para uma partícula única:

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad j = 1, \dots, N, \quad \text{A.43}$$

bem como a definição para a densidade da partícula:

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^M |\phi_j(\vec{r})|^2, \quad \text{A.44}$$

que junto com o potencial efetivo $v_{ef}(\vec{r})$ formam na equação A.41 as equações auto consistentes de Kohn-Sham [11, 12].

A energia exata do estado fundamental, como uma das grandezas mais importantes, pode então ser expressa como [11]:

$$E = \sum_j \epsilon_j + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r}) n(\vec{r}) dv - \frac{1}{2} \int \frac{[n(\vec{r})][n(\vec{r}')]}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad \text{A.45}$$

A equação acima pode ser vista com uma generalização da expressão da energia obtida com a aproximação de Hartree (se abandonarmos o termo envolvendo $v_{xc}[n(\vec{r})]$ e $E_{xc}[n(\vec{r})]$).

Em resumo, tanto a formulação de Hohenberg-Kohn quanto as aproximações feitas por Kohn-Sham são formalmente exatas, e portanto, permitem a princípio uma solução exata, desde que o funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$ seja exatamente conhecido.

Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT)

A teoria do funcional da densidade discutida até agora trabalhou unicamente com equivalência, funções de onda independentes do tempo $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ que cumprem com a equação de Schrödinger independente do tempo.

Mas existem muitos problemas que requerem considerações que dependem do tempo. Tais como por exemplo, espectro de absorção da luz, processos de espalhamento, interação da matéria com a luz, campos elétricos, etc. [15, 16]. Assim, as propriedades do estado excitado destes sistemas podem ser descritas com o DFT dependente do tempo (TD-DFT), cujo os fundamentos foram desenvolvidos por Runge e Gross em 1984 [15]. Neste formalismo, uma perturbação dependente do tempo é aplicada, que se for na forma de um campo elétrico pode fornecer as energias de transições eletrônicas, momentos de transição de dipolo, e outras propriedades do estado excitado.

A equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) , \quad \text{A.46}$$

com o operador de Hamilton dependente do tempo, similar ao Hamiltoniano eletrônico apresentado anteriormente:

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \hat{T}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + \hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) + \hat{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad \text{A.47}$$

E os operadores são:

$$\hat{T}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad \text{A.48}$$

$$\hat{U}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \text{A.49}$$

$$\hat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k(t)|}, \quad \text{A.50}$$

com a condição inicial:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t = t_0) = \psi_0. \quad \text{A.51}$$

Empregando a equação de Schrödinger () como ponto de partida, o teorema de Runge-Gross mostra que em qualquer tempo, a densidade eletrônica é unicamente determinada por um potencial externo $v_{ex}(\vec{r}, t)$. Assumindo que o potencial externo pode ser expandido em uma série de Taylor em um determinado tempo t , mostra-se que dois potenciais externos diferem em mais do que uma constante aditiva, geram diferentes densidades de correntes. E empregando a equação da continuidade, é então mostrado que para sistemas finitos, diferentes densidades de correntes correspondem a diferentes densidades eletrônicas [15].

REFERÊNCIAS

- [1] D. R. Hartree, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society **24**, 89, 1928.
- [2] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. arXiv:cond-mat, 0211443v5, 2006.
- [3] D.J. Griffiths. Introduction to Quantum Mechanics. Pearson, 2005.
- [4] P.A.M. Dirac. A new notation for quantum mechanics. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 35:416_418, 1939.
- [5] C.B. Lang and N. Pucker. Mathematische Methoden in der Physik (German). Spektrum, 2005.
- [6] W. Koch and M.C. Holthausen. A Chemists's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH, 2001.
- [7] A. Szabo and N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. McGraw-Hill, 1989.
- [8] Møller, C.; Plesset, M. S., "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems", *Phys. Rev*, **46**, (7), 618–622, 1934.
- [9] Kato, T. "Perturbation Theory for Linear Operators", *Classics in Mathematics*, Springer: Berlin, Heidelberg, 2012.
- [10] Hohenberg, P., e Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas", *Physical Review*, **136**, B864-B871, 1964.
- [11] Kohn, W., "Nobel lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals", *Reviews of Modern Physics*, **71**, 1253-1266, 1999.
- [12] Rushton, P.P., "Towards a Non-Local Density Functional Description of Exchange and Correlation", PhD thesis, University of Durham, 2002.
- [13] Kohn, W., e Sham, L.J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Physical Review*, **140**, A1133-A1138, 1965.
- [14] Perdew, J.P., e Kurth, S., "Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century", *Lecture Notes in Physics*, **620**, 2003.
- [15] Runge, E.; Gross, E. K. U., "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems", *Phys. Rev. Lett.*, **52** (12), 997–1000, 1984.
- [16] Marques M. A., e Gross, E.K.U., "Time-dependent density functional theory", *Lecture Notes in Physics*, **620**, 144-151, 2003.

Apêndice B – Simulações Teóricas

Introdução

Os trabalhos desenvolvidos na literatura, se concentram, por exemplo, no estudo dos estados eletrônicos CT, nos processos de perdas por recombinação de cargas, que afetam diretamente a corrente de curto circuito e de tensão de circuito aberto V_{oc} , e que são parâmetros que determinam o desempenho das células solares orgânicas.

Ainda que o foco deste trabalho não seja o estudo direto de células solares orgânicas, portanto, o estudo dos processos de recombinação não radiativa que ocorrem especialmente em heterojunções de materiais orgânicos doadores/aceitadores, é tão importante para aplicação na Terapia Fototérmica, quanto para a melhora no desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Os éxcitons de transferência de carga (CT) são pares de elétron-buraco fracamente ligados, que se formam tanto em uma única molécula orgânica, quanto na interface de um material orgânico doador de elétrons e de um aceitador de elétrons. Os estados eletrônicos CT formados na interface do doador/aceitador, representam um papel crítico, que no caso de células solares orgânicas, eles determinam o desempenho dos dispositivos, uma vez que eles mediam os processos de dissociação, separação e recombinação de cargas [1-3]. Esta, inclusive, é o atual entendimento, que a formação de cargas livres do estado CT está em direta competição com recombinações radiativas e não radiativas do éxciton [4, 5].

No trabalho realizado por *Benduhn et al.* [6], os autores mostraram, em concordância com o Regime Invertido de Marcus para as taxas de transição não radiativas em sistemas doadores/aceitadores, que as perdas de tensão não radiativas aumentam significativamente se a energia do estado CT, ou a energia livre do sistema diminui.

Os autores sugerem que as perdas por recombinações não radiativas são intrínsecas aos semicondutores orgânicos, uma vez que estas perdas estão ligadas às vibrações intramoleculares dessas moléculas. Assim, esta recombinação intrínseca não radiativa em grandes moléculas orgânicas e seus complexos pode ser classicamente descrita pela “Lei do ‘gap’ de energia”, que define

o decréscimo nas perdas não radiativas como funções do aumento da energia livre, E_{CT} do sistema[6].

Neste capítulo do trabalho serão apresentados os resultados teóricos simulados computacionalmente através do método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), cujo todo embasamento teórico do modelo está descrito no Apêndice A, no final desta tese.

Os códigos computacionais utilizados neste trabalho foram implementados com o software de química computacional Gaussian03 [7], e uma versão mais atualizada deste software, o Gaussian09 [8], por possuir um conjunto maior de funcionais híbridos com correções de longo alcance que são importantes quando interações intermoleculares (entre duas ou mais moléculas) estão sendo levadas em consideração. As simulações foram realizadas no ambiente computacional disponibilizado pelo Departamento de Física da UFPR.

Métodos de Simulação

O primeiro passo a ser tomado nas contas computacionais é a construção e a otimização das moléculas doadoras e aceitadora isoladas, sendo uma molécula para o fulereno $PC_{71}BM$, 5 unidades de repetição (monômero) para o polímero MDMO-PPV, 7 unidades para o P3HT, e para o copolímero P SiF -DBT, 3 unidades de repetição. São através das contas de otimização que podemos obter a estrutura eletrônica dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO. Os grupos laterais dos polímeros, o radical orgânico alquilas (C_nH_{2n+1}), pelo grupo metila (CH_3), afim de reduzir os custos computacionais.

O método utilizado para as otimizações é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e TD-DFT, usando o funcional híbrido M06 [9] e o conjunto de bases 6-31G*. A escolha deste funcional e conjunto de base seguem o que foi visto em um estudo recente, de que os valores teóricos são mais condizentes com resultados experimentais quando são utilizados funcionais híbridos com correções de longa distância [10].

Após a otimização das estruturas das moléculas isoladas, são construídos os dímeros formados pela cadeia polimérica e fulereno, formando complexos não ligados

quimicamente, ou seja, o fulereno e o polímero são colocados próximos um do outro, a uma distância de 4 Å (Angstroms) e, então, os complexos são otimizados novamente.

Resultados

Como dito anteriormente, foram simulados os complexos de 7 unidades de repetição (meros) do polímero P3HT com o fulereno PC₇₁BM, 5 meros do polímero MDMO-PPV e o PC₇₁BM, e 3 meros do copolímero PSiF-DBT e o PC₇₁BM.

A estrutura eletrônica dos orbitais moleculares possuem grande influência no 'gap' de energia dos materiais. Quanto mais distribuídos os orbitais de fronteira estiverem pela cadeia, menor será a energia para promover um elétron do HOMO para o LUMO. A energia do 'gap', e os orbitais de fronteira estão dispostos na tabela 5.1 para os três complexos simulados.

Tabela B.1 – Energias calculadas dos orbitais moleculares HOMO e LUMO e energia do gap para os complexos de P3HT:PC₇₁BM, MDMO-PPV:PC₇₁BM e PSiF-DBT:PC₇₁BM. Resultados obtidos com cálculos do DFT M06/6-31G*. (valores em unidades de eV).

	HOMO	LUMO	Gap
P3HT:PC ₇₁ BM	-4,8559	-2,87	1,979
MDMO-PPV:PC ₇₁ BM	-4,9247	-2,90	2,021
PSiF-DBT:PC ₇₁ BM	- 5,1729	-2,90	2,686

Seguindo o que é descrito pela Lei do 'gap' de energia, foi sugerido que para reduzir as perdas por recombinações não radiativas fosse necessário aumentar a energia do estado CT, minimizando a diferença energética entre os orbitais moleculares de fronteira do doador e aceitar (gap) [6]. Como podemos ver do resultado da Tabela 5.1, o maior valor do 'gap' de energia é para o complexo com o copolímero PSiF-DBT. Portanto, seria este o complexo com maior geração de calor, eficiência fototérmica, conforme o gráfico da **Figura 4.20**. Entretanto, é para o complexo com o polímero MDMO-PPV:PC₇₁BM as maiores recombinações não radiativas.

Assim, o regime proposto pela Lei do 'gap' de energia não se aplica ao caso do copolímero P*SiF*-DBT. Entretanto, ele é aplicável aos polímeros P3HT e MDMO-PPV nos seus respectivos complexos com o fulereno PC₇₁BM.

Na **Figura B.1** estão dispostas os orbitais moleculares HOMO e LUMO das estruturas químicas otimizadas dos três complexos de polímeros conjugados e fulereno.

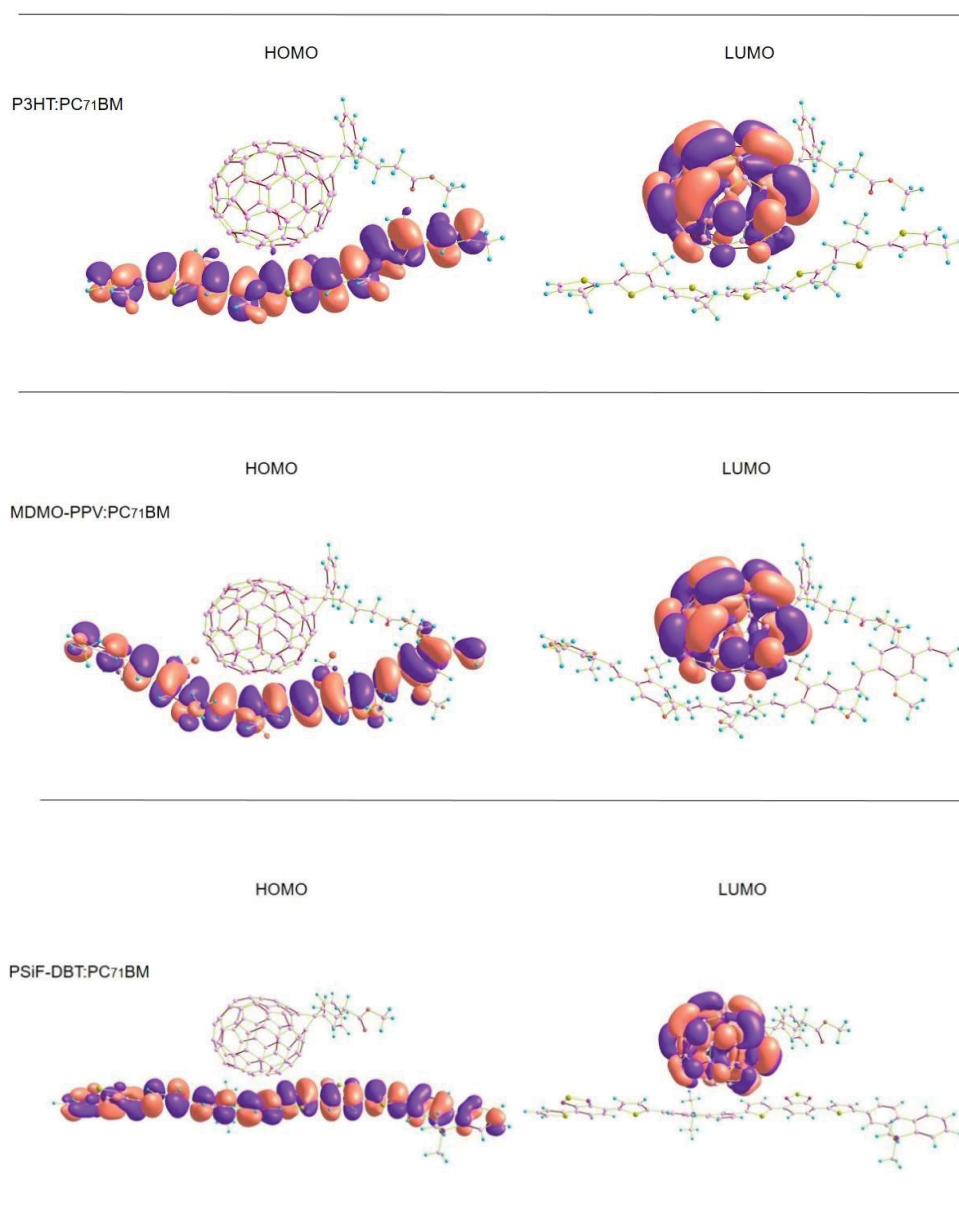


Figura B.1 – Orbitais moleculares HOMO e LUMO dos complexos otimizados para o P3HT:PC₇₁BM, para o MDMO-PPV:PC₇₁BM e para o P*SiF*-DBT:PC₇₁BM, através do cálculo de DFT M06/6-31G*.

REFERÊNCIAS

- [1] Zheng, Z., *et al.*, “Charge-Transfer States at Organic-Organic Interfaces: Impact of Static and Dynamic Disorders”, *Adv. Energy. Mater.*, **9**, 14, 1803926, 2019.
- [2] Qian, D., *et al.*, “Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells”, *Nature Materials*, **17**, 8, 703-+, 2018.
- [3] Menke, S. M., *et al.*, “Understanding Energy loss in Organic Solar Celss: Toward a New Efficiency Regime”, *Joule*, **2**, 25, 2018.
- [4] Vandewal, K., *et al.*, “Relating the Open-Circuit Voltage to Interface Molecular Properties of Donor:Acceptor Bulk Heterokunction Solar Cells”, *Phys. Rev. B: Condens. Mattere Mater. Phys.*, **81**, 125204, 2010.
- [5] Bartesaghi, D., *et al.*, “Competition between Recombination and Extraction of Free Charges Determines the Fill Factor of Organic Solar Cells”, *Nat. Commun.*, **6**, 7083, 2015.
- [6] Benduhn, J., *et al.*, “Intrinsic Non-Radiative Voltage Losses in Fullerene-Based Organic Solar Cells”, *Nat. Energy*, **2**, 17053, 2017.
- [7] G.E.. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, T.. Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, J.C. et al. Kudin, K. N.; Burant, Gaussian 03, Revis. C.02; Gaussian, Inc. Wallingford, CT., 2004.
- [8] J.R. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, et al. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, GAUSSIAN 09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT. (2009).
- [9] Y. Zhao, D.G. Truhlar, “The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function”, *Theor. Chem. Acc.*, **120**, 215–241 2008.
- [10] Lee, J.-C., Chai, J.-D., e Lin, S.-T., “Assessment of density functional methods for exciton binding energies and related optoelectronic properties”, *RSC Adv.*, **5**, 101370–101376, 2015.