Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Oigres Daniel Bernardinelli

Estudo espectroscópico da dinâmica molecular e
empacotamento em semicondutores orgânicos

São Carlos

2011

Oigres Daniel Bernardinelli

***Estudo espectroscópico da dinâmica molecular e
empacotamento em semicondutores orgânicos***

*Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Física do
Instituto de Física de São Carlos da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de mestre em
Ciências.*

Área de Concentração: Física Básica.

*Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro
de Azevedo*

Versão Corrigida
(versão original disponível na unidade que aloja o programa)

SÃO CARLOS

2011

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Bernardinelli, Oigres Daniel

Estudo espectroscopico da dinamica molecular e empacotamento em semicondutores orgânicos./ Oigres Daniel Bernardinelli;orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo.-- São Carlos, 2011.
148p.

Dissertação (Mestrado em Ciência - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo,2011.

1. Semicondutores orgânicos. 2. Dinâmica molecular. 3.Oligômeros de fluorenos . 4. Propriedades ópticas. 5. Ressonância magnética nuclear. I.Título.

À toda minha família, sem exceção, pelo apoio ao longo de toda a minha vida incluindo a execução deste trabalho e minha namorada companheira em todos os momentos.

Agradecimentos

Agradecimentos é uma hora difícil porque sempre cometemos injustiças esquecendo algumas pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a construção deste trabalho. Primeiramente gostaria de agradecer a toda minha família, especialmente a meus pais, Sergio Bernardinelli e Izabel Ap. Daniel pela minha inserção a vida e a proximidade de minhas irmãs Anne Elizabeth Bernardinelli e Ingrid Bernardinelli. Agradeço também ao companheirismo e presença de minha namorada Domila do Prado Pazzini.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, pela sempre presente orientação ao longo da realização deste trabalho, além da incansável paciência durante todo o ensinamento à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba pelos auxílios e amizade ao longo da execução do meu trabalho comandando o LEAR.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes pelas contribuições importantes para o andamento deste trabalho no auxílio, amizade, discussões e ardo suor nos experimentos de Absorção, Luminescência e Raman.

Agradeço ao Dr. Marcelo Luiz Simões e a EMBRAPA pela viabilização do experimento de DSC permitindo avanço da caracterização nas amostras.

À Prof^a. Dr^a. Leni Campos Akcelrud e Sandra Melo Cassemiro pela síntese e fornecimento das amostras (LAPPS08 e LAPPS18) possibilitando assim a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pelas contribuições técnicas e financeiras possibilitando a compra dos oligômeros de fluorenos e contatos com outros pesquisadores que resultaram neste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Melissa F. Siqueira Pinto pela contribuição teórica que resultou no desenvolvimento deste trabalho.

Aos técnicos do grupo de RMN Odir, João, José, Aparecido e Edson ajudando na manutenção, reparo e a qualidade de todos os equipamentos utilizados neste trabalho.

Aos Dr. Antonio Carlos Bloise Júnior e Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi por participarem da banca e auxiliarem na correção desta dissertação.

Aos amigos de laboratório Marcio, Wesley, Caio, Arthur, Bathista, Gregório, Marcos, Jerfenson, Rodrigo, André, Ruben, Marcel, William, Brasil, Teles e aos amigos de convívio Ash, Miague, Otávio, Pawel, Hisao, Massayuki, Luchini, Thia, Rafael, Melão, Loro, Rui, Sacha, Diego, Bira, Genja, Neto, os esquecidos mas não menos importantes.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) que possibilitou a realização deste projeto.

Ao serviço de biblioteca e informação Bernhard Gross e ao serviço de Pós-graduação IFSC.

“Bom mesmo é ir a luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia... Pois o triunfo pertence a quem se atreve”

Charles Chaplin

Resumo

BERNARDINELLI, O. D. Estudo espectroscópico da dinâmica molecular e empacotamento em semicondutores orgânicos. 2011. 148p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011

Neste trabalho estudamos a dinâmica molecular e o empacotamento em semicondutores orgânicos com diferentes tamanhos de cadeias conjugada usando uma estratégia de multi-técnicas, em particular Ressonância Magnética Nuclear (RMN), espalhamento de Raios-X de alto ângulo (WAXS), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), espectroscopia Raman e espectroscopias Ópticas de absorção UV-Vis e fluorescência. Nestes estudos utilizamos oligômeros de fluorenos, com 3, 5 e 7 unidades repetitivas e copolímeros multibloco conjugados/não-conjugados com as unidades conjugadas constituídas por unidades de fenileno de vinileno (PV) e as não-conjugadas formadas por unidades metilênicas. No estudo com oligômeros, foi mostrado que a capacidade e a forma de ordenamento das cadeias dependem do número de unidades repetitivas, com o Pentâmero possuindo uma tendência muito maior de cristalização. Essa conclusão foi suportada por cálculos teóricos ab-initio, que mostraram que a conformação de menor energia do pentâmero favorece as interações intercadeias e, portanto, o ordenamento de longo alcance. Os resultados referentes aos estudos de dinâmica molecular corroboraram essas características e mostraram que a ativação dos movimentos moleculares nas fases amorfas dos oligômeros são predominantemente dependentes dos comprimentos das cadeias oligoméricas, em concordância com o comportamento encontrado para as suas T_g 's. No estudo referente aos copolímeros multiblocos, foi encontrado que a presença dos grupos espaçadores alifáticos inibem a forte tendência de cristalização das unidades de PV, porém não impedem a agregação dessas unidades. Foi verificado que, a dispersão de tamanhos das unidades agregadas afeta fortemente as características de emissão dos copolímeros, onde a emissão nas cadeias maiores é privilegiada. No que diz respeito a dinâmica molecular, foi observado que a presença de

movimentos na região alifática contribui para o aparecimento de processos de relaxação não radiativos o qual inibem a emissão dos copolímeros e provocam alargamento das bandas vibrônicas. Por fim, foi observado que movimentos isotrópicos das cadeias de PV são responsáveis pela transição vítrea dos copolímeros, sendo que as energias necessárias para ativar esses movimentos aumentam com o tamanho da cadeia. Portanto, de forma geral, nossos resultados indicam que mesmo em sistemas com comprimento de cadeias muito bem controlados, as fortes interações intermoleculares presentes em polímeros conjugados, podem tornar a morfologia em estado sólido desses sistemas bastante complexa, sendo que muitas das propriedades ópticas (e provavelmente também elétricas) são afetadas pela forma de empacotamento, desordem conformacional e térmica, além da própria constituição das cadeias.

Palavras-chave: Semicondutores orgânicos. Dinâmica molecular. Oligômeros de fluorenos. Propriedades ópticas. Ressonância magnética nuclear.

Abstract

BERNARDINELLI, O. D. **Spectroscopic study of molecular dynamics and packing in organic semiconductors.** 2011. 148p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011

In this dissertation we present a study of the molecular dynamics and packing in organics semiconductor with different conjugated chains lengths using a of multi-techniques approach, in particular, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Wide Angle X-ray Scattering (WAXS), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Raman spectroscopy, UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy. The studies were carried-in fluorene oligomers with 3, 5 and 7 repeat units and multi-block conjugated/non-conjugated copolymers with the conjugated part formed by phenylene-vinylene units (PV) and the non-conjugated block formed by methylene units. Concerning the oligomers studies, it was shown that the ability of the chain to form ordered domains as well as the domain structure depend on the number of repeat units, with the pentamer having a higher tendency to crystallization. This conclusion was supported by theoretical ab-initio calculations, which showed that the pentamer conformation favors inter-chain interactions and therefore long-range ordering. The molecular dynamics studies support these characteristics and showed that the activation of molecular motions in oligomers amorphous phase are predominantly dependent on the oligomeric chain lengths, in agreement with the behavior observed for their glass transitions (T_g 's). In the study concerning the multi-block copolymers, it was found that presence of the aliphatic chains inhibit the strong tendency to crystallization of the PV units, but do not prevent their aggregation. It was found that the dispersion in aggregated units sizes strongly affects the copolymers emission, with the emission of larger chains being privileged. Regarding the molecular dynamics, we observed that the presence of motion on aliphatic region contributes to the appearance of non-radiative relaxation processes that inhibit the emission of the copolymers and produce broadening of the vibronic bands. Finally, we observed that isotropic motions of the PV chains are responsible for the copolymers glass transition and the energy required to activate these movements increase with length of the chain. In summary, our results indicate that even in

systems with well controlled chains length, the strong intermolecular interactions present in conjugated polymers, can make the solid state morphology of these systems quite complex, which may affect many optical (and probably electric) properties are affected by the packaging structure, thermal and conformational disorder, in addition to the constitution of the chains composition.

Keywords: Organic semiconductor. Molecular dynamics. Fluorene oligomers. Optical properties. Nuclear magnetic resonance.

Lista de Figuras

FIGURA 1- EXEMPLIFICAÇÃO DE UM POLÍMERO ISOTÁTICO.	26
FIGURA 2- EXEMPLIFICAÇÃO DE UM POLÍMERO SINDIOTÁTICO.	26
FIGURA 3- EXEMPLIFICAÇÃO DE UM POLÍMERO ATÁTICO.	26
FIGURA 4- A) EXEMPLIFICAÇÃO DE CRISTALITOS PRESENTES EM POLÍMEROS ORGANIZADOS EM ESCALA MESOSCÓPICA, B) TÍPICA ESTRUTURA LAMELAR DE UM POLÍMERO CRISTALINO, COM REGIÃO CRISTALINA E AMORFA ALTERNADA E C) ORGANIZAÇÃO NA ESCALA MOLECULAR.	28
FIGURA 5- EXEMPLO DE POLÍMERO SEM FORMAÇÃO DE ESFERULITOS.	28
FIGURA 6- POLÍMEROS CONJUGADOS EVIDENCIADO PELA ALTERNÂNCIA DE LIGAÇÕES DUPLAS E SIMPLES NA CADEIA PRINCIPAL.	33
FIGURA 7- ESTRUTURA QUÍMICA EXEMPLO DE UM POLIFLUORENO.	34
FIGURA 8- UM EXEMPLO DE UM SISTEMA CONJUGADO SIMPLES DO ETENO COM LIGAÇÕES π E σ . NÍVEIS DE ENERGIA DE UMA MOLÉCULA CONJUGADA π ONDE A EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DE MENOR ENERGIA É ENTRE O ORBITAL LIGANTE π E O ANTI-LIGANTE π^*	35
FIGURA 9- DIAGRAMA PARCIAL DO NÍVEL DE ENERGIA DE UMA MOLÉCULA ORGÂNICA FLUORESCENTE (14).	39
FIGURA 10- ESQUEMÁTICA REPRESENTAÇÃO DOS ESPECTROS DE UMA MOLÉCULA ORGÂNICA EM DIFERENTES AMBIENTES, ONDE Δ_1 E Δ_2 DENOTAM DESVIOS SOFRIDOS NOS ESPECTROS DEVIDO A IMERSÃO EM SOLVENTE E AMOSTRA NO ESTADO SÓLIDO RESPECTIVAMENTE.	42
FIGURA 11- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ESPALHAMENTO RAMAN. O PICO ESPECTRAL RESULTADO DE UMA EXCITAÇÃO VIBRACIONAL É CONHECIDO COMO PICO DE STOKES, E O PICO ESPECTRAL ORIGINÁRIO DE UMA DESEXCITAÇÃO VIBRACIONAL É CHAMADO DE PICO DE ANTI-STOKES.	46
FIGURA 12- ESPECTROS RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA RETIRADO DA REFERENCIA (20).	47
FIGURA 13- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM INSTRUMENTO DE DSC.	48
FIGURA 14- ILUSTRAÇÃO DE UMA CURVA CARACTERÍSTICA DE UM TERMOGRAMA DE DSC EM QUE 1 REPRESENTA UM TRANSIÇÃO VÍTREA, 2 UMA ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL NA AMOSTRA E 3 UMA FUSÃO.	48
FIGURA 15- REPRESENTAÇÃO DE UMA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM UM CRISTAL PERIÓDICO.	50

FIGURA 16- REPRESENTAÇÃO DE UM POLÍMERO SEMICRISTALINO COM ORGANIZAÇÃO ENTRE PLANOS E DIMENSÃO DE AGREGADOS.	51
FIGURA 17- A) PULSO DE RF VISTO NO REFERENCIAL ESTATÍCO. B) MESMO PULSO VISTO NO SISTEMA DE COORDENADAS GIRANTES.	55
FIGURA 18- A) PARTE REAL DO SINAL ADQUIRIDO PELO RECEPTOR. B) PARTE IMAGINÁRIA DO SINAL ADQUIRIDA PELO RECEPTOR. C) SINAL APÓS A TRANSFORMADA DE FOURIER.	56
FIGURA 19- ILUSTRAÇÃO DA ROTAÇÃO MACROSCÓPICA DA AMOSTRA EM TORNO DO ÂNGULO MÁGICO.	60
FIGURA 20- ESPECTROS RMN SOB MAS PARA DIFERENTES FREQUÊNCIA DO ROTOR EVIDENCIANDO AS BANDAS LATERAIS.	60
FIGURA 21- A) SEQUÊNCIA DIPSHIFT: CP REFERE-SE À POLARIZAÇÃO CRUZADA, FSLG É UMA SEQUÊNCIA DE DESACOPAMENTO DIPOLAR HOMONUCLEAR FREQUENCY SWITCHED LEE-GOLDBURG , TPPM REFERE-SE A UMA SEQUÊNCIA DE DESACOPAMENTO DIPOLAR HETERONUCLEAR TIME PROPORTIONAL PHASE MODULATION, T_1 É O TEMPO QUE MANTEMOS FSLG LIGADO, T_2 É TEMPO DE AQUISIÇÃO E T_R É O PERÍODO DE ROTAÇÃO DA AMOSTRA, MAS. B) CURVAS TÍPICAS DE DIPSHIFT CONSIDERANDO DIVERSOS ACOPLAMENTOS DIPOLARES CH, $\langle\omega_{CH}\rangle/2\pi$ INDICADOS NA FIGURA.	65
FIGURA 22- CURVA CARACTERÍSTICA DIPSHIFT PARA DIFERENTES TEMPOS DE CORRELAÇÃO DE ACOPLAMENTO DIPOLAR CH.	67
FIGURA 23- A) SEQUÊNCIA DE PULSO CODEX (OS PULSOS RESPONSÁVEIS PELA REINTRODUÇÃO DA ANISOTROPIA DO DESLOCAMENTO QUÍMICO ESTÃO SOMBREADOS). B) CURVAS TÍPICAS DE $\Delta S/S_0$ COMO FUNÇÃO DE T_M (A ESQUERDA) E NT_R (A DIREITA).	70
FIGURA 24- REPRESENTAÇÃO DA ALTERAÇÃO DA SEQUÊNCIA DO CODEX PARA O CONTRA.	71
FIGURA 25- ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS OLIGÔMEROS DE FLUORENOS ESTUDADOS: A) TRÍMERO (3F6), B) PENTÂMERO (5F6) E C) HEPTÂMERO (7F6).	75
FIGURA 26- ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS COPOLÍMEROS MULTIBLOCOS ESTUDADOS.	79
FIGURA 27- ILUSTRAÇÃO DOS ARRANJOS FINAIS DE MENOR ENERGIA ENCONTRADOS PARA OS OLIGÔMEROS DE FLUORENOS COM OS ÂNGULOS MOSTRADOS NA TABELA 3: A) 3F6-A, B) 3F6-B, C) 5F6-A, D) 5F6-B E E) 7F6-HELICOIDAL.	83
FIGURA 28- A) HISTOGRAMA DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^{13}C CALCULADOS PARA OS CINCO ARRANJOS ESTRUTURAIS DE MENOR ENERGIA, ONDE A,B,C, D E E SÃO PICOS UTILIZADOS PARA COMPARAÇÃO; B) UMA UNIDADE REPETITIVA COM OS ASSINALAMENTOS PARA OS PICOS A,B,C,D E E COM ESPECÍFICO DESLOCAMENTO QUÍMICO.	85

FIGURA 29- ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS OLIGÔMEROS DE FLUORENOS: A) TEÓRICO E B) EXPERIMENTAL.	88
FIGURA 30- GRÁFICOS DE TEMPERATURA [°C] EM FUNÇÃO DO TEMPO [H=HORA] REFERENTE AO TRATAMENTO TÉRMICO NOS OLIGÔMEROS: A) 3F6, B) 5F6 E C) 7F6.....	89
FIGURA 31- DSC A) 3F6 EM FILME NÃO TRATADO E B) 3F6 EM FILME TRATADO.....	90
FIGURA 32- DSC: A) 5F6 EM FILME NÃO TRATADO E B) 5F6 EM FILME TRATADO.....	91
FIGURA 33- DSC: A) 7F6 EM FILME NÃO TRATADO E B) 7F6 EM FILME TRATADO.....	92
FIGURA 34- ESPECTROS DE CPMAS DE ^{13}C COM ASSINALAMENTOS PARA AMOSTRA COM TRATAMENTO E SEM TRATAMENTO, PARA OS OLIGÔMEROS: A) UMA UNIDADE REPETITIVA COM OS ASSINALAMENTOS, B) 3F6, C) 5F6 E D) 7F6.	95
FIGURA 35- DIFRATOGRAMA DE RAIO-X PARA FILME PFO NA FASE α HELICOIDAL. B) ESPECTROS DE CPMAS PARA O PFO NA FASE α HELICOIDAL (15).	99
FIGURA 36- ESPECTROS DE CPMAS DE ^{13}C EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O FILME DA AMOSTRA 3F6: A) AQUECIMENTO, B) RESFRIAMENTO.....	101
FIGURA 37- ESPECTROS DE CPMAS DE ^{13}C EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O FILME DA AMOSTRA 5F6: A) AQUECIMENTO, B) RESFRIAMENTO.....	102
FIGURA 38- ESPECTROS DE CPMAS DE ^{13}C EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O FILME DA AMOSTRA 7F6: A) AQUECIMENTO, B) RESFRIAMENTO.....	103
FIGURA 39- ESPECTROS DE RMN UTILIZANDO A TÉCNICA DIPSHIFT EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS A) 3F6 EM FILME MOSTRANDO DOIS PONTOS ANTES DA T_g E DOIS POSTERIORES A T_g , B) 5F6 EM FILME COM DOIS PONTOS ANTES DA T_g E DOIS POSTERIORES A T_g , C) 7F6 EM FILME COM DOIS PONTOS ANTES DA T_g E DOIS POSTERIORES A T_g , D) 7F6 EM FILME COM UM PONTO ANTES DA T_m E NA T_m	105
FIGURA 40- CURVA CODEX PARA O OLIGÔMERO 3F6 COM A VARIAÇÃO DO TEMPO DE MISTURA T_m SOB A TRANSIÇÃO VÍTREA. UTILIZOU-SE $N = 4$ E $\nu_r = 5 \text{ kHz}$, OU SEJA $N T_R = 800 \mu\text{s}$	106
FIGURA 41- CURVA CODEX PARA O OLIGÔMERO 5F6 COM A VARIAÇÃO DO TEMPO DE MISTURA T_m SOB A TRANSIÇÃO VÍTREA.	107
FIGURA 42- CURVA CODEX PARA O OLIGÔMERO 7F6 COM A VARIAÇÃO DO TEMPO DE MISTURA T_m SOB A TRANSIÇÃO VÍTREA.	107
FIGURA 43- ILUSTRAÇÃO DA ROTAÇÃO CONSIDERADA NOS TENSORES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO DOS CARBONOS DO GRUPO B PRESENTE NA CADEIA PRINCIPAL DOS OLIGÔMEROS ESTUDADOS, ONDE (A,B, Γ) SÃO OS CONHECIDOS ÂNGULO DE EULER.....	109

FIGURA 44- CURVA CONTRA PARA O TRÍMERO NA TRANSIÇÃO VÍTREA COM SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS, ONDE A LINHA PRETA FINA REPRESENTA A SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS EM ÂNGULOS ESPECÍFICOS E A LINHA VERMELHA GROSSA REPRESENTA A SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS COM ÂNGULOS ALEATÓRIOS.....	109
FIGURA 45- CURVA CONTRA PARA O PENTÂMERO TRATADO E NÃO-TRATADO NA TRANSIÇÃO VÍTREA COM SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS, ONDE AS LINHAS PRETAS TRACEJADAS FINAS REPRESENTAM A SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS EM ÂNGULOS ESPECÍFICOS DE 10° E 35° E A LINHA VERMELHA GROSSA REPRESENTA A SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS COM ÂNGULOS ALEATÓRIOS.....	110
FIGURA 46- CURVA CONTRA PARA O HEPTÂMERO NA TRANSIÇÃO VÍTREA COM SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS, ONDE A LINHA PRETA TRACEJADA FINA REPRESENTA A SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS EM ÂNGULOS ESPECÍFICOS E A LINHA VERMELHA GROSSA REPRESENTA A SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS EM ALEATÓRIOS ÂNGULOS.....	111
FIGURA 47- CURVA CONTRA PARA O PENTÂMERO NA TRANSIÇÃO VÍTREA MESCLANDO AS SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS ONDE A LINHA PRETA FINA REPRESENTA UMA FRAÇÃO DE CONTRIBUIÇÃO DA SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS EM ÂNGULOS ESPECÍFICOS UNIDA COM UMA FRAÇÃO DE CONTRIBUIÇÃO DA SIMULAÇÃO POR SALTOS DISCRETOS COM ÂNGULOS ALEATÓRIOS.....	112
FIGURA 48- CURVA CONTRA PARA MÁXIMA VISUALIZAÇÃO DA REINTRODUÇÃO DA ANISOTROPIA DE DESLOCAMENTO QUÍMICO CAUSADO POR DINÂMICA LENTA, OU SEJA, $T_M=200\text{MS}$ E $T_1=200\text{MS}$, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA MACROSCÓPICA DA AMOSTRA PARA OS OLIGÔMEROS ESTUDADOS.....	114
FIGURA 49- ILUSTRAÇÃO DO POSSÍVEL MODELO DA ESTRUTURAÇÃO NOS OLIGÔMEROS A) 3F6, B) 5F6 E C) 7F6.....	115
FIGURA 50- ESPECTROS ^{13}C CPMAS: DETERMINAÇÃO QUALITATIVA DA QUANTIDADE DE UNIDADES DE PV NA AMOSTRA EM QUE A= ^{13}C (2,6,18,22), B= ^{13}C (1,4,17,20,27,30), C= ^{13}C (25,26,28,29,31,32,33,34), D= ^{13}C (3,5,19,21), E= ^{13}C (9,16), F= ^{13}C (7,8,23,24), G= ^{13}C (10,12,13,15) E H= ^{13}C (11,14).....	119
FIGURA 51- ESPECTROS DE ESPALHAMENTO RAMAN DOS COPOLÍMEORS LAPPS18A, LAPPS18B, LAPPS18C E O PRECURSOR DIAL. INDICAÇÃO DE ALGUMAS BANDAS E BEM COMO AS RAZÕES R_1 ENTRE AS BANDAS EM 1144 cm^{-1} E 1169 cm^{-1} E R_2 ENTRE AS BANDAS EM 1169 cm^{-1} E 1621 cm^{-1}	121
FIGURA 52- ESPALHAMENTO DE RAIOS-X DE BAIXO ÂNGULO NOS COPOLÍMEROS LAPPS18.....	123
FIGURA 53- DETERMINAÇÃO DA RELAXAÇÃO TÉRMICA DOS COPOLÍMEROS. A) LAPP18A, B) LAPP18B, c) LAPPS18C.....	126
FIGURA 54- EXPERIMENTOS 2D RMN DIPSHIFT PARA EVIDENCIAR DINÂMICA NO REGIME INTERMEDIÁRIO NOS COPOLÍMEROS.	128

FIGURA 55- ANÁLISE DAS CURVAS DIPSHIFT PELA EQUAÇÃO ANALÍTICA DE ANDERSON-WEISS E ENERGIA DE ATIVAÇÃO POR AJUSTE DE ARRHENIUS. A) AMOSTRA LAPPS18B. C) AMOSTRA LAPPS18C.	129
FIGURA 56- CURVA CONTRA DE $\Delta S/S_0$ COMO FUNÇÃO DO TEMPO DE EVOLUÇÃO $T_1 = sN_{TR}$, PARA O COPOLÍMERO LAPPS18B NA TEMPERATURA DE 26°C PARA AS LINHAS A, B, C, D, E, F E G.	130
FIGURA 57- A) CURVA CONTRA DE $\Delta S/S_0$ COMO FUNÇÃO DO TEMPO DE EVOLUÇÃO $T_1 = sN_{TR}$, PARA OS COPOLÍMEROS LAPPS18B E LAPPS18C NA TEMPERATURA DE 26°C PARA AS LINHAS A, B E C. COM SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS, ONDE A LINHA ESPESSA É SIMULAÇÃO CONSIDERANDO SALTOS ALEATÓRIOS. B) CURVA CONTRA $\Delta S/S_0$ VS. T DAS AMOSTRAS LAPPS18B E LAPPS18C.	132
FIGURA 58- ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO COPOLÍMERO A) LAPPS18A, B) LAPPS18B E C) LAPPS18C EXCITADO EM 325NM. D) INTEGRAL NORMALIZADA PELO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA A 4K PARA OS COPOLÍMEROS ESTUDADOS.	136
FIGURA 59- ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COPOLÍMEROS EM A) T = - 269°C, B) T = 27°C.	138

Lista de Tabelas

TABELA 1- PRINCIPAIS LINHAS, E SEUS ASSINALAMENTOS, DE ESPECTRO RAMAN DO PPV.....	46
TABELA 2-: MASSAS MOLARES, POLIDISPERSIVIDADE, T_g E INÍCIO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS COPOLÍMEROS ESTUDADOS (37).	79
TABELA 3- ÂNGULOS DE DIEDROS OBTIDOS POR CÁLCULO TEÓRICO DE DIFERENTES ARRANJOS COM MENOR ENERGIA DE CADEIAS DOS OLIGÔMEROS.	82
TABELA 4- COMPRIMENTO DE ONDA MÁXIMO CALCULADO PARA CADA ARRANJO ESTRUTURAL, COMPRIMENTO DE ONDA MÁXIMO OBTIDO EXPERIMENTALMENTE, DIFERENÇA ENTRE OS VALORES DE COMPRIMENTO DE ONDA MÁXIMO TEÓRICOS EM RELAÇÃO ARRANJO 7F6-HELICOIDAL ESCOLHIDO COM A REFERÊNCIA E A DIFERENÇA ENTRE OS VALORES DE COMPRIMENTO DE ONDA MÁXIMO EXPERIMENTAIS EM RELAÇÃO OLIGÔMERO 7F6.....	87
TABELA 5- TEMPERATURAS COM RESPECTIVAS TRANSIÇÕES VÍTREAS E TEMPERATURA DE FUSÃO PARA OS OLIGÔMEROS ESTUDADOS.	92
TABELA 6- NÚMERO DE UNIDADES DE PV PARA OS COPOLÍMEROS ESTUDADOS.....	120

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	SISTEMAS POLIMÉRICOS	25
2.2	SEMICONDUCTORES ORGÂNICOS.....	31
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL	37
3.1	ESPECTROSCOPIAS ÓPTICAS	37
3.1.1	FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA	41
3.1.2	FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA EM POLÍMEROS CONJUGADOS.....	42
3.1.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	44
3.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA DSC	47
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	49
3.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR RMN	52
4	MATERIAIS E MÉTODOS	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	81
5.1	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA DINÂMICA MOLECULAR E EMPACOTAMENTO EM OLIGÔMEROS DE FLOURENOS.....	81
5.2	ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DA DINÂMICA MOLECULAR E EMPACOTAMENTO EM COPOLÍMEROS MULTIBLOCO CONJUGADO-NÃO-CONJUGADO	117
6	CONCLUSÃO	141
	REFERÊNCIAS	143

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos da Física e Ciência dos Materiais é estabelecer relações entre estrutura microscópica e propriedades macroscópicas, de modo a desenvolver o conhecimento básico e melhorar o desempenho de novos materiais. Isto é particularmente importante para polímeros, cujo comportamento depende tanto da estrutura microscópica quanto da organização dessas estruturas no estado sólido. Neste sentido, o uso de métodos como Ressonância Magnética Nuclear - RMN, Espectroscopia Óptica, Espectroscopia Raman, Difração de raios-X e Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC são fundamentais, pois podem prover informações muito específicas sobre propriedades moleculares (1).

A maioria dos polímeros eletroluminescentes é construída por cadeias principais totalmente conjugadas ou com conjugação confinada em comprimentos relativamente bem definidos, que pode ser ajustados de várias formas: inserção de torção no anel (orto e meta), inserção de cadeias laterais que interrompem a conjugação por meio de interações estéricas ou ligantes não conjugados, levando a formação de cromóforos com diferentes barreiras de energia (*gaps*) (2), pois o comprimento de conjugação efetivo é estaticamente distribuído. Devido as suas propriedades de transporte de cargas, polímeros conjugados têm grande potencial para serem empregados em diversas aplicações como materiais para uso em diodos emissores de luz, lasers, transistores de filmes finos, etc. Dispositivos eletroluminescentes em larga escala também podem ser obtidos devido a facilidade de obtenção e processamento desses materiais. No entanto, a eficiência da eletroluminescência (EL) e fotoluminescência (PL) é reduzida quando os polímeros conjugados apresentam processos de transferência intercadeias que surgem como consequência da tendência que esses materiais têm de formar agregados moleculares. Uma vez que todas essas propriedades são dependentes do tamanho das cadeias poliméricas, um estudo importante é a caracterização da agregação e da dinâmica molecular de grupos específicos em cadeias poliméricas com diferentes dimensões.

Para um primeiro estudo elegemos oligômeros de fluorenos, não só pelo fato desta classe de polímeros ser atualmente bastante utilizada na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, mas também devido a forte tendência de cristalização do polímero com alto peso molecular (3). No entanto, em polímeros de alto peso molecular, a presença da fase cristalina e amorfa dificulta a análise específica de uma dada propriedade. Assim, um dos objetivos de trabalharmos com oligômeros é conseguir estudar os processos mais específicos, permitindo uma análise mais detalhada dos seus processos dinâmicos e do seu empacotamento. Além disso, a outra vantagem de se utilizar oligômero é que poderemos comparar nossos resultados sobre dinâmica conformacional e empacotamento, com cálculos teóricos que foram realizados no grupo de polímeros Bernard Gross, permitindo assim um entendimento mais completo dos fenômenos envolvidos.

No segundo trabalho estamos interessados em verificar o efeito do aumento da conjugação nas propriedades de formação de agregados, morfologia e efeitos nas propriedades fotofísicas dos copolímeros multiblocos, que consistem de blocos alternados conjugados e não conjugados sintetizados através da reação Wittig pela pesquisadora Sandra de Melo Cassemiro orientada da Prof^a. Dr^a. Leni Akcelrud do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LAPPS) localizado na Universidade Federal do Paraná.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, sendo o primeiro capítulo essa breve introdução. O segundo trata de uma revisão bibliográfica das propriedades encontradas em materiais poliméricos. No terceiro capítulo, apresentaremos as principais técnicas utilizadas. No quarto capítulo abordaremos o estudo proposto. E por fim, o quinto capítulo é reservado para as conclusões gerais do estudo destes materiais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo apresentaremos resumidamente algumas características gerais de sistemas polímeros e também a descrição das técnicas de caracterização utilizada neste trabalho. Por questão de concisão, não é nosso objetivo fazer uma descrição aprofundada dos tópicos apresentados, mas somente fornecer algumas informações e conceitos que julgamos necessários para o entendimento das análises realizadas e que serão apresentadas nos próximos capítulos.

2.1 Sistemas Poliméricos

Polímeros são *macromoléculas* de compostos químicos de origem natural ou sintética com elevada massa molar formados pela repetição de um grande número de unidades química. Quando constituídos por cadeias de moléculas de carbono geralmente de origem vegetal e animal são classificados em *orgânicos*, quando formados predominantemente por cadeias de outros tipos de moléculas ligadas covalentemente geralmente de origem mineral são *inorgânicos*. As unidades que se repetem ao longo das cadeias poliméricas e que caracterizam a composição química dos polímeros são conhecidas como *meros* ou *unidades repetitivas* e podem variar na forma como se repetem ao longo da cadeia de modo a formar cadeias lineares, reticuladas ou ramificadas, o qual influencia fortemente as propriedades de interesse.

A orientação dos substituintes dos meros, que possuem grupos pendentes em relação ao plano formado pela cadeia principal em um polímero supostamente linear, é denominada *taticidade* e pode configurar-se em três diferentes formas:

- *Polímeros isotáticos* são aqueles que as ramificações R estão todas voltadas ao mesmo lado do plano, como representado pela Figura 1.

Figura 1- Exemplificação de um polímero isotático.

- *Polímeros sindiotáticos* são aqueles que as ramificações R têm alternância de orientação em relação ao plano, como representado pela Figura 2.

Figura 2- Exemplificação de um polímero sindiotático.

- *Polímeros atáticos* são aqueles que as ramificações R não têm regularidade de orientação em relação ao plano, como representado pela Figura 3.

Figura 3- Exemplificação de um polímero atático.

O *grau de polimerização*, número médio de meros, além de relação direta com a resistência mecânica também determina linearmente o comprimento médio de uma cadeia polimérica e a massa molar média de um polímero.

Quando um polímero é constituído por duas ou mais unidades químicas repetitivas diferentes ele é denominado *copolímero* e há varias formas como essas unidades diferentes podem se arranjar: com alternâncias aleatórias das espécies ao longo da cadeia (*aleatório*, **A-A-B-A-B-A-B-B-A-A-B-B-A-B-A-B-A**), variando sistematicamente de uma espécie para outra ao longo da cadeia (*alternado*, **A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A**) e com um conjunto de uma espécie alternado por outro conjunto (*segmentados*, **...A-A-A-A-A//B-B-B-B-B-B-B//.../A-A-A-A-A//B-B-B-B-B...**). E para cada forma teremos propriedades físicas diferentes para um mesmo copolímero. Outro fator que também afeta as propriedades físicas

de um dado polímero é a conformação que se originam de rotações presentes em torno das ligações covalentes, as diferentes conformações e intensidade de forças de coesão presentes em um polímero dão origem a estados *amorfos* (enovelamento ao acaso, sem regularidade espacial) e *cristalinos* (regularidade espacial).

A cristalização é dificultada pelo alto grau de polimerização e somente em condições especiais é alcançada, mas a cristalização total é inatingível (exceto em condições especiais em líquidos/solução). Na maioria dos casos encontramos um sistema na forma de *semicristalino* (polímero parte amorfo e cristalino) e o grau de cristalinidade é particular dependente de fator estrutural e sua história térmica. Nos polímeros semicristalinos, a parte cristalina (denominados de cristalitos) apresenta um espectro de difração espalhamento de raios-X com reflexões estreitas devido a periodicidade da estrutura. Já o espectro de raios-X da região amorfa é constituído por bandas largas (halo amorfo) devido a desordem estrutural das cadeiras (4).

Quanto ao arranjo das cadeias poliméricas, os polímeros podem apresentar diferentes estruturas e morfologias. Usualmente, na escala de micrometros podemos encontrar organização com formação de cristalitos que se repetem, emaranhados por regiões amorfas, ao longo de todo o material, visíveis a microscópio óptico, mostrado na Figura 4a. Estes cristalitos são formados por lamelas, estrutura ordenada composta por região amorfa e cristalina, com espessuras de aproximadamente 4-40 nm ao longo do plano da rede, mas muitas vezes sua espessura pode se estender por mais de 100 nm em outra direção. Em amostra cristalizada por fusão, as lamelas são superestruturas aproximadamente esféricas (poliedral) chamadas “esferulitos”, que tem diâmetro na faixa de micrometros a milímetros. Geralmente os esferulitos têm dimensões maiores que o comprimento de onda da luz visível, além de ser o maior responsável pelo espalhamento de luz, apesar de ter a aparência branca na maioria dos polímeros semicristalinos (homopolímeros amorfos que carecem de tais superestruturas são geralmente transparentes). Os centros dos esferulitos são os centros de nucleação do material. As lamelas crescem radialmente contrárias ao centro, e as cadeias são orientadas tangencialmente, como apresentado na Figura 4b (5). A organização mesomórfica compõe se por unidades moleculares organizadas de formas diferentes que podem ser

resgatados a partir de medidas de espalhamento de raios-X de alto ângulo (WAXS) como representado na Figura 4c.

Figura 4- a) Exemplificação de cristalitos presentes em polímeros organizados em escala mesoscópica, b) Típica estrutura lamelar de um polímero cristalino, com região cristalina e amorfa alternada e c) Organização na escala molecular.

Porém, alguns polímeros não apresentam estruturas organizadas com esferulitos devido a uma maior desordem estrutural. Neste caso, as estruturas cristalinas podem estar embebidas aleatoriamente na região amorfa, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5- Exemplo de polímero sem formação de esferulitos.

Quando a estrutura molecular, polímeros semicristalinos podem assumir estrutura helicoidal que é classificada como m_n hélices, onde m denota o número de unidades de repetição estrutural por estrutura de repetição da hélice e n corresponde ao número de voltas ao longo do eixo da hélice. Existe hélice típica ou simples cuja projeção no plano perpendicular ao eixo da cadeia tem m rotações simétricas ao longo do seu centro. Hélice simples é composta por uma translação da cadeia por cada unidade de repetição, combinada

com uma rotação da cadeia por 360° n/m desconsiderando os extremos da cadeia. Outra m_n hélices tem uma estrutura não imediatamente condizente com helicoidal, como é o caso de todas as cadeias trans do polietileno que podem ser classificadas como 2_1 hélice.

O eixo da rede é usualmente escolhido como o mesmo do eixo ao longo da cadeia, que na maioria das vezes é perpendicular a superfície lamelar. Conseqüentemente as seções ligadas de uma cadeia estão localizadas nas regiões cristalinas e amorfas como na Figura 4b.

Após aquecimento ocorre uma pré-fusão que corresponde a um decréscimo gradual da cristalinidade em polietileno e outros polímeros simples. No mesmo tempo dados de raios-X mostram aproximadamente constantes ou mesmo um aumento médio da espessura cristalina, é claro que região amorfa cresce mais forte com a temperatura.

Dinâmica molecular representa uma característica marcante no comportamento microscópio de polímeros sólidos, expandindo a tradicional imagem estática de sua microestrutura: um típico grupo metil em temperatura ambiente executa rotações de 10^9 vezes por segundo em torno dos seus três eixos, anéis de fenileno podem girar 180° em polímeros vítreos (mais que 10^6 vezes por segundo em policarbonato em temperatura ambiente). Mesmo um movimento local tem que ser relatado em estrutura polimérica: deve de alguma forma ser possível por arranjos de cadeia em torno de anéis de fenileno. Em lamelas cristalinas bem organizadas de muitos polímeros, movimento de grande amplitude pode ocorrer. Por exemplo, segmentos de cadeia longa têm mostrado sofrer saltos helicoidais envolvendo rotações em passos maiores que 100° . A passagem do defeito que causa tal rotação também gera translação da cadeia pelo menos em uma unidade repetitiva. Muitos destes deslocamentos resultam em difusão da cadeia ou seu transporte. Este processo dinâmico implica novamente em um caráter micro estrutural: translação da cadeia através dos cristalitos deve ser acomodada em uma porção de cadeias na região amorfa, assim o comprimento das cadeias emaranhadas flutua no tempo e espaço. Deve ser mantido em mente que acima da sua temperatura de transição vítrea, as cadeias na parte amorfa ou um segmento pequeno do polímero não ocupa uma posição fixa no espaço, mas sim exhibe considerável amplitude de deslocamento (1).

Dinâmica molecular influencia em propriedades macroscópicas dos materiais. Por exemplo, pode ser percebido a partir do comportamento dinâmico mecânico e dielétrico do material. Ou seja, tanto o módulo dinâmico mecânico como a permissividade elétrica do material são dependentes da existência de processos relacionados a dinâmica das cadeias poliméricas. Isso fica evidente em experimentos de relaxação dinâmico-mecânica (DMA) (1), onde a amostra é excitada mecanicamente variando a frequência e mantendo a amplitude constante, registrando o decaimento da amplitude em função do tempo as cadeias poliméricas irão absorver energia em faixas de frequência características. Em alguns materiais poliméricos, processos dinâmicos determinam a faixa de temperatura de utilização: em temperaturas muito baixas, onde o movimento molecular local cessa, a dissipação de energia devido ao movimento deixa de existir. Neste caso, o material geralmente se torna quebradiço. Já em altas temperaturas, alta amplitude dinâmica, a translação da cadeia polimérica pode ocorrer, conduzindo a uma dramática diminuição da resistência do material. Assim, o requisito para um material polimérico ser duro e resistente pode se resumir como segue: restrição de movimentos é bom, portanto muito movimento é ruim.

Estudo de relaxação dielétrica e dinâmica mecânica tem estabelecido que polímeros tipicamente apresentem processos de relaxação de apreciável amplitude com tempos de correlação que excedem a faixa de pico segundos. Tempo de correlação tem dependência bem definida com a temperatura. Processos de relaxação são tradicionalmente conhecidos como α, β, γ , etc., com α aparecendo em maior temperatura e menor frequência. Esta notação não leva em conta a natureza molecular destes processos. Antes do advento de técnicas de espectroscopia de RMN, a base molecular de algumas destas relaxações foi bastante especulativa. O processo α em polímeros amorfos é diretamente relacionado a transição vítrea (por exemplo em PMMA), enquanto que em polímeros semicristalinos é atribuído a movimentos nos cristalitos ou em dobraduras da cadeia na interface amorfo cristalino. Relaxação β pode ser forte quando devido transição vítrea na região amorfa, em polímeros cristalinos, neste caso a relaxação β corresponde a T_g , já que a relaxação α corresponde a dinâmica na fase cristalina, ou fraca quando devido a grupos laterais como no PMMA. Já a

relaxação γ é usualmente relacionada com movimentos muito localizados, por exemplo, rotações de grupos CH_3 . O acoplamento ou fusão dos mecanismos de dinâmica ainda é uma questão não investigada em detalhes molecular. Por exemplo, o processo dinâmico α baseado em rotações helicoidais pode ser superior T_g (relaxação β ou γ) de modo a permitir translação e rearranjo de segmentos da cadeia (1).

Em materiais não poliméricos, exceto algumas exceções, a diferenciação de fases conhecidas (cristalino, líquido e gasoso) é determinada por mudança de estados caracterizados por pontos de ebulição e fusão bem definidos. Mas o comportamento dos polímeros é mais complexo. Uma característica de polímeros vítreos (presença de estado amorfo) é a *transição vítrea* (**T_g**), temperatura pela qual define uma transição de estado sólido para borrachoso (não líquido) na ausência de cristalização. Outra temperatura característica, quando um polímero cristalino passa por estado semicristalino para um líquido é a *temperatura de fusão* (**T_m**), a localização desta temperatura é média devido a variação dos tamanhos dos cristais formados (cristais menores fundem antes de maiores); e é definida como uma transição termodinâmica de primeira ordem ou descontinuidade na derivada primeira da energia livre de *Gibbs*, ou seja, uma descontinuidade no volume.

Ou seja, acima da T_m um polímero semicristalino é *visco elástico*, com sua viscosidade dependente da massa molar, pois o aumento do tamanho da cadeia dificulta o movimento molecular. Entre T_m e T_g a porção amorfa se comporta como um líquido super-resfriado devida a porção cristalina, que atua como reforço no comportamento mecânico da amostra. Abaixo da T_g o polímero semicristalino é rígido e as partes amorfas e cristalinas se comportam independentemente (6).

2.2 Semicondutores orgânicos

Com a invenção do transistor em meados da metade do último século, semicondutores inorgânicos como Si e Ge começaram a assumir o papel de material dominante na eletrônica

antes dominada por metais. Posteriormente, iniciou um desenvolvimento no final do século 20 que levou a onipresença de microeletrônica dos semicondutores em nosso cotidiano. Agora, no começo do século 21, podemos estar diante de uma nova revolução eletrônica que foi possível devido ao desenvolvimento e entendimento de uma nova classe de materiais, comumente conhecidos como Semicondutores Orgânicos. O enorme progresso neste campo tem sido impulsionado por expectativa de realizar novas aplicações, tais como fonte de luz e displays flexíveis, circuitos integrados impressor de baixo custo e células solares plásticas.

Rigorosamente falando, semicondutores orgânicos não são tão novos. O primeiro estudo de fotocondutividade de cristais de antracenos um protótipo de semicondutor orgânico datam ao início do século 20. Mais tarde, desencadeada por descoberta da eletroluminescência nos anos 60, cristais moleculares foram imensamente investigados por muitos pesquisadores. Esta investigação pode estabelecer os processos básicos envolvendo excitação óptica e transporte de portadores de carga. Desde os anos 70 o sucesso na síntese e controle da dopagem de polímeros conjugados estabeleceu a segunda importante classe de semicondutores orgânicos o qual foi agraciada com Premio Nobel em Química no ano 2000 (5).

O interesse em semicondutores orgânicos não dopados reviveu nos anos 80 devido a demonstração do aumento de eficiência em células fotovoltaica incorporando um material orgânico com hetero-junção do tipo p e n bem como o primeiro sucesso na fabricação de transistores de filmes finos de polímero conjugado e oligômeros. O principal ímpeto veio da demonstração do alto desempenho de diodos eletroluminescentes de polímeros conjugados. Devido ao largo esforço de acadêmicos e industriais, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) tiveram rápido progresso e levaram rapidamente ao primeiro produto comercializado composto de display OLED. Outra aplicação de semicondutores orgânicos será em circuito lógico com transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) ou células orgânicas fotovoltaicas (OPVCs) podem ser criados em um futuro próximo (5).

Entre os materiais poliméricos, os polímeros conjugados ilustrados na Figura 6, são compostos orgânicos cuja estrutura química apresenta alternância de ligações duplas e simples

entre os carbonos da cadeia. Essa alternância entre ligações simples e duplas, e o fato dessas ligações possuírem comprimentos diferentes (defeito de Piers) faz com que as estruturas eletrônicas dos polímeros conjugados possam ser descritas através da teoria de bandas, ou seja, elas possuem caráter semicondutor. Tipicamente os polímeros conjugados possuem *gaps* que variam de 1,5 a 3 eV, por isso, o caráter semicondutor e a capacidade de absorver luz no visível.

Figura 6- Polímeros Conjugados evidenciado pela alternância de ligações duplas e simples na cadeia principal.

O primeiro Polímero Orgânico condutor descoberto foi o *trans*-Poliacetileno (7), que despertou o interesse de outros cientistas tornando possível a descoberta de polímeros conjugados emissores de luz, polímeros capazes de emitir radiação na região do visível quando excitados por algum agente externo (8,9).

Uma primeira estrutura polimérica eletroluminescente encontrada foi o PPV (1989), que emitiu luz na região do verde amarelado e é preparado através de reação específica, a mais difundida foi desenvolvida por Wessling em 1960 (10). O problema principal com o PPV é ser insolúvel, outro problema enfrentado por pesquisadores da área foi a facilidade com que os polímeros degradavam, devido ao excesso de luz na presença de oxigênio perdendo assim algumas propriedades desejadas. Além da dificuldade de obter polímeros que emitissem em regiões de alto *band-gap* (11).

Assim, iniciou a busca por polímeros mais eficientes que os da família do PPV. A classe que surgiu e hoje é uma das mais utilizada foi a família dos Polifluorenos (PF em que sua estrutura é ilustrada na Figura 7), apresentando grande sucesso nas aplicações eletrônicas, alta eficiência de emissão no azul e a facilidade de serem sintetizados de modo a formar

copolímeros com outros polímeros emissores de luz, um deles o PPV, podendo assim emitir em toda a faixa do visível (12,13).

Figura 7- Estrutura química exemplo de um polifluoreno.

Existem duas maiores classes de semicondutores orgânicos que são os materiais de baixo peso molecular e polímeros, ambos têm em comum um sistema de conjugação eletrônica π formado por um orbital p_z no átomo de carbono híbrido sp^2 responsável pelas propriedades eletro-óptico do material. A ligação π é considerada fraca em comparação a ligação σ formada pela cadeia principal da molécula, pois a ligação σ ocorre no eixo internuclear enquanto a ligação π é lateral ao eixo. Portanto, a baixa excitação eletrônica de moléculas conjugadas é de transição $\pi-\pi^*$ com gap de energia tipicamente entre 1,5 a 3 eV levando a absorção ou emissão no faixa espectral do visível como representado na Figura 8. O gap de energia pode ser controlado através do grau de conjugação da molécula, quanto maior é o comprimento de conjugação maior será o comprimento de onda da luz emitida ou absorvida. Por exemplo, o benzeno absorve em 255 nm, antraceno em 380 nm e o pentaceno em 580 nm.

Figura 8- Um exemplo de um sistema conjugado simples do eteno com ligações π e σ . Níveis de energia de uma molécula conjugada π onde a excitação eletrônica de menor energia é entre o orbital ligante π e o anti-ligante π^* .

Uma diferença entre materiais de baixo peso molecular e polímeros conjugados é o método usado na formação de filmes finos. Materiais de baixo peso molecular usualmente são depositados na fase gasosa por sublimação ou evaporação, enquanto polímeros conjugados são processados em solução por técnicas de impressão ou spin-coating (que é basicamente a deposição do polímero em solução conhecida sobre uma matriz que se encontra em rotação controlada).

A natural ligação em semicondutores orgânicos é fundamentalmente diferente dos seus homólogos semicondutores inorgânicos. Moléculas de cristais orgânicos têm ligação de van der Waals que são consideradas fracas se comparada com ligações covalentes presente nos semicondutores inorgânicos como o Si e o GaAs. As consequências são vistas em propriedades mecânicas e térmicas como redução da dureza e menor temperatura de fusão (*melting*), mas suas propriedades mais importante são devido a uma fraca deslocalização da função de onda eletrônica entre moléculas próximas que implica nas suas propriedades ópticas e condutoras.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO EXPERIMENTAL

Nesta seção descrevemos de forma simplificada as técnicas de caracterização utilizadas nesta dissertação. Como já mencionado, não é nosso objetivo fazer uma descrição aprofundada nem descrever detalhes específicos das técnicas, mas somente apresentar alguns princípios físicos básicos e as informações que podem ser obtidas para facilitar o entendimento das análises realizadas.

3.1 Espectroscopias Ópticas

Quando radiação eletromagnética atravessa camadas sólidas, líquidas, ou gasosas, determinadas frequências desta radiação são removidas seletivamente por absorção, um processo em que energia eletromagnética é transferida para átomos ou moléculas que constituem a amostra. A absorção promove nestas partículas transições entre seus estados de energia promovendo-as para um ou mais estados excitados de mais alta energia.

De acordo com a Teoria Quântica, átomos e moléculas possuem um número de níveis de energias discretos e para ocorrer absorção de radiação a energia do fóton da radiação eletromagnética absorvida na transição deve ser exatamente igual à diferença de energia entre dois estados da espécie absorvente. Uma vez que o conjunto de estados de energia é único para cada espécie, um estudo da frequência da radiação absorvida fornece um meio de caracterização da amostra. Este é o princípio geral da espectroscopia de absorção que pode ser realizada em diferentes faixas de frequências do espectro eletromagnética, por exemplo, radio (RMN), micro-ondas (EPR), infravermelho (FTIR, Raman), visível (absorção óptica), raios-X (absorção de raios-X), etc.

Comprimento de onda na faixa do visível e ultravioleta tem energia suficiente para causar transições somente em elétrons ligados periféricamente, ou seja, elétrons que não estão próximos ao núcleo do átomo. Já frequência na faixa dos raios-X são algumas ordens maiores em magnitude de energia e tem capacidade de interferir em elétrons próximos ao núcleo do átomo.

Em matéria condensada, espectros de moléculas poliatômicas são mais complexos que o espectro atômico, pois o número de estados de energia é muito maior que em um átomo isolado. Isso ocorre porque além dos estados eletrônicos, há também estados de energia associados a vibração e rotação das moléculas, de modo que:

$$E = E_{\text{eletrônico}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}} \quad (1)$$

Em que $E_{\text{eletrônico}}$ descreve energia associada aos estados eletrônicos das moléculas referentes as diversas ligações eletrônicas. O segundo termo $E_{\text{vibracional}}$ do lado direito da equação (1) refere-se à energia associada com as vibrações inter-atômicas presente em algumas moléculas. Comumente, uma molécula tem muito mais níveis de energia vibracionais que níveis de energia eletrônicos. Finalmente, $E_{\text{rotacional}}$ referente a energia devido a vários movimentos de rotação presentes em uma molécula, novamente o número de níveis de estados rotacionais são maiores que os de estados vibracionais. Assim, para cada estado de energia eletrônico de uma molécula, normalmente existem vários estados vibracionais possíveis. E para cada estado de energia vibracional, numerosos estados de energia rotacionais são possíveis. Como consequência, o número de possíveis níveis de energia de uma molécula é normalmente ordens de magnitude maior que em partículas atômicas.

Na Figura 9 está representada em gráfico a energia associada com alguns estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula orgânica fluorescente. A linha nomeada como E_0 representa a energia eletrônica de uma molécula em seu estado fundamental, ou seja, estado eletrônico de menor energia; as outras linhas nomeadas como E_1 e E_2 representam a energia de dois estados eletrônicos excitados. As linhas classificadas como e' 's representam as energias associadas com os níveis de energia eletrônico/vibracional.

Figura 9- Diagrama parcial do nível de energia de uma molécula orgânica fluorescente (14).

Podemos ver na mesma Figura 9 que a diferença de energia entre o estado fundamental e um estado eletrônico excitado é maior se comparado com a diferença de energia entre um estado vibracional e um dado estado eletrônico (tipicamente se diferem por um fator de 10 à 100). As setas na Figura 9a descrevem algumas transições resultantes de absorção da radiação. Radiação na faixa do visível causa excitação de um elétron de E_0 para algum nível vibracional n em E_1 (apenas quatro de n estados vibracionais são mostrados na Figura 9). As frequências de absorção são dadas por n equação, que podem ser formuladas como:

$$\nu_i = \frac{1}{h}(j - E_0) \quad (2)$$

Onde $j = e'_i$ e $i=1,2,3,...,n$.

Similarmente, se o segundo estado eletrônico tem m níveis vibracionais, o qual só quatro são mostrados, frequências de absorção da radiação ultravioleta são ditados por m equações da mesma forma da equação (2) onde $j = e''_i$ e $i=1,2,3,...,m$.

Finalmente, como mostrado na Figura 9a radiação infravermelha menos energética somente pode promover transições sobre k níveis vibracionais do estado fundamental. Aqui, k frequências de absorção são dados pela equação (2) onde $j = e_i$ e $i=1,2,3,...,k$.

Embora não sejam mostrados na Figura 9, níveis de energia rotacionais são associados com cada nível vibracional. A diferença de energia entre eles é pequena relativo a diferença de energia entre estados vibracionais. Transições entre estados rotacionais têm radiação na faixa de comprimento de onda de 0.01 a 1 cm, o qual incluem radiações de micro-ondas e infravermelho distante.

Absorção vibracional pura é observada na região do infravermelho, onde a energia da radiação é insuficiente para causar transições eletrônicas. Tais espectros apresentam espaçados e estreitos picos de absorção resultante de transições dos vários níveis vibracionais quânticos, mostrado na Figura 9a e classificados como transições IR. Variações em níveis rotacionais podem dar origem a uma série de picos em cada estado vibracional, mas em amostra líquidas e sólidas essas transições são difíceis de serem detectadas. Transições rotacionais puras em gases podem ser observadas na região do micro-ondas.

O tempo de vida do estado excitado de um átomo ou molécula excitada por absorção da radiação é pequeno devido a existência de vários processos de relaxação que permite o retorno para o estado fundamental. Como mostrado na Figura 9b relaxação não radiativa envolve baixa energia em uma série de pequenos passos, a excitação energética é convertida em energia cinética de colisão com outras moléculas, que resulta em um minúsculo aumento de temperatura resultante do sistema. Como na Figura 9c relaxação pode ocorrer por emissão de radiação fluorescente. Além de outras formas de relaxação que ainda não entraremos em detalhes.

Radiação eletromagnética é produzida quando partículas excitadas (íons, átomos ou moléculas) relaxam para níveis de menor energia liberando seu excedente de energia na forma de fótons. Em moléculas os níveis eletrônicos e vibracionais dependem da orientação e proximidade dos dipolos moleculares o que tornam o espectro de absorção e luminescência dependente da conformação molecular.

3.1.1 Fluorescência e fosforescência

Fluorescência e fosforescência são processos analiticamente importantes processos de emissão em que átomos ou moléculas são excitados por absorção de um feixe de radiação eletromagnética e quando retornam para o estado fundamental emitem radiação. Fluorescência ocorre mais rapidamente que fosforescência levando um tempo de 10^{-5} s ou menos depois da excitação. Emissão fosforescente ocorre em um período de tempo maior que 10^{-5} s e a emissão de radiação pode estar presente mesmo depois de horas da irradiação de excitação cessar.

Fluorescência ressonante descreve um processo em que a radiação emitida é idêntica em frequência da radiação empregada na excitação. Na Figura 9a,c as linhas nomeadas 1 e 2 ilustram este tipo de ressonância, que é mais comum em átomos no estado gasoso que não possuem estados vibracionais sobrepostos aos níveis de energia eletrônica.

Fluorescência não ressonante o qual é o contrário do caso ressonante, pois no caso não ressonante a frequência da radiação emitida é diferente da radiação de excitação, e pode ocorrer na irradiação de moléculas em solução, nos estados sólidos ou gasosos. Como mostrado na Figura 9a, absorção da radiação promove as moléculas aos estados vibracionais de algum nível de energia eletrônicos. O tempo de vida destes estados vibracionais tem ordem de 10^{-15} s, muito menor que o tempo de vida de um estado eletrônico excitado (10^{-8} s). Portanto em média relaxação vibracional ocorre antes da relaxação eletrônica. Como uma consequência, a energia de radiação emitida é menor que a energia da radiação absorvida por um fator igual a energia vibracional excitada. Por exemplo, na Figura 9a a energia absorvida da absorção denotada de 3 é igual a $(e_4'' - E_0)$, desde que a energia da radiação fluorescente ainda seja dada por $(E_2 - E_0)$. Assim a radiação emitida tem uma frequência menor ou maior comprimento de onda que a radiação que excita a fluorescência. Este desvio em comprimento de onda para menor frequência é frequentemente chamada de desvio de Stokes. Fosforescência ocorre quando a molécula excitada relaxa para um estado eletrônico excitado

metaestável (chamado de estado tripleto), o qual tem um tempo de vida médio maior que 10^{-5} s.

3.1.2 Fluorescência e fosforescência em polímeros conjugados

Como já mencionado, quando uma substância absorve alguma forma de energia, parte pode ser reemitida na forma de radiação eletromagnética na região do espectro visível. Este fenômeno é denominado luminescência ou fluorescência. A luminescência envolve no mínimo dois passos: a excitação do sistema eletrônico do sólido estudado e a subsequente emissão de fótons. Estes passos podem ou não estar separados por processos intermediários.

Figura 10- Esquemática representação dos espectros de uma molécula orgânica em diferentes ambientes, onde Δ_1 e Δ_2 denotam desvios sofridos nos espectros devido a imersão em solvente e amostra no estado sólido respectivamente.

Em polímeros conjugados a luminescência depende em primeira ordem do gap de energia entre o HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dos polímeros, que é inversamente proporcional ao comprimento de conjugação. Logo, uma vez que a luminescência de um sistema polimérico depende do grau de conjugação do mesmo, efeitos relacionados à desordem conformacional das cadeias afetam diretamente este processo (15,16,17). No entanto, outros processos que envolvem interações intercadeias também podem afetar a foto (excitação com luz) e eletroluminescência (excitação com corrente elétrica) destes materiais. De fato, é de consenso geral que: i) emissão envolvendo cadeias isoladas (conhecido como *intrachain excitons*) só é possível em soluções diluídas; ii) mudanças na configuração morfológica dos polímeros, por exemplo pelo uso de diferentes solventes na fabricação de filmes, tem considerável efeito nas propriedades fotofísicas do material; iii) a formação de agregados moleculares diminui a eficiência da foto emissão (6). Outro aspecto importante é que os processos citados anteriormente são dependentes da temperatura, o que torna importante estudar as variações da fotoluminescência dos polímeros com a temperatura e correlacionar com propriedades intrínsecas como estrutura, morfologia e dinâmica dos polímeros.

Devido a fraca deslocalização eletrônica causada pela alternância de ligações duplas e simples de carbono, o espectro de absorção e luminescência de primeira ordem de sólidos moleculares orgânicos são similares aos espectros na fase gasosa ou em solução. Porém, vibrações intramoleculares desempenham um importante papel em espectro do estado sólido e estes modos vibracionais podem ser decisivos mesmo em temperatura ambiente. No entanto, espectros do estado sólido podem diferir devido a regra de seleção, intensidade das interações e a posição energética, além da estrutura do cristal ou o empacotamento da cadeia do polímero diferenciar em anisotropia. Portanto, sólidos orgânicos desordenados usualmente apresentam um espectro largo, como representado na Figura 10.

3.1.3 Espectroscopia Raman

Como a absorção de luz na região do infravermelho pode levar a transições entre estados de energia vibracionais e rotacionais, e a interação da molécula com campo eletromagnético na forma de espalhamento também pode levar a excitação vibracional e rotacional. Espalhamento é uma colisão entre uma molécula e um fóton na qual energia e momentum são transferidos entre o par participante da colisão. A espectroscopia Raman é um tipo de espectroscopia baseada no chamado espalhamento Raman, em que a frequência da luz espalhada fica dependendo dos modos de vibração e rotação moleculares. Assim, a espectroscopia Raman complementa a espectroscopia de absorção no infravermelho, pois como se tratam de processos físicos distintos, as transições observadas obedecem a uma regra de seleção diferente, ou seja, modos ativos em espectroscopia Raman podem não ser ativos em espectroscopia de Absorção no infra-vermelho IR e assim vice-versa (14). Por exemplo, o modo de estiramento em uma molécula diatômica homonuclear é ativo por Raman, mas inativo por infravermelho. Em espectroscopia de Absorção no infravermelho, a regra de seleção para a absorção de radiação por uma vibração molecular é a de que o momento de dipolo elétrico da molécula varie quando os átomos forem deslocados uns em relação aos outros. Esta mudança de dipolo não necessariamente necessita ser permanente. Já a regra de seleção para a espectroscopia Raman de uma vibração é a de que a polarizabilidade da molécula deve mudar durante a vibração.

Uma molécula que possui pelo menos uma frequência vibracional característica ν_{vib} , quando esta é imersa em uma região com campos eletromagnéticos o campo elétrico distorce ligeiramente a molécula porque a valência negativa dos elétrons e o núcleo positivo criam uma força na direção contrária ao campo que induz um momento de dipolo μ_{ind} com mesma frequência do campo. O momento de dipolo é linearmente proporcional a magnitude do campo elétrico, e α é uma constante de proporcionalidade chamada polarizabilidade, equação (3). A polarizabilidade é uma quantidade anisotrópica e seu valor depende da direção do campo elétrico relativo ao eixo da molécula.

$$\mu_{ind}(t) = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (3)$$

A polarizabilidade depende do comprimento de ligação e durante uma vibração molecular pode ser escrita como:

$$\alpha(x) = \alpha(x_e) + x \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=x_e} + \dots \quad (4)$$

em que x_e representa a posição de equilíbrio da molécula. Portanto durante uma vibração molecular o momento de dipolo induzido pela radiação pode ser escrito como

$$\mu_{ind}(t) = \alpha(x_e) E_0 \cos 2\pi\nu t + \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=x_e} x_{max} E_0 [\cos(2\pi\nu + 2\pi\nu_{vib})t + \cos(2\pi\nu - 2\pi\nu_{vib})t] \quad (5)$$

Assim, um momento de dipolo variante no tempo irradia luz de mesma frequência que o momento de dipolo, ou seja, pela equação (5) as frequências possíveis são ν , $\nu - \nu_{vib}$ e $\nu + \nu_{vib}$, em que estas frequências são conhecidas respectivamente como Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Portanto, além do espalhamento da luz na frequência de incidência, a luz também é espalhada em frequências correspondentes a excitação e desexcitação vibracional. Além de termos de maior ordem na expansão da polarizabilidade também levarem a luz espalhada nas frequências $\nu \pm 2 \nu_{vib}$, $\nu \pm 3 \nu_{vib}$, ..., mas devido a baixa intensidade nestas frequências em comparação as frequências primárias estes termos se tornam desprezíveis.

De acordo com a equação (5) as intensidades dos picos de frequências de Stokes e anti-Stokes só são diferentes de zero se o termo $(d\alpha/dx)_{x=x_e}$ é diferente de zero, ou seja, só existem modos ativos em Raman se a polarizabilidade variar com a vibração ou rotação molecular (18).

A Figura 11 representa esquematicamente a espectroscopia Raman em termos de níveis de energia. Uma molécula interage com um fóton de energia $h\nu$ que eleva o sistema a um estado de energia, não necessariamente existente na molécula, conhecido como estado virtual, que é possível graças a alta potência da fonte excitante. Para o caso do sistema, após a relaxação deste estado virtual, decair para um estado de energia maior ao que se encontrava inicialmente, ocorreu uma excitação e o pico espectral é denominado de Stokes. Porém se

após a relaxação do estado virtual o sistema decai para um nível de energia menor ao antes da excitação ocorreu uma desexcitação e a banda espectral denominada banda de anti-Stokes.

Figura 11- Representação esquemática de espalhamento Raman. O pico espectral resultante de uma excitação vibracional é conhecido como pico de Stokes, e o pico espectral originário de uma desexcitação vibracional é chamado de pico de anti-Stokes.

Tabela 1- Principais linhas, e seus assinalamentos, de espectro Raman do PPV.

Banda de absorção (cm ⁻¹)	Assinalamentos
1624	Estiramento de C=C do grupo vinil
1583	Estiramento de C-C do grupo fenil
1514	Estiramento de C=C do grupo fenil
1326	Estiramento de C=C e torção de C-H do grupo vinil
1170	Torção do grupo CH aromático
960	Torção fora do plano de CH do grupo vinileno

Na tabela 1 são apresentados alguns modos ativos Raman para os oligômeros contendo unidades de PV, correspondentes aos espectros visualizados na Figura 12, e a partir deste é possível tirar algumas informações importantes a respeito da estruturação da molécula. Por exemplo, a banda de absorção em 960 cm⁻¹ não é permitida em estrutura planar, isto é, se os anéis fenílenos da cadeia principal estiverem todos no mesmo plano. A razão entre as intensidades das bandas de 1170 ou 1514 cm⁻¹ e relação a banda em 1624 cm⁻¹ também estão relacionados com o grau de planaridade dos anéis fenílenicos, que é maior quanto maior for a razão entre essas bandas (19). Um exemplo está mostrado na referencia (20), onde o espectro Raman de oligômeros contendo unidades de PV foi medido em função da temperatura. Como pode ser observado na Figura 12 a razão entre as intensidades das bandas em 1170 e 1514 cm⁻¹

¹ em relação a banda em 1624 cm^{-1} aumenta com a diminuição da temperatura devido ao aumento de planalidade dos anéis de fenileno.

Figura 12- Espectros Raman em função da temperatura retirado da referencia (20).

3.2 Calorimetria diferencial de varredura DSC

Uma técnica bastante usada para determinação das temperaturas de cristalização, evaporação, sublimação, desidratação, transições, fusão T_m , transição vítrea T_g , etc, é a calorimetria diferencial de varredura (*differential scanning calorimetry*, DSC). O instrumento, representado esquematicamente na Figura 13, possui dois compartimentos em que ambos são aquecidos de modo a permanecerem na mesma temperatura. Em um dos compartimentos (A) depositamos um cadinho com algumas gramas da amostra a ser estudada e o outro (R) é mantido uma amostra padrão, que pode ser um cadinho de mesmo material vazio. A diferença de potencia (ou fluxo de calor) necessária para manter os recipientes na mesma temperatura é

registrada e se torna calor específico com o intermédio de uma calibração utilizando material puro (Índio ou Safira) cujo calor específico é conhecido (6).

Figura 13- Representação esquemática de um instrumento de DSC.

Podemos classificar um evento como endotérmico quando ocorre a absorção de calor e exotérmico quando ocorre a liberação de calor da amostra em relação a referência. E devido a característica específica do evento podemos classificá-lo, por exemplo, mudança na linha de base endotérmica pode ser evidencia de uma transição de segunda ordem que é característica de transição vítrea, ilustrado como 1 na Figura 14, enquanto uma banda exotérmica é característica de uma estruturação na amostra, ilustrado como 2 na Figura 14 . Enquanto que um pico endotérmico bem evidente é relacionado a uma transição de primeira ordem ou descontinuidade na derivada primeira da energia livre de *Gibbs* que é característica de uma fusão, representado pelo número 3 na Figura 14.

Figura 14- Ilustração de uma curva característica de um termograma de DSC em que 1 representa um transição vítrea, 2 uma organização estrutural na amostra e 3 uma fusão.

3.3 Difração de Raios-X

Difração é a interferência provocada por um objeto na trajetória do feixe de radiação eletromagnética e que possui dimensões comparáveis com os comprimentos de onda da radiação.

Em 1912, Max Von Laue sugeriu que radiação na faixa dos raios-X poderiam ser difratada por cristais, pois percebeu que os respectivos comprimentos de onda eram compatíveis com as separações entre os planos da rede do cristal, logo depois foi confirmada por Walter Friedrich e Paul Knipping e atualmente é uma técnica poderosíssima para determinação das estruturas.

Os raios-X é uma radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m que são normalmente gerados por elétrons de alta energia bombardeados em um metal resfriado. Os elétrons são desacelerados ao penetrarem no metal e geram radiação num intervalo contínuo de comprimento de onda. Superposto a este espectro contínuo pode aparecer alguns máximos estreitos de elevada intensidade que provêm de colisões dos elétrons do feixe com os elétrons das camadas internas dos átomos. Quando a colisão arranca um elétron de camada interna, outro elétron do átomo de energia mais elevada ocupa a vacância e emite o excesso em forma de fóton com energia de raios-X e a radiação emitida por este átomo que teve um elétron da camada interna retirado recebe o nome da camada atingida. Porém, cada vez mais difração de raios-X faz uso de radiação disponível a partir de fontes síncroton, gerada no anel de aceleração de um síncroton onde um feixe de elétrons acelerados viaja e em virtude da aceleração centrípeta que sofrem geram constantemente radiação eletromagnética na região com ampla faixa de frequência incluindo o infravermelho e os raios-X. A radiação síncroton é muito intensa aumentando a sensibilidade da técnica, mas seu porte e custo são intensos.

O método original de von Laue consistia em passar um feixe de raios-X de ampla faixa de comprimento de onda através de monocristais e registrar a figura de difração fotograficamente. A idéia era que um cristal poderia não estar adequadamente orientado para

atuar como uma rede de difração para um único comprimento de onda, mas, independente da sua orientação, a difração poderia ocorrer para um dos comprimentos do amplo intervalo de comprimentos adotado no feixe.

Outra técnica desenvolvida por Peter Debye e Paul Scherrer e, independentemente, por Albert Hull é a utilização da uma radiação monocromática em uma amostra reduzida a pó, pois pelo menos algum cristalino vai estar orientado de modo a ocorrer a difração. Nos difratômetros de pó modernos as intensidades são monitoradas eletronicamente enquanto o detector gira em torno da amostra num plano contendo o raio incidente (21).

Para materiais cristalinos periódicos que apresentam planos paralelos igualmente espalhados a uma distância de feixe monocromático, a condição para que haja interferências construtivas e destrutivas é visualizável através da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (6)$$

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço entre planos do cristal e θ ao ângulo de difração. De acordo com a Figura 15 um feixe monocromático (linha tracejada 1) incide sobre o plano do cristal gerando duas linhas de difração, linhas tracejadas 2 e 3, com diferentes ângulos em relação ao plano e a diferença entre estas linhas de difração dão origem ao padrão de difração que depende da diferença de caminho óptico $n\lambda$ traçado pela luz (representado esquematicamente pelas linhas cheias) (4).

Figura 15- Representação de uma difração de raios-X em um cristal periódico.

Até agora tratamos apenas de cristais periódicos, porém em um sistema polimérico isto se torna ainda mais complicado, pois como apresentado no capítulo 2 desta dissertação, polímeros semicondutores não apresentam estrutura periódica bem definida. Mas podemos encontrar alguma organização que caracteriza como os polímeros se organizam microscopicamente porém não tão organizados como nos policristais. Policristais podem ser constituídos por diversos monocristais distribuídos isotropicamente que formam anéis concêntricos e bem definidos no difratograma de raios-X o que torna possível identificar diversos planos dos monocristais. Um difratograma de raios-X em polímero característico apresenta anéis largos (halos), anéis concêntricos e arcos de difração, que tornam possíveis serem associados como distancias intermoleculares menos organizadas ou mais organizadas. Por exemplo, um polímero que tenha organização em relação ao empilhamento entre os planos de um agregado molecular representados por linhas paralelas na Figura 16 e na dimensão do agregado representados por elipses na Figura 16 resultam em gaussianas nos espectros de espalhamento de raios-X. A largura de meia altura (δ) tem relação com a distribuição dos tamanhos ou distancias e o máximo da gaussiana (ρ) representa o valor médio daquela organização, como representado na Figura 16. O vetor de difração q no espaço recíproco é relacionado com a distância no espaço real por $d = 2\pi/q$.

Figura 16- Representação de um polímero semicristalino com organização entre planos e dimensão de agregados.

3.4 Ressonância Magnética Nuclear RMN

Origem e detecção do sinal de RMN

A Ressonância Magnética Nuclear como todas as formas de espectroscopia, se baseia na interação da radiação eletromagnética com a matéria. A interação de uma onda eletromagnética na faixa de radiofrequência com o momento magnético dos núcleos atômicos na presença de um campo magnético externo possibilita o estudo da matéria via técnicas de Ressonância Magnética Nuclear. O núcleo atômico é formado por prótons e nêutrons, partículas que possuem momento angular tanto orbital como de spin. Associado a esses momentos angulares existem momentos magnéticos, de modo que um núcleo possua um momento angular total ($\mathbf{J}$) ao qual está associado um momento magnético ($\boldsymbol{\mu}$), que são relacionados por $\vec{\mu} = \gamma \vec{J}$, sendo γ a razão giromagnético, que é uma constante característica de cada tipo de núcleo específico. Na presença de um campo magnético uniforme $\vec{B}$, os momentos magnéticos nucleares interagem com este, provocando um desdobramento de energia devido ao conhecido efeito Zeeman Nuclear. Adotando a direção do campo magnético como direção $\hat{z}$, $\vec{B} = B_o \hat{z}$, a energia de interação do momento magnético com o campo é dada por $E = -\mu_z B_o$, onde a quantização da componente z do momento magnético é expressa matematicamente como $\mu_z = m \hbar \gamma$, Com $m = -I$ a I em passos inteiros, sendo I o valor do spin nuclear $I = J / \hbar$, ou seja, os níveis de energia são restritos devido aos valores de I , havendo $(2I+1)$ níveis. Portanto, a diferença de energia entre os dois níveis sucessivos é $\Delta E = \hbar \gamma B_o$, sendo $\gamma B_o = \omega_o$ chamada de frequência de Larmor. Como a maioria dos núcleos têm γ da ordem de MHz/Testa, para campos magnéticos da ordem de Tesla as frequências de transição são da ordem de MHz, ou seja na faixa de ondas de rádio. Portanto, RMN é um fenômeno de muito baixa energia, o que por um lado reduz drasticamente a sua sensibilidade, comparado com as espectroscopias ópticas, por exemplo, por outro lado lhe confere uma característica única, que é a facilidade de se manipular a forma das excitações e mesmo os estados de spin nuclear. Isso faz com que hoje exista uma enorme variedade de métodos de RMN (mais de mil métodos), que são aplicados em física, química, biologia, medicina, etc.

Numa amostra diamagnética macroscópica há cerca de 10^{23} núcleos que na ausência de campo magnético tem seus movimentos magnéticos orientados aleatoriamente. O momento magnético total de uma amostra constituída por vários núcleos é denominada de magnetização nuclear, sendo dada por $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$. Assim, na ausência de um campo magnético externo, não existe uma orientação privilegiada para os momentos magnéticos dos núcleos. Portanto teremos todas as orientações possíveis com igual probabilidade, resultando em uma magnetização total da amostra nula. A aplicação do campo magnético $\vec{B} = B_o \hat{z}$, e o fato do sistema de spins estar em equilíbrio térmico a uma temperatura T, faz com que a ocupação dos estado de energia Zeeman (diferentes orientações dos momentos magnéticos em relação a $\vec{B}$) seja definida pelo campo magnético aplicado e pela temperatura. Admitindo que logo após a aplicação do campo magnético o sistema encontra-se em equilíbrio, surge uma diferença de população que é dada pela distribuição de Boltzmann. Isso ocorre devido ao fenômeno da relaxação spin-rede, que pode ser sucintamente compreendido como uma tendência do sistema de spins em atingir um estado de equilíbrio térmico com a rede (vizinhanças do núcleo) após uma perturbação. O estabelecimento da distribuição de população dos níveis de spin nuclear de acordo com a distribuição de Boltzmann faz com que a população de spins nucleares em cada nível cresça com a energia, o que significa que existirá uma diferença de população entre os níveis sucessivos. No caso de spins $\frac{1}{2}$ essa diferença de população é dada por $\frac{N_+}{N_-} = \exp\left\{-\frac{\hbar\gamma B_o}{KT}\right\} \Rightarrow N_- - N_+ \approx \frac{\hbar\gamma B_o}{k_B T} N$, onde N_+ e N_- representam a população de spins nuclear em cada nível e N o número total de spins na amostra. Uma vez que associado a cada spin nuclear está associado um momento magnético com orientação definida pela distribuição de Boltzmann, fazendo com que a amostra seja magnetizada, ou seja exista uma magnetização total $M_0 = \sum_i \mu_{iz}$ na direção do campo magnético, que é proporcional a diferença de população $N_- - N_+ \approx \frac{\hbar\gamma B_o}{k_B T} N$. Para B_o da ordem de alguns Teslas, a razão entre a diferença de populações dos níveis Zeeman e o total de núcleos é de aproximadamente 10^{-6} , o que significa que a magnetização total é muito pequena (parte por milhão – ppm).

Após a aplicação do campo B_o , surge uma magnetização de equilíbrio. Uma maneira eficaz de perturbar o sistema, é aplicando um campo magnético oscilante perpendicular ao campo B_o , pois somente a componente perpendicular a $\vec{M}$ pode causar um torque efetivo sobre a mesma, obtendo desta forma uma eficiência maior na perturbação do sistema. Se a frequência desse campo for muito próxima a frequência de precessão dos momentos magnéticos, podem ser induzidas transições entre os níveis de energia, alterando assim as suas populações, e conseqüentemente tirando o vetor magnetização do equilíbrio. Com isso, podemos manipular a magnetização da amostra, aplicando pulsos de RF.

A Figura 17 ilustra o que acontece com a magnetização após a aplicação de pulsos de RF. Para ter uma idéia mais pictórica do fenômeno é conveniente adotar um sistema de coordenadas que gira (SG) com frequência ω próximo a frequência de Larmor dos spins nucleares. Neste sistema de coordenadas, a magnetização nuclear executará um movimento de precessão em torno o campo magnético $\vec{B}_{eff} = (B_o - \omega/\gamma)\hat{z}$. Logo se a frequência do sistema de coordenadas girante estiver em ressonância com a frequência de Larmor $\omega = \gamma B_o$ o campo magnético efetivo sentido pela magnetização no SG é nulo, ou seja não haverá precessão. Por outro lado se além do campo B_o for aplicando também um campo magnético de rádio frequência $\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t)\hat{x}$, este campo será estático e na direção $\hat{x}$ do SG. Isso significa que o único campo magnético sentido pela magnetização será o campo $\vec{B}_1 = B_1\hat{x}$ e portanto, ela irá executar um movimento de precessão em torno deste campo, conforme mostrado na Figura 17. Se o campo de RF for interrompido em um certo instante τ_1 , (pulso de RF) a magnetização terá girado um ângulo $\theta = \gamma B_1 \tau_1$ em relação a direção z, ou seja, é possível retirar a magnetização de sua situação de equilíbrio aplicando um pulso de RF. No sistema de coordenadas estático o que acontece é um movimento do tipo espiral esférica, tal como mostrado na Figura 17.

Figura 17- a) Pulso de RF visto no referencial estático. b) Mesmo pulso visto no sistema de coordenadas girantes.

Imediatamente após a aplicação de um pulso de RF de $\pi/2$, a magnetização irá girar no plano xy apenas na presença de B_0 , com a frequência de Larmor. Normalmente, em um espectrômetro de RMN, uma bobina que é utilizada para aplicar os pulsos de RF é empregada também para a detecção do sinal. O movimento de precessão da magnetização $\vec{M}$ nada mais é do que um pequeno ímã, logo ocorrerá uma variação de fluxo de campo magnético no interior da bobina de RF e, segundo a Lei de indução de Faraday, surgirá uma força eletromotriz nos terminais da mesma na forma $S(t) = M_0 \cos(\omega t) e^{-t/T_2^*}$, onde o termo de decaimento se refere a perda de coerência que a magnetização sofre devido as interações de spin nuclear (interações anisotrópicas) e a não homogeneidades do campo. Este sinal é universalmente denominado FID (*Free Induction Decay*), que significa a precessão livre dos spins após o pulso de RF, ilustrado na Figura 18a parte real e parte imaginária na Figura 18b.

Comumente trabalha-se com amostras contendo várias frequências de ressonância, de maneira que os sinais podem se sobrepuser, dificultando a determinação das frequências corretas. Para sanar esse problema, o FID, é usualmente representado através de sua Transformada de Fourier (TF), que corresponde à uma forma simplificada de ilustrar em gráfica a intensidade do sinal, proporcional ao número de spins que formaram a magnetização resultante, em função da frequência, mostrado na Figura 18c.

Figura 18- a) Parte real do sinal adquirido pelo receptor. b) Parte imaginária do sinal adquirida pelo receptor. c) Sinal após a Transformada de Fourier

RMN de Alta Resolução em Sólidos

Interações internas de spin nuclear

Todas as aplicações de RMN para caracterização do estado sólido dependem do comportamento da interação interna de spin. A interação interna de spin é associada com o acoplamento do spin nuclear, por exemplo, campos magnéticos originados por movimentos orbitais dos elétrons induzidos por um campo magnético estático (interação deslocamento químico – CS) e interação de spins nucleares através de seus momentos de dipolo magnético (interação dipolar – DD). Essas interações são anisotrópicas, sendo representadas por tensores. Em um sistema de eixos principais que diagonaliza o tensor da interação (Sistema de eixos principais – SEP) os tensores podem ser caracterizados por três valores principais, isto é, R_{xx} , R_{yy} e R_{zz} ou de forma equivalente pelo valor isotrópico $R_{iso} = (R_{xx} + R_{yy} + R_{zz})/3$, que representa o valor médio, da interação, o parâmetro de anisotropia $\delta = (R_{zz} - R_{iso})/3$, que representa o grau de anisotropia da interação e o parâmetro de assimetria $\eta = (R_{yy} - R_{xx})/\delta$ que representa o desvio a simetria do tensor em relação a simetria axial. Usando propriedades de rotação destas interações em primeira ordem a contribuição da frequência de RMN para cada uma das interações pode ser escrita como:

$$\omega = \omega_{iso} + \omega_{aniso}(\theta, \phi) = \gamma B_0 \left[R_{iso} + \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \right] \quad (7)$$

Onde os ângulos θ e ϕ representam os ângulos esféricos que descrevem a orientação do campo magnético $\vec{B}_0$ no SEP do tensor da interação. É interessante notar que como o SEP é

fixo em relação a orientação molecular, as frequências de RMN em estado sólido dependem da orientação da molécula. Por exemplo, na interação dipolar entre um núcleo de carbono e um hidrogênio, temos que $R_{\text{iso}} = 0$ e $\eta = 0$ (de fato é uma característica da interação dipolar de modo geral) e o valor principal R_{zz} está orientado ao longo da direção do vetor internuclear C-H, sendo então o ângulo θ , o ângulo entre o campo magnético $\vec{B}_0$ e o eixo C-H. Isso faz com que a frequência de RMN traga informação sobre a orientação dos segmentos moleculares além de ser sensível a mudanças nessas orientações, ou seja, a dinâmica molecular. Assim, O cálculo dos parâmetros do tensor R_{iso} , δ e η bem como as orientações dos ângulos (θ e ϕ) é um dos principais objetivos da espectroscopia de RMN do estado sólido. Em princípio, eles podem ser obtidos diretamente pela forma de linha de RMN para uma dada interação. De fato, em amostras policristalinas ou amorfas mesmo para uma única interação de spin nuclear o espectro de RMN contém várias frequências (cada uma representando uma orientação distinta de uma dada molécula, por exemplo). Em outras palavras, os espectros de sólidos são muito alargados na presença das interações anisotrópicas. Valores típicos são até 5 kHz para a interação de deslocamento químico, até 100 kHz para interação dipolar magnética. Além disso, núcleos situados em moléculas distintas sentem interações internas distintas e o espectro de RMN é uma superposição da contribuição de todas as interações, tornando o alargamento ainda maior. Note, porém que em solução (especificamente soluções isotrópicas) a média dos valores anisotrópicos das interações internas é nula devido ao rápido movimento molecular e portanto o alargamento não existe e as linhas de RMN tem larguras da ordem de alguns Hz. Em resumo, existem diversos fatores que acarretam mudanças em experimentos de RMN e que dificultam a obtenção dos parâmetros que caracterizam a interação interna dos spins em estado sólido. Assim, para obter informações sobre as características dessas interações sua relação com a estrutura local e dinâmica molecular nos materiais é necessário projetar especificamente o experimento a ser realizado.

Particularmente para sólidos orgânicos, onde os núcleos mais importantes hidrogênio, carbono, nitrogênio e fósforo têm spin 1/2, as duas interações de spin nuclear que dominam o espectro de RMN são a interação de deslocamento químico e a interação dipolar magnética entre núcleos de mesma espécie (homonuclear) ou de espécies diferentes (heteronuclear).

Interações dipolares magnéticas e deslocamento químico têm frequências de ressonância com dependência anisotrópica que provocam um alargamento do sinal mencionado acima. A RMN de alta resolução consiste em obter espectros em que os núcleos em segmentos moleculares diferentes possam ser distinguidos (como em RMN de solução), mas para isso há muitos problemas para serem resolvidos:

- O alargamento devido à anisotropia do deslocamento químico.
- O alargamento devido às interações dipolares heteronucleares tipicamente (^{13}C , ^1H) e dipolares homonucleares entre os hidrogênios.

Como veremos a seguir, precisaremos de uma combinação de várias técnicas para se resolver estes problemas.

Outra característica das interações de spin nuclear que merece ser mencionada diz respeito a sua localidade. A interação de deslocamento químico é definida pelas características da nuvem eletrônica ao redor do núcleo. Portanto, é extremamente local e muito sensível a variações na constituição química e na estrutura local das moléculas, já que tanto mudança no caráter como na orientação das ligações químicas afetam a estrutura eletrônica ao redor do núcleo. A interação dipolar heteronuclear também tem caráter bastante local já que os campos magnéticos dipolares decaem com $1/r^3$, onde r é a distância internuclear. De fato para um par carbono hidrogênio, podemos desprezar a interação dipolar para distâncias maiores que 4 Angstroms, o que é de extrema importância para alguns estudos que serão apresentados a seguir. No caso da interação dipolar homonuclear, embora também varie localmente com $1/r^3$, a situação é mais complicada, devido aos efeitos denominados de multi-spin. Neste caso, a energia associada a um par de núcleos onde um dos núcleos tem *spins up* e o outro tem *spins down*, isto é, estados do tipo $|\uparrow\downarrow\rangle$ ou $|\downarrow\uparrow\rangle$, é invariante sobre uma troca dos dois spins. Uma vez que no Hamiltoniano na interação dipolar homonuclear existem termos do tipo $I_1^+ I_2^-$ e $I_1^- I_2^+$ (termos de flip-flop), trocas como $|\uparrow\downarrow\rangle \Rightarrow |\downarrow\uparrow\rangle$ ou $|\downarrow\uparrow\rangle \Rightarrow |\uparrow\downarrow\rangle$ são induzidas pela interação dipolar. Isto faz com que ocorra uma troca de magnetização entre os núcleos. No caso de um sistema de muitos spins acoplados essa transferência de magnetização entre os vários spins pode ocorrer sucessivamente, fazendo

com que a interação dipolar homonuclear tenha um efeito de longo alcance, conferindo um caráter não local a interação dipolar homonuclear. Esse fenômeno é denominado difusão de spin e no caso de núcleos de ^1H pode chegar a distância de centenas de nanômetros (1).

Rotação em torno do ângulo mágico (em Inglês, “Magic Angle Spinning”, MAS)

Como pode ser visto na equação (7) as interações deslocamento químico anisotrópico e interações dipolares têm dependência geométrica do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$ que causam um alargamento considerável dos sinais RMN em sólidos. Vamos considerar por exemplo a interação de deslocamento químico com $\eta = 0$. Neste caso θ é o ângulo entre o eixo z do SEP e o campo magnético $\mathbf{B}_0$. Usualmente representa-se um eixo principal como um vetor que aponta na direção deste eixo e cuja magnitude representa o valor principal correspondente. Por exemplo, o vetor indicado com σ_{zz} (usaremos σ para representar os valores principais do tensor de deslocamento químico) na Figura 19 indica o eixo principal do SEP correspondente ao valor principal R_{zz} . Se adquirirmos um espectro de RMN na presença desta interação somente observamos um padrão largo, denominado espectro de pó e que está ilustrado na Figura 20a. A função $(3\cos^2\theta - 1)$ é nula para $\theta = 54,74^\circ$ (ângulo mágico), então se todos os eixos principais σ_{zz} estivessem orientados neste ângulo em relação a $\vec{B}_0$ a anisotropia da interação dipolar se anularia. Mas como em um sólido não cristalino não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo esse ângulo mágico, precisamos em média que todos os vetores da interação fiquem ao longo de uma direção que faz o ângulo mágico com $\vec{B}_0$ (22,23). Para isso a solução é causar uma rotação macroscópica rápida na amostra em torno de um eixo localizado a um ângulo de $54,74^\circ$ com a direção de $\mathbf{B}_0$, como mostrado na Figura 19. Repare que somente as componentes anisotrópicas em média seriam anuladas, restando ainda os valores isotrópicos das interações. Esta técnica é denominada rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). De fato, embora aqui tenhamos apenas dado uma idéia do procedimento e usado a interação de deslocamento químico e $\eta = 0$, ele é válido também para a interação dipolar magnética ou deslocamento químico com $\eta \neq 0$. A teoria formal da técnica MAS pode ser encontrada em vários livros especializados em RMN de sólidos (1,22).

Figura 19- Ilustração da rotação macroscópica da amostra em torno do ângulo mágico.

Para anular ou reduzir consideravelmente as componentes anisotrópicas das interações a frequência de rotação macroscópica da amostra deve ser comparável à largura da banda estática. Essa condição, facilmente satisfeita para a anisotropia dos deslocamentos químicos, cujas anisotropias estão na faixa de até 10 kHz, mais dificilmente, para os acoplamentos dipolares heteronucleares, cujas anisotropias estão na faixa de até 30 kHz, interações dipolares homonucleares, cujas anisotropias estão na faixa de até 100 kHz, ou a interações quadrupolares, que podem ir das dezenas de kHz aos MHz. Quando a frequência de rotação da amostra ν_r for menor que a largura espectral estática, o sinal isotrópico aparece ladeado de réplicas do sinal, denominados de bandas laterais, as quais são separadas de ν_r . Se ν_r for baixo, as intensidade das bandas laterais continuam a delinear o espectro estático, mas quando ν_r aumenta essas intensidades diminuem rapidamente e as bandas laterais afastam-se da linha central isotrópica, representado na Figura 20. Por isso que conseguimos diferenciar os picos isotrópicos das bandas laterais, pois mudando ν_r as bandas laterais se movimentam enquanto que o pico central isotrópico permanece estacionário.

Figura 20- Espectros RMN sob MAS para diferentes frequência do rotor evidenciando as bandas laterais.

Outra maneira de ver o efeito da técnica MAS é observando a fase acumulada pela magnetização transversal durante seu movimento de precessão quando a técnica é aplicada. Com a rotação da amostra sob um ângulo θ , a frequência de RMN adquire uma dependência temporal periódica $\theta(t)$ e $\phi(t)$, com o período igual ao período de rotação, e conseqüentemente a frequência de deslocamento químico ($\omega_{CS} = \omega_{iso} + \omega_{CSA}(\theta, \phi)$) também tem a mesma periodicidade. Assim a fase acumulada pela magnetização transversal em um tempo t é dado por:

$$\Phi_{CSA}(t) = \int_0^t (\omega_{iso} + \omega_{CSA}(t')) dt' = \omega_{iso} t + \int_0^t \omega_{CSA}(t') dt' \quad (8)$$

Logo a cada período ou uma rotação completa a fase acumulada devido a anisotropia é nula, ou seja a defasagem acumulada na primeira metade do ciclo desaparece ao fim da segunda metade do ciclo de rotação. Na visão dos spins se todos os momentos magnéticos dos núcleos estiverem em fase inicialmente eles voltaram a ficar após um período de rotação, ou seja produz-se um eco conhecido como eco rotacional e aparecem a cada período de rotação da amostra t_r . Note que a parte isotrópica da interação de deslocamento químico é independente da orientação e não está sujeita a defasagem, assim podemos definir a fase total acumulada durante um período de rotação como sendo somente a componente isotrópica, pois a componente anisotrópica é anulada. Se a rotação da amostra é baixa de modo que durante a aquisição do sinal vários ecos rotacionais contribuirão para o sinal de RMN no tempo (FID) e após a transformada de Fourier aparecerão como uma modulação periódica do espectro (bandas laterais). Porém, se a frequência de rotação da amostra for aumentada os ecos rotacionais apareceram mais juntos no domínio do tempo e, portanto, mais afastados no domínio da frequência, resultando no afastamento das bandas laterais Figura 20b,c. Para frequências de rotação maiores que a anisotropia da interação as bandas laterais não aparecerão e portanto não haverá ecos rotacionais. De fato a observação das bandas laterais pode ser útil pois a análise de suas intensidade permite estimar os valores principais do tensor da interação de spin nuclear. Para a interação de deslocamento químico, Herzfeld e Berger (24) propuseram que através da razão entre os picos das bandas laterais e o pico da linha

central (pico isotrópico) é possível quantificar os valores principais dos tensores do deslocamento químico.

No entanto, em muitas situações é desejável que durante um período de tempo a dependência da fase acumulada pela magnetização transversal dependa da anisotropia da interação, mesmo usando MAS. Isso pode ser conseguido utilizando um trem de pulsos π adequadamente sincronizados com a rotação da amostra, o que é comumente denominado de reintrodução da interação ou *recoupling*. Como já mencionado, sob MAS a fase acumulada pela magnetização transversal devido a anisotropia de deslocamento químico em um período de rotação é nula, isto é:

$$\Phi_{CS}(t_r) = \int_0^{t_r} (\omega_{iso} + \omega_{CSA}(t')) dt' = \omega_{iso} t_r + \int_0^{t_r} \omega_{CSA}(t') dt' = \omega_{iso} t_r \quad (9)$$

A aplicação de um pulso de π em $t_r/2$ inverte a frequência de precessão de modo que após t_r a fase acumulada fica:

$$\Phi_{CS}(t_r) = \int_0^{t_r/2} (\omega_{iso} + \omega_{CSA}(t')) dt' - \int_{t_r/2}^{t_r} (\omega_{iso} + \omega_{CSA}(t')) dt' = +2 \int_0^{t_r/2} \omega_{CSA}(t') dt' = 2\Phi_{CSA}\left(\frac{t_r}{2}\right) \quad (10)$$

Logo a fase acumulada devido ao CSA não mais se anula. Se um trem de pulsos de π for aplicado a cada meio período de rotação durante n períodos de rotação da amostra, o mesmo raciocínio leva a:

$$\Phi_{CS}(nt_r) = 2n\Phi_{CSA}\left(\frac{t_r}{2}\right) \quad (11)$$

Logo, mesmo com o uso de MAS a parte anisotrópica da interação contribui para a fase acumulada, o que a torna dependente da orientação molecular.

Desacoplamento

Como mencionado anteriormente, as interações relevantes para núcleos com spin $\frac{1}{2}$ são o deslocamento químico e as interações dipolares homonuclear e heteronuclear. No caso específico de núcleos pouco abundante, por exemplo o ^{13}C , a interação dipolar homonuclear

entre eles pode ser desprezada, restando o deslocamento químico, a interação dipolar heteronuclear $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ e homonuclear entre os hidrogênios. Geralmente, as interações dipolares heteronuclear e homonuclear predominam no espectro, tornando-se extremamente difícil observar o deslocamento químico, já que o espectro resultante é uma superposição que torna praticamente impossível observar padrões de pó de deslocamento químico para ^{13}C com a presença das interações dipolares com os hidrogênios. Existem técnicas tradicionais capazes de eliminar ou reduzir drasticamente estes efeitos. Dentre essas técnicas, a mais utilizada é o método de desacoplamento heteronuclear por irradiação contínua.

No caso específico de sistemas com núcleos de ^{13}C e ^1H , o desacoplamento é feito através da redução do campo magnético efetivo produzido pelo dipolo magnético do núcleo ^1H ao longo da direção $\hat{z}$, a partir da aplicação de um campo de radiofrequência contínuo, que mantém o momento de dipolo magnético do mesmo em alta rotação. Deste modo, o valor médio do campo de dipolo magnético na posição do núcleo ^{13}C na direção $\hat{z}$ torna-se nulo não afetando o espectro RMN do núcleo ^{13}C , pois as frequências de ressonância dos dois núcleos são muito distintas para altos campos magnéticos externos.

A técnica comentada acima elimina o efeito da interação heteronuclear no espectro de RMN de um dado núcleo. Porém, obviamente não funciona no caso interação homonuclear, já que ambos os spins acoplados sentiriam o mesmo efeito da RF usada no desacoplamento. Para eliminar a interação dipolar homonuclear é necessário utilizar esquemas de desacoplamento especiais, o chamado desacoplamento homonuclear. Uma dessas técnicas é chamada de desacoplamento homonuclear de *Lee-Goldburg* (LG), onde um pulso de RF aplicado fora de ressonância de uma quantidade $\Delta\Omega$ de modo que o campo efetivo sentido pelos spins esteja a $54,7^\circ$ do eixo z do sistema de coordenadas girante. Isso faz com que em média o termo da interação dipolar magnética homonuclear, que é proporcional a $3I_z^1 I_z^2 - \vec{I}^1 \cdot \vec{I}^2$, onde I representa os operadores de spin dos dois núcleos acoplados, seja nulo, eliminando assim o efeito da interação dipolar homonuclear. Em uma variante mais sofisticada, o offset de ressonância é alternado entre valores $\pm \Delta\Omega$, aumentando a eficiência do desacoplamento. Neste caso a técnica passa a se chamar *Frequency Switched Lee Goldberg* (FSLG) (1,22)

Polarização Cruzada CP

Esta é uma das técnicas mais utilizadas em experimentos de alta resolução em sólidos, junto a rotação em torno do ângulo mágico e o desacoplamento heteronuclear (CPMAS), sendo indispensável no estudo de núcleos pouco abundantes, como é o caso do isótopo ^{13}C do carbono. Esta técnica se aproveita da interação dipolar heteronuclear, comumente entre ^1H e ^{13}C , pela qual se faz a transferência de magnetização cruzada, ou seja, entre núcleos diferentes. É claro que o hidrogênio é muito usado como fonte de magnetização devido a sua abundância, e ao alto valor de sua razão giromagnética, que comparada a do ^{13}C é cerca de 4 vezes maior. Para isso faz-se o sistema entrar em ressonância através da aplicação de pulsos de RF com amplitudes $\gamma_H B_{1H}$ e $\gamma_C B_{1C}$ simultaneamente nos dois núcleos, pois nessa condição a transferência é maximizada se $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$ (condição de Hartmann-Hahn), ou seja, se a condição é satisfeita, quando os campos de RF para ^1H e ^{13}C , B_{1H} e B_{1C} respectivamente, são aplicados simultaneamente, teremos a transferência de polarização que pode induzir um aumento máximo na intensidade do sinal de RMN do ^{13}C de um fator 4 (1,22), relativo à magnetização direta dos núcleos de ^{13}C que seria obtida através da polarização da magnetização ao longo de B_0 e posterior pulso $\pi/2$.

Além disso, magnetização nuclear leva um tempo T_1 para voltar ao seu estado de equilíbrio, ao longo de B_0 , logo em uma excitação direta dos núcleos de ^{13}C , para repetir o experimento para acumular o sinal, teríamos de aguardar um intervalo de tempo de aproximadamente 5 vezes o T_1 do ^{13}C para que a magnetização retornasse completamente a seu estado de equilíbrio. Nos experimentos CP ao invés de esperarmos a relaxação do ^{13}C , o tempo de espera para a aquisição do experimento é de $5T_1$ do ^1H já que a fonte de magnetização é exatamente este núcleo. Como o em sistemas poliméricos o T_1 do ^1H é usualmente 10 vezes mais curto que o de carbono isso representa um ganho considerável em termos de tempo de experimento. Vale lembrar que experimentos de polarização cruzada não revelam a quantidade de núcleos de um dado tipo, como em espectros obtidos com um pulso $\pi/2$, pois a eficácia da transferência depende da magnitude do acoplamento dipolar, que pode variar de acordo com o tipo de grupo químico. Dessa forma os espectros obtidos são apenas qualitativos, no sentido que não revelam a abundância de um dado tipo de grupo

químico na amostra, mas a informação sobre a presença de diferentes grupos químicos revelada através frequência de deslocamento químico é preservada.

A combinação das técnicas de desacoplamento Heteronuclear, MAS e CP em um único experimento foi proposto por Schaefer na Stejskal e de certa forma marcou o nascimento da espectroscopia de alta resolução em sólidos via RMN para núcleos pouco abundantes. Com o uso dessa técnica é possível obter espectros onde a presença de diferentes grupos químicos pode ser identificada.

Técnicas de RMN para estudo de dinâmica molecular

Dipolar Chemical Shift Correlation – DIPSHIFT

A metodologia de RMN denominada *Dipolar Chemical Shift Correlation* (DIPSHIFT) utiliza a interação dipolar heteronuclear (no caso entre ^{13}C e ^1H) para sondar movimentos moleculares. A técnica DIPSHIFT serve para estudar movimentos moleculares no chamado regime intermediário (com tempos de correlação na faixa de μs a ms), fornecendo informações sobre a escala de tempo e em certa medida sobre a geometria de reorientação das moléculas.

Figura 21- a) Sequência DIPSHIFT: CP refere-se à Polarização Cruzada, FSLG é uma sequência de desacoplamento dipolar homonuclear Frequency Switched Lee-Goldburg, TPPM refere-se a uma sequência de desacoplamento dipolar heteronuclear Time Proportional Phase Modulation, t_1 é o tempo que mantemos FSLG ligado, t_2 é tempo de aquisição e t_r é o período de rotação da amostra, MAS. b) Curvas típicas de DIPSHIFT considerando diversos acoplamentos dipolares CH, $\langle\omega_{CH}\rangle/2\pi$ indicados na figura.

Como ilustrado pela Figura 21a, na técnica de DIPSHIFT a excitação ocorre via Polarização Cruzada (CP) ^1H para o ^{13}C . Após os pulsos de CP, a magnetização do ^{13}C

evolui livremente sob a interação dipolar heteronuclear ^{13}C - ^1H durante um período t_1 , que varia de zero a um período de uma rotação do rotor (MAS). Durante t_1 é aplicada uma sequência de desacoplamento homonuclear de ^1H *FSLG* para eliminar o acoplamento entre os núcleos de hidrogênio. A aplicação do desacoplamento homonuclear de ^1H é essencial, pois a interação dipolar entre os hidrogênios leva ao fenômeno denominado difusão de spins, ou seja, transferência de magnetização entre os ^1H que podem chegar a distância de centenas de nanômetros (25) como já mencionado, devido a esse fenômeno, um dado núcleo de ^{13}C fica em média acoplado com toda a rede de ^1H ao redor, ou seja a interação CH deixa de ser local (definida somente pelo hidrogênios a distâncias menores que 4 Angstroms). Portanto, com a aplicação do desacoplamento homonuclear o caráter local da interação dipolar CH é recuperado (26). Assim, durante o primeiro período de evolução, as magnetizações transversais do ^{13}C são moduladas pelo acoplamento local ^{13}C - ^1H . No restante do período, é aplicado o desacoplamento heteronuclear e exatamente após um período de rotação macroscópica, aplicamos um pulso de refocalização de 180° , no canal do ^{13}C que produzirá um eco de spin em $2t_r$, devido à refocalização da interação de deslocamento químico. No entanto, a amplitude deste eco será modulada pela evolução sob a interação dipolar ^{13}C - ^1H ocorrida durante t_1 . Medindo a amplitude do sinal em função de t_1 e, normalizando pela amplitude obtida para $t_1 = 0$, obtemos uma curva que inicia com amplitude 1 decai até um valor que depende da magnitude da interação dipolar magnética heteronuclear entre o núcleo de ^{13}C e o ^1H vizinho em $t_1 = t_r/2$ e retorna a 1 quando $t_1 = t_r$ devido a formação do eco rotacional da interação CH, Figura 21b. Logo, a magnitude da interação dipolar através do ajuste das curvas DIPSHIFT é possível ser obtida. Como a interação dipolar é promediada por movimentos moleculares rápidos, ver Figura 22, (tempos de correlação $\tau_c \sim \mu\text{s}$) é possível determinar a magnitude do acoplamento dipolar promediado pelo movimento ($\langle \omega_{CH} \rangle$), o que já provê alguma informação sobre o movimento molecular. Por exemplo, se o movimento é isotrópico $\langle \omega_{CH} \rangle = 0$ e a intensidade do eco no experimento de DIPSHIFT permanece constante independente de t_1 , ou seja, a curva DIPSHIFT é constante com amplitude 1. No entanto, se o movimento molecular não é isotrópico ou se somente parte das moléculas executam movimentos moleculares, $\langle \omega_{CH} \rangle$ não é totalmente promediado a zero, e,

conseqüentemente, mesmo com $\tau_c < 1 \mu s$ a curva decai para um valor que depende do grau de anisotropia do movimento molecular, Figura 22. Em outras palavras podemos utilizar as curvas de DIPSHIFT de regime rápido para inferir se a dinâmica molecular da referida cadeia é isotrópica ou se somente parte dos segmentos executam movimentos moleculares.

Figura 22- Curva característica DIPSHIFT para diferentes tempos de correlação de acoplamento dipolar CH.

Centerband-Only Detection of Exchange – CODEX

Para o estudo de dinâmicas moleculares lentas, isto é, com tempos de correlação da ordem de milissegundos a segundos, utilizaremos uma sequência de pulsos inserida dentro de um conjunto de técnicas conhecidas como RMN de *Exchange*, a qual é denominada *Centerband-Only Detection of Exchange* (CODEX) (27,28). No entanto, usaremos uma variante mais robusta da técnica CODEX denominada *Constant Time Recoupling of Anisotropies* (CONTRA) (29). As técnicas de *Exchange* essencialmente correlacionam mudanças na orientação dos SEP dos tensores de uma dada interação interna de spin nuclear anisotrópica induzidas por movimentos moleculares que ocorrem com tempos de correlação da ordem de milissegundos a segundos (ou, dinâmica lenta).

Em RMN de *Exchange* utilizando a anisotropia de deslocamento químico de núcleos de ^{13}C como sonda para o movimento molecular, utiliza-se de um pulso de excitação, que pode ser CP, para levar a magnetização a efetuar movimentos de precessão no plano transversal. Após a excitação, o sistema é deixado um período τ evoluindo. Devido a

dependência da interação de deslocamento químico com a orientação do tensor deslocamento químico em relação ao campo magnético campo estático $\mathbf{B}_0$, essa evolução ocorre com uma frequência $\omega_1(\theta_1, \Phi_1)$ que depende da orientação molecular. Logo, após decorrido o período τ é aplicado um pulso $\pi/2$, que leva novamente a magnetização para o eixo z , permanecendo um período denominado tempo de mistura t_m . Após decorrido t_m aplicamos novamente um pulso $\pi/2$ para levar a magnetização no plano transversal e o sinal é adquirido durante o período τ . Se durante o tempo de mistura ocorrer reorientação molecular, o segundo período τ é caracterizado por uma frequência $\omega_2(\theta_2, \Phi_2)$ diferente de $\omega_1(\theta_1, \Phi_1)$, resultando em um sinal que depende da correlação entre as frequências $\omega_1(\theta_1, \Phi_1)$ e $\omega_2(\theta_2, \Phi_2)$, ou seja da reorientação molecular. O problema presente nesta técnica é a falta de resolução no espectro, pois, a princípio, o experimento não poderia ser realizado sob MAS para não eliminar a anisotropia do deslocamento químico responsável pela informação sobre reorientação molecular. Assim, no experimento de Exchange estáticos não há resolução espectral, já que os espectros adquiridos são padrões de pó com larguras típicas de kHz para cada tipo de carbono. Isso impossibilita a definição do grupo químico que efetua a dinâmica, pois haverá uma forte superposição entre as linhas referentes aos diversos carbonos na molécula.

A técnica CODEX (*Centerband-Only Detection of Exchange*) contorna esta dificuldade por meio a aplicação de pulsos de RF sincronizados com a rotação da amostra, responsáveis por reintroduzir a anisotropia do deslocamento químico que seria perdida devido a rotação macroscópica. Nesta técnica a dinâmica lenta é observada individualmente, com alta sensibilidade, para cada sítio nuclear (devido à utilização da rotação da amostra em torno do ângulo mágico) como um decréscimo na intensidade das linhas detectadas como função de dois parâmetros experimentais, t_m e Nt_r . Como mostrado na Figura 23, a sequência CODEX é iniciada pela excitação da magnetização de ^{13}C (no caso utilizando CP). Após a excitação a magnetização evolui sob a ação da interação de deslocamento químico, pois é aplicado desacoplamento heteronuclear no canal do ^1H . O conjunto de pulsos π no canal do ^{13}C , que pode variar de 1,3,5,... pulsos localizados na metade de cada período de rotação macroscópica, tem a finalidade de reintroduzir a anisotropia de deslocamento químico invertendo a frequência durante a metade do período de rotação e evitando a formação do eco

rotacional, ou seja, fazendo com que a fase acumulada devido a evolução sob a anisotropia de deslocamento químico não seja nula em t_r . Antes de t_m é aplicado um pulso $\pi/2$ para a magnetização voltar para o eixo z e quando terminado t_m retorna-se novamente a magnetização ao plano transversal com um pulso $\pi/2$. Utiliza-se a seqüência de reintrodução citada anteriormente e então retorna-se a magnetização para o eixo z com um pulso $\pi/2$, e depois de aguardado um tempo t_z (múltiplo de t_r) aplica-se um pulso para se obter o FID. As fases dos pulsos são escolhidas de modo a amplitude de cada linha do espectro seja modulada por $S(t_m, Nt_r) = P_{12}(t_m) \langle \cos[\Phi_1(Nt_r) - \Phi_2(Nt_r)] \rangle$, onde $\Phi_i(Nt_r)$ é a fase acumulada devido a evolução sobre a anisotropia de deslocamento químico com a aplicação da seqüência de recoupling, N é o número de períodos de rotação utilizados na evolução, ver Figura 23, e $P_{12}(t_m)$ representa a probabilidade que a molécula tenha se reorientado durante t_m , isto é, a função de correlação do movimento molecular. Durante t_m , os distintos movimentos das moléculas do sólido alteram a freqüência de RMN dos spins nucleares, pois eles modulam as interações sentidas pelos núcleos atômicos. Deste modo, se não ocorre movimento molecular entre esses períodos (durante t_m) as fase são iguais e o fator de modulação é unitário. Mas se ocorrem reorientações moleculares durante t_m a diferença de fases não é nula e o fator de modulação é menor que um, acarretando numa diminuição da intensidade do sinal que depende das características do movimento molecular. Assim, o sinal CODEX adquirido em função de t_m permite a determinação do tempo de correlação, dependendo também da fração de sítios móveis, f_m , e do número de sítios acessíveis à dinâmica lenta. Por outro lado, a dependência do sinal com Nt_r depende essencialmente da diferença de fase $\Phi_1(Nt_r) - \Phi_2(Nt_r)$, ou seja, do ângulo de reorientação da molécula. Normalmente o sinal CODEX é subtraído daquele obtido em um experimento de referência e depois normalizado para eliminar efeitos de relaxação transversal durante Nt_r e longitudinal durante t_m . O sinal de referência é obtido usando um valor curto de t_m , $S_0 = S(0, Nt_r)$, de modo que não ocorra movimento molecular durante esse período. Obtém-se então o sinal de pure-exchange CODEX $\Delta S / S_0 = [S(t_m, Nt_r) - S(0, Nt_r)] / S(0, Nt_r)$. Na Figura 23b estão mostradas simulações de curvas típicas $\Delta S / S_0$ vs. t_m e $\Delta S / S_0$ vs. Nt_r , considerando movimentos com diferentes tempos de correlação e ângulos de reorientação, respectivamente. Na Figura 23b, estão

ilustradas curvas típicas CODEX vs. t_m e Nt_r considerando um movimento entre dois sítios, $M=2$. Neste caso consideraram-se todos os grupos participando da dinâmica molecular $f_m = 1$. Observa-se que $\Delta S/S_0$ tende a 0.5, quando $t_m \gg \tau_c$ e $Nt_r \gg 1/\delta_{CSA}$, onde δ_{CSA} é o parâmetro de anisotropia da interação de deslocamento químico. De fato, desprezando a presença de movimentos de regime intermediário, isto é, que promediam a interação de deslocamento químico durante Nt_r , as curvas CODEX tendem a $\frac{(M-1)}{M} f_m$ com $t_m \gg \tau_c$ e $Nt_r \gg 1/\delta_{CSA}$.

Figura 23- a) Sequência de pulso CODEX (os pulsos responsáveis pela reintrodução da anisotropia do deslocamento químico estão sombreados). B) curvas típicas de $\Delta S/S_0$ como função de t_m (a esquerda) e Nt_r (a direita).

Uma desvantagem da técnica CODEX é que para altos ângulos de reorientação (por exemplo 70° na Figura 23b, a direita) o sinal CODEX atinge o valor máximo já para $N=4$. Assim, para medir o crescimento do sinal com Nt_r para determinar o ângulo de reorientação é necessário realizar experimentos com diferentes t_r , ou seja com diferentes frequências de rotação da amostra. Porém, como a temperatura interna da amostra é modificada quando se gira com velocidades distintas, isso causa um efeito indesejado, já que faz com que cada ponto da curva de Nt_r seja de fato adquirido em temperaturas ligeiramente diferentes. Aqui

entra a técnica CONTRA, que é uma pequena modificação na técnica CODEX. A mudança aparece na substituição dos pulsos π entre colchetes na Figura 23 por três pulsos π da Figura 24, sendo que o grau de reintrodução da anisotropia é variado mudando a posição dos pulsos π das extremidades. Ou seja, quando os pulsos são aplicados em 0 e $2t_r$, respectivamente, $\Phi_i(0) = 0$ e quando os pulsos são aplicados em $t_r/2$ e $3t_r/2$ $\Phi_i(2t_r)$ tem o seu valor máximo (igual ao valor da técnica CODEX). Com isso consegue-se variar o grau de reintrodução da anisotropia sem alterar o número de pulsos π ou t_r , mas de modo que a intensidade do sinal como função de t_1 também proveja a informação sobre o ângulo de reorientação molecular.

Figura 24- Representação da alteração da sequência do CODEX para o CONTRA.

Ao ver a pequena modificação ocorrida na sequência CODEX para a nova metodologia CONTRA pode não se dar conta do verdadeiro ganho. Na técnica CONTRA não é mais necessário alterar a rotação macroscópica da amostra, que já é um ganho de tempo muito significativo, além de ter certeza que a amostra estará menos sensível a flutuação da temperatura devido ao uso da mesma frequência de rotação. O único parâmetro variável no experimento será t_1 , que é variado de zero até t_r para obter vários pontos na curva, de modo a determinar o ângulo de reorientação (29).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais escolhidos para este estudo apresentam números de unidades conjugadas bem reduzidas, possibilitando assim compreender qual é a interferência no empacotamento e dinâmica molecular a medida que aumentamos os números de unidades conjugadas. E para uma melhor compreensão dividimos em duas partes, sendo uma para cada classe de materiais, pois assim facilita o entendimento. A primeira parte foi reservada para oligômeros de fluorenos, enquanto que a segunda parte foi reservada para o estudo de copolímeros multiblocos.

Oligômeros de fluorenos

Devido as suas propriedades de transporte de cargas, polímeros conjugados têm grande potencial para serem empregados em diversas aplicações como materiais para uso em diodos emissores de luz, lasers, transistores de filmes finos, etc. Dispositivos eletroluminescentes em larga escala também podem ser obtidos devido a facilidade de obtenção e processamento desses materiais. No entanto, a eficiência da eletroluminescência (EL) e fotoluminescência (PL) é reduzida quando os polímeros conjugados apresentam processos de transferência intercadeias que surgem como consequência da tendência que esses materiais têm de formar agregados moleculares. Agregação molecular e, conseqüentemente, emissões eletro e fotoluminescentes, e o transporte de cargas podem ser parcialmente controladas pelas condições de processamento, mas dependem da microestrutura e da morfologia das cadeias poliméricas (30). Além dessa dependência com a microestrutura, a fotoluminescência e eletroluminescência são fenômenos correlacionados que também variam com a dinâmica e com a conformação das cadeias emissoras. Por exemplo, a eletroluminescência de dispositivos preparados com (Metil Etil Hexiloxi-PPV –MEHPPV) mostrou-se dependente da temperatura, sendo essa dependência associada com movimentos específicos das cadeias poliméricas (31). De fato, estudos prévios utilizando RMN,

fluorescência óptica, corrente termo estimulada, relaxação dinâmico-mecânica, mostraram que tanto as relaxações primárias como as secundárias dos polímeros (como por exemplo a dinâmica dos grupos laterais, relaxação β , ou da cadeia principal, relaxação α) tem uma influência considerável em sua foto emissão (32,33). Uma vez que todas essas propriedades são dependentes do tamanho das cadeias poliméricas, um estudo importante é a caracterização da agregação e da dinâmica molecular de grupos específicos em cadeias poliméricas com diferentes dimensões. Neste estudo, utilizamos além de RMN técnicas como: Espectroscopia de absorção UV-VIS e Calorimetria diferencial de varredura - DSC a fim de entender mais profundamente a agregação molecular, a estrutura e a dinâmica desses oligômeros. Elegemos oligômeros de fluorenos, não só pelo fato deste tipo de material ser hoje um dos mais utilizado na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, mas também devido a forte tendência de cristalização do polímero com alto peso molecular (3). De fato, em um estudo prévio, foi encontrado evidências, utilizando RMN, que os processos dinâmicos que afetam a fotoluminescência desses materiais são rotações locais de grupos específicos tanto na fase amorfa como na região cristalina do material. No entanto, devido a maior complexidade do polímero de alto peso molecular não foi possível obter informações específicas como ângulos de rotação e tempos de correlação desses movimentos. Assim, um dos objetivos de trabalharmos com oligômeros é conseguir estudar os processos mais específicos, permitindo uma análise mais detalhada dos processos dinâmicos e do empacotamento. Além disso, a outra vantagem de se utilizar oligômero é que poderemos comparar nossos resultados sobre dinâmica conformacional e empacotamento, com cálculos teóricos realizados no grupo de polímeros Bernard Gross e no Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pela Prof. Melissa Siqueira Pinto em colaboração com o Prof Roberto Mendonça Faria, permitindo assim um entendimento mais completo dos fenômenos envolvidos.

Portanto este trabalho tem como objetivo principal o estudo da dinâmica molecular, empacotamento conformação das cadeias, na formação de agregados moleculares e nos processos de relaxação térmica desses sistemas em oligômeros baseados em polifluorenos de três, cinco e sete unidades repetitivas.

Os materiais estudados são oligômeros de três (3F6, Trímero), cinco (5F6, Pentâmero) e sete (7F6, Heptâmero) unidades repetitivas pertencentes à família dos fluorenos, cujas estruturas químicas estão mostradas na Figura 25. Todos eles foram adquiridos comercialmente na empresa American Dye Souce e pela ficha de dados do fabricante no site www.adsdyes.com obtivemos as seguintes informações: todos os oligômeros são solúveis em tolueno, clorobenzeno, tetrahidrofurano e clorofórmio. O Trímero é um pó amarelo com pureza de 99,0%, peso molecular de $999,58 \text{ g.mol}^{-1}$, máximo de absorção em 360nm e máximo de fotoluminescência em 389nm; Pentâmero é um pó amarelo com pureza de 98,0%, peso molecular de $1664,62 \text{ g.mol}^{-1}$, máximo de absorção em 365nm e máximo de fotoluminescência em 405nm; já o Heptâmero é um pó amarelo com pureza de 99,0%, peso molecular de $2327,77 \text{ g.mol}^{-1}$, máximo de absorção em 365nm e máximo de fotoluminescência em 405nm.

Figura 25- Estruturas químicas dos oligômeros de fluorenos estudados: a) Trímero (3F6), b) Pentâmero (5F6) e c) Heptâmero (7F6).

Todas as medidas experimentais foram realizadas com amostras sólidas obtidas a partir de filmes. O filme foi produzido pela deposição de uma solução de oligômero em clorofórmio com concentração de 2 mg/ml em uma placa de Petri. Esta foi mantida por três dias para total evaporação do solvente dentro de um dessecador envolto de papel alumínio em uma sala escura. Como os filmes formados não eram auto-sustentáveis, realizamos a remoção do filme no substrato de vidro por raspagem, formando um pó que foi separado em duas metades.

Quanto ao aspecto físico, o filme de 3F6 após ser raspado tinha a aparência de um gel de alta densidade, enquanto que o 5F6 e o 7F6 formaram filmes rígidos, que após a remoção tinha a aparência de um pó fino.

As medidas de Absorção UV-VIS foram todas realizadas com os oligômeros no estado sólido em forma de filme sem tratamento térmico, que foram produzidos por deposição de uma solução pouco concentrada de aproximadamente 0,5 mg/ml em uma placa de quartzo, afim de evitar a saturação do detector no espectrofotômetro de UV-Vis. Foi utilizado equipamento comercial PERKIN ELMER UV/VIS/NIR SPECTROMETER LAMBDA 900 do Laboratório de Lasers e Aplicações através de colaboração com o Prof. Luis Antonio de Oliveira Nunes.

Os experimentos de DSC foram realizados na Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos (CNPDIA), usando o equipamento DSC Q100 Standard Cell FC com os oligômeros no estado sólido em forma de pó obtido da raspagem dos filmes com e sem o tratamento térmico citado na seção de materiais. Os termogramas de DSC foram adquiridos em duas varreduras, sendo a primeira iniciando com o resfriamento e equilíbrio da amostra em -60°C e subsequente aquecimento na taxa de 10°C por minuto até a temperatura de 170°C. A segunda varredura, realizada a fim de verificar o comportamento do filme após se apagar a história térmica da amostra na sua formação, foi feita com o resfriamento da amostra e aplicação do mesmo procedimento da primeira varredura.

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro Varian-Inova de 9,4 Tesla, cujas frequências de ressonância do carbono e hidrogênio são respectivamente 100,5 MHz e 400 MHz, utilizou-se uma sonda de dupla ressonância de 7 mm, equipada de um sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, com estabilidade de ± 2 Hz, e com possibilidade de variação de temperatura em uma faixa de -50°C até 100°C. Espectros foram adquiridos usando técnica de CPMAS com rotação macroscópica da amostra de 5KHz utilizando pulsos de $\pi/2$ para ^1H de 4 μs , tempo de contato de 1ms, tempo de espera entre aquisições de 3s, amplitude de rádio frequência durante a polarização cruzada de $\frac{\omega_1}{2\pi} = 40 \text{ kHz}$ e desacoplamento heteronuclear de ^1H do tipo TPPM de $\frac{\omega_2}{2\pi} = 60 \text{ kHz}$.

Copolímeros multiblocos

O crescente interesse em polímeros eletroluminescentes é devido à promissora aplicação tecnológica, tais como mostradores (displays) úteis em muitos componentes eletrônicos, além do interesse científico nesta classe de materiais. A maioria dos polímeros eletroluminescentes é constituída por cadeias principais totalmente conjugadas, levando a formação de cromóforos com diferentes barreiras de energia (*gaps*), pois o efetivo comprimento de conjugação é estaticamente distribuído. Porém, na mistura, o cromóforos com pequenas barreiras de energia são espécies emissoras, por causa da transferência de energia. Para resolver este problema a conjugação foi confinada em larguras bem definidas, que pode ser ajustadas de várias formas: inserção de torção no anel (orto e meta), inserção de cadeias laterais que interrompem a conjugação por meio de interações estéricas ou ligantes não conjugados. A estrutura da cadeia irregular com meta-ligação também reduz a interação inter-cadeias que frequentemente limita a eficiência da fotoluminescência através da formação de agregados e éxcitons. Outro meio eficiente de confinar a conjugação em uma região bem definida é a inserção de espaçadores de hidrocarbonetos alifáticos ao longo da cadeia, formando copolímero multibloco conjugado-não-conjugado. Copolímeros com espaçadores longos alifáticos resultaram em dispositivos com alta eficiência (2). A eficiência de éxcitons confinados foi provada através da independência da fotoluminescência variando a temperatura (34). Os copolímeros multiblocos conjugados-não-conjugados são solúveis, homogêneos e em termos do comprimento de conjugação podem ser projetados a emitir na região do espectro visível (2). Em tais estruturas a energia transferida de seqüências de altos *gaps* para seqüências de pequenos *gaps* em éxcitons, parcialmente confinados, podem promover alta eficiência na luminescência quando comparado com estruturas similares com conjugação uniforme. Isto é demonstrado, por exemplo, que interrupção aleatória da conjugação por grupos saturados em prototípicos de polímeros eletroluminescentes p-fenileno de vinileno (PPV) aumentam a eficiência do dispositivo em até 30 vezes em relação ao correspondente dispositivo de PPV (35). Estes efeitos são atribuídos a diminuição da interação inter-cadeias com a interrupção da conjugação, resultando em alta eficiência quântica da foto e

eletroluminescência. Ao mesmo tempo, confinamento da conjugação efetiva tem provado que pode ser um eficiente meio de obter um desvio para o azul no espectro, pois emissores conjugados podem permitir que portadores de carga formem sem se difundir ao longo da cadeia, limitando assim o transporte em sítios de excitação (36). Esta localização eletrônica resulta em um largo gap π - π^* com diminuição do comprimento de conjugação. Este método foi usado para o preparo bem definido do polímeros multibloco conjugado-não-conjugado aqui estudado, construído com blocos PPV intercalados com espaçador de hidrocarbonetos alifáticos, o qual foi o primeiro emissor azul (465nm) solúvel. A série de copolímeros multiblocos conjugado-não-conjugado foram preparados usando o espaçador $-O(CH_2)_nO-$ e cromóforos com estrutura tipo PPV com comprimento de cadeias variáveis (37).

Neste trabalho estamos interessados em verificar o efeito do aumento da conjugação nas propriedades de formação de agregados, morfologia e efeitos na propriedades fotofísicas dos copolímeros multiblocos, que consistem de blocos alternados conjugados e não conjugados sintetizados através da reação Wittig pela pesquisadora Sandra de Melo Cassemiro orientada da Prof^a. Dr^a. Leni Akcelrud do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LAPPS) localizado na Universidade Federal do Paraná.

Para caracterizar os copolímeros utilizamos técnicas de RMN de estado sólido de alta e baixa resolução para estudar os processos de dinâmica molecular, espalhamento de raios-X a alto ângulo (WAXS) para estudar o empacotamento das cadeias, espalhamento Raman para caracterizar o grau de planaridade dos anéis conjugados e fluorescência óptica (PL) para caracterizar a luminescência.

Nesta parte foram preparados copolímeros multiblocos conjugado-não-conjugados $-O(CH_2)_nO-(PV)_m$ com diferentes comprimentos dos segmentos conjugado PV (unidades de para Fenileno de Vinileno) (cromóforos estrutura tipo PPV) (37). A síntese dos copolímeros foi realizada a partir do precursor DIAL (1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano), cuja estrutura química está ilustrada na Figura 50a. A estrutura química esperada dos copolímeros denominados LAPPS18 (Poli(1,8 – octanodioxi - 2,6 – dimetoxi - 1,4 – fenileno - 1,2 - etinileno)) está ilustrada na Figura 26. Na Tabela 2 estão

apresentados os valores da massa molecular e polidispersividade, através da técnica de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC), além dos valores da transição vítrea (T_g) por DSC e início da decomposição térmica dos copolímeros estudados via Análise Termogravimétrica (TGA), reportados pelos sintetizadores dos copolímeros na referencia (37).

Figura 26- Estruturas químicas dos copolímeros multiblocos estudados.

Tabela 2-: Massas molares, polidispersividade, T_g e início da decomposição térmica dos copolímeros estudados (37).

Copolímero	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	D	T_g (°C)	Decomposição térmica (°C)
LAPPS18A	29000	41000	1,4	31,8	188
LAPPS18B	3200	10400	3,2	45,5	209
LAPPS18C	2600	10700	4,0	58,6	310

Os experimentos de RMN foram realizados no espectrômetro VARIAN INOVA 400 com frequências de larmor do núcleo ^{13}C e ^1H respectivamente iguais a 100,5 e 400,0 MHz, utilizando a sonda VARIAN 7 mm desenvolvida por Jackobsen equipada de um sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS), com estabilidade de ± 2 Hz, e com possibilidade de variação de temperatura em uma faixa de -50°C até 100°C . A frequência de MAS utilizada foi de 5 kHz alcançada com um controle pneumático de rotação. A largura do pulso de $\pi/2$ para ^{13}C e ^1H foram respectivamente 4,0 e 4,4 μs . Os espectros de CPMAS foram obtidos utilizando uma rampa de radiofrequência com tempo de contrato igual a 1ms e tempo entre experimentos igual a 5 s.

Os espectros de Raman foram obtidos usando dois lasers de Titânio/Safira, onde um LASER Titânio Coherent INOVA 400 é usado como bombeio para um LASER de Safira MIRA emitindo em 790,1 nm. O uso deste comprimento de onda foi necessário para evitar luminescência do material, permitindo que as transições RAMAN fossem observadas. Para Análise espectral foi utilizado um monocromador SPEX 1877 0,6nm *Triple Spectrometer* e

detector *Sensor Jobin Yvon SPEX Spectrum One*. Os espectros de Raman foram adquiridos em uma faixa de 800-2000 cm^{-1} com a amostra em forma de pó.

Os experimentos de Espectroscopia de fluorescência foram realizados usando laser HeCd IK Series He-Cd LASER KIMMON 325 nm para excitar as amostras em 325nm, um monocromador Thermo Janell Ash com distância focal de 22cm e a amostra em forma de pó, com um jato contínuo de hélio líquido que possibilitou executar variação em baixas temperaturas. O segundo harmônico foi eliminado com um filtro passa alta de 350nm. Os experimentos de RAMAN e Fluorescência foram realizados no Laboratório de Lasers e Aplicações com a colaboração do Prof. Luiz Antonio de Oliveira Nunes.

Os experimentos de espalhamento de raios-X a alto ângulo (WAXS) foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) utilizando a linha de luz D02A-SAXS. O comprimento de onda usado foi 1,488 Å com distância detector amostra aproximadamente 189,62 nm. O experimento foi realizado com a amostra em pó. Os espalhamentos foram registrados usando um detector bidimensional MAR-CCD com 5 minutos de aquisição. Os perfis radiais de média intensidade foram adquiridos integrando um setor angular arbitrário de 5°.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo espectroscópico da dinâmica molecular e empacotamento em oligômeros de fluorenos

Cálculos teóricos das estruturas de menor energia dos oligômeros

Neste trabalho apresentamos o estudo espectroscópico dos oligômeros por técnicas experimentais e discutimos algumas características estruturais evidenciadas pelos resultados, tomando como base cálculos teóricos das respostas esperadas nos experimentos, considerando diferentes arranjos moleculares possíveis das moléculas. Os cálculos teóricos da relação entre arranjo e conformação molecular e resultados espectroscópicos foram realizadas pela Prof^a. Dr^a. Melissa F. Siqueira Pinto do Departamento de Física na Universidade Federal de Ouro Preto, a partir de médias de resultados obtidos usando aproximações de Mecânica Quântica. Inicialmente buscou por estruturas mais estáveis empregando MM3 *molecular mechanics forcefield* no TINKER (38), que foram aperfeiçoados com o método semi-empírico PM6 (39) e o pacote de programa MOPAC 2009 (40), sem restrição de simetria. Posteriormente algumas estruturas isométricas foram obtidas para cada oligômero usando hibrida densidade funcional tipo GGA OPBE (41), associado a Pople's 6-31G(d,p) critério de ajuste básico. Esta funcional troca de correspondência prevê extraordinariamente bem a blindagem de ^{13}C em comparação com o experimento (41,42).

Os deslocamentos químicos de ^{13}C foram referenciados por TMS e calculados a partir de geometrias otimizadas dos oligômeros de fluorenos usando o método GIAO (*Gauge-independent atomic orbitals*). Os espectros eletrônicos de absorção foram calculados usando aproximação ZINDO/S-CI (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic parameters*) (25,43).

Os ângulos dos diedros inter-meros (ângulos de torção) foram avaliado por cálculos via Mecânica Quântica molecular, o qual mostrou que os oligômeros de fluorenos tendem a

exibir configuração conformacional dependente do número de unidades repetitivas. Portanto, os três oligômeros apresentaram conformações preferenciais bem distintas. As simulações partiram de estruturas iniciais considerando diferentes arranjos das cadeias laterais sendo: i) cadeias laterais orientadas do mesmo lado em relação a cadeia principal; ii) cadeias laterais orientadas alternadamente em relação a cadeia principal; iii) cadeias laterais orientadas aleatoriamente em relação a cadeia principal. No entanto, foram selecionados os arranjos que apresentaram menor energia para cada oligômero, como sendo as configurações mais estáveis. Essas estruturas são as seguintes: 3F6-a, com energia correspondente a -79,35 KeV, tem todas as ramificações em um lado da cadeia oligomérica e com pequena torção na cadeia principal com ângulos de diedro aproximadamente 45°; 3F6-b, tem energia igual a -79,35 KeV, apresenta as ramificações sem ordenamento e com grande torção entre diedros aleatoriamente com ângulo da ordem de 125°; 5F6-a apresentou energia igual a -132,22 KeV com estrutura planar formando um arco devido a ângulos de diedro da ordem de 50° e com todas as ramificações em um lado da cadeia oligomérica; 5F6-b tem as ramificações em lados alternados ao longo da cadeia oligomérica e ângulos diedros entre 125° até 155°, apresentando energia igual a -132,22 KeV; percebeu que a partir de sete unidades repetitiva não era mais possível que as ramificações ficasse de um mesmo lado ao longo da cadeia oligomérica pela presença de fortes repulsões intermoleculares, além de observar a inviabilidade de estrutura planar devido aparecimento de torção a partir da quinta unidade repetitiva. Assim a estrutura estável do 7F6 foi claramente helicoidal com alternância de ângulos positivos e negativos da ordem de 50°, de energia próximo a -185,10 keV.

Tabela 3- Ângulos de diedros obtidos por cálculo teórico de diferentes arranjos com menor energia de cadeias dos oligômeros.

<i>ESTRUTURA</i>	ÂNGULO DIEDRO					
	1	2	3	4	5	6
3F6-a	42°	-44°	-	-	-	-
3F6-b	124°	-123°	-	-	-	-
5F6-a	-42°	51°	-50°	56°	-	-
5F6-b	143°	155°	-125°	-131°	-	-
7F6-helicoidal	46°	-45°	-52°	-53°	-45°	-57°

A Tabela 3 apresenta os arranjos estruturais selecionados para os oligômeros de fluorenos assim como os seus respectivos ângulos de diedro entre as unidades repetitivas. As estruturas moleculares correspondentes estão ilustradas na Figura 27.

Figura 27- Ilustração dos arranjos finais de menor energia encontrados para os oligômeros de fluorenos com os ângulos mostrados na Tabela 3: a) 3F6-a, b) 3F6-b, c) 5F6-a, d) 5F6-b e e) 7F6-helicoidal.

Cálculos dos deslocamentos Químicos de ^{13}C

Mudanças na conformação das cadeias principais alteram o comportamento dos espectros de RMN, pois modificam os campos magnéticos locais sentidos pelos núcleos e

portando, os deslocamentos químicos correspondentes. Então, para cada arranjo estrutural é possível que se tenha um conjunto de deslocamentos químicos distintos, ou seja, os espectros de RMN dependerão do arranjo conformacional das cadeias. Assim, a possibilidade de se obter os deslocamentos químicos calculados para cada arranjo conformacional é bem atrativa, pois características específicas podem ser identificadas de modo a sugerir arranjos conformacionais nos filmes estudados através da comparação com os espectros experimentais. Uma vez que o interesse era de estudar as possíveis estruturas formadas nos filmes sólidos, os cálculos foram restringidos aos deslocamentos químicos de ^{13}C , já que para as condições experimentais que dispomos (velocidades de rotação em torno do ângulo mágico acessíveis em nosso equipamento), somente podemos obter espectros de ^{13}C com alta resolução em estado sólido. Na Figura 28 estão apresentados histogramas obtidos à partir dos deslocamentos químicos de ^{13}C calculados para os oligômeros em cada arranjo conformacional de menor energia (espectro de RMN teórico). Como os cálculos teóricos consideram apenas uma molécula isolada sem interação intermolecular, os valores de deslocamento químico relativo do espectro de RMN devem ser diferentes do valor experimental. Já que efeitos de estado sólido, empacotamento molecular e desordem conformacional, podem deslocar e alargar os picos de RMN (1). Assim, procuraremos por características peculiares de cada espectro teórico que possam vir a identificar aquela conformação mais condizente com os resultados experimentais que serão apresentados em seção posterior.

Na Figura 28, no espectro de RMN do arranjo estrutural 3F6-a os picos nomeados de A referentes aos carbonos assinalados como 6 e 6' para uma unidade repetitiva, apresentam dois picos largos com uma separação de 2 ppm com um dos picos em 141 ppm e o outro em 144 ppm; os picos nomeados como B referentes aos carbonos assinalados como 5, 5', 7 e 7' estão aglomerados na região de 130 a 133 ppm com um pico intenso evidente em 133 ppm; os picos nomeados como C referentes aos carbonos assinalados como 3 e 3' estão unidos na região de 119 ppm; os picos nomeados como D referentes aos carbonos assinalados como 2, 2', 4 e 4' estão aglomerados na região que vai de 113 a 116 ppm com separação de menos que 1 ppm; e os picos nomeados como E, referente, ao carbono assinalado como 1 estão definidos

na região de 57 ppm. A escolha por estes picos foram por todos pertencerem, exceto o carbono assinalado como 1, a cadeia principal o que os tornam mais sensíveis a mudança na conformação estrutural.

Figura 28- a) Histograma dos deslocamentos químicos de ^{13}C calculados para os cinco arranjos estruturais de menor energia, onde A,B,C, D e E são picos utilizados para comparação; b) uma unidade repetitiva com os assinalamentos para os picos A,B,C,D e E com específico deslocamento químico.

Na Figura 28, no espectro de RMN do arranjo estrutural 3F6-b os picos nomeados de A se apresentam em três picos com separação de, no máximo, 2 ppm em uma região estendida de 140 a 146 ppm e com um pico largo posicionado em 143 ppm. Os picos nomeados como B, estão aglomerados quase sem separação na região de 132 a 135 ppm. Os picos nomeados como C, estão unidos com quase 1 ppm de largura e com um pico intenso na região de 124 ppm. Os picos nomeados como D, estão aglomerados na região que vai de 121 a 123 ppm com um pico intenso em 121,5 ppm. Já os picos nomeados como E se apresentam em dois picos separados em 2 ppm centrados em 51 ppm e 53 ppm.

Na Figura 28, no espectro de RMN do arranjo estrutural 5F6-a, os picos nomeados de A, se apresentam em três picos com separação de no máximo 2 ppm em uma região estendida de 141 a 147 ppm e com dois picos largos posicionado em 142 ppm e 146 ppm. Os picos nomeados como B, estão aglomerados quase sem separação na região de 130 a 135 ppm com um pico intenso em 132 ppm. Os picos nomeados como C e D, estão unidos na região de 121

a 124 ppm em três picos intensos em 121, 123 e 124 ppm; e os picos nomeados como E, se apresentam em quatro picos pequenos centrados em 49, 54, 57 e 73 ppm.

Na Figura 28, no espectro de RMN do arranjo estrutural 5F6-b os picos nomeados de A, se apresentam em dois picos com centrados em 140 e 144 ppm. Os picos nomeados como B, estão aglomerados quase sem separação na região de 130 a 134 ppm e com dois picos intensos em 134 e 131 ppm. Os picos nomeados como C e D, estão unidos quase sem separação na região de 112 a 120 ppm, com três picos intensos em 113, 117 e 119 ppm. Já os picos nomeados como E, estão centrados em 57 ppm.

Na Figura 28, no espectro de RMN do arranjo estrutural 7F6-helicoidal os picos nomeados de A, se apresentam em três picos com separação de no máximo 2 ppm em uma região estendida de 141 a 146 ppm e com os picos mais evidentes centrados em 141, 144 e 146 ppm. Os picos nomeados como B, estão aglomerados quase sem separação na região de 132 a 135 ppm com um pico mais intenso em 133 ppm. Os picos nomeados como C e D, estão unidos quase sem separação na região de 121 a 125 ppm, com três picos intensos em 122, 123 e 125 ppm. Já os picos nomeados como E, estão aglomerados na região de 50 a 54 ppm.

Os dados apresentado pelos espectros de RMN teóricos para cada arranjo estrutural mostram que um deslocamento significativo ocorre nos picos C e D entre as diferentes conformações estruturais, como ilustrado por linhas tracejadas na Figura 28. Além de evidenciar que os espectros de RMN para as estruturas 3F6-a e 5F6-b são semelhantes, enquanto que ocorre a semelhança dos espectros RMN para as estruturas 3F6-b, 5F6-a e 7F6-helicoidal.

Estudo da Estrutura dos Oligômeros via Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta/Visível (UV-Vis).

Para uma primeira verificação dos arranjos estruturais presentes nos filmes, os espectros de absorção UV-VIS experimentais foram comparados com aqueles calculados para cada estrutura.

Mudanças na conformação das cadeias principais dos oligômeros alteram o comportamento dos espectros de absorção, pois modificam as propriedades eletrônicas. Assim, para cada arranjo estrutural temos um espectro de absorção distinto. Na Tabela 4 estão apresentados os comprimentos de onda correspondentes aos máximos de absorção calculados para as cinco estruturas apresentados na Figura 27. Como os cálculos teóricos consideram apenas uma molécula isolada sem interação intermolecular, os valores absolutos da absorção podem ser bastante diferentes do valor experimental. Porém admitindo que essas diferenças sejam similares nos três oligômeros, as preferências estruturais podem ser sugeridas comparando os comprimentos de onda dos máximos de absorções em relação a uma estrutura de referência. Assim, usaremos o espectro do arranjo estrutural 7F6-helicoidal como referência, já que somente uma estrutura estável foi encontrada para esse oligômero. Portanto, a comparação entre o valor experimental e teórico será feita com base na diferença entre o comprimento de onda máximo de absorção de cada oligômero em relação ao 7F6.

Tabela 4- Comprimento de onda máximo calculado para cada arranjo estrutural, comprimento de onda máximo obtido experimentalmente, diferença entre os valores de comprimento de onda máximo teóricos em relação arranjo 7F6-helicoidal escolhido com a referência e a diferença entre os valores de comprimento de onda máximo experimentais em relação oligômero 7F6.

<i>Estrutura</i>	<i>Comprimento de onda teórico de máximo λ_{teo} (nm)</i>	<i>Comprimento de onda experimental de máximo λ_{exp} (nm)</i>	<i>Diferença ($\lambda_{7F6} - \lambda_{teo}$) (nm)</i>	<i>Diferença ($\lambda_{7F6} - \lambda_{exp}$) (nm)</i>
3F6-a	353	358±3	5	24±6
3F6-b	338		20	
5F6-a	354	375±3	4	7±6
5F6-b	370		-12	
7F6-helical	358	382±3	0	0

De acordo com a Tabela 4, verificamos que os valores máximos do comprimento de onda da absorção teórico foram: $\lambda_{3F6-b} = 338\text{nm} < \lambda_{3F6-a} = 353\text{nm} < \lambda_{5F6-a} = 354\text{nm} < \lambda_{7F6-helicoidal} = 358\text{nm} < \lambda_{5F6-b} = 370\text{nm}$. Enquanto que os valores máximos do comprimento de onda da absorção experimental foram: $3F6 = 358\text{nm} < 5F6 = 375\text{nm} < 7F6 = 382\text{nm}$. Mostrando uma discordância do valor calculado para o arranjo estrutural 5F6-b em relação a

tendência de ser maior o valor máximo do comprimento de onda da absorção quanto maior for as unidades repetitivas no oligômero. Agora utilizando o Heptâmero como referência, $\lambda_{\text{ref}} = \lambda_{7\text{F6-helicoidal}}$, encontramos os seguintes valores teóricos para a diferença entre o valor máximo do comprimento de onda da absorção para cada arranjo estrutural em relação a referência: $\lambda_{7\text{F6}} - \lambda_{3\text{F6-a}} = 5\text{nm}$, $\lambda_{7\text{F6}} - \lambda_{3\text{F6-b}} = 20\text{nm}$ e $\lambda_{7\text{F6}} - \lambda_{5\text{F6-a}} = 4\text{nm}$. Já os valores experimentais para a diferença foram: $\lambda_{7\text{F6}} - \lambda_{3\text{F6}} = (24 \pm 6)\text{nm}$ e $\lambda_{7\text{F6}} - \lambda_{5\text{F6}} = (7 \pm 6)\text{nm}$. Portanto, os resultados sugerem que as estruturas calculadas que mais se aproximaram dos dados experimentais, ou seja, que estão predominantemente presentes nos filmes são: 3F6-b para o Trímero, 5F6-a para o Pentâmero e 7F6-helicoidal para o Heptâmero. Na Figura 29 estão ilustrados os espectros teóricos e experimentais correspondentes nos três casos.

Figura 29- Espectros de absorção dos oligômeros de fluorenos: a) teórico e b) experimental.

Tratamento térmico

Escolhemos uma das metades de cada um dos oligômeros para realização de um tratamento térmico. Este tratamento térmico se deu dentro de uma sonda de RMN para acompanhamento de possíveis mudanças estruturais ao longo da variação de temperatura. A variação de temperatura se iniciou com o equilíbrio da amostra a uma temperatura de -28°C esperando aproximadamente duas horas, tempo necessário para a realização de medidas de RMN (CPMAS, DPMAS e DIPSHIFT). Após o término das medidas iniciou um aquecimento a uma taxa de 2°C por minuto, até o equilíbrio a -9°C e novamente repetimos as mesmas

medidas de RMN. O mesmo procedimento (aquecimento e isoterma por duas horas) foi repetido para outras temperaturas, como mostrado na Figura 30. A temperatura máxima de aquecimento foi diferente para cada um dos oligômeros (58°C para o oligômero 3F6, 89°C para o 5F6 e 104°C para o 7F6, determinadas a partir de características dos espectros de RMN que indicavam mudanças na conformação das moléculas). Após as medidas de RMN nesta temperatura realizamos o procedimento de resfriamento das amostras, com os mesmos procedimentos de aquecimento, até a temperatura ambiente: taxa de resfriamento 2°C por minuto com temperaturas de equilíbrio para realização de medidas de RMN.

As amostras tratadas e não-tratadas termicamente foram então usadas em vários experimentos incluindo, calorimetria de varredura diferencial (DSC), vários experimentos de RMN e espectroscopia óptica de absorção (somente nas amostras não tratadas).

Figura 30- Gráficos de temperatura [°C] em função do tempo [h=hora] referente ao tratamento térmico nos oligômeros: a) 3F6, b) 5F6 e c) 7F6.

Identificação da presença de fases cristalinas e determinação das temperaturas de transição vítrea dos oligômeros.

Após a preparação dos filmes foi notado que o aspecto físico dos filmes variava consideravelmente do 3F6 para o 5F6 e o 7F6. Assim, foi separada parte das amostras, sendo a outra parte submetida a medidas de RMN com variação na temperatura, de acordo com o procedimento discutido na Figura 30. Para obter uma caracterização térmica medidas de DSC foram realizadas nas duas partes das amostras (não tratada e tratada). O objetivo dessas medidas era identificar a formação de fases cristalinas e embora tenham sido realizadas após

os experimentos de RMN de estado sólido (onde se realizou os tratamentos térmicos), os resultados serão apresentados antes para facilitar as discussões.

Na Figura 31a estão apresentados os termogramas de DSC da amostra 3F6 sem tratamento térmico. Na primeira varredura podemos observar três mudanças na linha de base em -20°C , outra bem evidente em 29°C e a última em 55°C . Na segunda varredura, somente a inflexão em 29°C permanece, o que permite atribuí-la a transição vítrea. Portanto o oligômero 3F6 sem tratamento é amorfo, o que corrobora o aspecto gelatinoso que a amostra possuía. Na Figura 31b observamos as curvas de DSC para a amostra 3F6 com tratamento térmico. Na primeira varredura observaram-se duas inflexões bem evidentes (29°C e 59°C) e um pico endotérmico em 100°C que pode ser devido à presença de uma pequena fase ordenada na amostra. Na segunda varredura somente a inflexão em 29°C se mantém, portanto, mesmo com o tratamento térmico, o 3F6 permaneceu preponderantemente no estado amorfo com $T_g=29^{\circ}\text{C}$.]

Figura 31- DSC a) 3F6 em filme não tratado e b) 3F6 em filme tratado.

Na Figura 32a estão apresentadas as curvas DSC da amostra 5F6 sem tratamento. Na primeira varredura podemos observar dois picos associados a fusão em 56°C e 148°C , respectivamente, e um pico exotérmico largo, provavelmente associado a um ordenamento de fase, centrado em 117°C . Isso sugere que no oligômero sem tratamento possui fase altamente ordenada (cristalina), que funde em 56°C , mas que volta a cristalizar em uma fase mais

estável em 117°C, fundindo novamente em 148°C. Na segunda varredura a fase cristalina com menor temperatura de fusão desaparece dando lugar a uma transição vítrea em 50°C. Além disso, mesmo na segunda varredura, a fase cristalina com $T_m = 148^\circ\text{C}$ continua presente, demonstrando a alta tendência para cristalização do 5F6. Para a Figura 32b observamos o termograma de DSC da amostra 5F6 com tratamento térmico. Na primeira varredura observou-se um pico fusão intenso em 148°C e na segunda varredura a T_g em 50°C. Portanto, o oligômero 5F6 tratado é semi-cristalino, apresentando uma fase cristalina estável (observada ainda na segunda varredura) com temperatura de fusão $T_m=148^\circ\text{C}$ e temperatura de transição vítrea de 50°C.

Figura 32- DSC: a) 5F6 em filme não tratado e b) 5F6 em filme tratado.

Na Figura 33a estão os termogramas de DSC da amostra 7F6 sem tratamento térmico. Na primeira varredura podemos observar um pico de fusão bem evidente em 66°C. Na segunda varredura apresentou uma transição vítrea na mesma temperatura. Na Figura 33b observamos as curvas de DSC da amostra 7F6 tratada. Na primeira varredura observou-se uma mudança de linha de base (T_g) em 66°C e um pico de fusão em 110°C. Na segunda varredura somente a mudança de linha de base devida a T_g é observada. O desaparecimento do pico de fusão em 110°C nesta varredura indica que a cristalização evidenciada é induzida pelo solvente. Usando os mesmo argumentos que para o 5F6, concluímos que o oligômero 7F6 tratado apresenta uma fase cristalina estável com $T_m=110^\circ\text{C}$ e $T_g=66^\circ\text{C}$.

Figura 33- DSC: a) 7F6 em filme não tratado e b) 7F6 em filme tratado.

Tabela 5- Temperaturas com respectivas transições vítreas e temperatura de fusão para os oligômeros estudados.

Oligômero	T_g (°C)	T_m (°C)
3F6	29	—
5F6	50	148
7F6	66	110

A Tabela 5 foi construída com os resultados obtidos pelos termogramas de DSC e nela estão apresentados os valores das temperaturas das transições vítreas e temperaturas de fusão para os oligômeros estudados. A partir desta tabela obtemos $T_g(3F6) < T_g(5F6) < T_g(7F6)$ que corrobora com os resultados teóricos para os valores de energia, $Energia(3F6) > Energia(5F6) > Energia(7F6)$, já que estamos nos referindo a fase amorfa onde o empacotamento molecular é menos denso, o que faz com que o efeito devido a diferença de tamanho dos oligômeros na transição vítrea predomine sobre o efeito de empacotamento, ou conformação. Quando comparamos as temperatura de fusão para os oligômeros contendo 5 e 7 meros, $T_m(5F6) > T_m(7F6)$, constatamos um desacordo com as energias calculadas. Isso, provavelmente, se deve ao fato de que na fase cristalina do Pentâmero as moléculas estão mais densamente empacotadas que as moléculas no Heptâmero, formando assim fase cristalina mais estável no 5F6. Isso pode sugerir a presença da conformação com as cadeias laterais somente de um lado para o 5F6 (5F6a), em que é esperado um empacotamento

molecular mais denso. Pois nesta configuração as cadeias laterais alifáticas de moléculas distintas podem se organizar de modo mais compacto devido a afinidade e polaridade (1). Além disso, a estrutura com as cadeias laterais somente de um lado deve favorecer o maior grau de empilhamento dos anéis, o que aumenta o grau de interação entre as cadeias, levando a uma estrutura mais densamente empacotada (5). No caso do 7F6 a conformação em forma de hélice impede o empacotamento denso dos grupos laterais, diminuindo o empacotamento dos anéis e, portanto, o grau de empacotamento das moléculas como um todo.

Estudo da estrutura cristalina dos oligômeros via Ressonância Magnética Nuclear de estado sólido

É conhecido que RMN de estado sólido é sensível a conformação local das moléculas e também a empacotamento molecular, pois mudança no deslocamento químico isotrópico indica alguma alteração na distribuição eletrônica na molécula, ou seja, mudança nos ângulos de diedro entre as unidades repetitivas altera a distribuição eletrônica local (1). Por exemplo, no estado amorfo, onde várias conformações moleculares acontecem simultaneamente, vários ângulos de diedro estão presentes, o que cria uma distribuição quase contínua de deslocamentos químicos, produzindo linhas alargadas e sem detalhes específicos. Por outro lado, no estado cristalino somente alguns ângulos de diedro estão presentes, definidos pela conformação molecular específica da cadeia, fazendo com que apenas certos valores de deslocamentos químicos ocorram. Isso faz com que as linhas sejam estreitas e muitas vezes desdobradas de acordo com os ângulos de diedros presentes. Em outras palavras, as linhas de RMN apresentam características específicas que podem ser utilizadas para indicar a conformação da cadeia na fase cristalina. Outro aspecto que pode alterar os deslocamentos químicos em RMN é o empacotamento molecular (1). Principalmente em sistemas com a presença de anéis aromáticos, a proximidade entre os anéis faz com que os deslocamentos químicos dos grupos pertencentes ao anel sejam alterados. Resumidamente, a “corrente” devido à deslocalização dos elétrons no anel aromático induz um campo magnético local no grupo vizinho, produzindo uma mudança de deslocamento químico. Como a probabilidade

desta “corrente” estar em qualquer os sentidos é a mesma, o que se usualmente observa é um desdobramento das linhas. Embora esses fenômenos ocorram para qualquer núcleo, em RMN de estado sólido de sistemas com ^1H e ^{13}C , usando MAS com frequências de rotação menores que 20 kHz, somente os espectros de ^{13}C apresentam resolução suficiente para fazer tal identificação. No entanto, a presença de misturas de região cristalina e amorfa e a superposição de linhas, comum nos espectros de polímeros, torna muito difícil a atribuição de um determinado desdobramento de linha a uma conformação específica. Mesmo assim, em princípio, é possível acompanhar em nível molecular as mudanças conformacionais que acontecem como função da temperatura para os oligômeros ao longo dos tratamentos térmicos. Portanto, experimentos de RMN utilizando a técnica CPMAS como função da temperatura foram realizados com o objetivo de observar possíveis mudanças na conformação local e empacotamento das cadeias que ocorrem como resultado da cristalização ou ordenamento molecular. Além disso, os processos de dinâmica molecular podem ser estudados em detalhe utilizando técnicas de RMN.

Na Figura 34, estão apresentados os espectros de CPMAS obtidos para os filmes de oligômeros antes e após o tratamento térmico descrito na Figura 30, com assinalamentos das linhas referentes aos diversos carbonos da molécula. A Figura 34a, mostra a estrutura química da unidade repetitiva presente nos oligômeros com a devida numeração dos carbonos referente as linhas identificadas no espectro pelas letras A, B, C, D, E, F, G, H e I, sendo: linha A em 151 ppm referentes aos carbonos (6 e 6'), linha B centro em 141 ppm referentes aos carbonos (5, 5', 7 e 7'), linha C centro em 127 ppm referentes aos carbonos (3 e 3'), pico D centro em 121 ppm referentes aos carbonos (2, 2', 4 e 4') , pico E centro em 55 ppm referentes ao carbono (1), pico F centro em 41 ppm referentes aos carbonos (8 e 8'), pico G centro em 31 ppm referentes aos carbonos (10, 10', 11 e 11'), pico H centro em 23 ppm referentes aos carbonos (9, 9', 12 e 12') e pico I centro em 14 ppm referentes aos carbonos (13 e 13').

Figura 34- Espectros de CPMAS de ^{13}C com assinalamentos para amostra com tratamento e sem tratamento, para os oligômeros: a) uma unidade repetitiva com os assinalamentos, b) 3F6, c) 5F6 e d) 7F6.

Os espectros CPMAS da amostra 3F6 obtidos antes e depois do tratamento térmico estão mostrados na Figura 34b. Como pode ser observado, não há mudança nos espectros de CPMAS do oligômero 3F6, mostrando que não há grande transformação na conformação da molécula com o tratamento térmico. Observando particularmente as linhas A, E e F, que correspondem a carbonos quimicamente equivalentes dentro da molécula, percebemos que não há nenhum detalhe particular nas mesmas (presença de ombros ou desdobramento de linhas) que possam identificar a presença de ângulos de diedro preferenciais. De fato, as linhas são basicamente homogeneamente alargadas, o que pode ser atribuído a ocorrência de uma distribuição uniforme de ângulos de diedro, consistente com a presença de uma estrutura amorfa. Portanto, esses resultados estão de acordo com as medidas de DSC, indicando que mesmo com o tratamento térmico as amostras não exibiram cristalinidade evidente.

Os espectros CPMAS da amostra 5F6 obtidos antes e depois do tratamento térmico estão mostrados na Figura 34c. Contrário ao caso do trímero, é possível observar que mesmo na amostra sem tratamento térmico, o espectro de CPMAS é uma composição entre linhas

mais estreitas sobrepostos com linhas mais largas. Particularmente, a linha A, assinalada como referente aos carbonos 6 e 6', deveria apresentar somente uma linha caso os efeitos de conformação e empacotamento no deslocamento químico fossem desprezados. No entanto, podemos ver o aparecimento de um pico mais estreito e menos intenso em maior deslocamento químico (152 ppm) sobreposto a um pico mais largo centrado em 150 ppm. Além disso, ao contrário do caso de 3F6, todas as linhas do espectro do 5F6 sem tratamento térmico apresentam alargamento inomogêneo. Isto sugere que pode haver a coexistência de cadeias com conformação mais definida e mais aleatória, o que é consistente com a presença de uma fase ordenada e outra na fase amorfa na amostra, com predominância da fase amorfa, novamente em acordo com as medidas de DSC. Neste caso a fase ordenada seria referente ao pico de fusão observado em 56°C no experimento de DSC. Após o tratamento térmico, o espectro de CPMAS é bastante alterado em relação aquele sem tratamento. A linha A, que antes apresentava dois picos, passa agora a ser composta por pelo menos três linhas mais estreitas e espaçadas. Na linha B, carbonos 5, 5', 7 e 7', vê-se claramente a definição de três linhas estreitas. Na linha C, assinalados como sendo os carbonos 3 e 3', ocorreu a separação dos dois picos que estavam próximos. Na linha D, carbonos 2, 2', 4 e 4', que antes parecia formada por somente uma linha bem larga, há a definição de pelo menos quatro linhas. Nas linhas mais intensas da região E, ocorreu o aparecimento de um ombro em menor deslocamento químico. Mesmo as linhas referentes a cadeia lateral, Picos F (8 e 8'), G (10, 10', 11 e 11') e H (9, 9', 12 e 12'), ocorre definição de no mínimo quatro picos que não eram evidentes antes do tratamento. Portanto, após o tratamento térmico o oligômero 5F6 muda a conformação estrutural, ocorrendo um empacotamento com conformações mais definidas, devido à maior definição espectral, sugerindo o aumento da quantidade de fase ordenada na amostra com o tratamento térmico, novamente em concordância com os resultados de DSC. Uma vez que na amostra 5F6, observamos claramente desdobramento de linhas devido a conformações preferenciais, é interessante comparar os espectros experimentais com os teóricos (histograma mostrado na Figura 28) de modo a tentar identificar a estrutura conformacional predominante na fase cristalina do 5F6. Esta comparação será feita particularmente para os carbonos da cadeia principal, já que, mesmo para a mesmo

conformação da cadeia principal, a orientação das cadeias laterais pode ser bastante diferente nos filmes devido ao empacotamento. Restringir-nos-emos então a comparação das linhas A, B, C e D referentes aos carbonos da cadeia principal. Além disso, devido ao efeito do empacotamento molecular nos espectros do sólido os valores absolutos dos deslocamentos químicos calculados (para moléculas isoladas) podem diferir dos valores experimentais. Porém, como este efeito deve ser similar para carbonos do mesmo tipo, é mais apropriado comparar cada grupo de deslocamentos químicos separadamente. Pode-se notar no histograma de deslocamentos químicos da Figura 28, as linhas A e B para as estruturas 5F6-a e 5F6-b são bastante semelhante, aparecendo nas mesmas regiões de deslocamento químico e possuindo estruturas similares. De fato, se considerarmos o alargamento homogêneo de todas as linhas do histograma um padrão espectral (forma da linha) similar ao espectro experimental seria esperado. Por outro lado, o padrão espectral do grupo de linhas C e D e da linha E é bastante distinto para as estruturas 5F6-a e 5F6-b. Na Figura 28, pode-se observar que para a estrutura 5F6-a as linhas C e D estão concentradas na região de 120 a 130 ppm, enquanto que para a estrutura 5F6-b estão entre 110 e 120 ppm. Além disso, pela intensidade das linhas do histograma, é de se esperar que com o alargamento homogêneo o espectro da estrutura 5F6-a possua dois picos bem definidos, enquanto que no caso do 5F6-b uma linha mais homogeneamente alargada deveria prevalecer. No espectro experimental da Figura 34c o padrão de três linhas na região de 120 a 130 ppm (linhas C e D) é claramente observado. Assim, apesar de qualitativa, essa análise mostra que a estrutura 5F6-a seria mais coerente com o espectro experimental, sugerindo que a conformação molecular da fase cristalina do 5F6 seja tal como mostrado na Figura 27c. Note que tal estrutura favorece o empacotamento mais denso da fase ordenada, o que estaria em acordo com o observado nos termogramas de DSC. Uma característica do espectro do 5F6 que suporta o empacotamento denso é a definição de duas bandas separadas na linha A, que pode ser devido o efeito causado por correntes de anéis, como já mencionado que causa o desdobramento de linha, pois podemos encontrar correntes em ambos os sentidos com mesma probabilidade. Isso mostra que existem conformações preferenciais também para a cadeia lateral, o que só é esperado se o

empacotamento das cadeias for denso o suficiente para impor restrições dinâmicas ao movimento das cadeias laterais.

Os espectros CPMAS da amostra 7F6 obtidos antes e depois do tratamento térmico estão mostrados na Figura 34d. Antes do tratamento térmico, a região A apresenta uma linha larga centrada em 151 ppm, enquanto podemos ver a definição de dois picos nas regiões B (140 e 137 ppm). A região C tem a presença de pelo menos três picos definidos (130, 126 e 124 ppm), enquanto o pico D é bem largo centrado em 120 ppm. Em cada uma das regiões F e G temos pelo menos dois picos evidentes. Após o tratamento a região A antes que era formada por apenas uma linha alargada quase que homogeneamente, apresentando-se agora como uma linha composta. Na região D ocorre o aparecimento de um pequeno ombro em menor deslocamento químico. No entanto, embora pequenas mudanças no espectro possam ser observadas, os espectros antes e após o tratamento são bem semelhantes, o que indica que não houve uma transformação conformacional muito marcante com o tratamento térmico, como, por exemplo, parece ter acontecido no 5F6. Isso de fato estaria de acordo com a previsão teórica de que após 5 meros, não exista configuração estável diferente da forma helicoidal, ou seja, antes e depois do tratamento a estrutura da fase cristalina do 7F6 seria helicoidal, sendo que o tratamento térmico somente promovesse a estabilização dessa conformação e conseqüentemente aumento no grau de ordenamento da fase cristalina. De fato, a forma espectral para a cadeia principal lateral observada no histograma de deslocamentos químicos teórico correspondente a estrutura helicoidal, mostrado na Figura 28, é bastante semelhante ao espectro experimental do 7F6, corroborando a presença de conformação helicoidal para a fase cristalina do 7F6. Indo um pouco mais além nesta hipótese, é interessante analisar o espectro de RMN da forma helicoidal do polifluoreno (PFO) de alto peso molecular. De fato, existem vários trabalhos na literatura que mostram que com os tratamentos térmicos adequados a fase cristalina do PFO (fase α), apresenta conformação helicoidal (15). Sendo assim, comparamos os nossos espectros com aqueles obtidos para o PFO na fase α , obtida pelo estudante de doutorado Gregório Couto Faria tratando o filme obtido a partir de uma solução de clorofórmio, uma temperatura de 160 °C por duas horas e resfriado lentamente a temperatura ambiente (44). O espectro CPMAS do

PFO fase α em, duas temperaturas desta amostra está apresentado na Figura 35a, sendo idêntico ao apresentado na referência (45) para a fase α helicoidal do PFO. O difratograma de Raios-X, está mostrado na Figura 35b.

Figura 35- Difratograma de Raios-X para filme PFO na fase α helicoidal. b) Espectros de CPMAS para o PFO na fase α helicoidal (15).

Como pode ser observado as mesmas características do espectro do 7F6 tratado termicamente são observadas para o PFO, ou seja, linha A desdobrada em duas, linha B com dois picos, sendo um bem mais intenso, regiões das linhas C e D com mais de dois picos evidentes. A forma do espectro também concorda muito bem com o histograma calculado para os deslocamentos químicos, o que, de certa forma, suporta a nossa análise comparativa

em termos de formas de linha. No entanto, no caso do PFO, principalmente em 100 °C, as linhas são evidentemente mais estreitas que no 7F6, o que sugere a presença de uma região cristalina bem mais organizada e mais abundante no polímero, o que de fato é esperado. Assim, os resultados sugerem que o 7F6 adota a conformação helicoidal, porém com uma distribuição de ângulo de diedro (hélice distorcida) maior que no caso do polímero de polifluoreno.

Em resumo, a comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C teóricos e experimentais sugerem que os arranjos conformacionais mais prováveis são: amorfo para o Trímero, 5F6-a para o Pentâmero e 7F6-helicoidal para o Heptâmero.

Como mencionado anteriormente, durante os tratamentos térmicos, espectros de ^{13}C CPMAS foram adquiridos afim de acompanhar possíveis mudanças na estrutura local dos oligômeros.

Na Figura 36 estão apresentados os espectros de RMN de ^{13}C CPMAS da amostra 3F6 adquiridos tanto no aquecimento quanto no resfriamento dos oligômeros referentes ao tratamento térmico mostrados na Figura 30. Nota-se que as linhas referentes a cadeia principal, e as linhas referente a carbonos próximos a cadeia principal (pico F), desaparecem para temperaturas acima de $T_g=29^\circ\text{C}$. É conhecido (46) que a transferência de polarização entre núcleos abundantes e raros (^1H - ^{13}C) depende da existência de acoplamento dipolar entre os núcleos. Além disso, movimentos moleculares rápidos (taxas da ordem de MHz, chamado regime rápido) e isotrópicos promediam esse acoplamento a zero. Assim esse tipo de dinâmica molecular faz com que o sinal não apareça nos espectros CPMAS. No entanto, no caso da Figura 36, somente o sinal da cadeia principal desaparece, o que significa que na cadeia lateral o movimento não é isotrópico, embora deva ser mais rápido que na cadeia principal. Portanto, não é razoável assumir que o movimento molecular seja totalmente isotrópico e rápido na cadeia principal. Neste sentido, uma explicação mais razoável para o desaparecimento dessas linhas é a interferência de movimentos moleculares mais lentos (taxas da ordem kHz, chamado regime intermediário) com o processo de transferência de magnetização. Como discutido em detalhes na referência (46), movimentos moleculares ocorrendo com taxas entre 1 e 10 kHz, mesmo que não sejam totalmente isotrópicos, afetam

sensivelmente a eficiência da polarização cruzada, através da diminuição do tempo de relaxação spin rede no sistema girante de coordenadas ($T_{1\rho}$), tornando o processo de transferência de polarização extremamente ineficiente, principalmente para tempos de contato mais longos. Além disso, movimentos nesta faixa dinâmica, também interferem com o desacoplamento heteronuclear, produzindo um alargamento considerável do sinal de ^{13}C (1). Neste sentido, o desaparecimento das linhas referentes aos carbonos da cadeia principal dos espectros da Figura 36, se deve ao fato da dinâmica na cadeia principal atingir uma faixa de frequência de alguns kHz, inviabilizando assim a transferência da magnetização do núcleo mais abundante ^1H para o menos abundante ^{13}C . Por outro lado, isso indica que nessas temperaturas a maioria das moléculas do 3F6 tem comportamento dinâmico semelhante (se movem com taxas similares), o que novamente evidencia a existência de somente uma fase neste oligômero que se torna altamente móvel em temperaturas maiores que $\sim 40^\circ\text{C}$. Em outras palavras, os resultados confirmam que o filme de 3F6 é totalmente amorfo, possuindo transição vítrea em torno de 30°C e não se estrutura com o tratamento térmico realizado. Quando resfriamos a amostra voltamos a observar o mesmo sinal do espectro de CPMAS antes do aquecimento, confirmando que não ocorreu nenhuma mudança significativa na estrutura conformacional das moléculas.

Figura 36- Espectros de CPMAS de ^{13}C em função da temperatura para o filme da amostra 3F6: a) aquecimento, b) resfriamento.

Na Figura 37 está apresentado o espectro ^{13}C CPMAS da amostra 5F6 para diversas temperaturas. Nota-se que a partir da temperatura $T_g=50^\circ\text{C}$ uma mudança considerável ocorre no espectro de CPMAS. Especificamente, nota-se claramente o desdobramento das linhas,

principalmente na região do espectro referente a cadeia principal. Como já discutido, esses desdobramentos de linha se devem ao aparecimento de conformações específicas para as cadeias, o que evidencia o aparecimento de uma fase cristalina bem definida na amostra. De fato, nas amostras em temperaturas mais baixas uma fase ordenada já está presente, pois o espectro CPMAS também apresenta desdobramentos de linha que podem ser associados a conformações específicas da cadeia. No entanto, acima da T_g o início dos movimentos das cadeias na fase amorfa do polímero, permite que as estruturas cristalinas já presentes possam se reorganizar de modo a adquirirem as conformações mais estáveis, levando ao aparecimento das linhas estreitas no espectro CPMAS. De fato essa reorganização em uma fase cristalina estável é também vista no termograma de DSC, no qual a banda exotérmica é claramente observada. Outro aspecto interessante é que a organização só ocorre acima da T_g , o que mostra que a organização da fase ordenada está diretamente ligada ao ganho de mobilidade da fase amorfa, o que está de acordo com a presença de uma estrutura co-continua tal como será mostrado na Figura 49. Esta fase cristalina é estável e se mantém após o resfriamento da amostra, como evidenciado na Figura 37b.

Figura 37- Espectros de CPMAS de ^{13}C em função da temperatura para o filme da amostra 5F6: a) aquecimento, b) resfriamento.

Na Figura 38 está apresentado o espectro ^{13}C CPMAS da amostra 7F6 para diversas temperaturas. Neste caso as mudanças que ocorrem no espectro como função da temperatura são bem mais sutis que no caso do 5F6, porém pode se observar uma tendência de desdobramento das linhas A, C e D a partir da temperatura de 89 °C, indicando que, embora

não ocorra a transformação estrutural (conformacional) drástica como observado para o 5F6, há alguma reorganização na estrutura cristalina acima de T_g , implicando em uma maior definição na conformação das cadeias com o tratamento térmico, o que perdura mesmo após o resfriamento da amostra, Figura 38b.

Figura 38- Espectros de CPMAS de ^{13}C em função da temperatura para o filme da amostra 7F6: a) aquecimento, b) resfriamento.

Estudo da dinâmica molecular nas cadeia dos oligômeros via Ressonância Magnética Nuclear de Estado Sólido.

Uma vez realizada uma caracterização estrutural das amostras, passaremos agora a investigar as propriedades dinâmicas das mesmas. Começaremos estudando os processos dinâmicos mais rápido (escala de tempo de μs -ms) usando a técnica DIPSHIFT e em seguida passaremos ao estudo de movimento molecular mais lento (ms-s) usando a técnica CODEX.

Dinâmica de regime rápido (Dipolar Chemical Shift Correlation - DIPSHIFT)

Na Figura 39, estão apresentadas as curvas de DIPSHIFT para as linhas G (carbonos das cadeias laterais) do espectro de alta resolução de ^{13}C obtidos no experimento de DIPSHIFT dos oligômeros estudados (não tratados). Cada ponto do gráfico representa razões das intensidades ($S(t_1)/S(0)$), onde $S(t_1)$ é amplitude do sinal das para um dado t_1 . Na Figura 39a apresentamos as curvas DIPSHIFT para oligômero 3F6 em quatro temperaturas, sendo duas abaixo da T_g e duas acima da T_g . Na temperatura igual a $T = T_g - 78^\circ\text{C} = -28^\circ\text{C}$, podemos dizer que as cadeias laterais estão rígidas, pois o mínimo da curva é igual a $S(t_r/2)/S(0) = 0,25$ que está próximo a zero, indicando um alto acoplamento dipolar CH.

Com o aumento de temperatura constatamos um aumento na dinâmica, diminuindo assim o acoplamento dipolar CH. Próximo a transição vítrea $S(t_r/2)/S(0)=0,4$, aumentando para $S(t_r/2)/S(0)=0,7$ $T=T_g+29^\circ\text{C}=58^\circ\text{C}$. Este valor indica que a interação dipolar CH é quase que totalmente promediada, indicando que a maioria das cadeias laterais da amostra executa movimentos quase isotrópicos, o que mais uma vez indica o trímico como amorfo.

Na Figura 39b apresentamos as curvas DIPSHIFT para oligômero 5F6 em quatro temperaturas, sendo duas abaixo da T_g e duas acima da T_g . Na temperatura igual a $T=T_g-59^\circ\text{C}=-28^\circ\text{C}$, longe da transição vítrea constatada por DSC, podemos dizer que as cadeias laterais estão rígidas, pois o mínimo da curva é igual a $S(t_r/2)/S(0)=0,3$, indicando um alto acoplamento dipolar CH. Com o aumento de temperatura constatamos a diminuição do acoplamento dipolar CH, indicando a diminuição do tempo de correlação do movimento até $T=T_g+23^\circ\text{C}=73^\circ\text{C}$. No entanto, mesmo bem acima da T_g as curvas ainda indicam a presença de acoplamento dipolar residual forte $S(t_r/2)/S(0)=0,53$, o que mostra que parte dos segmentos moleculares na amostra não executa movimento isotrópico. Portanto, esta restrição contida na dinâmica das cadeias laterais é um indicativo da co-existência de duas fases (amorfa e cristalina) no Pentâmero, ou seja, a fase cristalina restringe o volume ocupado pelas cadeias laterais de uma porção do oligômero, produzindo um efeito de restrição da dinâmica das mesmas. Para uma real constatação de que realmente a restrição dinâmica é causada pela fase cristalina no oligômero deveríamos fazer o mesmo estudo para temperaturas abaixo e acima da fusão desta fase cristalina para ver possíveis mudanças na dinâmica. Porém como utilizamos uma sonda de RMN que tem uma faixa limitada de temperaturas e a T_m desta fase cristalino do Pentâmero está acima da temperatura máxima a que podemos chegar não foi possível realizar tal estudo.

Na Figura 39c apresentamos as curvas DIPSHIFT para oligômero 7F6 em quatro temperaturas, sendo duas abaixo da T_g e duas acima da T_g . Na temperatura igual a $T=T_g-94^\circ\text{C}=-28^\circ\text{C}$, longe da transição vítrea constatada por DSC, podemos dizer que as cadeias laterais estão rígidas, pois o mínimo da curva é igual a $S(t_r/2)/S(0)=0,3$, indicando um alto acoplamento dipolar CH. Com o aumento de temperatura constatamos a diminuição do tempo de correlação do movimento até $T=T_g+23^\circ\text{C}=89^\circ\text{C}$. Novamente, mesmo bem

acima da T_g as curvas ainda indicam a presença de acoplamento dipolar residual, o que pelas mesmas razões anteriores indicam a co-existência de duas fases (amorfa e cristalina) no Heptâmetro. Para uma real constatação de que a restrição dinâmica é causada pela fase cristalina no oligômero realizamos experimentos para temperaturas próximas a temperatura de fusão do 7F6 ($T_m = 110^\circ\text{C}$). Na Figura 39d, mostramos as curvas DIPSHIFT para o grupo H do oligômero 7F6 em duas temperaturas diferentes, sendo um abaixo da T_m da fase cristalina demonstrada por DSC e uma temperatura bem próxima a esta T_m . Para $T = T_m - 21^\circ\text{C} = 89^\circ\text{C}$ obtivemos $S(t_r/2)/S(0) = 0,5$ e para $T = T_m - 6^\circ\text{C} = 104^\circ\text{C}$ obtivemos $S(t_r/2)/S(0) = 0,75$. Isso indica o aumento da quantidade de cadeias laterais executando movimentos isotrópicos, o que pode ser atribuído a fusão da fase cristalina. Portanto, a restrição na dinâmica das cadeias laterais observada, mesmo acima de T_g pode ser atribuída a existência da fase cristalina no Heptâmetro.

Figura 39- Espectros de RMN utilizando a técnica DIPSHIFT em função da temperatura para as amostras a) 3F6 em filme mostrando dois pontos antes da T_g e dois posteriores a T_g , b) 5F6 em filme com dois pontos antes da T_g e dois posteriores a T_g , c) 7F6 em filme com dois pontos antes da T_g e dois posteriores a T_g , d) 7F6 em filme com um ponto antes da T_m e na T_m .

Dinâmica de regime lento (Centerband-Only Detection of Exchange - CODEX)

Na Figura 40 estão representadas as curvas CODEX ($\Delta S/S_0$ vs. t_m) para os carbonos das cadeias principais, grupos A,B,C e D, do 3F6 na temperatura da transição vítrea, $T=30^\circ\text{C}$. Utilizou-se $N = 4$ e $\nu_r = 5$ kHz, ou seja $Nt_r = 800$ μs , de modo que a condição $Nt_r \gg 1/\delta_{\text{CSA}}$ fosse satisfeita. Podemos observar que as curvas tem comportamento de crescimento multi-exponencial a medida que aumentamos o tempo de mistura. Como esperado, o mesmo comportamento é observado para todos os carbonos da cadeia principal, indicando a rotação de todo o grupo fluoreno. Devido a possível distribuição espacial heterogênea de tempos de correlação (processos lentos e rápidos em paralelo), ou uma intrínseca perda não exponencial dos tempos de correlação em um sistema homogêneo (processos lentos e rápidos em séries) (1) uma melhor suposição do comportamento analítico desta curva é dado pela fórmula:

$$\frac{\Delta S(t_m)}{S(0)} = f_m [1 - \exp(-(t_m / \tau_c)^\beta)] \quad (12)$$

onde f_m é a fração na amostra que participa do movimento na escala de tempo detectada por CODEX, τ_c (ms a s) é tempo de correlação do movimento e β varia de 0 a 1, sendo que seu inverso é proporcional a largura da distribuição de tempos de correlação em décadas.

Pelo ajuste do gráfico usando a função (12) obtivemos $f_m=0,97$ e tempos de correlação na faixa de 34 ms, o que sugere que a dinâmica observada na transição vítrea é quase isotrópica para todas as cadeias principais presentes no Trímero.

Figura 40- Curva CODEX para o oligômero 3F6 com a variação do tempo de mistura t_m sob a transição vítrea. Utilizou-se $N = 4$ e $\nu_r = 5$ kHz, ou seja $Nt_r = 800$ μs .

Na Figura 41 estão representadas as curvas CODEX para os carbonos das cadeias principais, grupos A,B,C e D, do Pentâmero em função de t_m na transição vítrea, $T=50^\circ\text{C}$. Novamente, o mesmo comportamento é observado para todos os carbonos da cadeia principal, indicando a rotação de todo o grupo fluoreno. Assim, pelo ajuste da função (12) na Figura 41 obtivemos $f_m=0,7$ e tempos de correlação na faixa de 36ms, o qual induz que o processo dinâmico observado é realizado pela maioria das cadeias principais presentes no Pentâmero.

Figura 41- Curva CODEX para o oligômero 5F6 com a variação do tempo de mistura t_m sob a transição vítrea.

Na Figura 42 estão representadas as curvas CODEX para os carbonos das cadeias principais, grupos A,B,C e D, do Heptâmero em função de t_m sob a transição vítrea, $T=60^\circ\text{C}$. O comportamento geral da curva é o mesmo no caso de 3F6 e 5F6. Pelo ajuste da função (12) na Figura 42 obtivemos $f_m=0,79$ e tempos de correlação na faixa de 66ms.

Figura 42- Curva CODEX para o oligômero 7F6 com a variação do tempo de mistura t_m sob a transição vítrea.

Com as curvas de CODEX em função de t_m obtivemos a fração da amostra que participa do movimento e o tempo de correlação médio deste movimento, mas não obtivemos informação sobre a amplitude do mesmo. Como discutido isso pode ser obtido a partir da variação da duração de $t_1(Ntr)$. No entanto, para isso é preciso conhecer a orientação do SEP do tensor de deslocamento químico do núcleo de ^{13}C , que está sendo usado como sonda para o movimento molecular em relação a molécula. Essa informação não é, de fato, conhecida para anéis do tipo fluoreno. Por isso, analisaremos o comportamento da linha B (carbono 5, 5', 7 e 7') que deve possuir um tensor de deslocamento químico similar ao carbono quaternário de um anel fenileno, cuja orientação do SEP é conhecida (47). Na Figura 43 está ilustrada a rotação considerada no anel aromático, presente na cadeia principal dos oligômeros estudados e a representação do SEP do tensor de deslocamento químico para o carbono analisado. Na Figura 43 o plano cartesiano em vermelho representa o eixo molecular (x_M, y_M, z_M) que é escolhido de modo que o eixo z_M coincida com o eixo de rotação do movimento que se deseja simular. O eixo cartesiano em preto representa o sistema de eixos principais do tensor deslocamento químico ($x_{SEP}, y_{SEP}, z_{SEP}$) do carbono 5,5' do grupo B, que vamos considerar efetuando uma rotação de ângulo θ em torno do eixo z_M . Note que isso é uma aproximação para o movimento, feita somente para obter alguma informação se a amplitude do movimento é maior ou menor, ou se há presença de dois tipos de geometrias distintas, porém sem precisar qual é a verdadeira geometria desta reorientação. A partir dessas orientações e dos valores principais do tensor de deslocamento químico para o referido carbono ($\sigma_{xx} = 36$ ppm, $\sigma_{yy} = 160$ ppm, $\sigma_{zz} = 230$ ppm), determinado usando o método de Herzfeld e Berger (24), podemos utilizar um programa escrito em Fortran para calcular as curvas $\Delta S/S_0$ vs. t_1 considerando reorientações entre sítios com qualquer ângulo θ (salto entre sítio específicos). No entanto, em muitas situações o movimento molecular não ocorre com o mesmo ângulo de reorientação para todas as moléculas da amostra e neste caso é necessário calcular considerando uma distribuição de ângulos de reorientação. Como no presente caso estamos lidando com processos dinâmicos relacionados a transição vítrea, espera-se que qualquer ângulo de reorientação seja possível. Isso pode ser levado em conta considerando um modelo de saltos aleatórios, em que os ângulos de reorientação podem variar aleatoriamente, tendo a

probabilidade de que ocorra uma reorientação por um dado ângulo dada de acordo com um modelo de caminho aleatório (1). Assim, a curva final é obtida calculando a soma das curvas simuladas para cada ângulo de reorientação pesadas por essa probabilidade de ocorrência.

Figura 43- Ilustração da rotação considerada nos tensores de deslocamento químico dos carbonos do grupo B presente na cadeia principal dos oligômeros estudados, onde (α, β, γ) são os conhecidos ângulo de Euler.

Na Figura 44 está apresentado a curva CONTRA para o oligômero 3F6 em função de t_1 na temperatura da transição vítrea de 30°C. Comparando as curvas experimentais e as curvas simuladas referente a reorientações entre sítios específicos, percebe-se que os ângulos de reorientação devem ser maiores que 50°. No entanto, há uma clara discrepância entre pontos experimentais e as curvas simuladas referente a reorientações entre sítios específicos com ângulos de reorientação θ (em preto). Porém, considerando a simulação de reorientações aleatórias privilegiando altos ângulos, encontramos um bom ajuste desta curva com os valores experimentais. Isso mostra que o movimento nas cadeias principais é aleatório, o que é esperado para um processo de transição vítrea em polímeros totalmente amorfos.

Figura 44- Curva CONTRA para o Trímero na transição vítrea com simulações computacionais, onde a linha preta fina representa a simulação por saltos discretos em ângulos específicos e a linha vermelha grossa representa a simulação por saltos discretos com ângulos aleatórios.

Na Figura 45 está apresentado a curva CONTRA para o oligômero 5F6 tratado e não tratado em função de t_1 na temperatura da transição vítrea de 50°C. Para a amostra não-tratada percebemos claramente que o movimento molecular lento ocorre em uma grande parte das moléculas. Porém, fica evidente que nem o modelo de considerando reorientações entre sítios específicos (o melhor ajuste foi obtido com um ângulo de reorientação de 35°) nem o ajuste utilizando um modelo de saltos aleatórios descreve bem a curva CONTRA. Após o tratamento da amostra, a curva CONTRA (neste caso obtida pela integral de toda a região correspondente a linha B) indica que a dinâmica molecular lenta é quase que totalmente suprimida, restando apenas movimento de baixo ângulo ($\sim 7^\circ$), o que corrobora a presença de uma estrutura bem organizada com a presença de um alto empacotamento, que dificulta a mobilidade dos anéis das cadeias oligoméricas.

Figura 45- Curva CONTRA para o Pentâmero tratado e não-tratado na transição vítrea com simulações computacionais, onde as linhas pretas tracejadas finas representam a simulação por saltos discretos em ângulos específicos de 10° e 35° e a linha vermelha grossa representa a simulação por saltos discretos com ângulos aleatórios

Na Figura 46 está apresentado a curva CONTRA para o oligômero 7F6 em função de t_1 na temperatura da transição vítrea de 60°C. Percebemos a grande semelhança entre as curvas em preto tracejada referente a reorientações entre sítios específicos com ângulo de reorientação de 80° e os pontos experimentais. Quando também consideramos a simulação de reorientações aleatória o ajuste é bem inferior, sugerindo que esse modelo não é de fato adequado para descrever os movimentos moleculares que ocorrem no 7F6. No entanto, para polímeros semi-cristalinos, é conhecido que a dinâmica da fase amorfa na T_g é,

consideravelmente, afetada pelas restrições dinâmicas impostas pela presença das regiões cristalinas, de modo que, geralmente o modelo de reorientações aleatórias não é adequado. Porém, se considerado as aproximações sobre a geometria do movimento e na orientação e valores principais do tensor de deslocamento químico, apesar do bom ajuste, também não se pode afirmar que o movimento observado são reorientações entre sítios específicos com ângulos de reorientações de 80° . Porém fica claro da Figura 46 que $\sim 80\%$ das cadeias do 7F6 executam reorientações de grandes ângulos em torno da T_g e que $\sim 20\%$ não executam movimentos na escala de ms. Isso, de fato, indica a presença de duas fases na amostra sendo uma dinamicamente restrita (fase cristalina) e a outra onde as moléculas executam movimentos de grande ângulo (fase amorfa).

Figura 46- Curva CONTRA para o Heptâmero na transição vítrea com simulações computacionais, onde a linha preta tracejada fina representa a simulação por saltos discretos em ângulos específicos e a linha vermelha grossa representa a simulação por saltos discretos em ângulos aleatórios.

Pode-se observar na Figura 45 que o comportamento da curva CONTRA para o 5F6 não-tratado é claramente bimodal, com um crescimento inicial rápido superposto a um crescimento mais lento. Esse comportamento, junto com o fato de nem o modelo de reorientações discretas entre ângulos específicos nem o modelo de rotações aleatórias se ajustarem bem aos dados experimentais, sugere a presença de processos dinâmicos distintos em duas fases diferentes da amostra. Neste sentido, na Figura 47 está apresentada a curva CONTRA do oligômero 5F6 não-tratado, com uma curva de ajuste que leva em conta a contribuição de pelos menos dois tipos de movimento em duas fases distintas da amostra. Neste caso considerou-se que $\sim 50\%$ das cadeias executam movimentos aleatórios e outros

~50% executam rotações restritas de pequenos ângulos (19°). O ajuste a curva experimental foi bastante satisfatório, indicando que provavelmente há duas fases dinamicamente distinguíveis no 5F6, o que está em pleno acordo com a presença de uma fase mais ordenada (onde ocorrem as reorientações de menores ângulos) e outra amorfa (onde ocorrem as reorientações aleatórias) na amostra. Analisando essa interpretação com os resultados obtidos com a amostra tratada é possível concluir que o tratamento térmico induz uma forte supressão na dinâmica das cadeias, o que está de acordo provocando uma maior organização da fase ordenada, de modo a suprimir a dinâmica das cadeias principais, o que está plenamente de acordo com a presença de anéis empilhados.

Figura 47- Curva CONTRA para o Pentâmero na transição vítrea mesclando as simulações computacionais onde a linha preta fina representa uma fração de contribuição da simulação por saltos discretos em ângulos específicos unida com uma fração de contribuição da simulação por saltos discretos com ângulos aleatórios.

É interessante comparar os resultados dos oligômeros 3F6, 5F6 e 7F6 em termos da presença de duas fases e das conformações das cadeias sugeridas anteriormente. A presença de somente movimentos com reorientações aleatórias (mais isotrópicos) no 3F6 está em óbvio acordo com o caráter amorfo encontrado para os filmes. A observação de que no 5F6 pode haver dinâmica restrita (de baixo ângulo) na fase mais ordenada é de fato condizente com a estrutura mais planar empacotada, pois neste caso os ângulos de torção são restritos pelo empacotamento inter cadeia, pois rotações de grandes ângulos implicariam em um choque (*steric clash*) entre cadeias com empacotamento π . Por outro lado a estrutura helicoidal, sugerida para o 7F6, permitiria a existência de movimentos de grandes ângulos mesmo nas

cadeias da fase cristalina na forma de *helical jumps* como observado em muitos polímeros semicristalinos (48). Isso explicaria porque a curva CODEX do 7F6 ajusta tão bem considerando movimentos entre sítios discretos com grandes ângulos, já que simultaneamente as reorientações mais isotrópicas da fase amorfa, *helical jumps* poderiam estar ocorrendo na fase cristalina. Essa diferença de fato merece mais atenção e um estudo mais aprofundado está em andamento.

Portanto, novamente os resultados apresentados de dinâmica lenta para temperatura de transição vítrea em cada oligômero identificaram o comportamento amorfo para o Trímero e semicristalino para o Pentâmero e Heptâmero. A Figura 48 mostra a comprovação de que a dinâmica lenta observada nas curvas de CONTRA está realmente relacionado com a transição vítrea nos oligômeros. Na Figura 48 está mostrada a curva da amplitude CODEX $\frac{\Delta S(t_m = 200ms, Nt_r = 0,8ms)}{S_0}$ como função da temperatura. Como pode ser observado para as

temperaturas onde não ocorrem movimentos lentos $\Delta S/S_0$ é praticamente nulo (o valor 0.05 provavelmente deve a difusão de spins (dirigida pelos núcleos de ^1H) entre os núcleos de ^{13}C (49)). Por outro lado quando os movimentos moleculares começam a acontecer na faixa detectável pela técnica CODEX $\Delta S/S_0$ começa a aumentar atingindo um máximo quando a maioria dos segmentos que participam da dinâmica está com tempos de correlação na faixa de 1ms a 1s (50). Assim sendo, em preto temos o comportamento de $\Delta S/S_0$ para o 3F6 em função da temperatura, onde o máximo de dinâmica ocorre em 30°C temperatura pela qual é bem próxima da ocorrência da transição vítrea constatada por DSC, constatando assim, que a o movimento de regime lento evidenciado pelas técnicas de Exchange ocorreram totalmente devido a transição vítrea, pois o máximo ocorre em 30°C e temos $\frac{\Delta S(t_m = 200)}{S(0)} = 1$, indicando

contribuição de toda a amostra para o movimento. O decaimento que ocorre para a temperatura maior em 34°C é devido a diminuição do tempo de correlação do movimento, que fica mais rápido que a faixa sensível a técnica CODEX. Na Figura 48, a curva em vermelho representa o comportamento de $\Delta S/S_0$ para o Pentâmero em função da temperatura, onde o máximo de dinâmica ocorre próximo de 42°C temperatura bem próxima da ocorrência da transição vítrea constatada por DSC, constatando assim, que a o movimento

de regime lento evidenciado pelas técnicas de Exchange ocorreram majoritariamente devido a transição vítrea. Porém uma boa fração das cadeias principais do oligômero não atingiu dinâmica lenta devido a existência da fase cristalina, mesmo uma parte das cadeias principais desta fase executarem dinâmica lenta de ângulo intermediário, o que pode ser visto pela intensidade deste gráfico $\frac{\Delta S(t_m = 200)}{S(0)} = 0,79$, indicando a contribuição de uma fração da amostra para o movimento. A curva em verde representa o comportamento da dinâmica lenta para o Heptâmero em função da temperatura, onde o máximo ocorre próximo de 60°C temperatura que é bem próxima da ocorrência da transição vítrea constatada por DSC, percebendo assim, que a o movimento de regime lento evidenciado pelas técnicas de Exchange ocorreram majoritariamente devido a transição vítrea. Porém uma boa fração das cadeias principais do oligômero não atingiu dinâmica lenta devido a existência da fase cristalina, mesmo uma parte das cadeias principais desta fase executarem dinâmica lenta de ângulo intermediário, o que pode ser visto pela intensidade deste gráfico $\frac{\Delta S(t_m = 200)}{S(0)} = 0,82$, indicando a contribuição de uma fração da amostra para o movimento.

Figura 48- Curva CONTRA para máxima visualização da reintrodução da anisotropia de deslocamento químico causado por dinâmica lenta, ou seja, $t_m=200\text{ms}$ e $t_l=200\mu\text{s}$, em função da temperatura macroscópica da amostra para os oligômeros estudados.

O fato de nos oligômeros não tratados os máximos das curvas $\Delta S/S_0$ vs T apresentarem boa concordância com a T_g dos oligômeros é um importante indicativo que neste sistema há pouca influência do empacotamento cristalino na dinâmica da fase amorfa. Isso, se deve provavelmente ao fato das duas regiões serem composta por cadeias independentes, que na fase ordenada há organização molecular e restrição de dinâmica e a fase não ordenada isso não ocorre. Assim a T_g é definida sobretudo pela energia necessária para ativar a dinâmica segmental da amostra, que cresce com o tamanho da cadeia.

Em vista dos resultados estruturais e dinâmicos obtidos nesta primeira parte da dissertação, podemos imaginar um modelo de estruturação para os oligômeros antes e após o tratamento térmico realizado. Após a preparação, o Trímero possui cadeias desordenadas que se tornam móveis acima da T_g . Essa estrutura não é alterada com o tratamento térmico, como ilustrado na Figura 49a. Já o Pentâmero, após a formação, possui uma fase ordenada e quando aumentamos a temperatura, a região desordenada torna-se móvel, permitindo um maior ordenamento das cadeias ao longo da amostra. Após o tratamento térmico ocorre um ordenamento proeminente com forte tendência de empilhamento dos anéis, como ilustrado na Figura 49b. Para o Heptâmero após a formação, existe uma fase ordenada que não tem muita mudança após o tratamento como ilustrado na Figura 49c.

Figura 49- Ilustração do possível modelo da estruturação nos oligômeros a) 3F6, b) 5F6 e c) 7F6.

5.2 Estudo espectroscópico da dinâmica molecular e empacotamento em copolímeros multibloco conjugado-não-conjugado

Caracterização da Estrutura Química dos Copolímeros

As estruturas químicas esperadas para os copolímeros LAPPS18 e para o precursor DIAL estão mostradas na Figura 50a. No DIAL os diferentes carbonos da estrutura estão representados pelas letras minúsculas **a,b,c...**, enquanto que no LAPPS18 estão numerados. Quanto a nomenclatura dos copolímeros serão utilizados os nomes LAPPS18A, LAPPS18B e LAPPS18C, em ordem crescente de comprimento do ramo PV, conforme esperado na síntese. O nome LAPPS é dado para todos os materiais sintetizados no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa e o número 18 vem por ser o 18º material sintetizado por esse laboratório. Especificamente, no LAPPS18A o tamanho da unidade PV é bem controlado possuindo 1,5 unidades de PV, sendo uma unidade PV definida como possuindo um anel aromático e uma ligação dupla conjugada ($y = 1$ na Figura 50a). Na Figura 50b-f estão mostrados os espectros de ^{13}C CPMAS para os copolímeros LAPPS18A (Figura 50b), LAPPS18B (Figura 50c) e LAPPS18C (Figura 50d) bem como para precursor da síntese DIAL (Figura 50f). Pela Figura 50 três linhas diferem em posição nos espectros de CPMAS dos copolímeros LAPPS18 e do DIAL. A primeira delas está localizada em alto deslocamento químico em 192 ppm e seu assinalamento corresponde ao carbono **a** ligado a um oxigênio na terminação da amostra DIAL, o qual dá lugar as unidades de PV para a formação dos copolímeros LAPPS18. As outras duas linhas em 144 e 132 ppm são atribuídas aos carbonos **e** e **b** do DIAL, respectivamente, dando origem a uma linha bem larga situada em 138 ppm assinalada como **B** no espectro dos copolímeros LAPPS18. Além do espectro CPMAS do precursor DIAL, utilizamos o programa *Advanced Chemistry Development Inc-ACD*, que trabalha com uma base de dados de várias moléculas com espectros de ^{13}C RMN, para os assinalamentos dos carbonos do LAPPS18, com as atribuições para cada linha apresentadas na legenda da Figura 50. Experimentos utilizando CPMAS seguido por um período onde o desacoplamento dipolar

heteronuclear é desligado durante 100 μ s antes da aquisição do sinal (CPMAS com *Dipolar Dephasing*-CPMAS/DD) também foram realizados para auxiliar nas atribuições. Este espectro permite uma observação seletiva dos núcleos de ^{13}C com baixo acoplamento dipolar ^{13}C - ^1H , isto é carbonos quaternários ou situados em grupos com alta mobilidade molecular. O espectro CPMAS/DD para o copolímero LAPPS18C está mostrado na Figura 50e. Como pode ser observado, na região de altos deslocamentos químicos, somente as linhas assinaladas como **A** e **B** estão presentes no espectro, permitindo atribuí-las a carbonos quaternários dos anéis. Utilizando o programa ACD e outras bases de comparação, a linha A foi atribuída aos carbonos 2,6,18 e 22 e a linha B aos carbonos 1,4,17,20,27 e 30. As linhas abaixo de 80 ppm que apareceram no experimento CPMAS/DD mostram que em temperatura ambiente os hidrocarbonetos alifáticos já possuem mobilidade suficiente para promediar a interação dipolar ^{13}C - ^1H . Uma exceção é feita para o carbono do grupo OCH_3 que, embora pertença aos anéis do grupo espaçador, possui acoplamento dipolar reduzido devido as rotações do grupo metileno. Uma vez identificadas as linhas pertencentes aos hidrocarbonetos alifáticos, o programa ACD foi utilizado novamente para realizar as atribuições específicas mostradas na legenda da Figura 50.

Uma vez feita as atribuições das linhas, um fator interessante se torna a quantificação da quantidade de unidades PV presente em cada copolímero estudado, uma vez que o número de unidades de PV, em princípio estabelecido na síntese química, pode não ser exatamente aquele previsto. Na Figura 50b,c e d estão mostrados os espectros de CPMAS para as amostras LAPP18A, LAPP18B e LAPPS18C com o intuito de quantificar a quantidade exata de hidrocarbonetos alifáticos representado na Figura 50a como x e unidades de PV representado na mesma figura como y. Os espectros de CPMAS para os copolímeros são compostos pelo mesmo conjunto de linhas, confirmando a mesma estrutura química básica. A linha assinalada como **A** conta com quatro carbonos quaternários (4x) do grupo aromático presente no espaçador de hidrocarbonetos alifáticos, enquanto que a linha **B** é composta por dois carbonos quaternários (2y) no grupo fenileno da unidade PV e mais quatro carbonos quaternários (4x) do grupo aromático presente no espaçador de hidrocarbonetos alifáticos. Embora CPMAS não seja um experimento quantitativo (mesmo com a aplicação de rampa de

radiofrequência), a comparação entre as intensidades das linhas integradas para carbono do mesmo tipo, por exemplo, carbono não protonado (carbono quaternário), permitem dispor de uma estimativa sobre o número de carbonos que contribuem para cada linha (51). Portanto, como as linhas **A** e **B** pertencem somente a carbonos não protonados, sua razão de intensidade I_B/I_A pode determinar o número de unidades de PV em cada copolímero pela equação $\frac{y}{x} = 2\left(\frac{I_B}{I_A} - 1\right)$. Utilizando uma amostra com o número de unidade de PV conhecida (LAPPS 18A) como referência, podemos atribuir um parâmetro da contribuição do experimento CPMAS para as amostras e inferir o número de as unidades de PV para cada outro copolímero estudado. A razão relativa de intensidade e o número estimado de unidades PV para cada amostra estão mostrados na Tabela 6. Como pode ser notado, LAPPS18A e LAPPS18B tem aproximadamente o mesmo número médio de unidades PV (composição similar) enquanto que para o LAPPS18C o número de unidades PV é aproximadamente três vezes maior.

Figura 50- Espectros ^{13}C CPMAS: Determinação qualitativa da quantidade de unidades de PV na amostra em que $A=^{13}\text{C}$ (2,6,18,22), $B=^{13}\text{C}$ (1,4,17,20,27,30), $C=^{13}\text{C}$ (25,26,28,29,31,32,33,34), $D=^{13}\text{C}$ (3,5,19,21), $E=^{13}\text{C}$ (9,16), $F=^{13}\text{C}$ (7,8,23,24), $G=^{13}\text{C}$ (10,12,13,15) e $H=^{13}\text{C}$ (11,14).

Tabela 6- Número de unidades de PV para os copolímeros estudados.

Copolímero	Razão de linha A e B no espectro de CPMAS	Estimativa do número de unidades de PV
LAPPS18A	1,2	1,5
LAPPS18B	1,23	1,5
LAPPS18C	1,49	3,0

Um experimento capaz de prover informações sobre a estrutura química dos copolímeros similares aos obtidos por RMN são os experimentos de espectroscopia RAMAN. Assim com o intuito de confirmar os resultados apresentados até aqui, apresentamos na Figura 51 o espectro de Raman dos três copolímeros e do precursor DIAL. Todos os copolímeros apresentaram luminescência, mesmo com excitação em 790 nm. Isso faz com que o espectro RAMAN seja uma superposição entre linhas estreitas, referente ao espalhamento RAMAN por si só, superposto um decaimento lento devido a luminescência. Assim, para eliminar a contribuição da luminescência foi feita uma subtração de linha de base, que foi obtida através de um ajuste polinomial considerando um polinômio de sétima ordem. Os espectros resultantes estão ilustrados na Figura 51. Pode-se notar que os espectros de Raman para as três amostras do copolímero possuem o mesmo conjunto de bandas, confirmando a mesma estrutura química básica. Por comparação direta do espectro Raman da Figura 51 com o espectro do PPV relatado na literatura (19,20,52), podemos atribuir a maior parte das bandas para os segmentos PV, exceto as bandas em 1144 e 1330 cm^{-1} . A fim de identificar essas bandas extras adquirimos os espectros Raman do precursor DIAL mostrado pela linha verde na Figura 51d. O espectro do DIAL contém bandas principais em 1144, 1330, 1580 e 1700 cm^{-1} . Isso permite o direto assinalamento das bandas em 1144 e 1330 cm^{-1} no espectro copolímero como modos interno do anel do espaçador hidrocarboneto alifático. A banda em 1580 cm^{-1} coincide com uma banda do PV, mas a banda em 1700 cm^{-1} não aparece no espectro do copolímero. Isto sugere que a banda presente no precursor DIAL em 1700 cm^{-1} é provavelmente associada ao grupo COH que termina a molécula do DIAL, que desaparece quando a copolimerização ocorre. Neste sentido, a razão da intensidade entre a banda em

1144 cm^{-1} , associado ao espaçador com hidrocarbonetos alifáticos, e a banda em 1169 cm^{-1} , associado com estiramento C-C e dobramento CH do fenileno (52), é proporcional a razão entre o número de unidades de PV e espaçador alifático no copolímero. Assim comparando esta razão entre os três copolímeros, concluímos que em média LAPPS18A e LAPPS18B têm aproximadamente o mesmo número de unidades PV enquanto que este número na amostra LAPPS18C é maior, com respectivamente 1,5; 1,8 e 2,7 unidades de PV, respeitando aproximadamente a mesma tendência obtida no experimento de CPMAS. No entanto, uma quantificação exata não é confiável pelo espectro RAMAN, já que o processo de subtração da linha de base devido a luminescência compromete a confiabilidade da medida das intensidades das linhas.

Figura 51- Espectros de espalhamento Raman dos copolímeros LAPPS18A, LAPPS18B, LAPPS18C e o precursor DIAL. Indicação de algumas bandas e bem como as razões R_1 entre as bandas em 1144 cm^{-1} e 1169 cm^{-1} e R_2 entre as bandas em 1169 cm^{-1} e 1621 cm^{-1} .

Caracterização da extensão da cadeia conjugada, planaridade dos anéis e agregação molecular nos copolímeros

Nos resultados apresentados até agora os espectros de Raman foram utilizados apenas para confirmar os resultados obtidos por RMN no que diz respeito a composição química dos

copolímeros. No entanto, há vários trabalhos experimentais e teóricos mostrando que o espectro de Raman possui informação acerca do grau de extensão da conjugação das unidades de PV. Foi mostrado que a razão da intensidade das bandas I_{1169} / I_{1621} aumenta com o número de anéis fenílenos (19,20,52), o que permite concluir que o número de unidades de PV, isto é a extensão da conjugação, é alta para o LAPPS18C ($I_{1169} / I_{1621} \sim 1,5$) e semelhante entre os copolímeros LAPPS18A e LAPPS18B ($I_{1169} / I_{1621} \sim 1$). Esta razão, assim como a razão I_{1544} / I_{1621} (19,20,52), além de mostrar o aumento de unidades PV é maior quanto mais planar é a conformação presente nos anéis fenílenos. Porém a banda em 966 cm^{-1} é atribuída a torção trans CH do vinileno fora do plano, que na referência (19) foi mostrado que esta banda não é esperado para configuração totalmente planar dos anéis fenílenos e, conseqüentemente, a sua presença pode ser interpretada como uma evidência de desvio da configuração totalmente planar dos anéis. Este fato nos da outra informação importante, de que as amostras dos copolímeros estudados fogem da estrutura totalmente planar, porem a amostra LAPPS18C tem estrutura mais planar que as amostras LAPPS18A e LAPPS18B. Tal comportamento se deve muito provavelmente a inserção de espaçadores alifáticos, que impedem que o empacotamento seja totalmente regular como observado, por exemplo, em amostras de PPV orientado, onde essa banda não é encontrada (53).

Medidas de espalhamento de raios-X de alto ângulo (WAXS, do inglês Wide Angle X-ray Scattering) foram realizadas com o intuito de obter informação sobre arranjos molecular dos copolímeros. Os resultados são mostrados na Figura 52. Como podemos observar, não há reflexões acentuadas nos difratogramas, que mostra que não existem domínios altamente cristalinos nos copolímeros. Particularmente, o padrão do copolímero LAPPS18A é semelhante aos encontrados para polímeros conjugados não cristalinos, por exemplo, polímeros conjugados com ramificações laterais, como por exemplo o (Metil Etil Hexiloxi-PPV –MEHPPV) (53), mas sem a típica reflexão correspondente a distancia de Braag em $\sim 15 \text{ \AA}$. Isto é esperado visto que esta reflexão é associada ao empilhamento paralelo dos anéis fenílenos espaçados pelas cadeias laterais. A banda larga correspondente a distancia de Braag de $\sim 4,5 \text{ \AA}$, geralmente associado ao empilhamento dos anéis de fenílenos mostra que essa agregação molecular está presente em todos os copolímeros. Na realidade, devido à

grande superposição de bandas alargadas não é possível obter com precisão a estrutura dos agregados moleculares a partir desses resultados, mas as características gerais podem ser obtidas por comparação com o padrão. Por exemplo, o difratograma do LAPPS18C começa mostrando um pico em $q^{-1} = 15 \text{ nm}$, que é interpretado como um resultado do início da cristalização nesse copolímero, mostrando que com o crescimento de unidades PV nano domínios cristalinos começam a se formar. Foi demonstrando que o crescimento das unidades PV decresce a solubilização do copolímero (37), o qual agora pode ser interpretado não somente como consequência do crescimento dos agregados, mas também pela formação de nano cristal PV, isto é, como o número de unidades de PV aumenta, o copolímero LAPPS18 cada vez mais se torna semelhante ao PPV puro que é insolúvel. Outro fator que pode favorecer este início de formação de domínios cristalinos no LAPPS18C foi a constatação realizada pelos resultados de Raman a respeito da diminuição da torção nos anéis fenílicos em comparação as outra amostras. Outra característica que pode ser notada na Figura 52 é que o padrão do LAPPS18B é mais distribuído ao longo de q^{-1} que o LAPPS18A. Isto mostra que, apesar de ter aproximadamente o mesmo número e tamanho de segmentos PV, os agregados do LAPPS18B têm uma distribuição de tamanhos superior e maior desordem molecular em comparação ao LAPPS18A, que corrobora com a Tabela 2. Esta distribuição de tamanhos e desordem molecular do LAPPS18B parece ser até maior que as apresentados para o copolímero LAPPS18C.

Figura 52- Espalhamento de raios-X de baixo ângulo nos copolímeros LAPPS18.

Dinâmica molecular como função da temperatura.**RMN de ^1H de baixa resolução.**

As dinâmicas moleculares dos copolímeros foram investigadas usando técnicas de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido. A fim de identificar processo dinâmico, espectros de RMN de ^1H em função da temperatura foram realizados, e o comportamento da largura de linha a meia altura foi analisado. Devido a dependência da orientação do acoplamento dipolar H-H que domina no espectro de ^1H no Estado Sólido, a dependência da largura de linha dos espectros de RMN de ^1H do Estado Sólido em função da temperatura podem fornecer informações sobre dinâmicas em escada de tempo de μs a ms presentes nas amostras. Se as taxas com que os movimentos moleculares ocorrem são muito menores que o acoplamento dipolar homonuclear entre ^1H , conhecido como regime rígido, o espectro de ^1H no Estado Sólido é composto por uma larga linha Gaussiana. Quando as frequências do movimento molecular se tornam comparáveis ao acoplamento dipolar homonuclear entre ^1H (tipicamente $\sim 40 \text{ kHz}$), o chamado de regime intermediário, o movimento molecular começa a promediar a interação dipolar e produz um estreitamento na linha, o qual é frequentemente referido como estreitamento dinâmico (ou *motional narrowing* em inglês). Quando a taxa do movimento torna-se bem maior que magnitude da interação dipolar H-H, regime rápido, a interação dipolar decai para um valor médio, que é dependente da geometria característica do movimento molecular. Por exemplo, se o movimento molecular é isotrópico o valor médio da interação dipolar H-H é zero, o que não ocorre para dinâmica anisotrópica onde um acoplamento dipolar residual é ainda observado. Em sistemas onde a dinâmica molecular é similar para todas moléculas, o espectro de ^1H pode ser simulado e comparado com o experimental de modo a obter as taxas dinâmica e característica do movimento molecular. Porém, os copolímeros LAPPS18 possivelmente apresentam múltiplos modos dinâmicos ocorrendo em distintos ramos moleculares o que impossibilita a quantificação dos parâmetros dinâmicos moleculares apenas com a utilização de espectros de ^1H . Contudo, a observação dos espectros de ^1H em função da temperatura é ainda útil, pois o estreitamento de linha permite determinar a temperatura que caracteriza o início do regime de movimentos intermediários. Isto é mostrado na Figura 53, onde são apresentados os espectros de RMN de

^1H em função da temperatura para os copolímeros LAPPS18. O estreitamento das linhas do espectro de ^1H é evidente em todos os copolímeros, mostrando o começo de processos de dinâmicas molecular com frequências na ordem de kHz. Na Figura 53 também é mostrado o comportamento da largura de linha de ^1H em função da temperatura. Em todos os copolímeros, dois estreitamentos de linha podem ser identificados. Como podemos ver para a amostra LAPPS18A, em baixa temperatura a largura da linha do espectro de ^1H é aproximadamente 35 kHz, após o primeiro estreitamento a largura de linha vai para ~20 kHz, enquanto que o segundo estreitamento (em alta mais temperatura) a linha atinge aproximadamente 5 kHz. Isto indica que em toda a amostra existe duas transições dinâmicas, ou relaxação molecular, que serão referidas como relaxação α' (em baixa temperatura) e relaxação α (em alta temperatura). Porém, existem diferenças no comportamento entre as amostras que merecem serem discutidos. O estreitamento da linha associado a relaxação α' é bem mais visível, ocorre em temperaturas mais bem definidas, no LAPPS18A que no LAPPS18B e LAPP18C. A maior definição do estreitamento de linha pode ser associada com a presença de segmentos experimentando ativação do movimento molecular mais similar. Portanto, a nítida observação do estreitamento de linha α' no LAPPS18A sugere menor grau de heterogeneidade dinâmica neste copolímero que no LAPPS18B e LAPP18C, o que está de acordo com resultado de raios-X e Tabela 2, que sugerem uma menor desordem molecular na amostra LAPPS18A. Além disso, a temperatura em que ocorre o estreitamento de linha associado a relaxação α é mais alta para o LAPPS18B do que para o LAPPS18A. Como os resultados dos experimentos de RMN e Raman mostraram que esses dois polímeros possuem tamanhos de cadeia PV similares, isto indica que a energia de ativação que induz a rotação molecular associada com esta transição é maior para o LAPPS18B, que está de acordo com maior grau de agregação molecular nesta amostra, além da presença de cadeias com maior comprimento que está de acordo com os resultados de raios-X e da Tabela 2. O comportamento dinâmico geral fornecido pela análise dos espectros de ^1H é informativo. No entanto, para obter um quadro mais claro sobre o processo dinâmico e sua relação com a estrutura molecular e composição da amostra é necessário obter informação mais específica. Por exemplo, os dados obtidos pelos espectros de ^1H do LAPPS18B e LAPPS18C apontaram

dependência similar com a temperatura, mais nada pode ser concluído desses experimentos para estas moléculas complexas. Assim, identificar quais são os segmentos responsáveis pelas relaxações moleculares e também estimar os parâmetros dinâmicos tal como amplitude e taxa de frequência do movimento pode ser útil para o entendimento das diferenças nas propriedades moleculares das duas amostras. Isto pode ser inferido através de métodos mais avançados de RMN. Portanto, para as amostras LAPP18B e LAPP18C, também realizaremos experimentos utilizando as técnicas de DIPSHIFT e CONTRA, a fim de estimar as taxas de frequência, amplitudes e energias de ativação dos processos dinâmicos observados nos experimentos de RMN de ^1H .

Figura 53- Determinação da relaxação térmica dos copolímeros. a) LAPP18A, b) LAPP18b, c) LAPP18C.

Dipolar Chemical Shift Correlation (DIPSHIFT)

Como já discutido, o método DIPSHIFT proporciona uma medida do acoplamento dipolar magnético heteronuclear entre ^{13}C e ^1H para cada grupo químico. Isto é realizado através de medidas da dependência da amplitude do sinal (em cada linha do espectro de CPMAS) com função do período de evolução (t_1), onde o spin nuclear evolui sobre a ação do acoplamento dipolar magnético ^{13}C - ^1H , produzindo uma curva $S(t_1)/S(0)$, que depende da magnitude do acoplamento dipolar. Movimentos moleculares com taxas de frequências entre 10^3 - 10^7 Hz promediam o acoplamento dipolar ^{13}C - ^1H , resultando em uma curva $S(t_1)/S(0)$ que depende da presença do movimento. Na Figura 54 estão mostrados as curvas $S(t_1)/S(0)$ para os copolímeros LAPPS18B e LAPPS18C obtidas por integração das linhas C (Figura 54a), E (Figura 54b) e G (Figura 54c) do espectro de CPMAS mostrado na Figura 50. Como podemos notar, na faixa de temperatura de -50°C a 50°C , as curvas $S(t_1)/S(0)$ correspondente as linhas C não mostram dependência com a temperatura para nenhuma amostra. As curvas $S(t_1)/S(0)$ para as linhas E, correspondente ao carbono do grupamento alifático próximo ao oxigênio ligado ao anel do grupo espaçador, apresenta uma pequena dependência com a temperatura, enquanto que as curvas $S(t_1)/S(0)$ para as linhas G apresentam variação evidente com a temperatura. Como discutido antes, a linha C é associada somente a carbonos da unidade PV, enquanto que as linhas E e G são associadas a CH_2 de diferentes regiões do grupamento alifático. Portanto, os resultados mostrados nas Figura 54b e Figura 54c indicam que aos anéis aromáticos são rígidos na escala de frequência entre 10^3 - 10^7 Hz, enquanto que os grupos CH_2 realizam movimentos moleculares com frequências nesta faixa. De fato, pode também inferir que os grupos CH_2 , mais próximos dos grupos PV tem sua dinâmica restringida, dando origem a menor variação dw $S(t_1)/S(0)$ como função da temperatura para as linhas G.

Figura 54- Experimentos 2D RMN DIPSHIFT para evidenciar dinâmica no regime intermediário nos copolímeros.

Os tempos de correlação dos movimentos moleculares identificados podem ser estimados via DIPSHIFT através de um ajuste da curva experimental $S(t_f)/S(0)$ baseado na fórmula analítica obtida pela aproximação de Anderson-Weiss. Na referência (15) é mostrado que o ajuste baseado nessa fórmula analítica se torna confiável se respeitarmos duas condições: tempos de evolução curtos e movimentos difusivos (mesmo que anisotrópicos).

Figura 55- Análise das curvas DIPSHIFT pela equação analítica de Anderson-Weiss e energia de ativação por ajuste de Arrhenius. a) Amostra LAPPS18B. c) Amostra LAPPS18C.

Na Figura 55 estão mostrados as curvas DIPSHIFT correspondente a integração das linhas G e H no espectro de CPMAS das amostras LAPPS18B (Figura 55a) e LAPPS18C (Figura 55b) pelo tempo de evolução (t_1) de 0 a 100 μs ($t_r/2$). Os ajustes utilizando a aproximação de Anderson-Weiss estão apresentados junto com o tempo de correlação utilizado como parâmetro de ajuste para cada temperatura. O ajuste da curva de Arrhenius para os tempos de correlação está mostrado na Figura 55. A energia de ativação obtida para o LAPPS18B é $(28\pm 3)\text{ kJ/mol}$ e para o LAPPS18C é $(27\pm 3)\text{ kJ/mol}$, evidenciando que a energia necessária para iniciar a dinâmica nos carbonos alifáticos do espaçador é muito semelhante para ambos os copolímeros. Uma vez que as unidades alifáticas nas duas amostras são idênticas, isso mostra que os movimentos moleculares mais rápidos que ocorrem nestes grupos não são consideravelmente afetados pelas unidades de PV. Isso é interessante já que os resultados de RMN de CPMAS, Raman e Raios-X demonstraram claramente que há não

somente, diferença no tamanho das unidades PV, como também no grau de agregação molecular entre as amostras.

O fato de não ter sido detectado a presença de movimentos moleculares com taxas entre 10^3 - 10^7 Hz nos experimentos de DIPSHIFT relativo aos anéis aromáticos, não significa que movimentos mais lentos não possam estar presentes nesses grupos. Para identificar a presença desse tipo de movimento utilizamos a técnica CODEX na sua forma variante CONTRA. Na Figura 56 está mostrado o comportamento da curva de Contra de $\Delta S/S_0$ como função do tempo de evolução $t_1 = sNt_r$, para o copolímero LAPPS18B na temperatura de 26°C para as linhas A, B, C, D, E, F e G. Obtemos a partir dessa figura uma informação importante, que o copolímero ao todo, exceto as linhas dos grupos G e H, apresentam dinâmica lenta com tempos de correlação na faixa de 1ms a 1s, o que ressalta a idéia de todos o copolímero exceto os carbonos CH_2 do grupo alifático participam desta dinâmica lenta. As diferenças apresentadas nas curvas CONTRA para os diferentes grupos são devidos a cada linha de cada grupo químico apresentar diferentes valores dos tensores deslocamento químico, além da diferente orientação deste tensor.

Figura 56- Curva CONTRA de $\Delta S/S_0$ como função do tempo de evolução $t_1 = sNt_r$, para o copolímero LAPPS18B na temperatura de 26°C para as linhas A, B, C, D, E, F e G.

Na Figura 57a estão apresentados as curvas de $\Delta S/S_0$ como função do tempo de evolução $t_1 = sNt_r$, para os copolímeros LAPPS18B e LAPPS18C na temperatura de 26°C para as linhas A, B e C. Podemos verificar que, para cada copolímero, as curvas para todas as

linhas são semelhantes. Isso por si já revela um aspecto importante da geometria dos movimentos moleculares. As linhas identificadas como A B e C pertencem a carbonos nos anéis aromáticos, porém com vizinhanças químicas distintas. Isso significa que não só os valores principais, mas também as orientações dos eixos principais (SEP) do tensor de deslocamento químico devem ser diferentes. Por exemplo, para os carbonos que contribuem para a linha B espera-se que o SEP seja muito semelhante ao de carbonos quaternários em anéis aromáticos, isto é, σ_{zz} perpendicular ao plano do anel e σ_{xx} ao longo da ligação entre o carbono quaternário do anel aromático e o carbono vinilênico. Já para os carbonos que contribuem para linha A, espera-se que o eixo principal correspondente a σ_{zz} (eixo de maior blindagem) seja deslocado para a direção da ligação C-O. As curvas CONTRA para reorientações entre ângulos específicos dependem fortemente da orientação do SEP do tensor de deslocamento químico. Porém para movimentos isotrópicos, onde a reorientação para qualquer direção ou ângulo é igualmente provável, a dependência com a orientação do SEP não existe, já que tais processos dinâmicos afetam igualmente todas as componentes do tensor de deslocamento químico. Logo, o fato de se observar curvas idênticas para as linhas A, B e C (associadas a grupos químicos com orientações do SEP distintas) mostra que o movimento lento dos anéis aromáticos que participam do processo dinâmico é isotrópico.

Figura 57- a) Curva CONTRA de $\Delta S/S_0$ como função do tempo de evolução $t_1 = sN_{tr}$, para os copolímeros LAPPS18B e LAPPS18C na temperatura de 26°C para as linhas A, B e C, com simulações computacionais, onde a linha espessa é simulação considerando saltos aleatórios. b) curva CONTRA $\Delta S/S_0$ vs. T das amostras LAPPS18B e LAPPS18C.

Outro aspecto interessante é que o máximo da curva CONTRA para o LAPSS18B é próximo de 0,8, enquanto para o LAPPS18C é 0,3, indicando que em 26 °C, ~80% dos segmentos moleculares do LAPSS18B executam movimento com taxas dentro da janela dinâmica do experimento CODEX (Hz e kHz), e no caso do LAPSS18C essa fração é de somente ~30%. Porém esses números podem ser enganosos, já que como o grau de agregação, o comprimento dos segmentos PV, o peso molecular e a polidispersividade dos copolímeros

são distintos, o início dos movimentos moleculares lentos podem ocorrer em diferentes temperaturas. Para verificar essa possibilidade, foram realizados experimentos onde obtivemos a intensidade CODEX normalizada $\Delta S/S_0$ como função da temperatura, apresentados na Figura 57b, com $t_m = 300$ ms e $Nt_r = 0,8$ ms. Como pode ser observado para as temperaturas onde não ocorrem movimentos lentos, $\Delta S/S_0$ é praticamente nulo (o valor 0.05 provavelmente se deve a difusão de spins (dirigida pelos núcleos de ^1H) entre os núcleos de ^{13}C (29)). Por outro lado, quando os movimentos moleculares começam a acontecer na faixa detectável pela técnica CODEX $\Delta S/S_0$ começa a aumentar atingindo um máximo quando a maioria dos segmentos que participam da dinâmica está com tempos de correlação na faixa de 1ms a 1s (29). Na Figura 57b está mostrado as curvas $\Delta S/S_0$ vs. T das amostras LAPPS18B e LAPPS18C para as linhas A, B e C. Observa-se claramente que o máximo da curva ocorre em mais altas temperaturas para o LAPP18C que para o LAP18B, indicando que energia de ativação do movimento molecular lento para os carbonos das unidades PV é maior para LAPPS18C que para o LAPPS18B. Assim, a diferença apresentada entre os máximos das curvas CONTRA em função de t_1 para os copolímeros é devido a diferença na temperatura de ativação da dinâmica lenta. Ou seja, para a temperatura de 26°C, a quantidade de moléculas que executam movimentos moleculares na faixa de frequência acessível ao experimento CODEX é menor para o LAPPS18C. Neste sentido, é interessante observar que o valor de máximo $\Delta S/S_0$ também é diferente ($\sim 0,8$ para o LAPPS8B e $\sim 0,6$ para o LAPP18C). Isso evidencia que no LAPPS18B o número de segmentos que contribuem para a dinâmica detectável por CODEX é maior que no LAPPS18C. Por outro lado isso pode ser associado a existência de segmentos altamente agregados, que em temperaturas acima da T_g não pode ser separados a parte, ou seja nano fases que já começaria a se comportar como estruturas cristalinas, o que estaria em pleno acordo com os resultados de Raios-X, onde observamos o aparecimento do pico em $\sim 4 \text{ \AA}$, atribuído ao início da cristalização dos segmentos PV.

Afim de se determinar o ângulo de rotação do movimento molecular nas amostras de LAPPS, será considerado o plano cartesiano representado pelo eixo molecular (x_m , y_m , z_m), escolhido de modo que o eixo z_m coincida com o eixo de rotação do movimento que se deseja simular (Figura 43). Vamos considerar agora que o plano cartesiano, representado pelo

sistema de eixos principais do tensor deslocamento químico (x_{SEP} , y_{SEP} , z_{SEP}) dos carbonos 1,4,17,20,27 e 30 do grupo B, efetua uma rotação de ângulo θ em torno do eixo z_M . Note que isso é uma aproximação para o movimento, feita somente para obter alguma informação se a amplitude do movimento é maior ou menor, porém sem precisar qual é a verdadeira geometria desta reorientação. A partir dessas orientações e dos valores principais do tensor de deslocamento químico para o referido carbono ($\sigma_{xx} = 71$ ppm, $\sigma_{yy} = 168$ ppm, $\sigma_{zz} = 220$ ppm), determinado usando o método de Herzfeld e Berger (24), podemos utilizar um programa escrito em Fortran para calcular as curvas $\Delta S/S_0$ vs. t_1 considerando reorientações entre sítios com qualquer ângulo θ (salto entre sítio específicos). No entanto, em muitas situações o movimento molecular não ocorre com o mesmo ângulo de reorientação para todas as moléculas da amostra e neste caso é necessário calcular considerando uma distribuição de ângulos de reorientação. Como no presente caso estamos lidando com processos dinâmicos relacionados a transição vítrea, espera-se que qualquer ângulo de reorientação seja possível. Isso pode ser levando em conta considerando um modelo de saltos aleatórios, em que os ângulos de reorientação podem variar aleatoriamente, tendo que a probabilidade de que ocorra uma reorientação por um dado ângulo é dada de acordo com um modelo de caminho aleatório (1). Assim, a curva final é obtida calculando a soma das curvas simuladas para cada ângulo de reorientação pesadas por essa probabilidade de ocorrência.

Na Figura 57a está apresentado as curvas de $\Delta S/S_0$ como função do tempo de evolução $t_1 = sNt_r$, para os copolímeros LAPPS18B e LAPPS18C na temperatura de 26°C para as linhas A, B e C. Comparando as curvas experimentais para a linha B dos copolímeros e as curvas simuladas referente a reorientações aleatórias, encontramos uma grande semelhança desta curva com os valores experimentais. Isso mostra que o movimento nas cadeias principais é aleatório, o que é esperado para um processo de transição vítrea em polímeros totalmente amorfos. Porém a mesma curva simulada especificamente para a linha B, onde apresenta σ_{zz} perpendicular ao plano do anel e σ_{xx} ao longo da ligação entre o carbono quaternário do anel aromático e o carbono vinilênico, parece ser bem compatível com as outras linhas (A e C) experimentais para tais copolímeros. É sabido que mesmo as linhas A e C são de carbonos de anéis aromáticos fenílicos que possuem valores e orientações de tensores deslocamento

químico diferentes. Porém, a boa semelhança da forma das curvas reforça a hipótese de movimentos isotrópicos, onde a reorientação para qualquer direção ou ângulo é igualmente provável, já que tais processos dinâmicos afetam igualmente todas as componentes do tensor de deslocamento químico. Assim concluímos que os movimentos moleculares lentos presentes nos carbonos dos anéis aromáticos são isotrópicos.

Fotoluminescência

Como um dos nossos objetivos é estudar a influência da conformação estrutural e dinâmica molecular e correlacioná-las a resposta óptica, fizemos medidas de fotoluminescência (PL) dos copolímeros investigados em função da temperatura em uma faixa de 4 a 300K. Medidas de PL não puderam ser realizadas para altas temperaturas devido a faixa de aplicabilidade do criostato utilizado. É bem conhecido que propriedades ópticas de um polímero conjugado dependem da conformação das suas cadeias, ou seja, se apresenta defeitos, desordem, torção, etc. O conceito de comprimento de conjugação mostra-se importante regra para o estudo de PL, pois o comprimento de conjugação altera as energias eletrônicas do estado fundamental e dos estados excitados responsáveis pela relaxação radiativa, mudando assim o espectro de PL. Geralmente, a emissão fotoluminescente do PPV é na faixa do amarelo-verde da região do visível devido a transições eletrônicas $S_1 \rightarrow S_0$. A linha no amarelo em 540nm é atribuída a transição 0-1, enquanto a linha verde em 515nm é atribuída a transição 0-0. As transições 0-2 e 0-3 geram uma linha em 584 e 630 respectivamente que em temperatura ambiente é relativamente fraca (16).

Na Figura 58a está mostrado o espectro de fotoluminescência para o LAPPS18A em função da temperatura. Em qualquer temperatura, a emissão do LAPPS18A apresenta pouca definição das bandas vibrônicas e ocorre em uma faixa de comprimento de onda que vai de 430 a 700 nm com máximo de emissão em 474 nm para temperatura de 4K. Na Figura 58b está mostrado o espectro de fotoluminescência para o LAPPS18B em função da temperatura que se estende em uma faixa de comprimento de onda que vai de 460 a 700 nm. Neste caso a emissão em baixa temperatura (4K) apresenta quatro bandas vibrônicas bem definidas com máximos em 493, 529, 560 e 608 nm. O espectro de PL da amostra LAPPS18C em baixa

temperatura (4K), Figura 58c, é bastante semelhante ao do LAPPS18B, apresentando quatro bandas vibrônicas bem definidas em 483, 534, 571 e 615 nm. Em todos os casos observa-se um alargamento das bandas vibrônicas e diminuição da intensidade integrada do espectro com o aumento da temperatura.

Figura 58- Espectro de fotoluminescência em função da temperatura do copolímero a) LAPPS18A, b) LAPPS18B e c) LAPPS18C excitado em 325nm. d) Integral normalizada pelo espectro de fotoluminescência a 4K para os copolímeros estudados.

A diminuição na integral do espectro PL com o aumento de temperatura observada na Figura 58d provavelmente se deve ao aumento do movimento molecular induzido pela temperatura, o que aumenta a probabilidade de formação caminhos de relaxação não radiativos, diminuindo a emissão em forma de luz. O aumento da temperatura também pode induzir a formação de modos de fônons o que produz o alargamento das bandas de energia e conseqüentemente das bandas de fônons observadas nos espectros de PL (16). Como evidenciado na Figura 58, os espectros de PL começam a alargar e perder intensidade já em temperaturas da ordem de -100 °C. Porém, os resultados de RMN não indicaram a presença

de dinâmica molecular nas cadeias conjugadas nesta faixa de temperatura. Assim, os caminhos de relaxação não radiativos e a formação de modos de fônons devem estar associados os movimentos moleculares nos espaçadores alifáticos, que se iniciam nesta faixa de temperatura. É importante ressaltar que a energia dos fônons que contribuem para a luminescência (frequências da ordem de THz) é muito maior que a energia associada a dinâmica dos segmentos moleculares medidos por RMN (da ordem de Hz-kHz). Assim, é possível concluir que a início da dinâmica segmental facilita a formação de fônons de alta energia, mas esses movimentos não representam modos de fônons por si só.

Outro aspecto interessante é a grande diferença do espectro de PL do LAPPS18B em relação ao do LAPPS18A, como melhor apresentado na Figura 59 para temperaturas -269°C e 27°C . Embora em média ambos apresentem o mesmo número de unidades PV, tal como evidenciado nos experimentos de RMN e Raman, sua polidispersividades são bem distinta (1,4 para o LAPPS18A e 3,2 para o LAPPS18B). Além disso, os experimentos de Raios-X indicaram que os agregados moleculares no LAPPS18A possuem uma distribuição de tamanhos menor que no LAPP18B. Bassler e Schwitzer (16,17) sugeriram que a migração dos éxcitons antes da emissão de luz ocorre somente de modo a diminuir a energia, ou seja, de segmentos com menor comprimento de conjugação para segmentos com maior comprimento de conjugação, o que impede a transferência de energia para segmentos com comprimento de conjugação menores. Assim, as diferenças de comportamento das PL's poderiam ser explicadas se o LAPPS18A possuísse unidades PV com tamanhos bem definidos enquanto que o LAPPS18B possuísse uma distribuição maior de tamanhos das unidades PV. Em princípio, isso pode ser inferido das diferenças de polidispersividade entre os polímeros. No entanto, uma vez que a polidispersividade é uma medida da distribuição de tamanho das cadeias poliméricas como um todo, ela poderia ser distinta considerando que as cadeias de PV tivessem aproximadamente o mesmo comprimento nos dois polímeros, mas o grau de polimerização fosse diferente entre o LAPPS18A e LAPPS18B. Entretanto, os resultados de Raios X, mostraram que a distribuição de tamanhos dos agregados de PV é diferente entre os dois polímeros, o que sugere que existe uma diferença na distribuição de tamanhos das cadeias PV e não no grau de polimerização, como poderia ser induzido se somente a medida

de polidispersividade fosse levada em conta. Portanto, analisando em conjunto a polidispersividade dos polímeros, os resultados de RMN, Raman, Raios-X e PL, podemos concluir que devido ao LAPPS18B possuir uma distribuição de tamanhos de unidades PV agregadas maior, deve ocorrer transferência de energia dos segmentos de PV menores para os maiores, ou seja, a emissão em maiores comprimentos de onda é privilegiada. Já no LAPPS18A, que possui uma distribuição de tamanhos de unidades PV menor, esse processo de transferência não é efetivo e a emissão não é deslocada para comprimentos de onda maior. De fato, isso pode ser evidenciado notando que o espectro de PL do LAPPS18B conter uma banda menor com máximo em 493 nm, possivelmente devido a emissão direta das dos segmentos PV menores (emissão de cadeias livres onde não ocorre migração de éxcitons). Além disso, as demais bandas de emissão são muito semelhantes as do PPV puro, cujo comprimento de conjugação foi estimado como sendo menor que 5 unidades de PV (54).

No que diz respeito à comparação dos espectros de PL do LAPPS18B e LAPPS18C, os espectros apresentam a mesma estrutura. Porém ocorre um pequeno desvio para o vermelho nas emissões do LAPPS18C, sugerindo um comprimento de conjugação efetivo ligeiramente maior. O fato de haver maior grau de agregação no LAPPS18C verificado pela maior intensidade das bandas em 571 e 615 nm, devida à transferência de energia das cadeias de conjugação menor para cadeias de conjugação maior, concorda com o início de cristalização observada para esse polímero nos dados de raios-X.

Figura 59- Espectro de fotoluminescência dos copolímeros em a) $T = -269^{\circ}\text{C}$, b) $T = 27^{\circ}\text{C}$.

Na Figura 59 está apresentado a comparação das PL's dos copolímeros para duas temperatura: $T = -269^{\circ}\text{C}$ (Figura 59a) e $T = 27^{\circ}\text{C}$ (Figura 59b). Podemos verificar mais

claramente o desvio para o vermelho causado pela transferência de energia antes da emissão radiativa de cadeias de menor conjugação para as de maior conjugação o que causa grande diferença nas PL's do LAPPS18B e LAPPS18C em comparação ao LAPPS18A. Porém temos uma pequena diferença entre a PL do LAPPS18B e LAPPS18C que apesar dos experimentos de RMN e Raman mostrarem um aumento significativo nas unidades de PV acrescida no LAPPS18C em relação ao LAPPS18B, o desvio para o vermelho não seguiu a mesma tendência. Isto se deve ao distanciamento do gap de energia HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) ser aproximadamente inversamente proporcional ao tamanho da conjugação do éxciton emissor e a partir de um valor deste tamanho de conjugação (este valor de conjugação é conhecida como conjugação efetiva) a mudança no distanciamento não é tão expressiva, o que causa uma pequena alteração na PL (54).

6 CONCLUSÃO

Na primeira parte deste trabalho realizamos um estudo detalhado sobre a estrutura local e dinâmica molecular em oligômeros de polifluorenos, utilizando métodos de cálculos teóricos, absorção UV-VIS, DSC e RMN de estado sólido. Os resultados de absorção UV-VIS sugerem que as estruturas calculadas que mais se aproximaram dos dados experimentais, ou seja, que estão predominantemente presentes nos filmes são: cadeias com conformação torcida para o Trímero (3F6-b), planar para o Pentâmero (5F6-a) e helicoidal para o Heptâmero (7F6-helicoidal). A comparação entre os espectros de RMN de ^{13}C teóricos e experimentais com o auxílio da análise dos termogramas de DSC também sugerem que os mesmos arranjos conformacionais mais prováveis são amorfo para o Trímero, planar para o Pentâmero (5F6-a) (fase cristalina) e helicoidal para o Heptâmero (7F6-helicoidal) (fase cristalina). Foram constatadas dinâmicas com tempo de correlação na faixa de μs (na faixa de temperaturas que vai de -30°C a 100°C) para as cadeias laterais dos oligômeros estudados, enquanto que as cadeias principais executam movimentos com tempo de correlação na faixa de ms em temperatura próximas as temperaturas da transição vítrea dos materiais. As características dos movimentos foram analisadas, sugerindo que as cadeias laterais do Pentâmero e do Heptâmero sofrem restrições dinâmicas o que está de acordo com a presença de fases cristalinas nesses oligômeros. Quanto aos movimentos lentos da cadeia principal, ficou evidenciado que no trímero a dinâmica molecular de todas as cadeias é típica de polímeros amorfos enquanto que no pentâmero e no heptâmero detectou-se a presença de pelo menos dois grupos de moléculas com comportamentos dinâmicos distintos. Particularmente para o pentâmero, ficou evidente a presença de processos de dinâmica molecular com ângulos restritos, também na fase cristalina do polímero o que está de acordo com a estrutura planar empacotada tal como sugerida pelos resultados estruturais. Embora não tenha sido possível comprovar definitivamente, a presença de movimento do tipo *helical jumps* no heptâmero é compatível com os resultados obtidos.

Na segunda parte deste trabalho realizamos um estudo detalhado sobre a estrutura local e dinâmica molecular em copolímeros multibloco conjugado-não-conjugado, em que cadeias conjugadas são formadas por unidades de PV e a região não conjugada são cadeia de hidrocarbonetos alifáticos, que tendem a evitar a cristalização das unidades de PV. Utilizamos métodos difração de Raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fluorescência e RMN de estado sólido, para obter um conjunto de informações sobre a estrutura local e dinâmica molecular, além de entender um pouco mais os fenômenos ópticos de cada um dos copolímeros. Os resultados de espectroscopia Raman e espectros de CPMAS sugerem aproximadamente a mesma quantidade de unidades de PV para os LAPPS18A e LAPPS18B e maior quantidade de unidades de PV para o copolímero LAPPS18C. A comparação entre os difratogramas de raios-X e valores de polidispersividade sugerem que existe uma diferença na distribuição de tamanhos das cadeias PV e não no grau de polimerização. Foram constatados processos de reorientação molecular com tempo de correlação na faixa de μ s nas cadeias alifáticas dos copolímeros na faixa de temperatura de -50 a 30 C. Já as cadeias de PV executam movimentos isotrópicos com tempo de correlação na faixa de ms em temperatura próximas as transições vítreas dos copolímeros. Neste caso, foi observado que a energia de ativação desses movimentos aumenta com o tamanho das cadeias de PV, não tendo forte influência no grau de agregação molecular dos copolímeros, o que explica o comportamento similar observado para as Tg's dos materiais a movimentos moleculares nas unidades de PV. Conhecendo estas propriedades dos copolímeros, foi possível propor um explicação para o comportamento de seus espectros de fluorescência óptica, onde foi considerado a dinâmica molecular e também as características do empacotamento molecular.

REFERÊNCIAS

- 1 SCHMIDT-ROHR, K.; SPIESS, H. W. **Multidimensional solid-state NMR and polymers**. San Diego, CA: Academic Press, 1994.
- 2 YANG, Z.; HU, B.; KARASZ, F. E. Contributions of nonconjugated spacers to properties of electroluminescent block copolymers. **Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry**, v. A35, n. 2, p. 233-247, 1998.
- 3 CHEN, S. H.; SU, A. C.; HUANG, Y. F.; SU, C. H.; PENG, G. Y.; CHEN, S. A. Supramolecular aggregation in bulk poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene). **Macromolecules**, v. 35, n. 11, p. 4229-4232, 2002.
- 4 CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, SP: Artliber Editora, 2003.
- 5 BRÜTTING, W. **Physics of organic semiconductors**. Germany: WILEY-VCH, 2005.
- 6 AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri, SP: Manole, 2007.
- 7 CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical-conductivity In doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, 1977.
- 8 FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; DOS SANTOS, D. A.; BREDAS, J. L.; LOGDLUND, M.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, n. 6715, p. 121-128, 1999.
- 9 BROWN, A. R.; GREENHAM, N. C.; BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; BURN, P. L.; KRAFT, A.; HOLMES, A. B. Electroluminescence from multilayer conjugated polymer devices - spatial control Of exciton formation and emission. **Chemical Physics Letters**, v. 200, n. 1-2, p. 46-54, 1992.
- 10 BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, n. 6293, p. 539-541, 1990.

- 11 BIANCHI, R. F.; BALOGH, D. T.; GONCALVES, D.; FARIA, R. M.; IRENE, E. A. Photo-oxidation phenomenon of MH-PPV films studied by ellipsometry and infrared spectroscopy. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 374, n. p. 457-462, 2002.
- 12 CHOCHOS, C. L.; KALLITSIS, J. K.; KEIVANIDIS, P. E.; BALUSCHEV, S.; GREGORIOU, V. G. Thermally stable blue emitting terfluorene block copolymers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 10, p. 4657-4662, 2006.
- 13 YU, Z. Q.; TAN, S. T.; ZOU, Y. P.; FAN, B. H.; YUAN, Z. L.; LI, Y. F. Synthesis, characterization, and optoelectronic properties of two new polyfluorenes/poly(p-phenylenevinylene)s copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 4, p. 3955-3962, 2006.
- 14 SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**. USA: Saunders College Publishing, 1992.
- 15 FARIA, G. C.; PLIVELIC, T. S.; COSSIELLO, R. F.; SOUZA, A. A.; ATVARS, T. D. Z.; TORRIANI, I. L.; DEAZEVEDO, E. R. A multitechnique study of structure and dynamics of polyfluorene cast films and the influence on their photoluminescence. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 33, p. 11403-11413, 2009.
- 16 ZENG, Q. G.; DING, Z. J. Photoluminescence and Raman spectra study of para-phenylenevinylene at low temperatures. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 16, n. 28, p. 5171-5178, 2004.
- 17 BASSLER, H.; SCHWEITZER, B. Site-selective fluorescence spectroscopy of conjugated polymers and oligomers. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 2, p. 173-182, 1999.
- 18 ENGEL, T. **Quantum chemistry & spectroscopy**. USA: Pearson, 2006.
- 19 ALIMI, K.; MOLINIE, P.; MAJDOUB, M.; BERNEDE, J. C.; FAVE, J. L.; BOUCHRIHA, H.; GHEDIRA, M. Synthesis and characterization of copolymer derived from poly-phenylene-vinylene potentially luminescent copolymers. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 4, p. 781-787, 2001.
- 20 ZENG, Q. G.; DING, Z. J.; TANG, X. D.; ZHANG, Z. M. Pressure effect on photoluminescence and Raman spectra of PPV. **Journal of Luminescence**, v. 115, n. 1-2, p. 32-38, 2005.

- 21 ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-Química (tradução)**. Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora S.A,2002.
- 22 GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância magnética nuclear**. Lisboa: Fundacao Calouste Gulbenkian,1978.
- 23 VEEMAN, W. S. C-13 chemical-shift anisotropy. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 16, n. p. 193-235, 1984.
- 24 HERZFELD, J.; BERGER, A. E. Sideband intensities in NMR-spectra of samples spinning at the magic angle. **Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 12, p. 6021-6030, 1980.
- 25 BACON, A. D.; ZERNER, M. C. Intermediate neglect of differential overlap theory for transition-metal complexes - Fe, Co and Cu chlorides. **Theoretica Chimica Acta**, v. 53, n. 1, p. 21-54, 1979.
- 26 DEAZEVEDO, E. R.; SAALWACHTER, K.; PASCUI, O.; DE SOUZA, A. A.; BONAGAMBA, T. J.; REICHERT, D. Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 10, p. 2008. 104505 doi: 10.1063/1.2831798.
- 27 DEAZEVEDO, E. R.; HU, W. G.; BONAGAMBA, T. J.; SCHMIDT-ROHR, K. Centerband-only detection of exchange: efficient analysis of dynamics in solids by NMR. **Journal of The American Chemical Society**, v. 121, n. 36, p. 8411-8412, 1999.
- 28 DEAZEVEDO, E. R.; HU, W. G.; BONAGAMBA, T. J.; SCHMIDT-ROHR, K. Principles of centerband-only detection of exchange in solid-state nuclear magnetic resonance, and extension to four-time centerband-only detection of exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 20, p. 8988-9001, 2000.
- 29 REICHERT, D.; PASCUI, O.; BONAGAMBA, T. J.; BELTON, P.; SCHMIDT, A.; DEAZEVEDO, E. R. CONTRA: Improving the performance of dynamic investigations in natural abundance organic solids by mirror-symmetric constant-time CODEX. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 191, n. 1, p. 141-147, 2008.
- 30 TAN, C. H.; INIGO, A. R.; FANN, W.; WEI, P. K.; PERNG, G. Y.; CHEN, S. A. The morphological dependence of charge transport in a soluble luminescent conjugated polymer. **Organic Electronics**, v. 3, n. 2, p. 81-88, 2002.

- 31 SHERIDAN, A. K.; LUPTON, J. M.; SAMUEL, I. D. W.; BRADLEY, D. D. C. Effect of temperature on the spectral line-narrowing in MEH-PPV. **Chemical Physics Letters**, v. 322, n. 1-2, p. 51-56, 2000.
- 32 COSSIELLO, R. F.; KOWALSKI, E.; RODRIGUES, P. C.; AKCELRUD, L.; BLOISE, A. C.; DEAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J.; ATVARS, T. D. Z. Photoluminescence and relaxation processes in MEH-PPV. **Macromolecules**, v. 38, n. 3, p. 925-932, 2005.
- 33 BLOISE, A. C.; DEAZEVEDO, E. R.; COSSIELLO, R. F.; BIANCHI, R. F.; BALOGH, D. T.; FARIA, R. M.; ATVARS, T. D. Z.; BONAGAMBA, T. J. Solid-state nuclear magnetic resonance study of relaxation processes in MEH-PPV. **Physical Review B**, v. 71, n. 17, 2005. 174202 doi: 10.1103/PhysRevB.71.174202.
- 34 SUN, R. G.; WANG, Y. Z.; WANG, D. K.; ZHENG, Q. B.; KYLLO, E. M.; GUSTAFSON, T. L.; EPSTEIN, A. J. High luminescent efficiency in light-emitting polymers due to effective exciton confinement. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 5, p. 634-636, 2000.
- 35 BURN, P. L.; HOLMES, A. B.; KRAFT, A.; BROWN, A. R.; BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers - control of color and efficiency. **Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials**, v. 247, n. p. 647-654, 1992.
- 36 KYLLO, E. M.; GUSTAFSON, T. L.; WANG, D. K.; SUN, R. G.; EPSTEIN, A. J. Photophysics of segmented block PPV copolymer derivatives. **Synthetic Metals**, v. 116, n. 1-3, p. 189-192, 2001.
- 37 CASSEMIRO, S. M.; THOMAZI, F.; ROMAN, L. S.; MARLETTA, A.; AKCELRUD, L. Effect of conjugation length on photophysical properties of a conjugated-non-conjugated multiblock copolymer. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 19-20, p. 1975-1982, 2009.
- 38 PONDER, J. W., **Tinker software tools for molecular design**. 2003. version 4.2., june 2004. Disponível em: <<http://dasher.wustl.edu/tinker/downloads/guide.pdf>>. Acesso em: 2009.
- 39 STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal of Molecular Modeling**, v. 13, n. 12, p. 1173-1213, 2007.
- 40 STEWART, J. J. P. Application of the PM6 method to modeling the solid state. **Journal of Molecular Modeling**, v. 14, n. 6, p. 499-535, 2008.

- 41 ZHANG, Y.; WU, A. N.; XU, X.; YAN, Y. J. OPBE: A promising density functional for the calculation of nuclear shielding constants. **Chemical Physics Letters**, v. 421, n. 4-6, p. 383-388, 2006.
- 42 VILA, J. A.; BALDONI, H. A.; SCHERAGA, H. A. Performance of density functional models to reproduce observed C-13(alpha) chemical shifts of proteins in solution. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 884-892, 2009.
- 43 RIDLEY, J. E.; ZERNER, M. C. Triplet states via intermediate neglect of differential overlap - benzene, pyridine and diazines. **Theoretica Chimica Acta**, v. 42, n. 3, p. 223-236, 1976.
- 44 CHEN, S. H.; SU, A. C.; SU, C. H.; CHEN, S. A. Crystalline forms and emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). **Macromolecules**, v. 38, n. 2, p. 379-385, 2005.
- 45 CHEN, S. H.; CHOU, H. L.; SU, A. C.; CHEN, S. A. Molecular packing in crystalline poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). **Macromolecules**, v. 37, n. 18, p. 6833-6838, 2004.
- 46 COBO, M. F.; MALINAKOVA, K.; REICHERT, D.; SAALWACHTER, K.; DEAZEVEDO, E. R. Intermediate motions and dipolar couplings as studied by Lee-Goldburg cross-polarization NMR: Hartmann-Hahn matching profiles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 32, p. 7036-7047, 2009.
- 47 DEAZEVEDO, E. R.; FRANCO, R. W. A.; MARLETTA, A.; FARIA, R. M.; BONAGAMBA, T. J. Conformational dynamics of phenylene rings in poly(p-phenylene vinylene) as revealed by C-13 magic-angle-spinning exchange nuclear magnetic resonance experiments. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 5, p. 2923-2934, 2003.
- 48 MIYOSHI, T.; PASCUI, O.; REICHERT, D. Slow chain dynamics in isotactic-poly(4-methyl-1-pentene) crystallites near the glass transition temperature characterized by solid-state C-13 MAS exchange NMR. **Macromolecules**, v. 37, n. 17, p. 6460-6471, 2004.
- 49 DEAZEVEDO, E. R.; TOZONI, J. R.; SCHMIDT-ROHR, K.; BONAGAMBA, T. J. Analysis of one-dimensional pure-exchange NMR experiments for studying dynamics with broad distributions of correlation times. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 15, 2005. Artn 154506 doi: 10.1063/1.1877292.
- 50 REICHERT, D.; BONAGAMBA, T. J.; SCHMIDT-ROHR, K. Slow-down of C-13 spin diffusion in organic solids by fast MAS: a CODEX NMR study. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 151, n. 1, p. 129-135, 2001.

- 51 NOWACKI, B.; DEAZEVEDO, E. R.; AKCELRUD, L. Solid-state NMR characterization of a series of copolymers containing fluorene, phenylene and thiophene units. **Polymer Testing**, v. 30, n. 3, p. 342-347, 2011.
- 52 MULAZZI, E.; RIPAMONTI, A.; WERY, J.; DULIEU, B.; LEFRANT, S. Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene). **Physical Review B**, v. 60, n. 24, p. 16519-16525, 1999.
- 53 SOUZA, A. A.; COSSIELLO, R. F.; PLIVELIC, T. S.; MANTOVANI, G. L.; FARIA, G. C.; ATVARIS, T. D. Z.; TORRIANI, I. L.; BONAGAMBA, T. J.; DEAZEVEDO, E. R. Temperature dependence of molecular dynamics and supramolecular aggregation in MEH-PPV films: A solid-state NMR, X-ray and fluorescence spectroscopy study. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 12, p. 4063-4073, 2008.
- 54 CHANG, R.; HSU, J. H.; FANN, W. S.; LIANG, K. K.; CHIANG, C. H.; HAYASHI, M.; YU, J.; LIN, S. H.; CHANG, E. C.; CHUANG, K. R.; CHEN, S. A. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 1-2, p. 142-152, 2000.