UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIÁIS

PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS À BASE DE POLÍMEROS EMISSORES DE LUZ

ALEXANDRE MARLETTA

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências - Física Básica.

ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO E. G. GUIMARÃES CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO M. FARIA

SÃO CARLOS

2001

Marletta, Alexandre

Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz / Alexandre Marletta. - São Carlos, 2001. 185p.

Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, 2001.

Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães Co-orientador: Prof. Dr. Roberto M. Faria

1. Propriedades ópticas. 2. Semicondutores orgânicos.

I. Título.



Caixa Postal 369 13560-970 São Carlos, SP Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777 www.if.sc.usp.br wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ALEXANDRE MARLETTA, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 31/08/2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES (Orientador e Presidente) - IFSC-USP

N

Prof. Dr. SÉRGIO CARLOS ZÍLIO - IFSC-USP

Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA - IFSC-USP

Prof. Dr. DOUGLAS SOARES GALVÃO - UNICAMP

Vaulo Miran

Prof. Dr. PAULO B. MIRANDA - UNESP / Bauru

A minha companheira Carla pelo incentivo, compreensão e paciência durante esta jornada.

Aos meus pais, Paulo e Rosa por terem acreditado em minha capacidade

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. Francisco E. G. Guimarães e Roberto M. Faria pela orientação, apoio, amizade e confiança necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

As Profa. Debora Gonçalves e Mariangela e aos Profs. Guilherme F. Leal Ferreira, Osvaldo N Oliveira Jr. e José A. Giacometti do GPSC pelas críticas construtivas e apoio na continuação deste trabalho.

A Dra. Debora pelas discussões e muitas dúvidas tiradas no laboratório de química.

Aos técnicos do GPBG: Níbio, Berto e Ademir pela amizade e pronto auxilio técnico.

À Rosangela Ester pela sua eficiência e amizade.

Aos amigos de pós-graduação: Célio Borges, Rodrigo, Lucas, Clarissa, Thiago, Flavia, Carla, Luciana, Davi, Nara, Josmari, Fernando, Célio Wisniewski e Valterlei pelo convívio e incentivo.

Aos alunos de graduação Luiz H. Libardi e Fernando A. Castro por terem colaborado com o desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho contou com 0 apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

SUMÁRIO

I.	LISTA DE FIGURAS	ix
II.	LISTA DE TABELAS	cviii
III.	LISTA DE ABREVEATURAS	xix
IV.	LISTA DE SÍMBOLOS	xxi
V.	RESUMO	xiii
VI.	ABSTRACT	XXV
CAF	PÍTULO 1	1
INT	RODUÇÃO	1
CAF	PÍTULO 2	6
ABS	SORÇÃO E EMISSÃO EM POLÍMEROS CONJUGADOS	6
VII.	Introdução	7
VIII	Modelo físico	8
IX.	Modos vibracionais	. 17
X.	Taxas de transição eletrônica	. 19
XI.	Acoplamento elétron-fônon	. 22
XII.	Forma de linha de absorção e emissão	29
XIII.	Propriedades de oligômeros	.32
CAF	PÍTULO 3	.37
MA	TEIAIS E MÉTODOS	.37
XIV	. Síntese do PPV: rota do precursor solúvel	. 38
XV.	Processamento dos filmes de PPV	.40
X X X	 V.1. TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS V.2. TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS DE PPV V.3 FILMES CASTING 	40 41 42
X	V.4. FILMES SPIN-COATING	42
X	V.5. FILMES DE LANGMUIR E LAGMUIR -BLOGUETT	43
	XV.5.1. Filmes de Langmuir	45

XV.5.2.	Filmes Langmuir-Blodgett	48
XV.5.3.	Filmes Langmuir e LB de PTHT/DBS	49
XV.6.	FILMES AUTOMONTADOS	50
XV.6.4.	Introdução	
XV.0.5. XV66	A tecnica de filmes automontados Filme SA de PTHT/DRS	52 52
AV.0.0.		
XVI. Proce	esso de conversão térmica do PPV	53
XVII. I	Processo de conversão térmica a baixa temperatura do PPV	55
XVIII. I	Fotoluminescência e excitação seletiva	57
XIX. Abso	rção óptica	58
XX. Dicro	písmo circular	60
XXI. Carao	cterização química	61
CAPÍTUL	0 4	60
PREPARA	ÇÃO DOS FILMES DE PPV: PROPRIEDADES	60
. E CARA	CTERIZAÇÕES BÁSICAS	60
XXII. I	ntrodução	61
XXIII. I	Propriedades ópticas do polímero precursor do PPV em solução	61
XXIV. I	Preparação dos filmes de PTHT e PTHT/DBS	63
XXIV.1.	FILMES CASTE SPIN-COATING	63
XXIV.2.	FILMES DE L'ANGMUIR	64
XXIV.3.	FILMES LB	
XXIV.4.	ADSORÇAO MOLECULAR POR SA	73
XXV. C	Conversão térmica dos filmes de PPV	
XXV 1	FILMES CASTING E SPIN-COATING	78
XXV.2.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	
XXV.2.2	7. Medidas de análise elementar	85
XXV.2.8	8. Medidas de infravermelho	87
XXV.2.9	9. Análise termogravimétrica	91
XXV.3.	FILMES LB	
ΧΧΥ.4. CAΡΊΤΙ ΙΙ	FILMES SA	
CAIIIUL	0 9	105
PROPRIE	DADES ÓPTICAS DOS FILMES DE PPV	103
XXVI. I	ntrodução	104
XXVII. PPV 104	Efeitos da conversão térmica nas propriedades ópticas dos filmes de	
XXVII.1.	FILMES CAST-PPV	104
XXVII.2.	FILMES SPIN-COATING PPV	107
XXVII.3.	FILMES LB-PPV	111

XXVII.4.	FILMES SA-PPV	113
XXVIII.	Forma de linha de emissão e absorção	.117
XXVIII.1	. FORMA DE LINHA DOS FILMES DE PPV CONVERTIDOS A BAIXAS TEMPERATURAS .	131
XXIX.	Propriedades ópticas de filmes de ordenados de PPV	. 141
XXX. conjugado	Estudo da degradação e do aumento da luminescência em polímeros os através da irradiação luminosa	. 158
CAPÍTUI	LO 6	. 168
CONCLU	JSÕES	. 168
CAPÍTUI	LO 7	. 168
BIBLIOC	RAFIA E APÊNDICE	. 168
XXXI.	Bibliografia	. 169
XXXII.	Apêndice	. 180
XXXII.1. XXXII.2. XXXII.3.	Congressos e simpósios Publicações em periódicos Artigos submetidos à publicação	180 183 184

I. LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. ESTRUTURAS MOLECULARES DO POLI (P-FENILENO) (PPP), POLI (P-FENILENO VINILENO) (PPV), POLITIOFENO (PT IO) E POLIACETILENO (PA) E SUAS PROPRIEDADES DE EMISSÃO ^[6]
FIGURA 2.1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS (A), ESTRUTURA DE BANDAS (B), DIAGRAMA DE ENERGIA NA REPRESENTAÇÃO DE COORDENADAS (C) E VARIAÇÃO DA ENERGIA DO PICO DE ZEROFÔNON NA ABSORÇÃO E EMISSÃO EM FUNÇÃO DO
TAMANHO DO OLIGÔMERO DE PPV ($3 \le n \le 7$) a temperatura ambiente(d) ^[33] 9 Figura 2.2 Representação conformacional da ouebra de conjugação de um copoi ímero
FORMADO A PARTIR DA CONVERSÃO TÉRMICA PARCIAL DO PPV COM FORMAÇÃO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS E DE LIGAÇÕES <i>CIS</i> -PPV NA REGIÃO DOS SEGMENTOS CONJUGADOS ^[49] 11
FIGURA 2.3. ESQUEMA ENERGÉTICO DO ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON. INICIALMENTE TEM-SE OS ESTADOS ELETRÔNICOS A (HOMO) E B (LUMO) QUE SÃO SOMADOS A ENERGIA POTENCIAL VIBRACIONAL E REPRESENTADOS NAS COORDENADAS NORMAIS DE VIBRAÇÃO DA MACROMOLÉCULA
FIGURA 2.4. ILUSTRAÇÃO DO MODELO FÍSICO ENVOLVENDO SEGMENTOS CONJUGADOS DE PPV (ESTADOS NÃO LOCALIZADOS DEPENDENTES DE N) DE DIFERENTES TAMANHOS SEPARADOS POR SEGMENTOS NÃO CONJUGADOS (ESTADOS LOCALIZADOS INDEPENDENTES DE N)
FIGURA 2.5. PROCESSO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ENTRE ESTADOS MOLECULARES COM ACOPLAMENTO ELÉTRON-REDE
FIGURA 2.6. DIAGRAMA DOS PROCESSOS DE TRANSPORTE DE CARGA AO LONGO DA CADEIA POLIMÉRICA PRINCIPAL VIA (1) DIFUSÃO DE CARGA, (2) <i>HOPPING</i> (OU TUNELAMENTO) E/OU (3) TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA (MECANISMO DE FÖRSTER). A EMISSÃO RADIATIVA SE DÁ ATRAVÉS DO ESTADO DE ÉXCITON SINGLETO. M ECANISMO DE RECOMBINAÇÃO NÃO RADIATIVA (4), VIA CAPTURA DOS PORTADOR ES VIA <i>TRAPS</i> , TAMBÉM ESTÁ REPRESENTADA NESTA FIGURA
FIGURA 2.7. DIAGRAMA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA AO LONGO DE UMA CADEIA POLIMÉRICA OU ENTRE CADEIAS POLIMÉRICAS ^[45] 16
FIGURA 2.8. MÓDULO DO MOMENTO DE DIPOLO AO QUADRADO NDUZIDO EM FUNÇÃO DO GRAU DE CONJUGAÇÃO N ^[30-31]
FIGURA 2.9. REPRESENTAÇÃO DO POTENCIAL VIBRACIONAL DE UMA MACROMOLÉCULA PELO POTENCIAL DE MORSE
FIGURA 2.10. ESQUEMA ENERGÉTICO DO ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON E A PROBABILIDADE DE OCUPAÇÃO TÉRMICA DOS NÍVEIS VIBRACIONAIS
FIGURA 2.11. REPRESENTAÇÃO DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS NA APROXIMAÇÃO DE CONDON. A MAIOR INTENSIDADE OCORRE NAS TRANSIÇÕES VERTICAIS DO ESTADO FUNDAMENTAL VIBRACIONAL PARA ESTADOS EXCITADOS
FIGURA 2.12. DIAGRAMA DE ENERGIA NA REPRESENTAÇÃO DE COORDENADAS NA APROXIMAÇÃO DE
DESLOCAMENTO PURO ($\hat{a}_i = \widetilde{\hat{a}}_i \in \Delta R_j \neq 0$) E TRANSIÇÃO ELETRÔNICA NA APROXIMAÇÃO DE
Condon. A energia E _{dis} está relacionada com o parâmetro de Huang-Rhys que quantifica o acoplamento elétron-rede
FIGURA 2.13. DIAGRAMA DE ENERGIA REPRESENTANDO DA APROXIMAÇÃO DE DESLOCAMENTOS PUROS
PARA $\Delta R=0$ (A) E $\Delta R\neq 0$. As probabilidades de transição $\langle \hat{1} \hat{1} \rangle$ também estão presentes.
FIGURA 2.14 DISTRIBUIÇÃO DE SEGMENTOS CONJUGADOS D[N] EM FUNÇÃO DO GRAU DE CONJUGAÇÃO N

FIGURA 2.15. DEPENDÊNCIA DA FORMA DE LINHA DA ABSORÇÃO PARA UM OLIGÔMERO DE GRAU DE CONJUGAÇÃO N EM FUNÇÃO; (A) DO PARÂMETRO DE HUANG-RHYS S, (B) DO ALARGAMENTO NÃO HOMOGÊNEO D. O EFEITO DA POPULAÇÃO DE TÉRMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA T (10K E 300K) PARA ENERGIA DE FÔNON DE (C) 40 MEV E (D) 200 MEV. ω_{BA} É A ENERGIA DE TRANSIÇÃO ÓPTICA DE ZERO-FÔNON.	34
FIGURA 2.16 ESPECTRO TEÓRICO DO COEFICIENTE DE ABSORÇÃO E EMISSÃO (RELAÇÕES (33) E (34)) PARA UM SEGMENTO COM GRAU DE CONJUGAÇÃO N=7 E N=10, RESPECTIVAMENTE. AS POSIÇÕES ESPECTRAIS DAS TRANSIÇÕES DE ZERO-FÔNON SÃO DADAS NA EXPRESSÃO (38). OS VALORES DOS PARÂMETROS REFERENTES À LARGURA DE LINHA D, FATOR DE HUANG-RHYS S E ENERGIA DE FÔNON E, UTILIZADOS SÃO INDICADOS NA FIGURA	35
·	
FIGURA 3.1. ROTA DE SÍNTESE QUÍMICA DO POLÍMERO PRECURSOR DO PPV UTILIZADA NESTE TRABALHO (ESQUEMA 1) E ESTRUTURA QUÍMICA FINAL ESPERADA APÓS O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO PTHT (ESQUEMA 2) ^[77]	39
FIGURA 3.2. ROTA DE SÍNTESE QJÍMICA DO POLÍMERO PRECURSOR POLI(CLORETO DE XILIDENO	
TETRAHIDROTIOFENO CO-SULFONATO DE XILIDENO TETRAHIDROTIOFENO)	40
FIGURA 3.3. ESTÁGIOS DE FORMAÇÃO DE UM FILME SPIN -COATING.	43
FIGURA 3.4. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SISTEMA KSV-5000 PARA FORMAÇÃO DE FILMES DE LANGMUIR E LB. GERALMENTE A CUBA É FEITA DE UM MATERIAL POLIMÉRICO, COMO O ISOPOLIPROPILENO, QUE NÃO REAGE COM OS COMPOSTOS UT ILIZADOS NOS FILMES E A UTILIZA-SE NA SUBFASE ÁGUA ULTRAPURA. OS SUBSTRATOS SÃO LÂMINAS DE VIDRO, QUARTZO OU METÁLICAS. O SENSOR DE PRESSÃO É UMA LÂMINA RETÂNGULA (1 CM X 2 CM) DE PAPEL DE FILTRO. A ÁREA DO FILME DE LANGMUIR É DETERMINADA PELA POSIÇÃO RELATIVA DAS BARREIRAS.	44
FIGURA 3.5. (A) ESQUEMA DA FORMAÇÃO DE FILMES DE LANGMUIR DEPENDENTES DA ANFIPÁTICA DO MATERIAL ESPALHADO SOB A SUBFASE. (B) FORMAÇÃO DE UM FILME DE LANGMUIR CONDENSADO E ORIENTADO DEVIDO À COMPRESSÃO DAS BARREIRAS	46
FIGURA 3.6. ISOTERMA DE PRESSÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO IL USTRANDO AS FASES DE ORDENAMENTO DAS MOLÉCULAS SOBRE A SUBFASE.	47
FIGURA 3.7. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA TRANSFERÊNCIA DE FILMES LANGMUIR EM SUBSTRATOS HIDROFILIZADOS (TIPO – Y) E DO ORDENAMENTO MOLECULAR PARA CADA TIPO DE DEPOSIÇÃO DE FILMES LB.	49
FIGURA 3.8 ESQUEMA DA FORMAÇÃO DOS FILMES SA. NO FINAL DO CICLO TEM-SE A FORMAÇÃO DE UMA BICAMADA COM ESPESSURA CONTROLADA A PARTIR DO TEMPO DE IMERSÃO NAS SOLUÇÕES.	
	52
FIGURA 3.9. PROCESSO CONVENCIONAL DE CONVERSÃO TÉRMICA DO PPV A 300 °C (ESQUEMA 1). ESTRUTURA QUÍMICA MAIS REALISTA DO PPV APÓS A CONVERSÃO TÉRMICA (ESQUEMA 2) ^{77-78]} .	54
FIGURA 3.10. M ECANISMOS DE FOTO-OXIDAÇÃO DO PPV MOSTRANDO A FORMAÇÃO CARBONILA E ÉSTER. OS PRODUTOS DAS REAÇÕES LEVAM A DIMINUIÇÃO DO TAMANHO DE CONJUGAÇÃO E A QUEBRA DA LIGAÇÃO C=C NO GRUPO VINILENO DA CADEIA, COM A DIMINUIÇÃO DO PESO MOLECULAR ^[77]	
FIGURA 3.11. ESQUEMA DO PROCESSO DE CONVERSÃO DO PPV A BAIXA TEMPERATURA. (I) ESQUEMA DA ROTA CONVENCIONAL DE TRATAMENTO TÉRMICO PARA OBTER PPV. (II) ADIÇÃO DO DBS AO PTHT COM A FORMAÇÃO DE UM COPOLÍMERO ESTATÍSTICO, TENDO O TETRAHIDROTDFENO DAS UNIDADES MONOMÉRICAS COMPLEXADO COM O CONTRA-ÍON DBS (X) E CL (Y). (III) PROCESSO DE ELIMINAÇÃO DO GRUPO DE SAÍDA TETRAHIDROTIOFENO COMPLEXADO COM O CONTRA-ÍON DBS A BAIXAS TEMPERATURAS (115 °C) HÁ TEMPOS RÁPIDOS (3MIN).	56
FIGURA 3.12. ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DE FOTOLUMINESCÊNCIA,	58
ELE INOLUMIINESCENCIA E EACH AÇAU UP ITCA	

FIGURA 3.13. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ESPECTROFOTÔMETRO HITACHI U-2001 DO GPBG DO IFSC
FIGURA 3.14. (A) ESQUEMA DO TROCADOR DE CALOR UTILIZADO PARA CONVERSÃO TÉRMICADE FILMES DE PPV ACOMPANHADOS POR ESPECTROS DE UV-VIS. (B) DIAGRAMA EM BLOCOS DAS MEDIDAS DOS ESPECTROS DE UV-VIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (<115°C)
FIGURA 4.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VIS DA SOLUÇÃO DO SOLVENTE 1:1 DE ET ANOL:DICLOROMETANO (V/V) (———), DBS DILUÍDO NO SOLVENTE (—O—), DBS DILUÍDO EM ÁGUA (— —) E POLÍMERO PRECURSOR DO PPV (PTHT) DILUÍDO EM ÁGUA (— —). OS ESPECTROS FORAM DESIOCADOS EM RELAÇÃO A SUA LINHA DE BASE PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO
FIGURA 4.2. (A) IMAGEM DA SUPERFÍCIE DO FILME DE UM FILME <i>CASTING</i> DE PTHT AMPLIADA 30 VEZES E (B) DETALHE DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO RÁPIDA DO SOLVENTE
FIGURA 4.3. IMAGEM AMPLIADA DE 30 VEZES DA SUPERFÍCIE DE UM FILME <i>SPIN-COATING</i> DE PTHT/DBS MOSTRANDO A FORMAÇÃO DE AGREGADOS MOLECULARES
FIGURA 4.4. ISOTERMAS DE PRESSÃOXSUPERFÍCIE POR MOLÉCULA EM SUBFASE AQUOSA: (A) DBSA EM ETANOL E DICLOROETANO E (B) MISTURA PTHT/DBS (1:20 MOL/MOL). A VELOCIDADE DE BARREIRA É DE 3,3 X10 ³ MM ² .MIN ⁻¹
FIGURA 4.5. ISOTERMAS DE PRESSÃO (A) E POTENCIAL DE SUPERFÍCIE (B) PELA ÁREA POR UNIDADE REPETITIVA DE PTHT DE FILMES DE LANGMUIR DE PTHT/DBS EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS
FIGURA 4.6. GRÁFICO DA VARIAÇÃO DOS VALORES DE A_c (), A (), A_1 () e ΔV () por unidade de PTHT e em função da concentração de DBS
FIGURA 4.7. (A) EXPERIMENTO DE REPRODUTIBILIDADE DAS CURVAS DE PRESSÃO SUPERHCIAL POR ÁREA POR MONÔMERO DE PTHT PARA DOIS FILMES DE LANGMUIR DISTINTOS. O VOLUME DA SOLUÇÃO ESPALHADA FO DE 300 μ L COM A CONCENTRAÇÃO DE DBS DE 2,9 10 ⁻³ MOL, PARA UMA VELOCIDADE DE COMPRESSÃO DE 1,1 10 ³ MM ² .MIN ⁻¹ . (B) DEPENDÊNCIA DA PRESSÃO SUPERFICIAL POR ÁREA POR MONÔMERO DE PTHT, PARA OS VOLUMES ESPALHAMENTOS DE 200 E 400 μ L, UTILIZANDO-SE UMA CONCENTRAÇÃO DE DBS DE 2,9 10 ⁻³ MOL E VELOCIDADE DE COMPRESSÃO DE 1,1 10 ⁻³ MM ² .MIN ⁻¹
FIGURA 4.8. EXPERIMENTO DE ESTABLIDADE DAS MONOCAMADAS DE PTHT/DBS PARA UMA CONCENTRAÇÃO DE DBS DE 2,8 10^4 mol e 2,9 10^3 mol como função do tempo para uma pressão de superfície constante de 20 mN.m ⁻¹ , volume espalhado de 300 µL e velocidade de barrei ra de 1,1 10^3 mm ² .min ⁻¹ 69
FIGURA 4.9. (A) VARIAÇÃO DA ÁREA POR MONÔMERO DE PTHT EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE COMPRESSÃO DO FILME DE LANGMUIR DE PTHT/DBS COM 2,9 10 ³ MOL DE DBS. (B) EXPERIMENTO DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO PARA UM FILME DE LANGMUIR DE PTHT/DBS COM 2,9 10 ⁻³ MOL DE DBS COM VELOCIDADE DAS BARREIRAS DE 1,1 10 ³ MM ² .MIN ⁻¹ .
Figura 4.10. Efeito da adição de força iônica na subfase (cloreto de sódio) nas isotermas de pressão por unidade de PTHT71
FIGURA 4.11. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO UV-VIS EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE BICAMADAS PTHT/DBS. O DETALHE MOSTRA A INTENSIDADE DE ABSORÇÃO EM 200 NM (
FIGURA 4.12. ABSORBÂNCIA EM 325 NM DAS BICAMADAS DOS FILMES PTHT/DBS EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE BICAMADAS DE PTHT/DBS PARA DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO NO PTHT ($T_1 = 1, 3 \ge 10$ min)., FIXANDO O TEMPO DE MERSÃO NO DBS ($T_2 = 3$ min)
FIGURA 4.13. DEPENDÊNCIA DA ABSORBÂNCIA EM 200 NM COM O NÚMERO DE BICAMADAS DE PTHT/DBS PARA DIFERENTES TEMPOS DE IMERSÃO (A) NO PTHT T ₁ (T ₂ = 2 S) E (B) DBS T ₂ (T ₁ = 10 S)

FIGURA 4.14. INTENSIDADE DA ABSORÇÃO EM 200 NM (A) E 325 NM (B) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS PARA FILMES AUTO-ORGANIZADOS DE 20 BICAMADAS DE PTHT/DBS.
FIGURA 4.15. TAXA DE ADSORÇÃO (DA/DN) DA BICAMADA DE PTHT/DBS (200 NM) E DA CAMADA DE PTHT (325 NM) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PTHT
FIGURA 4.16. PROCESSO DE CONVERSÃO MONITORADO POR ABSORÇÃO ÓPTICA DE FILMES *SPIN-COATUNG* (A) SOLUÇÃO DO POLÍMERO PRECURSOR PTHT (SOLUÇÃO S1) DO PPV E (B) SOLUÇÃO PTHT/DBS (SOLUÇÃO S5), AMBOS CONVERTIDOS A 110 °C POR 3 H EM ATMOSFIRA ABERTA (AR). EM REFERÊNCIA, OS MESMOS FILMES FORAM CONVERTIDOS A 230 °C POR 6 H SOB VÁCUO (−O−).
FIGURA 4.17. INTENSIDADE DA ABSORÇÃO INTEGRADA PARA λ>λ→mm (−O−) E λ

<i>COATING</i> (A) SOLUÇÃO DO POLÍMERO PRECURSOR PTHT (SOLUÇÃO S1) DO PPV E (B) SOLUÇÃO PTHT/DBS (SOLUÇÃO S5), AMBOS CONVERTIDOS A 110 °C POR 3 H EM ATMOSFIRA ABERTA (AR). EM REFERÊNCIA, OS MESMOS FILMES FORAM CONVERTIDOS A 230 °C POR 6 H SOB VÁCUO (—O—).	80
Figura 4.17. Intensidade da absorção integrada para $\lambda > \lambda_{isos}$ (O) e $\lambda < \lambda_{isos}$) (D) em função do tempo de conversão para o filme de PTHT/DBS (solução S5) tratado térmico a 110 °C (Figura 4.16b). Os tempos característicos de conversão τ_{conv} foram obtidos utilizando um ajuste exponencial (linhas sólidas).	82
Figura 4.18. (a) Intensidade da absorção integrada para $\lambda > \lambda_{isos}$ em função do tempo de conversão e tratamento térmico T_{conv} em atmosfera aberta para filmes <i>spin-coating</i> obtidos a partir da solução S5. (b) Tempo característico de conversão τ_{conv} utilizando um ajuste exponencial (linhas sólidas) em função de T_{conv} .	83
 FIGURA 4.19. (A) DEPENDÊNCIA DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA FILMES SPIN-COATING PPV CONVERTIDOS A 110 °C POR 180 MIN EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS. O ESPECTRO (*) DO FILME COM A SOLUÇÃO S1 NÃO CONVERTIDO DADO COMO REFERÊNCIA (LINHA CONTÍNUA). (B) SATURAÇÃO DA BANDA DE ABSORÇÃO (DESLOCAMENTO PARA O VERMELHO) EM FUNÇÃO DA MASSA DE DBS. O VALOR DO CANTO DA BANDA DE ABSORÇÃO PARA UM FILME S5 CONVERTIDO A 230 °C POR 6 H EM VÁCUO TAMBÉM ES TÁ PRESENTE 	84
FIGURA 4.20. ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DE 350 A 600 NM DE FILMES <i>SPIN-COATING</i> DE (A) PTHT (SOLUÇÃO S1) E (B) PTHT/DBS (SOLUÇÃO S5) CONVERTIDOS A 25, 50, 100, 150, 200 E 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO. OS ESPECTROS DOS FILMES CONVERTIDOS A 230 °C FORAM DESLOCADOS EM SUA LINHA DE BASE	85
FIGURA 4.21. ESPECTROS DE IR DE UM FILME <i>CAST</i> -PPV CONVERTIDO A 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO SOB SUBSTRATO DE SILÍCIO POLIDO. OS PICOS APARENTES INDICADOS SE REFEREM A 1) C=C DO <i>CIS</i> -PPV (868 cm ⁻¹), 2) C=C DO <i>TRANS</i> -PPV (962 cm ⁻¹), 3-4) C-O-C (1172E 1214 cm ⁻¹), 5-7) C=C DO GRUPO FENIL (1420, 1517 E 1600 cm ⁻¹), 8) CARBONILA C=O (1690 cm ⁻¹) E 9) ÉSTER C=O (1745 cm ⁻¹) ^[77] .	88
FIGURA 4.22. DEPENDÊNCIA DO ESPECTRO DE IR COM A VARIAÇÃO A TEMPERATURA DE CONVERSÃO TÉRMICA DE DOIS FILMES <i>CAST</i> DAS SOLUÇÕES S1 E S5 OBTIDOS SOBRE SUBSTRATOS DE CAF ₂ .	89
FIGURA 4.23. ESPECTROS DE IR DE FILMES <i>CAST</i> OBTIDOS A PARTIR DAS SOLUÇÕES S1 (A) E S5 (B) PREPARADOS SOB SUBSTRATOS DE CAF ₂ E TRATADOS TERMICAMENTE DE 25 A 230 °C EM VÁCUO. OS PRINCIPAIS PICOS REFERENTES ÀS LIGAÇÕES C=C (<i>TRANS</i> -PPV) ESTÃO INDICADOS	90
FIGURA 4.24. (A) ANÁLISE TÉRMICA GRAVIMÉTRICA (TGA) DE DUAS AMOSTRAS (1) E (2) OBTIDAS A PARTIR DA SOLUÇÃO S5 (PTHT/DBS) E (B) DERIVADA DAS CURVAS DE TGA	92
Figura 4.25. M onitoramento do processo de conversão térmica do filme LB-PPV. (a) Espectro de absorção em função do tempo de conversão para um filme LB de 20 monocamadas convertido a 90 °C durante 120 min em atmosfera amb iente Como comparação encontra-se o espectro de um filme LB-PPV convertido a 230 °C por 6 H sob vácuo. (b) Dependência da intensidade integrada do espectro de absorção abaixo e acima do ponto isosbéstico (λ_{1508}) demonstrado uma correlação entre as duas regiões do espectro. As curvas contínuas são ajustes exponenciais com tempos característicos de 4,9 min ($\lambda > \lambda_{1508}$) e 4,2 min ($\lambda < \lambda_{1508}$)	94
FIGURA 4.26. (A) DEPENDÊNCIA DO λ_{edge} com o tempo de conversão térmica para filmes LB-PPV	

40 MONOCAMADA (MC) CONVERTIDOS A 80 °C E 90 °C. (B) DEPENDÊNCIA DO λ_{EDGE} COM O TEMPO DE CONVERSÃO TÉRMICA PARA FILMES LB-PPV DE 20, 40 E 60 MC CONVERTIDOS A 90

°C. NO DETALHE É APRESENT ADA A DEPENDÊNCIA DO TEMPO CARACTERÍSTICO DE CONVERSÃO (τ) EM FUNÇÃO DA ESPESSURA DO FILME LB	95
FIGURA 4.27. IMAGENS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DE UM FILME LB-PPV DE 20 MONOCAMADAS CONVERTIDO A 90 °C POR 180 MIN EM ATMOSFERA AMBIENTE EM UMA ESCALA DE (A) 2 μM E (B) 500 NM.	97
FIGURA 4.28. PROCESSO DE CONVERSÃO A 110 °C DE UM FILME SA COM 20 BICAMADAS DE PTHT/DBS. DETALHE MOSTRA A INTENSIDADE INTEGRADA E NORMALIZADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE CONVERSÃO PARA $\lambda < \lambda_{ISOSB}$ (O) E $\lambda > \lambda_{ISOSB}$ (D)	98
FIGURA 4.29. ESPECTRO UV-VIS DO FILMES SA DE PTHT/DBS COM 20 BICAMADAS, ANTES E DEPOIS DE CONVERTIDO A 110 °C E 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO	99
FIGURA 4.30. (A) ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA DOS FILMES SA DE 20 BICAMADAS DE PPV/DBS COM TEMPOS DISTINTOS DE IMERSÃO NO PTHT (T1) CONVERTIDOS 110 °C POR 30 MIN SOB VÁCUO. (B) ESPECTROS DE ABSORÇÃO NORMALIZADOS EM 450 NM	100
FIGURA 4.31. (A) DEPENDÊNCIA DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO DE DBS (AMOSTRAS A1 A A4). (B) POSIÇÃO DO MÁXIMO DA ABSORÇÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS. O EXPERIMENTO DEMONSTRA O CONTROLE DO TAMANHO DE CONJUGAÇÃO DO PPV.	101
FIGURA 4.32. IMAGEM DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA DE UM FILME SA-PPV DE 2 BICAMADAS SOB QUARTZO CONVERTIDO A 110 °C POR 30 MIN EM ATMOSFERA AMB IENTE	.102
FIGURA 4.33. EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA INTEGRADA NA REGIÃO λ>λ _{ISOSB} PARA FILMES LB-PPV (———), SA-PPV (————) E <i>SPIN-COATED</i> (—————) PPV CONVERTIDOS A 90 °C DURANTE 3 HORAS SOB ATMOSFERA AMBIENTE, AS LINHAS SÓLIDAS REP RESENTAM O AJUSTE POR UMA FUNÇÃO EXPONENCIAL .	103
FIGURA 5.1. ESPECTROS TÍPICOS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO (EOTOLUMINESCÊNCIA) DE UM EUME CAST-	
PPV convertido a 230°C por 2 horas sob vácuo	105
 FIGURA 5.1. EST ECTROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA DE UM FILME CAST-PPV CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO. A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS. (B) DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA PL DO FILME CAST-PPV EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA 	105
 FIGURA 5.1. EM ECTROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA DE UM FILME CAST-PPV CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO. A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS. (B) DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA PL DO FILME CAST-PPV EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA FIGURA 5.3. COMPARAÇÃO DOS ESPECT ROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) OBTIDOS A 15 K PARA FILMES PREPARADOS COM A SOLUÇÃO S5, CONVERTIDOS A 115 °C EM ATMOSFERA ABERTĄ E FILMES PREPARADOS COM AS SOLUÇÃES S5 E S1 (SEM DBS), CONVERTIDOS A 230 °C POR 6 H SOB VÁCUO (0,1 ATM). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS . 	105 .106
 FIGURA 5.4. ESPECTROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) EPLADES AD (1010EDMIRESCENCIA) DE 0M FEME CAST-PPV CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO. A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS. (B) DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA PL DO FILME CAST-PPV EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA FIGURA 5.3. COMPARAÇÃO DOS ESPECT ROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) OBTIDOS A 15 K PARA FILMES PREPARADOS COM A SOLUÇÃO S5, CONVERTIDOS A 115 °C EM ATMOSFERA ABERTĄ E FILMES PREPARADOS COM AS SOLUÇÃES S5 E S1 (SEM DBS), CONVERTIDOS A 230 °C POR 6 H SOB VÁCUO (0,1 ATM). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS FIGURA 5.4. ESPECTROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) DEPENDENTES DA TEMPERATURA (DE 20 K A 300 K) DE FILMES SC-PPV (S5) CONVERTIDOS TERMICAMENTE POR 180 MIN SOB ATMOSFERA AMBIENTE A 110 °C (A) E UM FILME CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO (B). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DUAS HORAS SOB VÁCUO (B). A LINHA DE BASE DAS CURVAS MIN SOB ATMOSFERA AMBIENTE A 110 °C (A) E UM FILME CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO (B). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DUAS HORAS SOB VÁCUO (B). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DUAS HORAS SOB VÁCUO (C). 	105 .106 107
 PINORA 5.1. EDITECTROS DE ADSORÇÃO DE EMISSÃO (OTOLEUMINESCENCIA) DE UM HEME CASI¹¹ PPV CONVERTIDO A 230°C POR 2 HORAS SOB VÁCUO FIGURA 5.2. (A) ESPECTROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA DE UM FILME CAST-PPV CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO. A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS. (B) DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA PL DO FILME CAST-PPV EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA FIGURA 5.3. COMPARAÇÃO DOS ESPECT ROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) OBTIDOS A 15 K PARA FILMES PREPARADOS COM A SOLUÇÃO S5, CONVERTIDOS A 115 °C EM ATMOSFERA ABERTĄ E FILMES PREPARADOS COM AS SOLUÇÕES S5 E S1 (SEM DBS), CONVERTIDOS A 230 °C POR 6 H SOB VÁCUO (0,1 ATM). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS . FIGURA 5.4. ESPECTROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) DEPENDENTES DA TEMPERATURA (DE 20 K A 300 K) DE FILMES SC-PPV (S5) CONVERTIDOS TERMICAMENTE POR 180 MIN SOB ATMOSFERA AMBIENTE A 110 °C (A) E UM FILME CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO (B). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS . FIGURA 5.4. ESPECTROS DE PL (λ_{EXC} = 458 NM) DEPENDENTES DA TEMPERATURA (DE 20 K A 300 K) DE FILMES SC-PPV (S5) CONVERTIDOS TERMICAMENTE POR 180 MIN SOB ATMOSFERA AMBIENTE A 110 °C (A) E UM FILME CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO (B). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS FIGURA 5.5. DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA FOTOLUMINESCÊNCIA (NORMALIZADA NO MÁXIMO) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA FILMES SC-PPV (S5) CONVERTIDOS 90, 100, 110 °C POR 180 MIN SOB ATMOSFERA AMBIENTE E 230 °C SOB VÁCUO POR 2 HORAS 	105 106 107 109
 FIGURA 5.1. EINECTROS DE PL (A_{EXC} = 458 NM) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA DE UM FILME CAST-PPV CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS. (B) DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA PL DO FILME CAST-PPV EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA FIGURA 5.3. COMPARAÇÃO DOS ESPECT ROS DE PL (À_{ESC} = 458 NM) OBTIDOS A 15 K PARA FILMES PREPARADOS COM A SOLUÇÃO S5. CONVERTIDOS A 115 °C EM ATMOSFERA ABERTĄ E FILMES PREPARADOS COM A SOLUÇÃO S5 E S1 (SEM DBS), CONVERTIDOS A 230 °C POR 6 H SOB VÁCUO (0, 1 ATM). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS FIGURA 5.4. ESPECTROS DE PL (À_{ESC} = 458 NM) DEPENDENTES DA TEMPERATURA (DE 20 K A 300 K) DE FILMES SC-PPV (S5) CONVERTIDOS TERMICAMENTE POR 180 MIN SOB ATMOSFERA AMBIENTE A 110 °C (A) E UM FILME CONVERTIDO A 230 °C POR DUAS HORAS SOB VÁCUO (B). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS FIGURA 5.5. DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA FOTOLUMINESCÊNCIA (NORMALIZADA NO MÁXIMO) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA FILMES SC-PPV (S5) CONVERTIDOS 90, 100, 110 °C POR 180 MIN SOB ATMOSFERA AMBIENTE E 230 °C SOB VÁCUO POR 2 HORAS FIGURA 5.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS HLMES LB-PPV CONVERTIDOS POR 2 HORAS A 80 E 90 °C EM ATMOSFERA ABERTA E A 230 °C SOB VÁCUO, (A) ESPECTROS DE ABSORÇÃO, A TEMPERATURA AMBIENTE, ONDE O DESLOCAMENTO DA BANDA PARA ALTAS ENERGIAS (510 NM) A 15 K, EM QUE A FORMA LINHA MOSTRA A BAIXA GERAÇÃO DOS ESPECTROS DE EMISSÃO (A EMPERATURA A MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS SEGMENTOS. A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE ABSORBÂNCIA E PL FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS DE COMUGAÇÃO DES SETRES AMBIENTE E 230 °C SOB VÁCUO POR 2 HORAS 	105 106 107 .109 .110

FIGURA 5.7 DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE INTEGRADA DA FOTOLUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA FILMES LB CONVERTIDOS 110 E 230 °C
FIGURA 5.8. (A) COMPARAÇÃO DOS ESPECT ROS DE EMISSÃO A 300 K DE AMOSTRAS SA DE 20 BICAMADAS DE PPV/DBS (A1) CONVERTIDAS A 80, 90, 100, 120 POR 180 MIN EM ATMOSFERA AMBIENTE E 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO E (B) DEPENDÊNCIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA INTEGRADA E A INTENS IDADE DO PICO DE CAR BONILA EM 1690 CM ⁻¹ COM A TEMPERATURA DE CONVERSÃO DOS FILMES SA PPV/DB S
FIGURA 5.9. DEPENDÊNCIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA INTEGRADA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE CONVERSÃO PARA FILMES SA DE 20 BICAMADAS (A1) CONVERTIDOS A 80, 90, 100 E 120 °C POR 180 MIN EM ATMOSFERA AMBIENTE E A 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO (0,1 ATM)115
FIGURA 5.10. COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA A 20 K DO FILMES LB- PPV, SA-PPV E <i>SPIN-COATING</i> PPV CONVERTIDOS A 90 °C DURANTE 180 MIN SOBRE ATMOSFERA AMBIENTE EUM FILME <i>CAST-</i> PPV CONVERTIDO A 230 °C POR 2 HORAS EM VÁCUO. A ESTRUTURA VIBRACIONAL BEM RESOLVIDA NA TRANSIÇÃO DE ZERO-FÔNON COM LARGURA DE LINHA DE 281 CM ⁻¹ INDICA A ALTA QUALIDADE DOS FILMES DE PPV CONVERTIDOS A BAIXA TEMPERATURA QUANDO COMPARADOS A LARGURA DE LINHA DE 540 CM ⁻¹ DO FILME <i>CAST-</i> PPV.
Figura 5.11. Espectros de absorção (O) e emissão () à temperatura ambiente de filmes auto-organizados de PPV/DBS convertidos a 110 °C em ar, como função da concentração de DBS. Os espectros do filme A1 antes de ser submetdo ao tratamento térmico (A1*) também estão present es. As setas indicam as transições de zero-fônon nos espectros de emissão e o máximo da banda de absorção na região das transições π π * do PPV. A linha de base das curvas de absorbância e PL foi deslocada para melhor visualização dos espectros
FIGURA 5.12. (A) COMPARAÇÃO ENTRE AS POSIÇÕES DOS PICOS DE ZERO-FÔNON PARA A ABSORÇÃO (1) E EMISSÃO (2) EM FUNÇÃO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS NOS FILMES AUTO- ORGANIZADOS DE PPV/DBS CONVERTIDOS A 110 °C EM ATMOSFERA AMBIENT E. AS CURVAS (3) E (4) SÃO AS POSIÇÕES DAS TRANSIÇÕES DE ZERO-FÔNON DA EMISSÃO E ABSORÇÃO, RESPECTIVAMENTE, DE FILMES DE OLIGÔMEROS DE PPV DE 3 A 7 UNIDADES REPETITIVAS ^[55] . (B) DESLOCAMENTO <i>STOKES</i> EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS PARA OS FILMES AUTO- ORGANIZADOS DE PPV/DBS E PARA FILMES DE OLIGÔMEROS DE PPV ^[55] 119
FIGURA 5.13. EXTRAPOLAÇÃO DA POSIÇÃO DOS PICOS DE ZERO-FÔNON NA EMISSÃO DE OLIGÔMEROS DE PPV ^[55] EM FUNÇÃO DO GRAU E CONJUGAÇÃO N E DO FILME AUTO-ORGANIZADO A1 (FIGURA 5.11). A DEPENDÊNCIA SEGUE O COMPORTAMENTO DA EQUAÇÃO (38) NO CAPÍTULO 2, CALCULADA EM NANÔMETROS
FIGURA 5.14. ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DO FILME A1 DESTACANDO ($-O$) a superposição da absorção e as transições de zero-fônon (0 0) e as réplicas de fônon (0 1,2) na PL
Figura 5.15. Espectro de emissão do filme A1 ($I_{\text{exp}}(\lambda)$) corrigido pelo efeito da reabsorção ($I_{\text{exp}}(\lambda)$.A(λ))
FIGURA 5.16. FORMA DE LINHA ESPECTRAL DE EMISSÃO A BAIXA TEMPERATURA (30 K) DO FILME AUTO-ORGANIZADO A1 DE PPV/DBS ONDE APARECEM PROEMINENTEMENTE TRÊS ESTRUTURAS (1, 2 E 3) DE ENERGIA DE ~430, 1.100 E 1.430 CM ⁻¹ EM RELAÇÃO AO PICO DE ZERO-FÔNON ()
FIGURA 5.17. RESOLUÇÃO DAS LINHAS DE REPLICA DE FÔNON EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO À BAIXA TEMPERATURA (30 K) PARA O FILME AUTO-ORGANIZADO A1 DE PPV/DBS convertido à baixa temperatura125
FIGURA 5.18. ESPECTRO DE EMISSÃO, CORRIGIDO PELA REABSORÇÃO (EXPRESSÃO (47)), A BAIXA TEMPERATURA (30 K) DE UM FILME DE SA-PPV (—O—) E ESPECTRO TEÓRICO (——) CONSIDERANDO A CONTRIBUIÇÃO DE TRÊS FÔNONS EFETIVOS COM ENERGIA DE 500 CM ⁻¹ (——), 1.120 CM ⁻¹ () E 1.550 CM ⁻¹ (······)

FIGURA 5.19. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS TEÓRICOS () COM ESPECTROS DE ABSORÇÃO (O) MEDIDOS A 300 K PARA FILMES EM QUE O TAMANHO DE CONJUGAÇÃO N FOI VARIADO DE ACORDO COM A CONCENTRAÇÃO DE DBS NA SOLUÇÃO PRECURSORA (A1 \rightarrow A4). (A) CONSIDERANDO UMA DISTRIBUIÇÃO GAUSSIANA DE SEGMENTOS CONJUGADOS COM TAMANHOS ENTRE 3 E 10 UNIDADES MONOMÉRICAS E (B) LEVANDO-SE EM CONTA APENAS ÀCONTRIBUIÇÃO DE CADA SEGMENTO DE GRAU DE CONJUGAÇÃO N.	129
FIGURA 5.20. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS (A) E_N , (B) D_N , (C) $S_N \in (E) D[N]$ para os espectros de Absorção dos filmes auto-organizados A1 a A4.	130
FIGURA 5.21. ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, NA REGIÃO ESPECTRAL DO UV-VIS, DE UM FILME <i>CAST</i> -PPV CONVERTIDO A 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO. A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE ABSORBÂNCIA FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS	131
FIGURA 5.22. (A) ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS E (B) FOTOLUMINESCÊNCIA, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA FILMES LB-PPV CONVERTIDO A 230 °C POR 2 H SOB VÁCUO. A TÍTULO DE COMPARAÇÃO ESTÁ PRES ENTE O ESPECTRO, À TEMPERATURA AMBIENTE, DE UM FILME <i>CASTING</i> CONVERTIDO NAS MESMAS CONDIÇÕES .). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE ABSORBÂNCIA E PL DO FILME LB FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS	132
FIGURA 5.23 DEPENDÊNCIA DA ABSORBÂNCIA E EMISSÃO COM A TEMPERATURA DE UM FILME AUTO- ORGANIZADO A1 CONVERTIDO A 110 °C SOB VÁCUO POR 2 HORAS. A TÍTULO DE COMPARAÇÃO ESTÁ PRESENTE O ESPECTRO, À TEMPERATURA AMBIENTE, DE UM FILME LB-PPV CONVERTIDO NAS MESMAS CONDIÇÕES.). A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE ABSORBÂNCIA E PL DO FILME SA FOI DESLOCADA PARA MELHOR VISUALIZAÇÃO DOS ESPECTROS.	134
FIGURA 5.24. COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS FILMES SA-PPV COM OS FILMES SC- PPV E LB-PPV TRATADOS TERMICAMENT E A 230 °C E 110 °C. OS ESPECTROS DE PL SÃO DO FILME SA-PPV. TODOS OS ESPECTROS FORAM OBTIDOS A 30 K	135
FIGURA 5.25. ESPECTROS EXPERIMENTAIS (O) E TEÓRICOS () DE LUMINESCÊNCIA A 20 K E 300 K PARA FILMES (A) CAST- PPV CONVERTIDOS A 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO E (B) SC- PPV, (C) LB-PPV (D) E SA-PPV CONVERTIDOS A 110 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO	136
FIGURA 5.26. ESPECTROS DE ABSORÇÃO A ÓPTICA EXPERIMENTAL (O) E TEÓRICO () DOS FILMES CAST-PPV (A) E (B) CONVERTIDO A 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO E OS FILMES LB- PPV (C) E (D) E SA-PPV (E) E (F) CONVERTIDO A 110 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO, A 10 K E 300 K, RESPECTIVAMENTE.	138
FIGURA 5.27 VARIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE SEGMENTOS CONJUGADOS D[N] PARA OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS FILMES <i>CAST</i> -, LB- E SA-PPV A 10K () E A 300 K (). NO DETALHE É APRESENTADA A VARIAÇÃO DO PARÂMETRO D] PARA CADA FILME, MANTENDO-SE CONSTANTE O PARÂMETRO D ₂ = 4.000 Cm^{-1} .	140
FIGURA 5.28. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE EMISSÃO DE FILMES ORDENADOS DE PPV	141
Figura 5.29. (a) Medidas de absorbância polarizada à temperatura ambiente para um filme LB-PPV de 40 monocamadas convertido a 230 °C sob vácuo. $A_{//} E A_{\perp}$ são a polarização da luz incidente paralela ou perpendicular à direção de imersão do filme, respectivamente. (b) Comparação entre o parâmetro β (—O—) e um espectro de absorbância não polarizada (——).	142
FIGURA 5.30. ESQUEMA DA MEDIDA DE BIRREFRINGÊNCIA DE UM FILME LB-PPV. P E E SÃO POLARIZADORES COM OS EIXOS DE POLARIZAÇÃO A 45° E -45° EM RELAÇÃO A VERTICAL (0°), RESPECTIVAMENTE. O EIXO VERTICAL FOI TOMADO COMO REFERÊNCIA E PARALELO A DIREÇÃO DE IMERSÃO DO FILME LB-PPV.	143
FIGURA 5.31. M EDIDA DA VARIAÇÃO DA INTENSIDADE TRANSMITIDA (I) ATRAVÉS DE UM FILME LB- PPV em função do ângulo θ entre a direção vertical e a direção de imersão. Uma função senoidal foi utilizada para ajustar a curva experimental	144
FIGURA 5.32. (A) M EDIDAS DE ABSORBÂNCIA POLARIZADA À TEMPERATURA AMBIENTE PARA UM FILME SA-PPV DE 20 BICAMADAS CONVERTIDO A 230 °C POR 2 HORAS SOB VÁCUO. A// E A SÃO A	- •

POLARIZAÇÃO DA LUZ INCIDENTE PARALELA OU PERPENDICULAR À DIREÇÃO DE IMERSÃO DO FILME, RESPECTIVAMENTE. (B) COMPARAÇÃO ENTRE O PARÂMETRO β (—O—) E UM ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA NÃO POLARIZADA (——).	145
Figura 5.33. Esquema de medida da dependência da PL com as polarizações paralela e perpendicular da excitação ($P_{//} \in P_{\perp}$) e da emissão ($E_{//} \in E_{\perp}$) em relação à direção de direção de imersão do substrato na cuba de Langmuir	146
FIGURA 5.34. M EDIDAS FOTOLUMINESCÊNCIA POLARIZADA PARA UM FILME LB-PPV DE 40-MC. P E E SÃO AS POLARIZAÇÕES DA LUZ DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO RESPECTIVAMENTĘ PARALELA (//) OU PERPENDICULAR (\perp) à DIREÇÃO DE IMERSÃO DO FILME.	147
FIGURA 5.35. (A) DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DE LUZ EMITIDA EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE POLARIZAÇÃO ENTRE O ANALISADOR E DIREÇÃO DE IMERSÃO PARA UM FILME LB-PPV DE 40 MONOCAMADAS CONVERTIDO A 230 °C. A EXCITAÇÃO FOI FEITA EM 400 NM COM LUZ POLARIZADA PARALELA À DIREÇÃO DE IMERSÃO. (B) INTENSIDADE DA PL EM 520 NM EM FUNÇÃO DO ÂNGULO θ FORMADO ENTRE A DIREÇÃO DE IMERSÃO E A DIREÇÃO DE POLARIZAÇÃO DO ANALISADOR A DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DA LUZ EMITIDA EM 520 NM PARA UM FILME	
CAST-PPV TAMBÉM ESTÁ PRESENTE PARA COMPARAÇÃO. AS LINHAS CONTÍNUAS REPRESENTAM A LEI DE M ALUS	149
FIGURA 5.36. ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA POLARIZADA (PL-POLARIZADA) MEDIDA A 35 K EM FUNÇÃO DA POLARIZAÇÃO DA LUZ DE EXCITAÇÃO (A) PARALELA ($P_{//}$) E (B) PERPENDICULAR (P_{\perp}) À DIREÇÃO DE IMERSÃO DE UM FILME LB-PPV DE 40 MONOCAMADAS	150
$\label{eq:Figura 5.37} Figura 5.37. Dependência da intensidade integrada dos espectros de emissão polarizados, paralela (I_{//}) e perpendicularmente (I_1) à direção de imersão, com a temperatura para um filme LB-PPV de 40 monocamadas para o caso de polarização incidente P_/. No detalhe desta figura há uma comparação entre a razão entre as intensidades I_// I_1 em função da polarização da luz de excitação para polarização incidente Paralela (P_//) e perpendicular (P_1) à direção de imersão$	151
Figura 5.38. Simulação dos espectros de PL-polarizada (36 K), para um filme LB-PPV de 40-MCs convertido a 230 °C, em função do ângulo de polarização do analisador e a direção de imersão. Os parâmetros $\omega_v = 1.550$, 1.120 e 500 cm ⁻¹ , d = 250 cm ⁻¹ e $E_{AB} = 2,38$ e V foram mantidos constantes nos ajustes.	152
Figura 5.39. Variação do acoplamento elétron-fônon (fator de Huang-Rhys S) em função do ângulo (θ) entre o analisador E e a direção de imersão do filme LB. Os parâmetros $\omega_v = 1.550, 1.120 \pm 500 \text{ Cm}^1, \text{d} = 250 \text{ Cm}^1\text{e}$ E _{AB} = 2,38 eV foram mantidos fixos na simulação teórica.	153
FIGURA 5.40. ESPECTRO DE ABSORÇÃO E CD PARA UM FILME LB-PPV DE 20 MONOCAMADAS CONVERTIDO A 230 °C POR 6 H SOB VÁCUO. NESTA FIGURA TAMBÉM ESTÁ PRESENTE UM ESPECTRO DE CD DO MESMO FILME LB ANTES DE SER SUBMETDO À CONVERSÃO TÉRMICA. A LINHA DE BASE DAS CURVAS DE CD E ABSORBÂNCIA DO FILME LB-PPV FORAM DESLOCADAS PARA MELHOR VISUALIZ AÇÃO DOS ESPECTROS	154
FIGURA 5.41. ESPECTRO DE CD DO FILME LB-PPV DE 20 MONOCAMADAS, EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE ROTAÇÃO DO FILME E ADIREÇÃO DE IMERSÃO (0° NO DETALHE)	155
FIGURA 5.42. ESPECTRO DE ABSORÇÃO E CD PARA UM FILME SA-PPV DE 20 BICAMADAS CONVERTIDO A 230 °C POR 2 H SOB VÁCUO.	157
FIGURA 5.43. ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA E PL (300 K), ANTES (LINHAS CONTÍNUAS, 0 MIN) E DEPOIS (CÍRCULOS, 46 MIN) DA EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO, PARA A AMOSTRA A SOB CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS AMBIENT E	160
FIGURA 5.44. ESPECTROS DE IR DEPENDENTES DO TEMPO ANTES (0 MIN) E DEPOIS (46 MIN) DE IRRADIAÇÃO COM LASER DE AR^+ EM 458 NM. NO DETALHE A DEPENDÊNCIA DA FOTOLUMINESCÊNCIA INTEGRADA NO INTERVALO DE TEMPO CONSIDERADO DE 0 A 30 MIN. OS PICOS APARENTES ESTÃO INDICADOS SE REFEREM A: 1) CIS-PPV (868 CM ⁻¹), 2) TRANS-PPV (962 CM ⁻¹), 3-4) C-O-C (1.172 E 1.214 CM ⁻¹), 5-7) FENIL (1.420, 1.517 E 1.600 CM ⁻¹), 8) CARBONILA C=O (1.690 CM ⁻¹) E 9) ÉSTER C=O (1.745 CM ⁻¹)	161

FIGURA 5.45. DEPENDÊNCIA DA PL INTEGRADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO LASER PARA POTÊNCIAS VARIANDO ENTRE 127 A 1.270 MW.CM ² PARA A AMOSTRA B. NO DETALHE O EFEITO DA DEGRADAÇÃO OBSERVADA COMUMENTE NA LITERATURA PARA A AMOSTRA A ILUMINADA COM 360 MW.CM ² .	162
FIGURA 5.46. (A) ESPECTROS DE PL DO FILME B EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO (O MIN E 60 MIN) SOB VÁCUO. (B) DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DA PL INTEGRADA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO À IRRADIAÇÃO ATRAVÉS DA INTERFACE AR/FILME E SUBSTRATO/FILME	163
FIGURA 5.47. SIMULAÇÃO DA DIFUSÃO DE OXIGÊNIO EM FILMES POLIMÉRICOS DE ESPESSURA VARIANDO DE 0,5 μ M a 1,5 μ M e coeficiente de difusão variando de 10 ⁷ cm.s ⁻¹ a 10 ⁹ cm.s ⁻¹ .	164
FIGURA 5.48. ESQUEMA ILUSTRATIVO DO (A) DECAIMENTO DA INTENSIDADE DO LASER NA REGIÃO DO FILMEE (B) DINÂMICA DO PROCESSO FORMAÇÃO DO PERFIL ENERGÉTICO NO INTERIOR FILME A PARTIR DA SUPERFÍCIE E A TRANSFERÊNCIA DE CARGA (TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E/OU	
DIFUSÃO DE PORTADORES) PARA A REGIÃO NÃO DEGRADADA	167

II. LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1. CONCENTRAÇÃO DE DBS NA PRODUÇÃO DE FILMES SA DE 20 BICAMADAS DE PTHT/DBS
TABELA 4.2. COMPOSIÇÃO EM MASSA DE DBS NA SOLUÇÃO PRECURSORA PTHT79
TABELA 4.3 ANÁLISE ELEMENTAR DA AMOSTRA FEITA A PARTIR DA SOLUÇÃO SI A TEMPERATURA AMBIENTE (25 °C) E APÓS SER TRATADA TERMICAMENTE A 110 °C E 230 °C SOB VÁCUO. OS VALORES ESPERADOS TEORICAMENTE PARA CONVERSÃO A 230 °C TAMBÉM ESTÃO PRESENT ES86
TABELA 4.4. ANÁLISE ELEMENTAR DA AMOSTRA FEITA A PARTIR DA SOLUÇÃO S5 A TEMPERATURA AMBIENTE (25 °C) E APÓS O TERMICAMENTE TÉRMICO A 110 °C E 230 °C SOB VÁCUO. OS VALORES ESPERADOS THORICAMENTE PARA CONVERSÃO A 110 °C TAMBÉM ESTÃO PRESENT ES, LEVANDO-SE EM CONTA A CONCENTRAÇÃO DE 4,6% DE NA, 7,0% DE CL E 9,5 % DE O
TABELA 5.1. PARÂMETROS DE AJUSTE DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DOS FILMES: <i>CAST</i> -PPV, SC-PPV, LB-PPV DE 40-MC E SA-PPV DE 20 BICAMADAS A 20 E 300 K CONVERTIDOS A 230°C POR 2 HORAS SOB VÁCUO DE ESTUFA
TABELA 5.2. ESPESSURA DAS AMOSTRAS CAST-PPV CONVERTIDOS A 230°C SOB VÁCUO POR 2 H159

III. LISTA DE ABREVEATURAS

LED – diodos emissores de luz HOMO – High Occupied Molecular Orbital LUMO – Low Unoccupied Molecular Orbital PPP – poli(*p*-fenileno) PPV – poli(p-fenileno vinileno) PTio - politiofeno PA - poliacetileno GPBG - Grupo de polímeros Bernard Gross IFSC – Instituto de Física de São Carlos MH-PPV – poli(1-metóxi-4-hexilóxi-2,5-fenileno vinileno) PDA - polidiacetileno MEH-PPV - poli(2-metóxi-5-(2' -etilhexilóxi)-1,4-fenileno vinileno) PTHT: poli(cloreto de xilideno tethahidrotiofeno) DBS: sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado SC- spin-coating LB – Langmuir Blodgett SA – Auto-organizado (Self-assembly) SSH: modelo Su, Schefer e Heeger Milli-Q: água ultrapura PL: fotoluminescência UV-Vis: Ultravioleta-Visível CD: Dicroísmo circular IR: Infravermelho TGA: Análise termogravimétrica conv.: conversão isos.: isosbéstico T_{conv}: temperatura de conversão λ_{isos} : Comprimento de onda relacionado ao ponto isosbéstico τ_{conv} : tempo característico de conversão λ_{edge} : canto da banda de absorção

BK7: substrato de vidro

AFM: Microscopia por Força Atômica

TR: taxa de transferência

MC: Mono-camada

Ar⁺: Laser de íon de Argônio

IV. LISTA DE SÍMBOLOS

sp²+p_z: hibridização dos orbitais atômicos do Carbono

pz: orbital atômico do Carbono

 π : orbitais moleculares ligante

 π^* : orbitais moleculares anti-ligante

 π - π *: banda de energia dos estados eletrônicos

σ: ligação atômica entre átomos de Carbono

K: constante de mola

 λ : comprimento de onda

k: constante de Boltzman

T: temperatura

 \hbar : constante de Planck

Eba, aba: Energia de transição eletrônica

i _{ba}: momento de dipolo elétrico de transição

a: estado eletrônico HOMO

b: estado eletrônico LUMO

S, S_n: fator Huang-Rhys

d, d_n: alargamento de linha

n: grau de conjugação

En, Eg: Lacuna de energia para um segmento de grau de conjugação n

D[n]: distribuição gaussiana de segmentos conjugados

1, 1: freqüência de oscilação

R: coordenadas normais de vibração

W: taxa de transição

α: espectro de absorbância

I: Espectros de emissão

//: Paralelo a direção de imersão do filme LB

⊥: Perpendicular a direção de imersão do filme LB

A//: Absorbância na direção paralela

A1: Absorbância na direção perpendicular

 β : parâmetro de ordem

 $\delta\text{: razão }A_{//}\,/\,A_{\perp}$

 $P_{//} e P_{\perp}$: polarização da luz de excitação

 $E_{/\!/} \; e \; E_{\perp}$: polarização da luz emitida

 Δn : diferença dos índices de refração

Π: pressão superficial

 Π_c : pressão de colapso

 ΔV : potencial de superfície

V. RESUMO

Neste trabalho, nós estudamos as propriedades ópticas de absorção e emissão de polímeros conjugados luminescentes baseados no poli(*p*-fenileno de vinilideno) (PPV). Este material foi processado na forma de filme pelas técnicas *casting*, *spincoating*, *self-assembled* (SA) e Langmuir-Blodgett (LB), disponíveis no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, e caracterizado opticamente e quimicamente

As propriedades ópticas do PPV foram investigadas através das seguintes técnicas: fotoluminescência (PL), fotoluminescência por excitação seletiva e absorção óptica. As medidas foram realizadas em função da temperatura da amostra e polarização luz de excitação e emissão. A caracterização química e estrutural do material estudado foi feita através de espectroscopia de infravermelho e analise de elementos. A anisotropia molecular no plano de filmes LB-PPV foi estudada por dicroísmo circular e medidas de birrefringência.

Uma nova metodologia do material usado e de preparação de filmes de PPV também foi desenvolvida neste trabalho. Nós adotamos uma rota alternativa que consiste na substituição do contra-íon do precursor, poli(cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT), em solução aquosa por um íon de cadeia longa, o sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonico (DBS). A vantagem da utilização deste polímero precursor está na possibilidade de converter filmes de PPV com alto grau de conjugação a 115 °C em apenas 3 minutos. Usando o DBS, os filmes de PPV podem ser convertidos sobre atmosfera ambiente e temperaturas de 80 °C, com propriedades ópticas melhores que as obtidas pelos métodos convencionais de conversão de filmes a temperaturas acima de 200 °C sobre vácuo.

Filmes estáveis de Langmuir de PTHT-DBS foram transferidas sobre substratos de quartzo. Os filmes LB-PPV apresentaram uma grande anisotropia, demonstrada pelos experimentes de dicroísmo linear observados por absorção óptica e emissão de luz linearmente polarizada e por medidas de birrefringência.

Além do mais, filmes SA-PPV foram produzidos por uma metodologia diferente. A adsorção alternada das camadas de PTHT e DBS resulta em filmes de PPV com grande grau de conjugação e espectros com estrutura bem resolvida.

Um grande aumento da PL causado pela luz de excitação, na presença de ar, foi observado em filmes de PPV. Este efeito é acompanhado por um deslocamento

para o azul do espectro de absorção, resultado da diminuição do comprimento de conjugação efetivo e formação de defeitos estruturais como o grupo carbonila. O aumento da PL pode ser explicado considerando a difusão dos portadores de carga por transferência de energia de via Förster para a região não degradada do filme de PPV, este processo é ativado pela formação de um perfil energético ao longo do filme devido a uma distribuição de segmentos conjugados gerados por foto-oxidação. O modelo teórico baseado nos dados experimentais e considerando o parâmetro geométrico é proposto.

Finalmente, a análise de linha espectral da absorção e emissão do PPV com diferentes graus de conjugação foi realizada com sucesso na região das transições eletrônicas entre os estados não localizados π - π^* pela análise de Franck-Condon.

VI. ABSTRACT

In this work, we studied the optical proprieties of absorption and emission of luminescent conjugated polymers based on poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV). This material was processed in thin films by casting, spin-coating, self-assembled (SA) e Langmuir-Blodgett (LB) techniques, available in the Grupo de Polímeros Bernhard Gross, where the samples were characterized optically and chemically.

The optical proprieties of PPV were investigated by the following techniques: photoluminescence (PL), photoluminescence excitation spectroscopy and optical absorption. The measurements were carried out in function of sample temperature and polarization of the excitation and the emission light. The chemical and structural characterization of the material was performed by infrared spectroscopy and elemental analysis. The molecular anisotropy in plane of LB-PPV films were studied by circular dichroism and birefringence experiments.

A new methodology in the material and film processing was developed in this work. Here we have adopted an alternative approach consisting in substituting the chloride of water-soluble counter ion а precursor. poly(xylylidene tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT), by a long chain sulfonic counter ion (DBS) using a sodium salt of dodecylbenzenesulfonic acid. The advantage of this precursor polymer lies in the possibility of converting PPV films with a high conjugation length at 115 °C within only 3 min. Using DBS allowed PPV films to be converted under atmospheric pressure at temperatures as low as 80 °C, with conjugation length and optical properties better than for standard films converted at temperatures above 200 °C under controlled atmospheres.

Stable Langmuir PTHT-DBS monolayers were transferred onto quartz substrates in the form of LB films. These LB-PPV films are highly anisotropic as demonstrated by linear dichroism experiments using linearly polarized optical absorption and emission and by birefringence measurements.

Furthermore, SA-PPV films were produced by a different methodology. The adsorption on alternate PTHT and DBS layers result in PPV films with high conjugation degree and well-resolved spectral structure. These results are not similar in the literature.

A strong PL enhancement was observed in PPV films caused by light excitation in the presence of air. This effect is accompanied by a blue-shift in the absorption spectrum resulting in shortened effective conjugation length and by a formation of defects such as carbonyl groups. The PL enhancement can be explained by an efficient incoherent diffusion of excited carriers to non-degraded PPV segments by Förster transfer, which is activated by the formation of an energy profile in the film due to distribution conjugation lengths generated by photodegradation. A theoretical model based on experimental data and considering the geometric parameters is proposed.

Finally, the spectral line shape of absorbance and emission of PPV with different conjugation degrees was analyzed with success in the region of π - π * non-localized electronic transitions by Franck-Condon analysis.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas uma nova classe de materiais denominados semicondutores orgânicos emissores de luz^[1-17] tem sido pesquisada por apresentar propriedades ópticas e eletrônicas similares às dos semicondutores inorgânicos. A grande vantagem destes novos materiais é que podem ser produzidos na forma de filmes finos e ultrafinos a um custo extremamente baixo. Isto os torna objeto de interesse tanto do ponto de vista tecnológico (dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos), quanto do ponto de vista da física fundamental e da ciência dos materiais (estrutura eletrônica, excitações elementares, transporte e transferência de energia, bem como as propriedades e formação de filmes finos). Dentre os materiais orgânicos destacam-se os polímeros conjugados e macromoléculas, por apresentarem propriedades particulares de emissão de luz.

Uma característica fundamental destes materiais orgânicos do ponto de vista físico e químico é sua habilidade de transferir energia absorvida de um sítio específico para outro induzindo processos de transporte de portadores, luminescência, reações fotoquímicas e outros^[18]. Do mesmo modo, os polímeros semicondutores também apresentam esta riqueza de fenômenos. O estudo detalhado dos processos radiativos e não radiativos nesses polímeros, bem como a habilidade de se fazer predições e estimativas, são de fundamental importância para elucidar a natureza e os mecanismos das transições ópticas nesses materiais^[1-10].

A lacuna de energia desses semicondutores orgânicos é determinada única e exclusivamente pela estrutura química do polímero conjugado Os polímeros conjugados de interesse tecnológico e científico investigados nos últimos anos são, geralmente, formados pelo acoplamento de grupos aromáticos ou heteroaromáticos. Nestes sistemas, a estrutura eletrônica é baseada na formação de bandas de energia a partir de orbitais moleculares não localizados, abrindo uma região proibida (*gap*) entre os orbitais HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Low Unoccupied Molecular Orbital*). A Figura 1.1 mostra as estruturas moleculares de alguns polímeros e suas propriedades de emissão⁶.

Diferentes *métodos espectroscópicos* têm sido utilizados no estudo das propriedades ópticas de filmes moleculares ou de polímeros conjugados^[17]. Dentre eles destacam-se a espectroscopia de absorção, a fotoluminescência (PL) e a excitação seletiva por luminescência (PLE) que podem acessar, de modo seletivo e complementar, estados eletrônicos excitados e diferentes canais de relaxação

energética intrabanda e transições radiativas interbandas^[17]. Já as técnicas de espectroscopia por infravermelho, Raman e Raman ressonante são usadas freqüentemente para analisar diretamente os diferentes estados vibracionais e, a partir dessa informação, inferir detalhadamente as propriedades estruturais desses materiais. Somam-se ainda os *métodos teóricos de análise*^[18-40] e de cálculo da forma de linha de emissão e absorção, que permitem inferir, de modo indireto, a natureza e a origem dos estados energéticos responsáveis pelas transições ópticas, bem como suas respectivas interações.



Figura 1.1. Estruturas moleculares do poli(p-fenileno) (PPP), poli(p-fenileno vinileno) (PPV), politiofeno (PTio) e poliacetileno (PA) e suas propriedades de emissão^[6].

Apesar do grande número de trabalhos realizados nos últimos anos em polímeros conjugados emissores de luz, ainda persistem muitas controvérsias e dúvidas a respeito de suas propriedades ópticas. Uma das maiores polêmicas está centrada no papel da interação elétron-buraco e na natureza das excitações ópticas oriundas dessas interações^[1-10,17]. Uma dessas interações resulta na formação de éxcitons^[19-32], determinada pela força do acoplamento entre as unidades estruturais que se repetem ao longo da cadeia polimérica. A natureza das transições ópticas envolvidas favorece uma descrição em termos de estados π não localizados (éxcitons de Wanier) ou através de estados moleculares localizados (éxcitons de Frankel).

Devido ao sucesso recente na fabricação de diodos emissores de luz eficientes, estudos dos processos de emissão estimulada têm se tornado de grande interesse visando a produção de lasers com estimulação elétrica em materiais orgânicos^[2,8,43]. No entanto, vários problemas devem ser superados para se obter emissão estimulada em um tempo de vida operacional e com eficiência que justifiquem o uso em dispositivos lasers para uso comercial. A aplicação como lasers de estado sólido vem sendo limitada principalmente pela degradação rápida do material devido à pobre estabilidade eletroquímica das moléculas ou cromóforos emissores de luz. A eficiência quântica desses cromóforos é bastante influenciada pelos processos de transferência de energia e de carga no material que são ainda pouco estudados. Pode-se citar os efeitos de redução da intensidade de emissão ou *quenching* devido à interação dessas moléculas e a degradação por oxidação (Capítulo 4).

Apesar do desenvolvimento dos métodos de síntese (Capítulo 3) nos últimos anos, muitas das propriedades dos filmes orgânicos ainda dependem das técnicas e materiais empregados na sua preparação. Por isso, é importante caracterizar detalhadamente os materiais preparados para se ter controle das propriedades dos filmes orgânicos, a fim de otimizar a injeção dos portadores de carga, o transporte dos mesmos ao longo das cadeias e a recombinação através da emissão de luz. O estudo das propriedades dos filmes poliméricos e moleculares em função de diferentes parâmetros físicos e químicos de preparação fornece a base para o entendimento das propriedades desses materiais. Aqui, as técnicas de caracterização ópticas entram como peças de fundamental importância de modo a dar um "feedback" para encontrar caminhos alternativos de otimização das propriedades desses filmes.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades ópticas de filmes finos e ultrafinos de poli(*p*-fenileno de vinilideno) (PPV), preparados através da rota do polímero precursor e processados pelas técnicas: *Casting, spin-coating,* auto-organizados (ou *self-assembly*) e Langmuir-Blodgett. Foram obtidos resultados significativos no processo de conversão térmica do PPV com escolha a adequada do contra-íon do polímero precursor, o sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS), permitindo pela primeira vez tratamentos térmicos a temperaturas inferiores a 100 °C, em atmosfera ambiente, sem prejuízo das propriedades ópticas dos materiais. A forma de linha de emissão e absorção dos

filmes estudados foi feita pela análise de Franck-Condon utilizando uma teoria molecular semi-empírica. No caso específico do PPV, o modelo físico apropriado é baseado numa distribuição de tamanhos de segmentos conjugados ao longo da cadeia polimérica. Foram calculados os coeficientes de absorção e a taxa de emissão espontânea parametrizada pela interação eletrônica com o espectro vibracional (parâmetros de Huang-Rhys). Efeitos de conjugação, foto-degradação e ordenamento molecular foram investigados através de caracterização óptica com as seguintes técnicas de espectroscopia: foto e eletroluminescência, excitação óptica, absorção e dicroísmo circular. Em contrapartida, foram também realizadas análises químicas do material estudado pelas técnicas: análise elementar, infravermelho e análise termogravimétrica.

No capítulo 2 serão desenvolvidos os conceitos básicos sobre a estrutura eletrônica de polímeros conjugados e em particular do PPV, assim como o modelo teórico e físico para o cálculo das taxas de transição de absorção e emissão dos vários sistemas estudados. O capítulo 3 é dedicado à descrição do material e da metodologia para a produção de filmes finos de PPV, bem como na sua caracterização óptica e química. O estudo detalhado da formação, da cinética de crescimento e do processamento dos filmes de PPV pelas diversas técnicas Casting, spin-coating, auto-organizados e Langmuir-Blodgett e a caracterização do processo de conversão térmica do PPV a baixas temperaturas são apresentadas no capítulo 4. A boa qualidade óptica do material convertido por esta nova rota é explorada no capítulo 5 através da analise de forma de linha dos espectros de absorção e emissão. Além disto é discutido os efeitos de anisotropia em filmes ordenados, produzidos pela técnica LB. Destaca-se também o fenômeno de aumento da luminescência em filmes espessos de PPV, relacionando o processo de foto-oxidação a fatores geométricos dos filmes e difusão de um perfil de energia, não considerado até o presente momento. No capítulo 6 são apresentadas as considerações finais. No capítulo 7 encontra-se a bibliografia e no apêndice a produção científica realizada neste trabalho.

CAPÍTULO 2

ABSORÇÃO E EMISSÃO EM POLÍMEROS CONJUGADOS

VII. Introdução

Polímeros conjugados com elétrons π não localizados formam uma classe de materiais com um grande potencial de aplicação em dispositivos eletroluminescentes. O estudo detalhado dos processos radiativos e não radiativos nesses polímeros emissores de luz, bem como a habilidade de se fazer predições e estimativas, são de fundamental importância para elucidar a natureza e os mecanismos das transições ópticas nesses materiais.

Apesar do grande número de trabalhos realizados nos últimos anos em polímeros conjugados emissores de luz, ainda persistem muitas controvérsias a respeito da natureza das excitações ópticas no PPV^[5,19-43]. A maior polêmica está centrada no papel da interação elétron-buraco, que resulta na formação de éxcitons nesse material. Essa, por sua vez, é determinada pela força do acoplamento entre as unidades estruturais que se repetem na cadeia polimérica, determinando se a natureza das transições óptica favorece uma descrição em termos de estados π (modelo de bandas semicondutoras) ou através de estados moleculares localizados (éxcitons). Caso a descrição de transições ópticas envolvendo estados moleculares seja a mais adequada, ainda restam dúvidas recentes quanto ao valor da energia de ligação (E) do par elétron-buraco^[3,17,36]. Medidas de fotocondutividade e foto-corrente transientes dão suporte ao modelo de bandas (elétron livre)^[36], pois os valores de E encontrados são menores que kT à temperatura ambiente. Além disso, a forma de linha assimétrica da absorção óptica é inconsistente com a forma simétrica esperada para éxcitons^[36].

A descrição das propriedades ópticas estudadas neste trabalho é baseada em um modelo físico que consiste em um co-polímero composto por segmentos conjugados separados por segmentos não conjugados (elétron confinado em um fio quântico ou modelo de oligômeros) e uma teoria molecular semi-empírica que basicamente fornece os coeficientes de absorção e emissão das transições ópticas. Estas propriedades estão descritas a seguir.

VIII. Modelo físico

O modelo físico da estrutura eletrônica dos polímeros conjugados está representada na Figura 2.1. A estrutura eletrônica de moléculas e polímeros conjugados é determinada basicamente pelas ligações entre carbonos (Figura 2.1a). Estas por sua vez são descritas de um modo conveniente em termos de ligações σ formadas pela superposição de orbitais híbridos sp² no plano da molécula e pelas ligações π que resultam da superposição dos orbitais p_z entre carbonos adjacentes^[1]. No caso de polímeros, a superposição dos orbitais pz gera estados não localizados cuja descrição é feita através do formalismo da teoria de bandas aplicada a uma cadeia unidimensional periódica e infinita. Como os orbitais moleculares entre carbonos adjacentes possuem um elétron por sítio, a banda de valência ou banda π (estados ligantes) de menor energia será totalmente ocupada. A banda de valência por sua vez está separada dos estados superiores desocupados (banda de condução formada por estados antiligantes ou banda π^*) por uma lacuna de energia E_g da ordem de 2 eV, o que confere um caráter semicondutor ao polímero (Figura 2.1b). Ao longo da cadeia principal dos polímero conjugados identifica-se pelo menos um caminho onde há uma sequência de ligações simples e duplas repetitivas entre adjacentes (dimerização ou instabilidade de Piers^[5]) tal como o carbonos poliacetileno (-C=C-)_n e o PPV (-C₆H₄-C=C-)_n, representados na Figura 2.1a. O número de unidades monoméricas n sem interrupção é definido como o grau de conjugação. Para uma molécula com grau de conjugação n, a estrutura eletrônica é representada por uma relação de dispersão de energia com a formação das bandas π - π^* a partir orbitais moleculares não localizados, com uma região de energia proibida (gap) entre os estados moleculares HOMO e LUMO (Figura 2.1b).

No entanto, a cadeia polimérica do PPV se compõe de segmentos com diferentes graus de conjugação n^[1], de modo que os estados eletrônicos π - π^* são profundamente afetados devido ao confinamento quântico (elétron em uma caixa, por exemplo) que se torna evidente para valores de n pequenos (<10), ou seja, para segmentos conjugados pequenos. Assim, o modelo físico considerado neste trabalho está baseado na presença destes estados eletrônicos localizados em algumas unidades repetitivas, dadas por uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados

(oligômeros) ao longo da cadeia polimérica principal. Esta distribuição é causada pela quebra de conjugação provocada por defeitos conformacionais como torções, degradação estrutural (reações do tipo foto- ou termo-oxidativas) e ainda regiões não conjugadas (capítulo 3). Além disto é possível ainda introduzir neste modelo o acoplamento dos níveis eletrônicos com os níveis vibracionais para a determinação da forma de linha espectral dos materiais poliméricos estudados.



Figura 2.1. Representação esquemática da estrutura eletrônica de polímeros conjugados (a), estrutura de bandas (b), diagrama de energia na representação de coordenadas (c) e variação da energia do pico de zero-fônon na absorção e emissão em função do tamanho do oligômero de PPV ($3 \le n \le 7$) a temperatura ambiente(d)^[55].

Assim, esta cadeia polimérica pode ser representados por um diagrama de energia na representação de coordenadas como o da Figura 2.1c. Ela é composta de segmentos conjugados (estados não localizados dependentes de n) de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados (estados localizados independentes de n). A região da macromolécula conjugada tem uma energia de gap menor (devido a não localização dos orbitais moleculares) que na região externa (estados eletrônicos localizados dados pela estrutura eletrônica das moléculas que compõem a unidade monomérica). O resultado final é um sistema quase unidimensional (tal como fios quânticos) com uma modulação da energia de gap (band off set) ao longo da cadeia polimérica principal com uma diferença da ordem de 4 eV. Diferença energética suficiente para confinar os portadores de carga em uma região espacial finita e "similar" a poços quânticos unidimensionais. Nessas condições, as funções de ondas de elétrons π^* e buracos π devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico (Figura 2.2c), o que faz com que os mesmos assumam estados discretos de energia dependentes das dimensões L=na do segmento conjugado, onde a é o tama nho da unidade monomérica.

A variação do grau de conjugação (n) dos segmentos conjugados afeta a energia de ligação do éxciton (E_n), tal como a variação da energia de transição eletrônica do estado fundamental para oligômeros de PPV de 3 a 7 unidades repetitivas, Figura 2.1d^[55], uma vez que o tamanho dos poços quânticos é alterado. Observa-se uma dependência linear da energia E_n em função de 1/n, similar a éxcitons confinados em poços quânticos em semicondutores inorgânicos de GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs^[56]. Para grandes valores de n (>15), a energia de ligação E_n é aproximadamente constante e igual a 2,3 eV, considerada a energia de *gap* do PPV^[10,30,31].

Além dos defeitos estruturais incorporados durante o processamento do PPV, as cadeias poliméricas apresentam mudanças conformacionais relacionadas a distorções angulares aleatórias entre as unidades monoméricas adjacentes, tal como mudanças nas ligações *cis* para *trans*-PPV^[49]. Uma conseqüência destas torções é a de promover uma variação do comprimento de conjugação ao longo da cadeia polimérica. Estes comprimentos são efetivamente menores que o comprimento físico de todo a cadeia polimérica. As variações estatísticas destes comprimentos criam uma distribuição de segmentos conjugadas responsável pelo aparecimento da banda
de absorção devido as transição entre bandas π - π^* . Há basicamente dois tipos de torções possíveis de realizar mudanças conformacionais e conseqüentemente criar a distribuição de segmentos conjugados: (i) inversões abruptas^[52-53] e (ii) desordem conformacional^{51]}. Tal como sistemas desordenados unidimensionais^[54], a desordem conformacional produz torções ao longo da cadeia polimérica e faz com que os elétrons se localizem em pequenas extensões, uma vez que a função de onda eletrônica não pode ser estendida ao longo de toda a cadeia, dificultando a existência de uma cadeia polimérica perfeitamente conjugada em sua total extensão. As inversões abruptas, por outro lado, produzem torções angulares (barreiras "infinitas") não permitindo a correlação entre os elétrons ao longo da cadeia polimérica.



Figura 2.2. Representação conformacional da quebra de conjugação de um copolímero formado a partir da conversão térmica parcial do PPV com formação de defeitos estruturais e de ligações *cis*-PPV na região dos segmentos conjugados^[49].

O resultado final do processo descrito acima pode ser visualizado na Figura 2.3. O PPV pode ser representado por um copolímero estatístico com uma distribuição de segmentos não conjugados e segmentos conjugados, além da quebra de conjugação devido defeitos estruturais, torções da cadeia principal e mudanças nas ligações duplas de *trans* para *cis*^[49]. Deste modo, o PPV exibe uma distribuição efetiva de segmentos conjugados ao longo de sua cadeia polimérica com graus efetivos de conjugação no máximo de 10 a 15 unidade monoméricas, semelhantes a oligômeros com o grau de conjugação neste intervalo^[55].



Figura 2.3. Esquema energético do acoplamento elétron-fônon. Inicialmente tem-se os estados eletrônicos a (HOMO) e b (LUMO) que são somados a energia potencial vibracional e representados nas coordenadas normais de vibração da macromolécula.

Uma vez que o domínio de comprimentos de conjugação das cadeias poliméricas é bastante extenso no PPV, o formalismo teórico baseado em cálculos de química quântica semi-empíricos (ou teoria de orbital molecular) descrevem razoavelmente bem a estrutura eletrônica do PPV^[27]. Além disso, a promoção de um elétron de um estado π para um outro π^* resulta na mudança da conformação molecular de equilíbrio, o que é visto experimentalmente pelo forte acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais nas transições ópticas^[27]. Assim, o modelo físico em questão deve incluir o fato de cada estado eletrônico estar acoplado a um conjunto de estados vibracionais. A Figura 2.3 ilustrada o acoplamento nos níveis de

energia eletrônico com os modos vibracionais em macromoléculas. Considere os estados HOMO e LUMO da estrutura de banda representada na Figura 2.4b, denominados respectivamente de a e b no diagrama de energia da Figura 2.3. Na representação de coordenadas normais de vibração (R), o diagrama de energia devido ao acoplamento dos níveis de energia a e b e vibracional é agora representado pela soma da energia potencial vibracional ao nível de energia eletrônico (Figura 2.3).

A Figura 2.4 ilustra o modelo físico utilizado neste trabalho para descrever as propriedades ópticas do PPV. A cadeia polimérica é composta de segmentos conjugados de PPV (estados não localizados dependentes de n) de diferentes tamanhos, separados por segmentos não conjugados ou defeitos estruturais. Esta estrutura energética associada é equivalente à descrição de poços quânticos quase unidimensionais (Figura 2.4), as linhas pontilhadas nos poços representam os estados localizados e os estados LUMO para as bandas de energia $\pi e \pi^*$.



Figura 2.4. Ilustração do modelo físico envolvendo segmentos conjugados de PPV (estados não localizados dependentes de n) de diferentes tamanhos separados por segmentos não conjugados (estados localizados independentes de n).

Uma vez que os estados eletrônicos são acoplados com o espectro vibracional da cadeia polimérica (Figura 2.3), os espectros de absorção e emissão nos semicondutores orgânicos podem ser esquematizados de acordo com a Figura 2.5^[37] através de um diagrama de energia. Nesta figura, as energias do estado fundamental a e excitado b são mostradas na representação das coordenadas normais (R) do sistema, assim como os potenciais e as energias dos modos vibracionais (estado fundamental a: 0, 1, ... e estado excitado b: 0, 1, ...) que, em geral, deslocados espacialmente devido a diferenças conformacionais. Este deslocamento define o acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais durante a transição óptica, que pode ser caracterizada pelo fator Huang-Rhys (item 5). Os processos de relaxação dentro da banda de energia, após a excitação, são quem define a separação entre os espectros de absorção e emissão (deslocamento Stokes). As transições ópticas entre dois estados moleculares (absorção a→b e emissão b→a) estão representadas na Figura 2.5 pelas linhas verticais, conhecidas como transições de Franck-Codon^[1]. É importante notar que esta é uma representação simples dos processos ópticos de interesse neste trabalho, tal como discutido acima, é preciso considerar vários outros fatores como distribuição de segmentos conjugados, processos de relaxação energética não radiativos.



Figura 2.5. Processo de absorção e emissão entre estados moleculares com acoplamento elétron-rede.

Dentro do modelo físico exposto acima, o espectro de absorção é composto pela superposição de transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$) com um peso que depende da distribuição de tamanhos de segmentos conjugados n, formado assim uma região espectral larga de energia entre 4,2 a 2,3 eV (região UV-Vis do espectro eletromagnético). Este modelo de distribuição de segmentos conjugados ao longo da cadeia polimérica principal é concordante com os cálculos efetuados por J. Orbzut e colaboradores^[27] e J. Yu e colaboradores^[19-20,24].

As transições radiativas (luminescência) ocorrem entre a banda π^{*} para a banda π ($\pi^{*} \rightarrow \pi$) de acordo com Figura 2.5, após a relaxação energética nos portadores de carga excitados para o fundo da banda π^{*} (estado LUMO). Durante a relaxação energética podem ocorrer processos competitivos relacionados a, (1) difusão de carga, (2) *hopping* (ou tunelamento) e/ou (3) transferência de energia (mecanismo de Förster)^[44] para regiões de menor energia, ou seja, para segmentos com grande grau de conjugação grande. Estes processos estão esquematizados na Figura 2.6. Durante o processo de relaxação energética os portadores de carga podem ainda recombinar não radiativamente emitindo fônons ou pela capturados por defeitos (ou armadilhas - *traps*) representado no caminho (4) da Figura 2.6.



Figura 2.6. Diagrama dos processos de transporte de carga ao longo da cadeia polimérica principal via (1) difusão de carga, (2) *hopping* (ou tunelamento) e/ou (3) transferência de energia (mecanismo de Förster). A emissão radiativa se dá através do estado de éxciton singleto. Mecanismo de recombinação não radiativa (4), via captura dos portadores via *traps*, também está representada nesta figura.

O processo de transferência de energia pelo mecanismo de Förster^[45] é bastante eficiente e de longo alcance (~100 Å) pois envolve uma ressonância entre níveis de energia eletrônico-vibracional via interação de dipolo elétrico^[37,44], transferindo os portadores de carga de segmentos de grau de conjugação pequena (energia de *gap* ~ 4 eV) para segmentos de grau de conjugação grande (energia de *gap* ~ 2,4 eV). Este processo pode ocorrer também entre cadeias poliméricas levando os portadores a migrarem para as regiões do material com maior grau de conjugação. O esquema de transferência de energia é representado pelo diagrama da Figura 2.7^[45]. Este diagrama de energia mostra a variação da posição energética dos orbitais HOMO e LUMO em função do número de unidades repetitivas n. Esta variação energética em relação ao nível de vácuo é verificada tanto teoricamente^[29] através de um modelo teórico similar ao modelo SSH, quanto experimentalmente^[46] a partir de medidas de eletroluminescência em oligômeros de para-fenileno vinileno.



Figura 2.7. Diagrama do processo de transferência de energia ao longo de uma cadeia polimérica ou entre cadeias poliméricas^[45].

A forma espectral da absorção e da emissão (Figura 2.5) depende, entre outros fatores, do momento de dipolo elétrico de transição eletrônica entre os estados fundamental e excitado. A dependência do momento de dipolo elétrico na transição $\tilde{\Gamma}_{ab}$, em função do grau de conjugação de oligômeros, está representado no gráfico



da Figura 2.8. Observa-se uma dependência linear com o grau de conjugação n como já comentado anteriormente^[30-31].

Figura 2.8. Módulo do momento de dipolo ao quadrado induzido em função do grau de conjugação n^[30-31].

Em resumo, os semicondutores orgânicos (PPV) serão modelados considerando uma distribuição de segmentos com diferentes graus de conjugação n, de modo que os estados eletrônicos π - π^* são profundamente afetados devido ao confinamento quântico (elétron em uma caixa, por exemplo) devido à diferença de energia (pelo menos 4 eV) entre os segmentos conjugados e não conjugados. Os parâmetros como energia de *gap* (E_n) e momento de dipolo elétrico de transição eletrônica ($\vec{1}_{ab}$) são os encontrados em estudos teóricos e experimental de estrutura eletrônica de oligômeros^[26,29,39,47-59].

IX. Modos vibracionais

A grande diferença entre a espectroscopia óptica de sistemas atômicos e macromoléculas são a presença de transições eletrônicas acopladas a modos rotacionais e vibracionais. O espectro de emissão ou absorção de uma macromolécula é muito mais complexo que de um átomo podendo, por exemplo, fornecer informações sobre a força, os comprimentos e os ângulos entre as ligações

químicas. Geralmente, a energia potencial vibracional é representada pelo potencial de Morse^[60] que em coordenadas normais do sistema é dado por:

$$V(R) = D_{e} [1 - exp(-a(R - R_{e}))]^{2}$$
(1)

onde D é a profundidade do potencial, $a = \left(\frac{1}{2D_e}\right)^{1/2} \tilde{u}$, μ é a massa reduzida e ω a freqüência de oscilação. A Figura 2.9 mostra a forma do potencial de Morse (equação (1)) e os níveis de energia vibracional quantizados (1, 2, 3, ...).

Na região de pequenas oscilações próxima ao mínimo de energia este potencial pode ser aproximado por uma função polinomial de segundo grau, ou seja, por um potencial parabólico:

$$\mathbf{V}(\mathbf{R}) \cong \mathbf{D}_{\mathrm{e}} a^2 (\mathbf{R} - \mathbf{R}_{\mathrm{e}})^2 \tag{2}$$

Deste modo o problema é reduzido ao problema do oscilador harmônico, onde a solução da equação de Schrödinger para este potencial são os conhecidos polinômios de Hermite com energias quantizadas $E_i = (i + 1/2)\hbar u$, onde v=0, 1, ...



Figura 2.9. Representação do potencial vibracional de uma macromolécula pelo potencial de Morse.

Para baixos valores de freqüência (ou energia) relacionados aos modos rotacionais e vibracionais, com sistema em equilíbrio térmico, a razão de ocupação entre dois níveis (N'/N) é dado segundo a taxa de probabilidade de ocupação de Einsten^[60], ou seja,

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{\hbar \hat{u}_{i}}{kT}}$$
(3)

onde k é a constante do Boltzmann, T a temperatura, \hbar é a constante de Planck e ω_v a freqüência de oscilação do v-ésimo modo vibracional.

X. Taxas de transição eletrônica

Considere inicialmente um sistema quântico em um estado não degenerado n transicionando para outro estado também não degenerado m. A taxa de probabilidade de transição em função do tempo deste sistema pode ser calculada considerando a teoria da perturbação dependente do tempo e seguinte Hamiltoniano^[61-64]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}'(\mathbf{t}) \tag{4}$$

onde H_0 é o Hamiltoniano não perturbado e H'(t) é a perturbação dependente do tempo. Os autoestados deste Hamiltoniano (expressão (4)) podem ser escritas como:

$$\mathcal{O}(t) = \sum_{n} a_{n}(t) \ddot{o}_{n} e^{-iE_{n}t/\hbar}$$
(5)

onde ϕ_n são os autoestados e E_n são as autoenergias do Hamiltoniano não perturbado $H_0.$

O Hamiltoniano de interação da radiação com a matéria é obtido de modo convencional através da substituição $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e\vec{A}}{c}$, onde \vec{A} é o campo de radiação quantizado e atua sobre o estado de muitos fótons. Assim,

$$H'(t) = \sum_{i} \left[-\frac{e}{2mc} \left(\vec{p}_{i} \bullet \vec{A}(\vec{x}_{i}, t) + \vec{A}(\vec{x}_{i}, t) \bullet \vec{p}_{i} \right) + \frac{e^{2}}{2mc^{2}} \vec{A}(\vec{x}_{i}, t) \bullet \vec{A}(\vec{x}_{i}, t) \right]$$
⁽⁶⁾

Da teoria da perturbação dependente do tempo, transições são calculadas (em primeira ordem de aproximação) pelo elemento de matriz de H' entre os estados iniciais (n) e finais (m). Este problema é totalmente equivalente à interação de uma partícula carregada sobre a ação de um potencial vetor não quantizado dado por^[62]:

Absorção:
$$c_{\sqrt{\frac{n_{k,\hat{a}}\hbar}{2\,\hat{u}\,V}}} \bar{a}^{(\alpha)} e^{i(\bar{k}.\bar{x}-\hat{u}\,t)}$$
 (7)

Emissão: $c_{\sqrt{\frac{(n_{k,\acute{a}}+1)\hbar}{2\,\check{u}\,V}}} \tilde{a}^{(\alpha)} e^{-i(\vec{k}.\vec{x}-i\check{u}\,t)}$ (8)

Considerando a dependência explicita temporal para a perturbação tal como,

$$\mathbf{H}'(\mathbf{t}) = \mathbf{H}' \,\mathbf{e}^{-\mathbf{i}\,\mathbf{\dot{u}}\,\mathbf{t}} \tag{9}$$

O coeficiente am(t) será dado por:

$$\frac{\mathrm{da}_{\mathrm{m}}(t)}{\mathrm{dt}} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar} \sum_{\mathrm{n}} a_{\mathrm{n}}(t) H'_{\mathrm{mn}} e^{\mathrm{i}(\hat{u}_{\mathrm{mn}} - \hat{u})t}$$
(10)

onde $\hat{u}_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. Note que apesar da expressão (7) ser exata, não é possível resolvê-la analiticamente. Considere então que em t=0 apenas o estado *n* é populado, ou seja, $a_m(0)=\delta_{mn}$. Deste modo, em primeira ordem de aproximação ($a_n(t)\approx1$) na expressão (7), o coeficiente $a_m^{(1)}(t)$ pode ser calculada por:

$$a_{m}^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{0}^{t} H'_{mn} e^{i(\hat{u}_{mn} - \hat{u})\hat{o}} d\hat{o} = \frac{1}{i\hbar} H'_{mn} \frac{e^{i(\hat{u}_{mn} - \hat{u})t} - 1}{\hat{u}_{mn} - \hat{u}}$$
(11)

e a probabilidade de encontrar o sistema no estado m:

$$\left|a_{m}^{(1)}(t)\right|^{2} = \frac{4\left|H_{mn}'\right|^{2}}{\hbar^{2}} \frac{\sin^{2}[(\hat{u}_{mn} - \hat{u})t/2]}{(\hat{u}_{mn} - \hat{u})^{2}}$$
(12)

Como a cada estado *m* e *n* está associadas a dois grupos de estados através de uma densidade de estados $D(\omega)$, a probabilidade de se encontrar o sistema no estado m será, a partir da expressão (9), é dada por:

$$\left|a_{m}^{(1)}(t)\right|^{2} = \frac{4}{\hbar^{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \left|H_{mn}'\right|^{2} \left\{\frac{\sin^{2}\left[(\dot{u}_{mn} - \dot{u})t/2\right]}{(\dot{u}_{mn} - \dot{u})^{2}}\right\} D(\dot{u}) d\dot{u}$$
(13)

Como a densidade de estados é aproximadamente constante $D(\omega=\omega_{mn})$ em um período ($2\pi/t$) de variação função entre colchetes a expressão acima pode ser simplificada através do resultado:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[xt/2]}{x^2} dx = \frac{\delta t}{2}$$
(14)

Deste modo, e a probabilidade por unidade de tempo do sistema ser encontrado no grupo de estados m $|a_m^{(1)}(t)|^2/t$ partindo do estado n com energia entre E e E + dE que é expressa pela seguinte equação:

$$W_{n \to m} = \frac{2\delta}{\hbar^2} |H'_{mn}|^2 D(E_m = E_n + \hbar \hat{u})$$
(15)

que é conhecida como **regra de ouro de Fermi**. A probabilidade total de se encontrar o sistema com energia E_m será dada por:

$$W_{n \to m} = \frac{2\delta}{\hbar^2} \sum_{m} |H'_{mn}|^2 D(E_m = E_n + \hbar \tilde{u})$$
(16)

XI. Acoplamento elétron-fônon

O desenvolvimento de uma teoria que descreva o acoplamento elétron-fônon e, portanto, a forma de linha de absorção e emissão de macromoléculas, teve seu início nos trabalhos de S. H. Lin^[65-69] e A. D. Brailsford^[70] na década de 1960 e 1970. No caso dos polímeros conjugados, esta teoria baseia-se em resultados de química quântica e foram inicialmente aplicada por J. Cornil^[47] e posteriormente por R. Chang^[24-25]. Considere o seguinte Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\mathbf{e}} + \mathbf{H}' \tag{17}$$

onde H_e é o Hamiltoniano eletrônico não relativístico com os núcleos fixo em suas posições de equilíbrio e H' o Hamiltoniano de interação elétron-rede. A grande dificuldade na solução do Hamiltoniano H é que H' contêm tanto as coordenadas eletrônicas *r* quanto as coordenadas dos núcleos *R*, acoplando o movimento eletrônico com as vibrações moleculares. Este tipo de problema foi considerado inicialmente em 1927 por Bohr e Oppenheimer quando estudavam o acoplamento do movimento de elétrons com o movimento dos núcleos em moléculas diatômicas. Uma vez que o movimento eletrônico é mais rápido que o movimento nuclear^[61,65] (algumas ordens de grandeza), em sua aproximação, Bohr e Oppenheimer desacoplaram os estados eletrônicos dos estados vibracionais. Esta aproximação pode ser generalizada para polímeros conjugados, uma vez que o movimento eletrônico é da ordem de 10^{-15} s e o dos núcleos de 10^{12} s ^[37]. Assim, considere a seguinte função de onda para o *a*-ésimo estado eletrônico não degenerado e acoplado a um modo vibracional de freqüência v:

$$\mathcal{O}_{ai}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \ddot{\mathbf{O}}_{a}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \grave{\mathbf{E}}_{ai}(\mathbf{R})$$
(18)

onde Φ_a é a função de onda eletrônica e Θ_{av} a função de onda vibracional. Na notação de Dirac a função de onda $\Psi_{av}(r,R)$ será dada por $|ai\rangle$.

A equação de Scrödinger resultante de (17) e (18) é dada por:

$$[H_{e} + H'] \ddot{O}_{a}(r, R) \grave{E}_{ai}(R) = E \ddot{O}_{a}(r, R) \grave{E}_{ai}(R)$$
(19)

Como He representa apenas a parte estática do Hamiltoniano, temos que:

$$H_e \ddot{O}_a(r, R) = E^a(R) \ddot{O}_a(r, R)$$
⁽²⁰⁾

O termo de H' pode ser escrito como^[65-70]:

$$\mathbf{H}' \, \boldsymbol{\emptyset}_{ai} = -\sum_{i} \frac{\hbar^2}{2\mathbf{M}_{i}} \left[\frac{\partial^2 \ddot{\mathbf{O}}_{a}}{\partial \mathbf{R}_{i}^2} \dot{\mathbf{E}}_{ai} + 2 \frac{\partial \ddot{\mathbf{O}}_{a}}{\partial \mathbf{R}_{i}} \frac{\partial \dot{\mathbf{E}}_{ai}}{\partial \mathbf{R}_{i}} + \ddot{\mathbf{O}}_{a} \frac{\partial^2 \dot{\mathbf{E}}_{ai}}{\partial \mathbf{R}_{i}^2} \right]$$
(21)

onde i é o índice que representa todos os núcleos.

Na chamada aproximação de Bohr e Oppenheimer ou aproximação adiabática é assumido que Φ_a depende fracamente do parâmetro R. Assim os dois primeiros termos do lado esquerdo da equação (21) podem ser desprezados quando comparados com o último termo. Isto significa que os estados eletrônicos são inalterados com a variação de R e que se ajustam gradualmente ou adiabaticamente, uma vez que o movimento eletrônico é mais rápido que o movimento dos núcleos atômicos. Esta aproximação é válida apenas para estados eletrônicos não degenerados, mas estados degenerados podem ser descritos apenas modificando a função de onda dada na equação (18) por um produto de funções de onda eletrônicas e vibrônicionais.

Como o potencial vibracional na região de pequenas oscilações é parabólico, as funções de onda vibracional serão dadas pelo produto de funções de onda do oscilador harmônico (X(R)) nas coordenadas normais R:

$$\dot{\mathbf{E}}_{ai} = \prod_{j}^{N} \mathbf{X}_{ai_{j}}(\mathbf{R}_{j})$$
(22)

onde j refere-se aos modos vibracionais com energia $\hbar \hat{u}_{i_j}(i_j + 1/2) e v_j = 1, 2, 3, ...$

A solução da equação (19), juntamente à equação (20) e a função de onda (22) para um único modo vibracional, resulta em:

$$E(R) = E^{a}(R) + \sum_{i} \hbar \tilde{u}_{i}(i + 1/2)$$
(23)

Considerando ainda a ocupação térmica dos estados vibracionais e R=0, a situação física descrita pela equação (23) para os estado fundamental a e excitado b pode ser visualizada através da Figura 2.10. Nesta figura estão representados os níveis de energia a e b e o potencial vibrônico, assim como a probabilidade de ocupação térmica destes níveis.

As taxas de probabilidade de transição eletrônicas entre os estados inicial (av) e final (bĩ) são calculadas utilizando a regra de ouro de Fermi (equação (16)). Assim, a probabilidade de transição W(av \rightarrow bĩ), na aproximação de dipolo elétrico, com a absorção de um fóton de energia \hbar ù é:^[65-70]

$$W(ai \rightarrow b\tilde{i}) = \frac{2 \,\delta \,\dot{u}}{3\hbar^2} \tilde{n}(\dot{u}) \sum_{i,\,\tilde{i}} P_{b\tilde{i}} \left| \left\langle b\tilde{i} \right| \tilde{i} \right| ai \right\rangle^2 \ddot{a}(E_{b\tilde{i}} - E_{ai} - \hbar \dot{u})$$
(24)

onde \tilde{i} é o operador momento de dipolo elétrico, $\rho(\omega)$ é a densidade de radiação por unidade de freqüência e $P_{b\tilde{r}}$ é o fator de Boltzmann da ocupação térmica dos estados vibracionais de energia ù $_{r}$ dado por:

$$P_{b\tilde{i}} = \exp\left(\frac{-E_{b\tilde{i}}}{kT}\right) \left[\sum_{i} \exp\left(\frac{-E_{b\tilde{i}}}{kT}\right)\right]^{-1/2}$$
(25)

onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura.



Figura 2.10. Esquema energético do acoplamento elétron-fônon e a probabilidade de ocupação térmica dos níveis vibracionais.

Considerando que os núcleos atômicos durante a transição eletrônicos variam lentamente nas coordenadas normais de vibração R, aproximação adiabática, o elemento de matriz $\langle b\tilde{i} | \tilde{i} | a i \rangle$ da equação (24) pode ser calculado usando na chamada *aproximação de Condon*, que pode ser representada graficamente como na Figura 2.11.



Figura 2.11. Representação das transições eletrônicas na aproximação de Condon. A maior intensidade ocorre nas transições verticais do estado fundamental vibracional para estados excitados.

Nesta aproximação as funções de onda são tomadas em R=0, o que permite desacoplar o estado eletrônico dos vibracionais tal como:

$$\begin{array}{c} \mathcal{O}_{ai}(\mathbf{r},0) = \ddot{\mathbf{O}}_{a}(\mathbf{r},0)\dot{\mathbf{E}}_{ai}(0) \\ \mathbf{e} \\ \mathcal{O}_{bi}(\mathbf{r},0) = \ddot{\mathbf{O}}_{b}(\mathbf{r},0)\dot{\mathbf{E}}_{bi}(0) \end{array} \right\} \Rightarrow \left\langle b\mathbf{\tilde{i}} \left|\mathbf{\tilde{i}}\right| a\mathbf{i} \right\rangle = \left\langle b \left|\mathbf{\tilde{i}}\right| a\right\rangle \left\langle \mathbf{\tilde{i}} \left|\mathbf{i}\right\rangle$$

$$(26)$$

Considerando a função densidade de estados $\ddot{a}(E_{b\bar{t}} - E_{a\bar{t}} - \hbar \dot{u})$ na forma integral e as equações (24), (25) e (26), a forma final da taxa de probabilidade de transição será:^[19,24]

$$W(ai \rightarrow b\tilde{i}) = \frac{2 \, \tilde{0} \, \dot{u}}{3 \, \hbar^2} \, \tilde{n}(\dot{u}) \left| \tilde{i}_{ab} \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dt \, \exp\left(\frac{it}{\hbar} (E_b - E_a - \hbar \dot{u})\right) \prod_j G_j(t)$$
(27)

onde,

$$G_{j}(t) = \frac{2\hat{a}_{j}\hat{\tilde{a}}_{j}\sinh(\hbar\tilde{u}_{j}/2kT)}{(\sinh(\ddot{e}_{j})\sinh(\tilde{1}_{j}))^{1/2}} \times \frac{[\hat{a}_{j}^{2}\tanh(\ddot{e}/2) + \tilde{\tilde{a}}_{j}^{2}\tanh(\tilde{1}_{j}/2)]^{\frac{1}{2}}}{[\hat{a}_{j}^{2}\coth(\tilde{e}_{j}/2) + \tilde{\tilde{a}}_{j}^{2}\coth(\tilde{1}_{j}/2)]^{\frac{1}{2}}} \times \exp\left[-\frac{\hat{a}_{j}^{2}\tilde{\tilde{a}}_{j}^{2}(\tilde{R}_{j}-R_{j})^{2}}{\hat{a}_{j}^{2}\coth(\tilde{1}_{j}/2) + \tilde{\tilde{a}}_{j}^{2}\coth(\tilde{e}_{j}/2)}\right]$$
(28)

e
$$\hat{a}_{j} = \left(\frac{\dot{u}_{j}}{\hbar}\right)^{1/2}$$
, $\ddot{A}R_{j} = \tilde{R}_{j} - R_{j}$, $\ddot{e}_{j} = it\dot{u}_{j} + \frac{\hbar\dot{u}_{j}}{2kT}$, $\tilde{\Gamma}_{j} = -it\tilde{u}_{j}$. As frequências \dot{u}_{j} e

 \tilde{u}_j são as freqüências de oscilação dos j-ésimos modos vibracionais acopladas aos estados eletrônicos *a* e *b*, respectivamente, e ΔR_j é a diferença entre os mínimos potenciais vibracionais em coordenadas normais (Figura 2.11).

Na expressão (28) pode-se ainda usar a aproximação de deslocamentos puros, onde os potenciais vibracionais do estado fundamental e excitado são iguais, ou seja, tem a mesma dependência funcional com R_j ($\hat{a}_j = \tilde{a}_j$), mas com os mínimos de energia deslocados ($\Delta R_j \neq 0$)^[19,58], obtendo assim uma expressão mais simplificada da contribuição vibracional para equação (27):

$$\prod_{j} G_{j}(t) = \exp\left[\sum_{j=1}^{N} S_{j}\left\{(1+2\overline{n}_{j}) - (1+\overline{n}_{j})\exp(it\tilde{u}_{j}) - \overline{n}_{j}\exp(-it\tilde{u}_{j})\right\}\right]$$
(29)

onde, $\overline{n}_{j} = 1/(\exp(\hbar \dot{u}_{j}/kT) - 1)$ e

$$\mathbf{S}_{j} = \frac{\frac{1}{2} \mathbf{M} \dot{\mathbf{u}}_{j}^{2} (\Delta \mathbf{R}_{j})^{2}}{\hbar \dot{\mathbf{u}}_{j}}$$
(30)

é o chamado fator de Huang-Rhys.

Considere a Figura 2.12 na aproximação de deslocamentos puros então a energia de excitação E_b^{exc} é dada por:

$$E_{b}^{ext} = E_{ab} + \frac{1}{2}M\dot{u}^{2}(R - R_{a})^{2} - A\hbar\dot{u}\left(\frac{M\dot{u}}{\hbar}\right)^{1/2}(R - R_{a})^{2}$$
(31)

onde A =
$$\left(\frac{M\hat{u}}{\hbar}\right)^{1/2} (\tilde{R}_{b} - R_{a})^{2}$$
 e comparando as equações (30) e (31),

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{A}^2}{2} = \frac{\mathbf{E}_{\text{dis}}}{\hbar \dot{\mathbf{u}}_{i}} \tag{32}$$

mostrando que S é uma medida da relaxação de energia em unidades por unidade de energia de fônon, $\hbar \dot{u}_i$.



Figura 2.12. Diagrama de energia na representação de coordenadas na aproximação de deslocamento puro ($\hat{a}_j = \tilde{\hat{a}}_j e \Delta R_{j} \neq 0$) e transição eletrônica na aproximação de Condon. A energia E_{dis} está relacionada com o parâmetro de Huang-Rhys que quantifica o acoplamento elétron-rede.

Deste modo, as transições eletrônicas na absorção e emissão entre os estados a e b são analisadas utilizando um diagrama de coordenadas como o mostrado na Figura 2.12. A forma de linha espectral é fortemente dependente dos diferentes acoplamentos elétron-rede entre o estado fundamental e excitado. O parâmetro fator Huang-Rhys fornece, a partir da análise da forma de linha espectral, um meio de estudar as propriedades eletrônicas dos materiais estudados.

A implicação da aproximação de deslocamentos puro é mostrada na Figura 2.13. Como os modos normais de vibração dos estados fundamental e excitado têm a mesma freqüência, obtemos que: $\langle \tilde{1} | 1 \rangle = \ddot{a}_{v,\bar{v}}$ se $\Delta R=0$ (Figura 2.13a) e $\langle \tilde{1} | 1 \rangle \neq 0$ se $\Delta R\neq 0$ (Figura 2.13b). No primeiro caso, devido à ortogonalidade entre os modos vibracionais de número quântico diferentes, resultaria em transições proibidas entre estados vibracionais distintos. No segundo caso, todas as transições vibracionais são possíveis com um dado peso devido à sobreposição das funções de onda. Esta grandeza $\langle 1 | \tilde{1} \rangle$ é conhecida como *fator de Franck-Condon*^[37].



Figura 2.13. Diagrama de energia representando da aproximação de deslocamentos puros para $\Delta R=0$ (a) e $\Delta R\neq 0$. As probabilidades de transição $\langle \tilde{i} | i \rangle$ também estão presentes.

XII. Forma de linha de absorção e emissão

As transições radiativas de um estado eletrônico inicial (av) para um estado final (bí) são proporcionais a taxa de probabilidade de transição dada pela regra de

ouro de Fermi (equação (27)). Deste modo, o coeficiente de absorção será dado por^[66]:

$$\hat{a}_{ab}^{n}(\hat{u}) = \frac{2\delta \hat{u}}{3a_{m}c\hbar} \left|\vec{i}_{ab}\right|^{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(\frac{it}{\hbar} (E_{b} - E_{a} - \hbar \hat{u}) - \frac{d^{2}t^{2}}{2}\right) \prod_{j} G_{j}(t)$$
(33)

e para o espectro de emissão pode-se obter uma expressão similar:

$$I_{ab}^{n}(\dot{u}) = \frac{2\partial a_{m}\dot{u}^{3}}{3c\hbar} \left|\vec{i}_{ab}\right|^{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(\frac{it}{\hbar}(E_{b} - E_{a} - \hbar\dot{u}) - \frac{d^{2}t^{2}}{2}\right) \prod_{j} G_{j}^{*}(t) \qquad (34)$$

onde d representa o alargamento dos níveis de energia devido às interações moleculares e às imperfeições do sistema molecular, descrito geralmente por uma distribuição Gaussiana^[19,24]:

$$g(\tilde{u}_{ba}) = (2\delta d^2)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{(\tilde{u}_{ba} - \overline{u}_{ba})^2}{2d^2}\right]$$
(35)

 $\operatorname{com} \hbar \dot{u}_{ba} = E_b - E_a.$

Existe uma grande dependência entre o fator de Huang-Rhys S (equação (30)) e o tamanho de conjugação n, mas uma relação exata é difícil de se determinar^[19]. Sabe-se que S está relacionado com a desordem do sistema e que, quanto mais desordenado o sistema, maior é o fator Huang-Rhys. Como a desordem aumenta com o decréscimo da conjugação, a seguinte relação empírica entre S e o tamanho de conjugação n descreve bem esta dependência:^[19]

$$\mathbf{S} = \mathbf{a} \, \exp(-\,\mathbf{n}^2/\mathbf{b}) \tag{36}$$

onde, a e b são parâmetros determinados empiricamente. Valores típicos de a e b são $3,2 \ e \ 38^{[19]}$, respectivamente, o que confere valores de S=1,66, para n=5 e S=0,59, para n=8.

Já a dependência funcional do momento de dipolo $|\mu_{bal}|^2$ com n foram calculadas (Figura 2.8) usando uma teoria de orbital molecular^[30-31] e foram utilizados no presente trabalho através da seguinte relação:

$$\left|\hat{\mathbf{l}}_{ba}^{n}\right|^{2} = -31,42 + 62,83 \text{ n (debye}^{2})$$
 (37)

Considerando os dados apresentados nos gráficos da Figura 2.1d (E_n) a energia de transição de zero-fônon da absorção ($E_{Absorção}^n = \hbar u_{ab}$) e emissão ($E_{Emissão}^n = \hbar u_{ba}$) em função de n é obtida experimentalmente a partir de filmes de oligômeros de PPV^[55] com e é bem descrita pela equação empírica^[19-20,24-25]:

$$E_{Absorção}^{n} = 2,257 + \frac{2,783}{n} \text{ (eV)}$$

$$E_{Emissão}^{n} = 2,354 + \frac{1,263}{n} \text{ (eV)}$$
(38)

Considerando uma distribuição de segmentos conjugados D[n] de vários tamanhos ao longo de uma cadeia polimérica, o coeficiente de absorção será dado por:

$$\hat{a}(\hat{u}) = \sum_{n} D[n] \hat{a}_{ba}^{n}(\hat{u})$$
(39)

e o coeficiente de emissão dado por:

$$\mathbf{I}(\mathbf{\check{u}}) = \lim_{n \to \infty} \mathbf{I}_{ba}^{n}(\mathbf{\check{u}})$$
(40)

pois os portadores de carga de não equilíbrio relaxam suas energias ao migrarem para os segmentos de menor energia, ou seja, para segmentos de alto grau de conjugação. Este processo é bastante rápido (entre 10^{-13} s a 10^{-9} s) em polímeros conjugados,

explicando a diferença na posição energética entre absorção e emissão discutida a seguir.

A forma da distribuição D[n] de segmentos conjugados ao longo das cadeias poliméricas é de fundamental importância para o calculo dos espectros de absorção e PL. A distribuição de segmentos conjugados de tamanhos finitos ao longo da cadeia principal pode ser descrita pelos modelos de desordem conformacional^{51]} e torção abrupta^[52-53]. A distribuição empírica que melhor se ajusta aos dados experimentais é uma distribuição Gaussiana para o MEH-PPV^[24] com parâmetros de ajuste n_c e Δ n (Figura 2.14).



Figura 2.14 Distribuição de segmentos conjugados D[n] em função do grau de conjugação n.

XIII. Propriedades de oligômeros

Considerando as equações (33) e (34) descrevem os espectros de absorção e de emissão para um oligômero de grau de conjugação n. Nesta seção, será mostrado a dependência da forma de linha destes espectros com o parâmetro de acoplamento elétron-fônon dado pelo fator Huang-Rhys S, a largura de linha d, com a temperatura T para uma dada energia de fônon E. A energia de transição óptica ω_{ba} é relacionada com o tamanho de conjugação n. Na aproximação de deslocamentos puros (equações (29)), as bandas de energia do estado fundamental e excitado tem a mesma forma na

representação de coordenadas. Deste modo os espectros de emissão serão um imagem especular do espectro de absorção como o mostrado na Figura 2.5.

No caso em que o acoplamento elétron-fônon é nulo (S=0) somente ocorre a transição entre os estados com $\tilde{i} = i = 0$ (0 \rightarrow 0) na Figura 2.13b. Assim as equações (33) e (34) podem ser resolvidas analiticamente, considerando a seguinte expressão:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(it(\dot{u}_{ba} - \dot{u}) - \frac{d^2t^2}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2\eth}{d^2}} \exp\left(-\frac{(\dot{u}_{ba} - \dot{u})^2}{2d^2}\right)$$
(41)

No caso da absorção a equações (33) se reduz a:

$$\dot{a}_{ab}^{n}(\dot{u}) = \dot{a}_{0}\dot{u}exp\left(-\frac{(\dot{u}_{ba}-\dot{u})^{2}}{2d^{2}}\right)$$
(42)

que é uma função Gaussiana como mostra a Figura 2.15a. Esta transição é chamada de zero-fônon $\langle 0|0\rangle$ (0 \rightarrow 0) por estar relacionada apenas aos estados vibracionais fundamental das bandas de energia a e b (Figura 2.13).

A Figura 2.15a mostra ainda a evolução dos espectros de absorção com o aumento de S para os parâmetros d, T e E_v fixos. Observa-se que diferentes valores do acoplamento produz uma variação na intensidade dos picos na região mais energética correspondendo às transições vibracionais $\langle 1|0\rangle$, $\langle 2|0\rangle$, ... $(0\rightarrow 1, 0\rightarrow 2, ...)$. Estas transições são então chamadas réplicas de fônon e suas intensidades relativas à linha de zero-fônon estão associadas ao acoplamento elétron-fônon, que por sua vez está associada à relaxação energética das moléculas excitadas. Quanto maior o fator S maior será a sobreposição das funções de onda (fator de Condon $\langle i | \tilde{\mathbf{1}} \rangle$) entre o estado fundamental e excitado. Geralmente, S aumenta com a diminuição da conjugação^[3,25,55]. Como a desordem reduz o grau de conjugação, espera-se que S aumente em sistemas desordenados.

No caso de sistemas quase isolados ou com um certo grau ordenamento molecular, é esperado que largura d seja pequena comparada com sistemas desordenados, ou seja, seria observado um estreitamento da linha de zero-fônon. O efeito do aumento de d nos espectros de absorção pode ser observado na figura Figura 2.15b para o conjunto fixo de parâmetros S, T e E. Os espectros mostram que a medida que d aumenta a forma de linha espectral se altera com a perda da definição da estrutura vibracional do sistema. A desordem térmica também contribui para o alargamento d e ainda produz um aumento no acoplamento elétron-rede refletido pelo parâmetro de Huang-Rhys (S)^[55].



Figura 2.15. Dependência da forma de linha da absorção para um oligômero de grau de conjugação n em função: (a) do parâmetro de Huang-Rhys S, (b) do alargamento não homogêneo d. O efeito da população de térmica em função da temperatura T (10K e 300K) para energia de fônon de (c) 40 meV e (d) 200 meV. ω_{ba} é a energia de transição óptica de zero-fônon.

Com o aumento da temperatura (de 10 K para 300 K) é esperado o efeito de ocupação térmica para fônons com energia da ordem de kT a temperatura ambiente,

como se pode observar na Figura 2.15c. Nesta figura a seta indica uma transição de energia abaixo da linha de zero-fônon que se deve a transição eletrônica entre o primeiro estado excitado vibracional da banda de energia a para o estado fundamental da banda de energia b, ou seja, a transição eletrônica $\langle 0|1\rangle$ (1 \rightarrow 0) como mostra a Figura 2.13b. A ocupação térmica produz uma redistribuição das intensidades espectrais então uma diminuição na intensidade da linha de zero-fônon como pode ser observa-se ainda na Figura 2.15c. Por outro lado, não há praticamente efeito de ocupação térmica para fônons com energia da ordem de 0,1 eV à temperatura ambiente (kT=25meV), como mostra a Figura 2.15d. Devido ao fato de que a largura de linha em sistemas moleculares serem da ordem 50 meV, este efeito é normalmente sobreposto ao alargamento produzido pela desordem térmica e molecular.



Figura 2.16 Espectro teórico do coeficiente de absorção e emissão (relações (33) e (34)) para um segmento com grau de conjugação n=7 e n=10, respectivamente. As posições espectrais das transições de zero-fônon são dadas na expressão (38). Os valores dos parâmetros referentes à largura de linha d, fator de Huang-Rhys S e energia de fônon E_v utilizados são indicados na figura.

de absorção e emissão nestes materiais semicondutores orgânicos.

CAPÍTULO 3

MATEIAIS E MÉTODOS

XIV. Síntese do PPV: rota do precursor solúvel

A processabilidade dos materiais poliméricos em forma de filmes finos é de fundamental importância para uma investigação científica sistemática das propriedades ópticas e eletrônicas apresentadas por estes novos semicondutores orgânicos. Propriedades estas que são afetadas tanto pela homogeneidade quanto pelas características morfológicas dos filmes orgânicos, comprometendo deste modo à reprodutibilidade dos resultados experimentais. A busca por estes novos materiais tem seu primeiro estágio nas rotas de síntese química, onde os resultados esperados são materiais que sejam solúveis em solventes orgânicos e facilmente processáveis, facilitando assim a produção de filmes finos com alta qualidade morfológica. Em particular, a síntese química do PPV e seus derivados foram extensivamente estudados na última década. Entretanto o PPV, em sua forma conjugada, não é solúvel em solventes orgânicos, o que dificulta o seu processamento na forma de filme. Mas foi possível desenvolver uma rota de síntese química, denominada rota do precursor solúvel, na qual um polímero precursor solúvel do PPV é sintetizado e facilmente processado em forma de filmes. Este polímero precursor não é conjugado, o que implica na realização de uma segunda etapa de tratamento térmico para converte-lo em PPV. Neste caso, a segunda etapa é denominada de conversão térmica.

A rota de síntese química do polímero precursor do PPV é bem conhecida na literatura^[71-76]. Em resumo, a partir do *p*-xileno-bis(tetrahidrotiofeno) diluído em metanol a 0 °C e a polimerização do polímero precursor se da pela adição de base (NaOH) e a reação é finalizada com a adição de ácido (HCl). Posteriormente é feita uma diálise para eliminação de resíduos químicos. O resultado final da síntese química será um polímero precursor (PTHT) diluído em água com propriedades de 3.1. 0 polieletrólito, esquematizado na Figura composto *p*-xilenobis(tetrahidrotiofeno) e os produtos químicos utilizados na polimerização foram adquiridos da companhia Aldrich.

Mais realisticamente, o produto final, o polímero precursor PTHT, é indicado no esquema 2 da Figura 3.1^[77-79]. O PTHT pode ser considerado um copolímero estatístico com pequenas quantidades de segmentos conjugados (x) denominados de estilbenos (decorrentes da reação de polimerização do PTHT na presença de base -

NaOH) e defeitos estruturais com a formação de grupos hidroxila (y e z - decorrentes da presença de oxigênio). Estudos da distribuição de peso molecular médios^[73] indicam uma grande dispersão na distribuição do grau de polimerização do PTHT, variando entre 98.000 para o massa molecular média (\overline{M}_n) e 559.400 para a massa molecular médio ponderado (\overline{M}_w). Uma vez que o monômero (cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) tem massa molar de 348,48, o grau de polimerização do PTHT varia entre 300 a 1500 unidades monoméricas, indicando uma grande dispersão na distribuição de tamanhos de cadeias.



Precursor: w >> x, y, z

Figura 3.1. Rota de síntese química do polímero precursor do PPV utilizada neste trabalho (Esquema 1) e estrutura química final esperada após o processo de polimerização do PTHT (Esquema 2)^[77].

Neste trabalho, uma abordagem inédita^[109] foi adotada de modo a modificar o caráter hidrofílico do polieletrólito PTHT para anfipático. A troca do contra-íon Cl do polímero precursor PTHT pode ser feita a partir de um simples mistura em solução contendo íons de um ácido forte. Neste caso foi utilizado o sal de sódio do ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS) como contra-íon do PTHT. Na Figura 3.2 é representada a reação de incorporação DBS e estrutura química do novo polímero precursor do PPV, após a mistura do PTHT e DBS em solução aquosa. O resultado final é a formação de um co-polímero estatístico, o poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno). A concentração x da unidade sulfonato de xilideno tetrahidrotiofeno depende da concentração de DBS

utilizada na mistura. A vantagem de se utilizar este contra-íon sulfônico de cadeia longa é de promover um caráter hidrofóbico ao polímero precursor do PPV, o que fundamental para a produção de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett como será discutido no Capítulo 4. Devido ao fato grupos sulfônicos como o tetrahidrotiofeno serem apenas estáveis quando contra-balanceado por contra-íons associados a bases fortes^[108], como no caso do PTHT obtido convencionalmente (Figura 3.1), a troca iônica do Cl pelo DBS deve então facilitar a saída deste grupo lateral do polímero precursor.



Figura 3.2. Rota de síntese química do polímero precursor poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno co-sulfonato de xilideno tetrahidrotiofeno).

XV. Processamento dos filmes de PPV

XV.1. Tratamento dos substratos

Os filmes de PPV foram preparados utilizando lâminas de quartzo e de vidro (BK7) polidos com dimensões de 34 mm x 14 mm x 1mm. Nas medidas de infravermelho foram utilizados substratos de Fluoreto de cálcio (CaF₂) e silício (Si) polido.

Inicialmente é feita uma limpeza para remoção de óxidos, gordura e graxa da superfície dos substratos. Os substratos são inicialmente lavados com detergente e enxaguados em água ultrapura (Milli-Q) e os passos seguintes são: (a) os substratos de quartzo, vidro e Si são então imersos em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) numa razão de 7:3 por 30 min a 90 °C (conhecida como solução "piranha"), em seguida as lâminas foram lavadas exaustivamente em água ultrapura (Milli-Q) e (b) o CaF₂ é colocado em uma solução em ebulição de acetona.

A segunda etapa refere-se ao procedimento de hidrofilização. Os substratos foram colocados em uma solução de água ultrapura, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e hidróxido de amônia (NOH₃) a 0,1 M numa razão de 5:1:1 por 30 minutos no ultrasom. Após este procedimento as lâminas são lavadas novamente em água ultrapura para remoção de resíduos. Este método de limpeza é originalmente conhecido como método RCA desenvolvido para limpeza química de substratos de Si^[80].

XV.2. Técnicas de preparação de filmes finos de PPV

O domínio da etapa de processamento de filmes é de grande importância no estudo das propriedades ópticas e eletrônicas de polímeros conjugados. Em algumas aplicações específicas a desordem estrutural dos filmes é um forte limitante para o desenvolvimento de dispositivos com melhores características eletroluminescentes. As dificuldades mais comuns de se obter filmes poliméricos de boa qualidade estão relacionadas à incorporação de defeitos estruturais e desordem. Estes fatores são, por exemplo, responsáveis pela introdução de centros supressores de luz (centros não radiativos). As técnicas mais comuns utilizadas para a produção de filmes e dispositivos são: *Casting e Spin-Coating*^[16], automontagem (ou *Self-Assembly*)^[81-85] e Langmuir-Blodgett^[83,86-90]. Os filmes poliméricos produzidos por estas técnicas são morfologicamente distintos e possuem diferentes empacotamentos e ordenamento molecular, afetando diretamente as interações entre cadeias.

XV.3. Filmes *casting*

Os filmes *casting* são de processamento bastante simples. A solução aquosa do polímero precursor PTHT é gotejada sobre o substrato limpo e hidrofilizado que é colocado subseqüentemente em uma estufa a vácuo. O vácuo feito lentamente garantindo maior homogeneidade ao processo. Os filmes *casting* não apresentam qualquer tipo de ordenamento molecular. Isto é devido ao fato do PTHT solúvel em água não apresenta nenhum grau de ordem, por estar mais enovelado. Observa-se nestes filmes uma razoável homogeneidade macroscópica que depende fortemente da concentração da solução espalhada (> 4 mg.mL⁻¹) e da taxa de evaporação do solvente (~0,05 inchHg.s⁻¹).

XV.4. Filmes spin-coating

A técnica *spin-coating* (SC), também denominada de *spin-cast*, é um dos processos mais bem sucedidos na produção de filmes finos uniformes. Utilizando um rotor (*spinner*) para substrato os filmes poliméricos da ordem de 100 a 200 nm podem ser obtidos com alto grau de uniformidade e homogeneidade, através do controle de aceleração e velocidade angular (ω). Entretanto esta técnica dependente de fatores tais como: volatilidade do solvente, viscosidade e concentração do solvente-soluto, tempo e velocidade angular de rotação. A produção dos filmes é feita pelo gotejamento em excesso de material (PTHT) no centro do substrato que colocado a girar com velocidade angular e tempo de rotação pré-definidos.

A Figura 3.3 ilustra as etapas de formação de filmes por SC. Na primeira etapa apenas a força gravitacional e as interações com substrato agem sobre a solução espalhada, que deve ser feita em excesso. Na segunda etapa as forças de rotação é que dominam, do inicio da aceleração angular do substrato até atingir sua velocidade angular final. Durante este período o fluido começa a ser expelido do substrato e o filme líquido formado ainda não é uniforme. A partir deste ponto as forças viscosas começam a agir (estágio 3) e então os filmes são geralmente uniformes, apesar de que nas bordas dos substratos há um acúmulo de material que

posteriormente é ejetado na forma de gota. No último estágio o filme finalmente começa a se estabilizar e então o solvente evapora sobre a ação da força de centrifugação. A partir deste ponto, o processo é dominado pela evaporação do solvente.



Figura 3.3. Estágios de formação de um filme spin-coating.

Os filmes foram preparados em um Photo-resist spinner, modelo 1-EC101DT-R484 da Hedway Research Inc. A concentração da solução de PTHT utilizada foi de 4 mg.mL⁻¹, numa rotação de 1.000 rpm por 3 min.

XV.5. Filmes de Langmuir e Lagmuir-Bloguett

Atualmente os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) apresentam diversas possibilidades de aplicação tanto tecnológica quanto a nível de pesquisa

fundamental^{86-90]}, abrangendo uma multidisciplinaridade que envolve profissionais de Engenharia Elétrica, Físicos, Químicos e Bioquímicos.

Na Figura 3.4 é apresentado de forma esquemática uma cuba de Langmuir que é equipada por um sensor de pressão superficial, prova de potencial de superfície, barreiras móveis para compressão dos filmes e o sistema de imersão do substrato. Neste trabalho foi utilizado um sistema KSV-5000 para o estudo dos filmes de Langmuir e LB em uma sala limpa classe 10000¹.



Figura 3.4. Representação esquemática de um sistema KSV-5000 para formação de filmes de Langmuir e LB. Geralmente a cuba é feita de um material polimérico, como o isopolipropileno, que não reage com os compostos utilizados nos filmes e a utiliza-se na subfase água ultrapura. Os substratos são lâminas de vidro, quartzo ou metálicas. O sensor de pressão é uma lâmina retângula (1 cm x 2 cm) de papel de filtro. A área do filme de Langmuir é determinada pela posição relativa das barreiras.

A cuba de Langmuir é geralmente feita de um material polimérico, como o isopolipropileno, que não reage com os compostos utilizados nos filmes sob uma base metálica (alumínio) que pode conter um trocador de calor para controle de temperatura. Na subfase utiliza-se água ultrapura, podendo ter seu pH alterado dependendo para auxiliar na transferência dos filmes de Langmuir para o substrato.

Os substratos são lâminas de vidro, quartzo ou metálicas, previamente limpas e tratadas (por exemplo, hidrofilização) segundo o tipo de deposição dos filmes LB. O sensor de pressão é uma lâmina retângula de papel de filtro medindo 1 cm x 2 cm. A medida de pressão de superfície é determinada segundo o método de Wilhelmy^[91]. O potencial de superfície é medido através da prova de potencial pelo método do capacitar variante (prova de Kelvin)^[91] tendo como contra eletrodo uma placa de platina. A área do filme de Langmuir é determinada pela posição relativa das barreiras.

XV.5.1. Filmes de Langmuir

Os filmes de Langmuir são formados entre as interfases líquido-líquido e líquido-gás por moléculas com caráter anfifílico, ou seja, moléculas que possuam grupos químicos hidrofílicos (ácidos carboxílico, sulfetos, aminas e álcool) atraídos por meios polares como a água sujeita a força de Coulomb ($\sim 1/r^2$) e grupos químicos hidrofóbicos (cadeias de hidrocarbono, gordura e lipídios pouco solúveis em água) sob ação predominante da força de Wan der Waals ($\sim 1/r^6$ e $\sim 1/r^{12}$). Estas moléculas são aprisionadas na interfase água-ar por possuírem na mesma estrutura química os dois grupos distintos ligação (hidrofóbico e hidrofílico)^[91].

Os materiais empregados na produção de filmes de Langmuir são dissolvidos em solventes orgânicos voláteis (tal como o clorofórmio), são espalhados sobre a subfase líquida com o auxílio de uma micropipeta ou microseringa e confinados em dada área superficial por barreiras móveis (Figura 3.4). Com a evaporação do solvente em poucos minutos, as moléculas são orientadas na interfase líquido-gás, com a parte hidrofílica voltada para a subfase (água) e a parte hidrofóbica volt ada para o ar. Na Figura 3.5 é apresentado um diagrama esquemático da formação de uma monocamada molecular durante o processo de compressão das barreiras na cuba de Langmuir (diminuição da área média por molécula). Este filme só é formado se as moléculas espalhadas possuírem um equilíbrio exato entre os grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Caso contrário, o material pode ser dissolvido na subfase (pouco caráter hidrofóbico) ou então formar agregados moleculares (pouco caráter hidrofílico). A

¹ São 10000 partículas com diâmetro menor que 0.3 µm em suspensão em um volume de 1 pe³.

aproximação das moléculas com a diminuição da área média por molécula através do movimento de compressão das barreiras, como indicado no Esquema (b) da Figura 3.5, resulta na formação de uma monocamada molecular condensada e orientada, tal como o arranjo forçado de bolas de bilhar.



Figura 3.5. (a) Esquema da formação de filmes de Langmuir dependentes da anfipática do material espalhado sob a subfase. (b) Formação de um filme de Langmuir condensado e orientado devido à compressão das barreiras.

A Figura 3.6 ilustra uma curva típica de pressão de superfície por área média por molécula, também conhecida como isoterma de pressão, para um ácido graxo (ácido esteárico). Inicialmente a solução de ácido esteárico dissolvido em clorofórmio é espalhada na subfase. Como a área por molécula é grande, estas se comportam como um gás bidimensional espalhado por toda a superfície com baixa interação inter molecular – por semelhança a um gás esta fase é chamada gasosa. À medida que as barreiras são comprimidas diminuindo a área superficial do filme, as moléculas começam a interagir mais e então começam a se arranjar de forma ordenada – por semelhança a um líquido é chamada de fase líquida. A partir deste ponto a interação molecular se torna cada vez mais intensa até o instante onde as moléculas são ejetadas do plano do filme molecular – esta fase é chamada de fase
condensada em semelhança a um sólido. A pressão neste ponto é chamada de pressão de colapso ou $\Pi_c^{[83,87,91]}$.



Figura 3.6. Isoterma de pressão do ácido esteárico ilustrando as fases de ordenamento das moléculas sobre a subfase.

Essencialmente os filmes de Langmuir são caracterizados em função da área média por molécula pelas seguintes medidas:

(a) Pressão superficial (Π);

As medidas de pressão superficial a uma dada temperatura (isoterma de pressão) são dadas pela variação da tensão superficial (γ) de uma superfície plana em equilíbrio e em comparação a um referencial (γ_0), assim:

$$\Pi = \gamma_{\rho} - \gamma \tag{43}$$

onde, γ é a pressão na ausência do filme de Langmuir e γ_o o valor de pressão modificado pela presença da monocamada molecular. As medidas de pressão foram feitas utilizando o método de Wilhelmy^[91].

(b) Potencial de superfície (ΔV);

Esta grandeza é obtida pela diferença de potencial elétrico superficial antes e depois da formação do filme de molecular. As medidas foram realizadas pelo método do capacitor vibrante através da prova de potencial de Kelvin^[91].

Através das isotermas de pressão e de potencial de superfície é possível inferir sobre o empacotamento e ordenamento molecular, assim como a homogeneidade macroscópica do filme, identificar as transições de fase e formação de camadas duplas durante a compressão das barreiras.

XV.5.2. Filmes Langmuir-Blodgett

Os filmes transferidos Langmuir podem ser para substratos sólidos hidrofílicos ou hidrofóbicos mantendo-se a pressão superficial constante. A deposição de múltiplas camadas moleculares é feita através da subida e decida do substrato na direção normal a superfície formada pelo filme de Langmuir feito pelo imersor representado na Figura 3.4. Muitos fatores influenciam na transferência de múltiplas camadas moleculares para os substratos, dos quis podem citar: natureza da molécula, estabilidade do filme de Langmuir e parâmetros envolvendo o processo de transferência. Os filmes LB podem ser obtidos basicamente por três processos de deposição:

- (a) Na subida e decida do substrato tipo Y;
- (b) Apenas na subida do substrato tipo Z;
- (c) Apenas durante a imersão do substrato tipo X.

O processo de transferência de filmes de Langmuir em substratos hidrofilizados (tipo - Y) e os três tipos de ordenamento molecular no processo de transferência (tipo - X, Y e Z) estão representados no diagrama da Figura 3.7.



Figura 3.7. Representação esquemática da transferência de filmes Langmuir em substratos hidrofilizados (tipo - Y) e do ordenamento molecular para cada tipo de deposição de filmes LB.

A homogeneidade dos filmes LB pode ser analisada através da taxa de transferência (TR) que é dada por:

$$TR = \frac{A_1}{A_s}$$
(44)

onde A_l é o decréscimo da área ocupada pelo filme de Langmuir durante a transferência e A_s é a área do substrato recoberta pela monocamada molecular. Filmes de boa qualidade apresentam TR=1 e valores constantes de TR durante a transferência, indicando assim a homogeneidade do mesmo.

XV.5.3. Filmes Langmuir e LB de PTHT/DBS

A fabricação dos filmes LB de PPV (filmes LB-PPV) apresentam uma dificuldade intrínseca ao polímero precursor (PTHT) que é hidrofílico e solúvel em água. Assim não é possível obter filmes de Langmuir. Uma rota alternativa desenvolvida neste trabalho^[92] consiste em adicionar à solução de deposição um contra-íon que dê o caráter anfipático ao PTHT. Para isto, o íon Cl foi substituído por íon de cadeia longa, o dodecilbenzeno sulfonado (DBS).

Os filmes de Langmuir de PTHT/DBS foram estudados via: isotermas de pressão, potencial de superfície e estabilidade, a partir de uma solução de espalhamento preparada através da composição de PTHT e DBS (em função da massa de DBS) em 1-2diclorometano e etanol (1:1 v/v). Os experimento foram iniciados após 1 hora do espalhamento da solução PTHT/DBS na cuba de Langmuir, esperando assim a evaporação do solvente e estabilização da monocamada

A solução de deposição dos filmes LB foi preparada através de uma composição de PTHT e DBS (1:1 m/m) em 1-2diclorometano e etanol (1:1 v/v)^[92]. A monocamada de Langmuir sobre a subfase aquosa (água ultrapura – Milli-RO 60 acoplado a um sistema Milli-Q Plus da Millipore) foi obtida através da dispersão de 800 μ L da solução de deposição.

Após 1 hora de espera para a evaporação do solvente e estabilização da monocamada, os filmes de Langmuir foram transferidos para o substrato (quartzo e BK7) hidrofilizados através de um processo de transferência preferencialmente tipo Z, numa razão entre 0.8 e 1.0, a uma pressão constante de 25 mN.m⁻¹, velocidade de compressão das barreiras de 5 mm.min⁻¹ e velocidade de imersão vertical de 2 a 4 mm.min⁻¹. Os filmes LB foram posteriormente tratados termicamente (convertidos) por 2 horas a várias temperaturas: 80 e 90 °C em atmosfera aberta e 110, 200 e 230 °C sobre vácuo.

XV.6. Filmes automontados

XV.6.4. Introdução

Um caminho alternativo para a obtenção de filmes ultrafinos de polímeros conjugados com um alto grau de ordem é obtido através da técnica de deposição de múltiplas camadas moleculares através da técnica de automontagem (*self-assembly*, SA). A grande vantagem desta técnica quando comparada, por exemplo, com a

técnica de produção de filmes Langmuir-Blodgett, é seu baixo custo de produção e a não exigência de um controle do ambiente onde os filmes são produzidos (sala limpa) e dispensa a utilização de uma cuba de Langmuir. Outra vantagem é a possibilidade de produção de heteroestruturas poliméricas e traz, por outro lado, a possibilidade de realizar-se uma engenharia supramolecular onde efeitos de dimensionalidade e propriedades elétricas dos materiais são controlados. Além de permitir uma incorporação seletiva de camadas poliméricas ao longo da direção do crescimento de filmes ultrafinos, a técnica de deposição por SA apresenta ainda a vantagem de proporcionar através das mudanças das propriedades físico-químicas, tais como força iônica e pH dos materiais estudados, um controle da espessura das camadas depositadas, ou quantidade de material adsorvida.

A adsorção de líquidos em sólidos, técnica de automontagem, se dá através das interações entre solvente, soluto e substrato, e pode ser dividida em:

 (a) Adsorção química do soluto através de ligações iônicas, covalentes e pontes de hidrogênio com a superfície;

(b) Adsorção física do soluto através das interações entre soluto/substrato do tipo força de Van der Waals e interação de dipolo elétrico.

A adsorção química ou física dos polímeros sobre um substrato ocorre devido às interações na interface líquido/sólido (nucleação) através de um empacotamento, em princípio, desordenado. Estes núcleos se expandem em todas as direções criando assim domínios (*clusters*) que recobrem toda a área do substrato.

A deposição de polímeros pela técnica de automontagem se processa na forma de deposição alternada em solução de polieletrólitos carregados positiva e cadeias poliméricas são negativamente (adsorção física). Neste processo as adsorvidas espontaneamente sobre um substrato previamente tratados. Este procedimento surgiu no início da década passada com os trabalhos de Decher e colaboradores^[93-95] que relata a adsorção em um substrato de camadas alternadas de poliíons de cargas elétricas de sinal oposto em solução. Entretanto, esta técnica começou a ser usada como uma forma alternativa na deposição de filmes finos aplicados a opto-eletrônica com os trabalhos de Rubner e colaboradores ao produzirem diodos orgânicos emissores de luz^[96-99].

XV.6.5. A técnica de filmes automontados

No caso particular de poleletrólitos, filmes espessos podem ser obtidos através da técnica SA a partir do esquema apresentado na Figura 3.8. O substrato é previamente tratado e submerso por um tempo pré-determinado (t₁) na solução 1 contendo o policátions (Figura 3.8a). Em seguida é lavado em água ultrapura (Milli-Q). Este procedimento é repetido utilizando a solução 2 com o poliânion (Figura 3.8b) por tempo pré-determinado (t₂), secando-o em seguida com um fluxo de nitrogênio gasoso.

No final destes dois passos é obtida uma camada dupla (bicamada) que pode ser repetida até atingir a espessura desejada. Alem de polieletrólitos é possível também utilizar molé cula iônicas menores.



Figura 3.8 Esquema da formação dos filmes SA. No final do ciclo tem-se a formação de uma bicamada com espessura controlada a partir do tempo de imersão nas soluções.

XV.6.6. Filme SA de PTHT/DBS

Os filmes automontados de PPV (SA-PPV) foram obtidos, preliminarmente, a partir de substratos de quartzo e BK7 hidrofilizados, utilizando o esquema apresentado na Figura 3.8 para a solução 1 de PTHT e a solução 2 de DBS. A

deposição de cada bicamada de PTHT/DBS foi monitorada por espectroscopia de UV-Vis em função da concentração de ambas soluções, variando de 0,18 a $3,6x10^{-3}$ mg.mL⁻¹ no caso do PTHT e de 10^{-3} a 1 M no caso do DBS. Os tempos de imersão nas soluções de PTHT e DBS, t_l e <u>t</u> respectivamente, foram variados em uma escala de 2 seg. a 10 min. Filmes SA-PPV foram submetidos a tratamentos térmicos de 80-120°C por 2 horas em condições ambiente e a 230 °C sob vácuo.

XVI. Processo de conversão térmica do PPV

Filmes de PPV são sintetizados normalmente a partir de uma solução precursora aquosa (PTHT) denotada no esquema 1 da Figura 3.9. O PPV totalmente conjugado é obtido através da eliminação do grupo de saída sulfônico (tetrahidrotiofeno) após tratamento térmico do filme de PTHT acima de 300 °C no vácuo por no mínimo 6 horas (processo de conversão - esquema 1 na Figura 3.9)^[9,43,74,100-104]. Semelhante a síntese do PTHT, defeitos estruturais podem ocorrer durante o processo de conversão térmica do PPV e são distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica. Estes defeitos são responsáveis pela quebra de conjugação e diminuição da eficiência quântica nestes polímeros conjugados. No esquema 2 da Figura 3.9^[77-78] tem-se o produto final do tratamento térmico de um dado filme de PTHT será dado por moléculas contendo em sua maior parte monômeros de trans-PPV (x). A temperaturas intermediárias de conversão térmica do PPV, de 200 °C a 300 °C, ligações cis-PPV também são encontradas^[49]. Em menor concentração, devido a termo-oxidação, encontra-se defeitos estruturais como grupo aldeído aromático) com concentração (b)^[77-78]. Os o grupo carbonila (ou grupos hidroxila (a) e (c), apesar de serem encontrados em baixas concentrações, são eliminados apenas a temperaturas acima de 250 °C^[78]. A temperaturas intermediárias (140 a 200 °C), ocorre a termo-eliminação parcial do grupo de saída tetrahidrotiofeno presente ao longo das cadeias de PPV em pequenas concentrações (y). Os grupos químicos hidroxila e carbonila, assim como as ligações cis-PPV e monômeros de PTHT, encontrados ao longo das cadeias de PPV são defeitos estruturais que contribuem para redução do grau de conjugação do PPV.

Esquema 1



Esquema 2



PPV: x >> a, b, c >> y

Figura 3.9. Processo convencional de conversão térmica do PPV a 300 °C (esquema 1). Estrutura química mais realista do PPV após a conversão térmica (esquema 2)^[77-78].

O principal defeito estrutural formado durante o processo de tratamento térmico na conversão do PPV é o grupo químico carbonila (C=O), cuja concentração aumenta consideravelmente a partir de 150 °C^[77-79,101]. Deste modo, a incorporação deste tipo de defeito estrutural é intrínseco ao processamento do PPV. Rotas alternativas de síntese química de novos polímeros conjugados derivados do PPV foram desenvolvidas para se obter como produto final polímeros de fácil processamento e eliminar a etapa de tratamento térmico^[1]. Entre os muitos materiais desenvolvidos nos últimos anos, o MH-PPV é um exemplo de derivado do PPV que possuem radicais laterais a cadeia principal incorporados durante sua síntese, o que permite uma boa solubilidade em solventes orgânicos (clorofórmio) estando em sua forma conjugada. Entretanto, tanto o PPV quanto seus derivados podem sofrer, na presença de luz e oxigênio (O₂), uma reação de foto-oxidação como a indicada para uma unidade monomérica^[77]. Estes processos são reações químicas irreversíveis que também produzem defeitos estruturais ao longo da cadeia polimérica principal. Na Figura 3.10 está representado os possíveis processos de foto-oxidação do PPV, com a

criação do grupo carbonila com a incorporação um oxigênio e a criação do grupo hidroxila com a incorporação de dois oxigênios^[77].



Figura 3.10. Mecanismos de foto-oxidação do PPV mostrando a formação carbonila e éster. Os produtos das reações levam a diminuição do tamanho de conjugação e a quebra da ligação C=C no grupo vinileno da cadeia, com a diminuição do peso molecular^[77].

XVII. Processo de conversão térmica a baixa temperatura do PPV

Os filmes de PPV são obtidos convencionalmente a partir de um tratamento térmico a temperaturas altas (>300°C), para eliminação dos grupos de saída durante longos tempos (~6 h) sobre vácuo, como descrito no item anterior. Este tratamento térmico a altas temperaturas não é compatível com a fabricação da maioria dos dispositivos eletroluminescentes atuais que envolvem múltiplas camadas poliméricas^[1], onde são utilizados materiais com propriedades distintas, tais como ponto de fusão e condutividade^[105]. Assim, rotas alternativas de processamento rápido a baixas temperaturas do PPV permitirão a utilização de outros materiais na fabricação multicamadas com aplicações a dispositivos eletrônicos e vantagem de incorporação um menor número de defeitos estruturais.

No processo de conversão térmica do PPV, a estabilidade térmica do grupo de saída é quem vai estabelecer a cinética de conversão. No caso convencional o polímero precursor (PTHT) tem como contra-íon o Cl complexado com o grupo de saída tetrahidrotiofeno que é bastante estável e eliminado a altas temperaturas. Mas a simples substituição, por exemplo, pelo contra-íon Br o processo de eliminação térmica ocorre a temperaturas mais moderadamente (100 °C a 150 °C) e se completa

a 285 °C por 6 $h^{[106]}$. Por outro lado, a utilização de grupos substituintes de cadeia longa como o perfluornonanoato (C₈F₁₇COONa) em precursores dietilsolfônico apresentam relativamente baixas temperaturas de conversão térmica por volta de 250°C em apenas 10 min^[107]. Uma vez que grupos sulfônicos são estáveis apenas quando contra-balançado por contra-íons associados a bases fortes^[108].



Figura 3.11. Esquema do processo de conversão do PPV a baixa temperatura. (i) Esquema da rota convencional de tratamento térmico para obter PPV. (ii) Adição do DBS ao PTHT com a formação de um copolímero estatístico, tendo o tetrahidrotiofeno das unidades monoméricas complexado com o contra-íon DBS (x) e Cl (y). (iii) Processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas temperaturas (115 °C) há tempos rápidos (3min).

Esquematicamente, os processos de conversão térmica do PPV sintetizados normalmente a partir de uma solução precursora aquosa (PTHT) é denotada por (1) na Figura 3.11. O PPV totalmente conjugado é obtido através da eliminação do grupo de saída sulfônico após tratamento térmico do filme de PTHT a 300 °C por 6 horas (processo de conversão (i) na Figura 3.11). O grau de conversão pode ser variado através de tratamentos térmicos a temperaturas moderadas (140 – 250 °C), produzindo um copolímero com seqüências alternadas de segmentos conjugados (PPV) e não conjugados (PTHT) ao longo da cadeia polimérica. Recentemente, demonstramos^[109] a possibilidade de se produzir o mesmo co-polímero (4) através da substituição parcial do contra-íon Cl pelo ânion de cadeia longa o DBS, como ilustrado pelo processo (ii) da Figura 3.11, gerando o copolímero 3). Com o contraíon DBS, o processo de eliminação do grupo sulfônico pode ocorrer a temperaturas baixas (processo (iii) a 115 °C) quando comparadas ao íon Cl (processo padrão (i) a 300 °C). Com isso, foi possível produzir filmes com alta estabilidade térmica e diferente distribuições de tamanhos de segmentos conjugados com grau de conjugação médio n. A variação da concentração de DBS na solução precursora permitiu controlar, de forma seletiva, esta distribuição de tamanhos de segmentos conjugados ao longo do copolímero (4).

XVIII. Fotoluminescência e excitação seletiva

O estudo dos processos radiativos (luminescência) permite inferir os diferentes mecanismos de recombinação bem como as mudanças das propriedades eletrônicas (níveis de energia próximos do *gap*) induzidos por defeitos e impurezas que afetam a qualidade dos materiais.

Os espectros de fotoluminescência, eletroluminescência e excitação óptica foram feitos utilizando a montagem experimental apresentada na Figura 3.12. As medidas de fotoluminescência foram realizadas utilizando os seguintes componentes: um laser de Ar⁺ excitando a amostra em 458 nm; a emissão analisada por um monocromador SPEX de 0,5 metros e detectada por uma fotomultiplicadora tipo S1.

Os espectros de excitação seletiva foram realizados utilizando a montagem experimental apresentada na Figura 3.12, com os seguintes componentes: uma

lâmpada de xenônio junto a um monocromador Jobin Yvon THR1000 de 1,0 metro excitando a amostra; a emissão é analisada da mesma forma que na fotoluminescência. As medidas foram feitas em função da temperatura (30 K a 300 K) utilizando um criostato de circuito de Hélio fechado.

Os espectros de fotoluminescência polarizada foram realizadas no laboratório de Biofísica (IFSC-USP), através de um fluorímetro resolvido no tempo ISS K2 Digital.



Figura 3.12. Esquema do aparato experimental para medida de fotoluminescência, eletroluminescência e excitação óptica.

XIX. Absorção óptica

Os espectros de absorção óptica na região do ultravioleta (UV – 190 nm) ao infravermelho próximo (Vis – 1100 nm) foram utilizados para a verificação da eficiência da conversão térmica e da influência das substâncias adicionadas ao polímero precursor (deslocamento da energia do *gap*). Além disto, a absorção

fornece informações sobre a estrutura de bandas e são medidas complementares as de fotoluminescência.

Espectros de absorção óptica na região do UV-Vis e de dicroísmo linear a temperatura ambiente foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi U-2001 que está representado esquematicamente na Figura 3.13. Utilizando este espectrofotômetro, medidas de absorção óptica dependente da temperatura (10 K a 300 K) na região do UV-Vis foram realizadas com o acoplamento de um criostato de circuito de Hélio fechado. A dependência da absorção óptica, na região do UV-Vis, a baixas temperaturas (4 K a 300 K) também foi realizada em um espectrômetro CARY 17 equipado com um criostato de fluxo de hélio.



Figura 3.13. Representação esquemática do espectrofotômetro Hitachi U-2001 do GPBG do IFSC.

Os processos de conversão térmica foram monitorados por medidas de UV-Vis introduzindo um trocador de calor (T < 120 °C) acoplado ao espectrofotômetro Hitachi U-2001. Na Figura 3.14 estão representados esquematicamente o trocador de calor (Figura 3.14a) e um diagrama do aparato experimental utilizado para as



Térmico

medidas (Figura 3.14b). Para atingir a temperatura de 115°C, no banho térmico foi utilizado glicerina.

Figura 3.14. (a) Esquema do trocador de calor utilizado para conversão térmica de filmes de PPV acompanhados por espectros de UV-Vis. (b) Diagrama em blocos das medidas dos espectros de UV-Vis em função da temperatura (<115°C).

XX. Dicroísmo circular

Entrada de água

A técnica de dicroísmo circular (CD) oferece uma medida complementar à de absorção que permite avaliar diretamente a influência da estrutura molecular das cadeias poliméricas nos processos ópticos. A introdução deste efeito na banda π - π^* permite estudar propriedades como empacotamento e ordenamento que modificam a estrutura do filme polimérico. Enquanto que o ordenamento depende, basicamente, da interação das cadeias com o substrato (tensões superficiais), da espessura e das técnicas de preparação dos filmes. As medidas de CD ainda indic am a presença de ordenamento e anisotropia na distribuição das cadeias poliméricas no plano do filme. As medidas de CD foram realizadas no laboratório de Biofísica (IFSC-USP) um espectropolarímetro Jasco J 720.

XXI. Caracterização química

A caracterização química da estrutura polimérica final foi analisada através da espectroscopia de infravermelho (IR) de filmes *casting* de PPV a várias temperaturas (25 a 230 °C) utilizando um espectrofotômetro Nicolet Magna-TR 560 do Grupo de Biofísica do IFSC sob substratos de silício polido e fluoreto de cálcio (CaF₂). Os dados de análise de elementos foram realizados no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) em um Fisions EA 1108 CHNS-O. As medidas de análise termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento TA-2050 acoplado a um analisador térmico TA-2000, ambos da TA-Instruments, do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar) em colaboração com o Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro.

CAPÍTULO 4

PREPARAÇÃO DOS FILMES DE PPV: PROPRIEDADES . E CARACTERIZAÇÕES BÁSICAS

XXII. Introdução

A investigação de novas técnicas de processamento de filmes finos de PPV é de fundamental importância para aliar qualidade óptica (alta eficiência e alta resolução espectral) com baixa geração de defeitos. Quanto melhores as propriedades ópticas do material, maiores são as possibilidades de se realizar experimentos que permitam investigar a natureza dos processos eletrônicos nestes polímeros conjugados. No caso específico do PPV, a desordem estrutural é um fator limitante para este material, onde propriedades ópticas e morfológicas dos filmes são requisitos potencialmente importantes quando se tem em vista aplicações tecnológicas^[111].

Este capítulo é dedicado à descrição e caracterização dos métodos de processamento de filmes de PPV pela rota de conversão térmica convencional (> 200 °C) e a baixa temperatura (~100 °C) pelas técnicas *Cast, spin-coating,* autoorganizados e LB descritos no Capítulo 3. A escolha adequada de um contra-íon de cadeia longa, o DBS e sua fácil incorporação na cadeia do precursor do PPV abiu novas possibilidades na preparação de filmes de PPV, desenvolvidas pela primeira vez neste trabalho^[92,109]. Para a caracterização dos filmes foram realizados estudos sistemáticos de absorção óptica e emissão (luminescência). Paralelamente, foram realizadas caracterizações químicas através da técnica de análise elementar, análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia por infravermelho (IR) para correlação entre as propriedades ópticas e químicas do material estudado.

XXIII. Propriedades ópticas do polímero precursor do PPV em solução

Os filmes de PPV são obtidos a partir de um polímero precursor (PTHT) solúvel em água, resultado de uma síntese química (Capítulo 3), que possui o espectro de absorção apresentado na Figura 4.1. Neste espectro (PTHT+água) observa-se duas bandas de absorção localizadas em 200 e 240 nm que estão correlacionadas as transições entre estados moleculares localizados referentes aos anéis aromáticos, constituintes químicos da unidade monomérica do PTHT. Na região espectral de 270 a 400 nm, a banda de absorção é devido a transições entre estados não localizados de

segmentos conjugados de PPV com uma (estilbenos) ou mais unidades monoméricas. Estes segmentos são produzidos durante a síntese química do PTHT. Neste gráfico ainda estão presentes os espectros de UV-Vis do solvente (Etanol + Diclorometano), DBS diluído no solvente (10⁻⁴ M) e DBS diluído em água (10⁻⁴ M) que são utilizados na preparação de filmes SA e LB. A solução de DBS diluído em Etanol utilizada para a produção de filmes *spin-coating* apresenta as mesmas bandas de absorção que o espectro de DBS diluído em Etanol + Diclorometano. Estes espectros apresentam apenas bandas na região de altas energias (UV), como indicado pelas setas, comum a solventes orgânicos. No caso do DBS, há também uma banda de absorção próxima a 240 nm devido a transições localizadas relacionadas ao anel de benzeno que constitui parte desta molécula. Estes espectros de absorção óptica foram feitos utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.



Figura 4.1. Espectros de absorção na região do UV-Vis da solução do solvente 1:1 de Etanol:Diclorometano (v/v) (---), DBS diluído no solvente (--), DBS diluído em água (--) e polímero precursor do PPV (PTHT) diluído em água (--). Os espectros foram deslocados em relação a sua linha de base para melhor visualização.

XXIV. Preparação dos filmes de PTHT e PTHT/DBS

XXIV.1. Filmes Cast e Spin-Coating

A preparação dos filmes de PTHT pelas técnicas *casting* e *spin-coating* apresentam algumas dificuldades inerentes à concentração da solução do polímero precursor e por estar solúvel em água. Algumas das dificuldades relacionadas com a obtenção de filmes com boa homogeneidade superficial de PTHT ou PTHT/DBS serão apresentadas a seguir.

As Figuras 4.2a e 4.2b mostram imagens ampliadas de 30 vezes da superfície um filme *casting* do polímero precursor do PPV sobre vidro (BK7) hidrofilizado, obtido a partir de uma solução PTHT com concentração de 4 mg.mL⁻¹. A Figura 4.2a apresenta, no detalhe, defeitos no plano do filme em conseqüência da formação de bolhas durante a evaporação do solvente. Filmes *casting* produzidos a partir da evaporação rápida do solvente ou da baixa concentração do PTHT (<4 mg.mL⁻¹) apresentam não homogeneidade ao longo da superfície como anéis concêntricos indicados pela seta na Figura 4.2b.



Figura 4.2. (a) Imagem da superfície do filme de um filme *casting* de PTHT ampliada 30 vezes e (b) detalhe do processo de evaporação rápida do solvente.

A imagem da superfície de um filme *spin-coating* de PTHT/DBS ampliada de 30 vezes é mostrada na Figura 4.3. Dependendo das proporções de PTHT/DBS os filmes *spin-coating* contêm agregados moleculares. Para porcentagens menores de que 10 % em massa de DBS, os filmes *spin-coating* apresentam uma boa homogeneidade. A mesma formação de agregados também ocorre em filmes *casting* produzidos a partir da mesma solução PTHT/DBS. Estes problemas ficam inteiramente solucionados com a utilização das técnicas LB e SA, quando baixas concentrações de DBS são utilizadas na produção dos filmes (veja a seguir).



Figura 4.3. Imagem ampliada de 30 vezes da superfície de um filme *spin-coating* de PTHT/DBS mostrando a formação de agregados moleculares.

XXIV.2. Filmes de Langmuir

Uma das etapas da produção de filmes LB de PPV consiste em obter filmes de Langmuir do polímero precursor PTHT estáveis e com propriedades que permitam sua transferência para um substrato sólido. Porém o PTHT não apresenta um caráter anfipático bem definido com grupos laterais hidrofóbicos, dificultando a formação de filmes LB dos mesmos. Neste trabalho, desenvolvemos uma rota alternativa inédita, que consiste em substituir parcialmente o contra-íon Cl do PTHT pelo DBS, que desse o caráter anfipático ao PTHT^[76,107,112-113]. As isotermas de pressão para um filme de Langmuir PTHT e PTHT/DBS (1:20 mol/mol), ambos dissolvidos em uma solução de etanol e diclometato (1:1 vol/vol), são mostradas na Figura 4.5. A curva de pressão para o PTHT mostra que o material é todo perdido para a subfase devido seu caráter

hidrofílico. Enquanto que a curva para os filmes de PTHT/DBS mostra um aumento de pressão a 60 Å² com alto valor de colapso $\Pi_c = 48 \text{ mN.m}^{-1}$, o que indica a formação de um filme de Langmuir deste filme. Analisando os resultados obtidos, a substituição do contra-íon Cl pelo contra-íon DBS torna o co-polímero PTHT/DBS anfipático devido a cauda hidrofóbica do DBS (cadeia de longa de 12 carbonos)^[112]. A seguir será feito um estudo sistemático das características dos filmes de Langmuir de PTHT/DBS.



Figura 4.4. Isotermas de pressãoxsuperfície por molécula em subfase aquosa: (a) DBSA em etanol e dicloroetano e (b) mistura PTHT/DBS (1:20 mol/mol). A velocidade de barreira é de $3,3x10^3$ mm².min⁻¹.

As curvas de pressão e potencial de superfície em função da área por unidade repetitiva do PTHT são apresentadas, respectivamente, na Figura 4.5a e na Figura 4.5b para diferentes concentrações de DBS ($2,8x10^{-4}$, $1,4x10^{-3}$ e $2,9x10^{-4}$ mol) adicionadas à solução de PTHT ($7,9x10^{-4}$ mol). A velocidade utilizada de compressão dos filmes foi de $1,1x10^{-3}$ mm².min⁻¹ para um volume espalhado da solução de PTHT/DBS de 300

 μ L. As curvas de pressão (Figura 4.5a) apresentam alto valor de colapso (~45 mN.m¹) e fases condensadas bem definidas para os valores de concentração de DBS utilizados. Além disso, pode-se notar que os valores de área (Ai) na mudança da fase expandida para a fase condensada diminuem com o decréscimo da quantidade de DBS adicionada à solução de PTHT. Isto pode ser atribuído à menor incorporação do DBS ao longo das unidades de PTHT, o que ocasiona a perda de material para a subfase devido à diminuição do caráter hidrofóbico do composto PTHT/DBS. As curvas de potencial de superfície (Figura 4.5b) mostram que os filmes de Langmuir estão inicialmente na fase expandida sem qualquer indicativo de formação de agregados (V=0 para A>A_c) para o volume da solução de espalhamento utilizada.



Figura 4.5. Isotermas de pressão (a) e potencial de superfície (b) pela área por unidade repetitiva de PTHT de filmes de Langmuir de PTHT/DBS em função do aumento da concentração de DBS.

A análise qualitativa das curvas apresentadas na Figura 4.5 será dada em termos dos seguintes parâmetros: área por molécula na transição da fase expandida para condensada (A_i), área a um valor de pressão constante de 20 mN.m⁻¹ (A), área critica (A_c) das curvas de potencial de superfície, onde os momentos de dipolo molecular começam a se alinhar e diferença de potencial após o filme atingir o colapso

 (ΔV) . A dependência destes parâmetros com a concentração de DBS utilizada estão graficados na Figura 4.6.

O aumento nos valores A e A em função do aumento da quantidade de DBS implica que uma maior troca iônica do contra-íon Cl pelo contra-íon DBS no PTHT leva à uma menor perda de material para a subfase, pelo aumento da hidrofobicidade do complexo PTHT/DBS (Figura 4.6). O aumento da área A em função da concentração de DBS implica em uma menor compressibilidade com o aumento da rigidez molecular e interação entre as cadeias provocadas no composto PTHT/DBS^[109]. A dificuldade na interpretação deste resultado está na impossibilidade de quantificação da perda de material para a subfase. Além disso, cadeias poliméricas enoveladas possuem uma maior área por molécula do que na sua forma linear. Mas estes valores de áreas para maior concentração de DBS são compatíveis com a área esperada pelo monômero de PTHT mais uma molécula de DBS, da ordem de 40 Å², considerando uma geometria planar para o monômero do PTHT complexado com o DBS com distâncias entre carbonos da ordem de ~1,5 Å^[10].



Figura 4.6. Gráfico da variação dos valores de A_c (----), A (----), A_i (----) e ΔV (----) por unidade de PTHT e em função da concentração de DBS.

Os valores nulos de potencial de superfície para grandes valores de área demonstram que não há inicialmente a formação de agregados moleculares nos filmes de Langmuir na fase expandida^[114]. O aumento no valor de ΔV para uma baixa concentrações de DBS (2,8 10⁴ mol) indica um maior alinhamento dos dipolos elétricos (grupos polares hidrofílico-hidrofóbico) na direção normal ao filme de Langmuir, um maior empacotamento molecular (menor A_i) com maior valor de pressão de colapso e conseqüentemente, uma maior interação entre dipolos^[114]. Os valores de A_c>A_i demonstram que mesmo antes de haver um aumento da pressão (fase expandida) os grupos hidrofóbicos na interface água ar começam a se alinhar^[114].



Figura 4.7. (a) Experimento de reprodutibilidade das curvas de pressão superficial por área por monômero de PTHT para dois filmes de Langmuir distintos. O volume da solução espalhada foi de 300 μ L com a concentração de DBS de 2,9 10⁻³ mol, para uma velocidade de compressão de 1,1 10³ mm².min⁻¹. (b) Dependência da pressão superficial por área por monômero de PTHT, para os volumes espalhamentos de 200 e 400 μ L, utilizando-se uma concentração de DBS de 2,9 10⁻³ mol e velocidade de compressão de 1,1 10³ mm².min⁻¹.

A reprodutibilidade das isotermas de pressão superficial por área por unidade de PTHT está apresentada na Figura 4.7a para dois filmes de Langmuir distintos.

Neste experimento, utilizou-se uma concentração de DBS de 2,9 10^3 mol, um volume da solução espalhada de 300 µL e uma velocidade de compressão de 1,1 10^3 mm².min⁻¹. Verifica-se que as curvas são praticamente idênticas tendo os mesmos valores de A e pressão de colapso. Este experimento mostra a boa estabilidade do filme de Langmuir. Na Figura 4.7b está presente uma comparação entre isotermas de pressão para filmes de Langmuir da mesma solução de PTHT/DBS com volumes de 200 e 400 µL espalhados sobre a subfase aquosa. As curvas também são idênticas, demonstrando que para os diferentes volumes espalhados não há formação de agregados, sua fase expandida, ou perda de material para subfase durante o primeiro ciclo de compressão. Este dado é muito importante quando se pretende ter um controle monoatômico para a preparação de filmes Langmuir-Blodgett.



Figura 4.8. Experimento de estabilidade das monocamadas de PTHT/DBS para uma concentração de DBS de 2,8 10^4 mol e 2,9 10^{-3} mol como função do tempo para uma pressão de superfície constante de 20 mN.m⁻¹, volume espalhado de 300 µL e velocidade de barreira de 1,1 10^3 mm².min⁻¹.

O experimento de estabilidade da monocamada de PTHT/DBS em função do tempo de estabilização é dado na Figura 4.8 para valores de concentração de DBS de $2,8 \ 10^4$ mol e $2,9 \ 10^3$ mol, volume espalhado de 300 µL e velocidade de barreira de $1,1 \ 10^3 \text{ mm}^2.\text{min}^{-1}$ a uma pressão constante de 20 mN.m^{-1} .

Os resultados da Figura 4.8 mostram que os filmes de Langmuir são mais estáveis para maiores quantidades de DBS (1,4 10^{-3} mol), com a diminuição de apenas 3 Å² na área por molécula durante 250 min. Enquanto que, para valores de concentração de DBS de 2,8 10^4 mol produzem uma perda de área de 10 Å² no mesmo tempo de espera. Estes resultados mostram uma perda significativa de material para a subfase para tempos longos quando utilizadas quantidades de DBS inferiores a 1,4 10^{-3} mol na solução de PTHT/DBS. A boa estabilidade dos filmes com grande quantidade de DBS garantem a reprodutibilidade durante a produção de filmes Langmuir. Para quantidades de DBS menor que de 2,8 10^4 mol não é observado a formação de monocamadas de PTHT/DBS.



Figura 4.9. (a) Variação da área por monômero de PTHT em função da velocidade de compressão do filme de Langmuir de PTHT/DBS com 2,9 10^{-3} mol de DBS. (b) Experimento de compressão e descompressão para um filme de Langmuir de PTHT/DBS com 2,9 10^{-3} mol de DBS com velocidade das barreiras de 1,1 10^3 mm².min⁻¹.

Variando-se a velocidade de compressão do filme de Langmuir de PTHT/DBS, verificou-se que houve poucas variações significativas nas isotermas de pressão para velocidades entre 5,5 10^2 e 1,1 10^3 mm².min⁻¹ (Figura 4.9a). Porém, verifica-se que há uma considerável perda de material para a subfase (diminuição de A_i) quando a velocidade de compressão é aumentada para 5,5 10^3 mm².min⁻¹.

Os ciclos de compressão-descompressão com velocidade de barreira de 1,1 10^3 mm².min⁻¹ são apresentados na Figura 4.9b. Esta figura mostra que, após o primeiro ciclo de compressão e descompressão (1 e 2), os filmes de Langmuir apresentam curvas isotermas similares (1 e 3), mas com valores de áreas menores (A_i). Isto indica a perda de material para subfase ou ainda a formação de agregados durante o primeiro ciclo de compressão. Observa-se uma histerese durante os ciclos 1 e 2 que é explicada pela formação de agregados com a diminuição de área por molécula. Os valores idênticos de área durante o segundo ciclo de compressão (curva 3) e o de descompressão (curva 2) mostram que o filme de Langmuir estável depois do primeiro ciclo.



Figura 4.10. Efeito da adição de força iônica na subfase (cloreto de sódio) nas isotermas de pressão por unidade de PTHT.

Os efeitos da inclusão de força iônica na subfase nas propriedades dos filmes de Langmuir estão apresentados na Figura 4.10. Verifica-se que o filme de Langmuir de PTHT/DBS torna-se mais expandido (maior área por molécula para uma pressão constante), com a adição de 10⁻³ mol.L⁻¹ de NaCl. A blindagem eletrostática promovida pela força iônica faz com que as cadeias poliméricas fiquem menos estendidas devido à repulsão entre monômeros do PTHT. Assim, a mudança conformacional da estrutura secundária do polímero para uma forma menos estendida produz uma maior área média por molécula.

XXIV.3. Filmes LB

A preparação de filmes LB-PPV teve seu início nos trabalhos de Nishikata e colaboradores em 1988^[112], utilizando a rota do polímero precursor que permite a substituição do contra-íon Cl do PTHT por diferentes grupamentos (polímero precursor substituído). Os filmes LB são processados através das seguintes etapas: i) preparação de filmes de Langmuir do PTHT substituído e ii) transferência do filme de Langmuir para um substrato. Outra metodologia foi utilizada por Era *et al*^[108] a partir de polímeros precursor do PPV substituindo o contra-íon Cl do PTHT pelo íon Br. Entretanto, este último polímero precursor, quando adicionado à subfase, demora várias horas (mais de 5h) para que o filme de Langmuir se estabilize, não parecendo uma boa sistemática para obtenção de filmes LB de PTHT substituído.

Derivados de PPV, tal como o CN-PPV (poli-ciano-tereftalideno) também têm sido utilizado a produção de filmes LB^[115]. A grande vantagem destes polímeros é que são solúveis em solventes orgânicos (clorofórmio) e apresentam caráter anfipático. Os grupamentos -OC₁₆H₃₃ e -CN conferiram ao precursor a hidrofobic idade e hidrofilicidade, respectivamente. Entretanto estes derivados do PPV são facilmente foto-oxidados durante o tempo de deposição dos filmes LB, o que prejudica tanto as características elétricas quanto ópticas destes materiais. Além do mais, há poucos trabalhos sobre a utilização do procedimento do precursor solúvel substituído na preparação de filmes LB-PPV, que foi explorado como parte deste trabalho. Foi possível transferir filmes com uma boa uniformidade de superfície de até 90 camadas de PTHT/DBS sobre substratos de vidro e quartzo (ver metodologia, Capítulo 3).

XXIV.4. Adsorção molecular por SA

A adsorção de cada camada de PTHT e DBS (bicamada) foi monitorada por medidas de absorbância na região UV-Vis. A Figura 4.11 mostra o aumento de intensidade dos espectros de absorbância para cada bicamada adsorvida de PTHT/DBS^[116]. O detalhe desta figura apresenta a dependência da intensidade da absorção em 200 nm (quadrados abertos) e em 325 nm (círculos abertos) em função do número de bicamadas



Figura 4.11. Espectros de absorção óptica na região do UV-Vis em função do número de bicamadas PTHT/DBS. O detalhe mostra a intensidade de absorção em 200 nm (—□—) e 325 nm (—0—) em função do número de bicamadas de PTHT/DBS.

Como foi discutida na seção 4.1, a adsorção em 200 nm representa as transições eletrônicas relacionadas basicamente com os anéis aromáticos presentes no PTHT e no DBS. Já a absorção em 325 nm está relacionada a transições envolvendo estados não localizados referentes a pequenos segmentos conjugados de PPV, por ex. estilbenos. Em ambas as regiões, a absorbância aumenta linearmente com o número de bicamadas demonstrando a possibilidade de controle por camada de PTHT e DBS dos filmes SA. Este resultado demonstra que o PTHT e DBS são adsorvidos alternadamente na mesma quantidade depois de cada ciclo de deposição. Os tempos de imersão nas soluções de PTHT e DBS foram de 3 min.



Figura 4.12. Absorbância em 325 nm das bicamadas dos filmes PTHT/DBS em função do número de bicamadas de PTHT/DBS para diferentes tempos de imersão no PTHT ($t_1 = 1$, 3 e 10 min)., fixando o tempo de imersão no DBS ($t_2 = 3$ min).

A cinética de adsorção foi estudada através da variação das taxas de incremento da absorção com o número de bicamadas dA/dN para diferentes tempos de imersão na solução de PTHT (t_1) e no DBS (t_2). Num primeiro experimento, o tempo t_1 foi variado de 1 min a 10 min, mantendo t_2 igual a 3 min. As concentrações das soluções foram de 0,18 mg.mL⁻¹ e 10⁻¹ M, respectivamente. A Figura 4.12 apresenta a

intensidade da absorbância em 325 em função do número de bicamadas e do tempo t_1 . Pode-se observar destes resultados que a taxa de dA/dN é praticamente a mesma para t_1 igual a 1 min e 3 min. Para maiores tempos (10 min) há um decréscimo dA/dN, provavelmente devido a dessorção de material da superfície do filme para a solução. Isto mostra que é possível produzir de filmes auto-organizados pela deposição alternada de camadas de um polieletrólito (PTHT) e de um eletrólito (DBS).



Figura 4.13. Dependência da absorbância em 200 nm com o número de bicamadas de PTHT/DBS para diferentes tempos de imersão (a) no PTHT t ($t_2 = 2$ s) e (b) DBS t_2 ($t_1 = 10$ s).

A adsorção de bicamadas de PTHT/DBS em função dos tempos de imersão t_i e t_2 é apresentado na Figura 4.13. Nesta figura está apresentada a dependência da intensidade da absorção em 200 nm com o número de camadas. Verifica-se na Figura 4.13a que as taxas de adsorção do PTHT para tempos de 2 s, 5 s, 10 s e 10 min não se alteram substancialmente para tempos rápidos de imersão no DBS (2 s). Isto mostra que o equilíbrio entre a adsorção de material pela superfície e a dessorção de material para a solução é atingido rapidamente, menor que 2 s. Este estudo de chética demonstra que o processamento das bicamadas de PTHT/DBS pode ser realizado em

tempos extremamente curtos, apenas 2 segundos em cada solução, o que é vantajoso quando se deseja rapidez na produção de filmes. As taxas de adsorção da bicamada PTHT/DBS variando o tempo no DBS (2 s, 5 s, 10 s e 10 min) e mantendo o tempo constante do PTHT de 10 s é caracterizada na Figura 4.13b. Analisando estes dados conjuntamente com os da Figura 4.12 pode-se concluir que, para tempos de imersão na solução de DBS inferiores a 3 min, as taxas de adsorção são independentes do tempo t₂. Para tempos maiores (10 min) há um aumento da taxa de adsorção mostrando uma transferência mais efetiva da camada de DBS sobre a camada de PTHT, mas seguida de uma rápida saturação após 6 bicamadas. Estes dados são referentes à solução de PTHT com concentração de 0,06 mg.mL⁻¹ e DBS de 10⁻² mol.L⁻¹.

O estudo acima mostrou uma otimização na deposição das bicamadas de PTHT/DBS em tempos curtos, menor que 3 min em ambas soluções de PTHT e DBS. Resta saber qual a influência da concentração da solução de DBS no crescimento das bicamadas. Assim foi feito um estudo da formação de filmes auto-organizados utilizando os seguintes tempos imersão por: 1 minuto (t₁) na solução de PTHT (0,06 mgmL⁻¹) e por 10 segundos (t₂) na solução de DBS. As concentrações de DBS utilizadas neste experimento estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Concentração de DBS na produção de filmes SA de 20 bicamadas de PTHT/DBS.

Amostra	A1	A2	A3	A4
C _{DBS} (M)	1	2.10⁻²	4.10 ⁻³	2.10 ⁻³

As Figuras 4.14a e 4.14b apresentam as intensidades da absorção em 200 nm e 325 nm, respectivamente, em função do número de bicamadas de PTHT/DBS para várias concentrações de DBS em solução (Tabela 4.1). Pode-se observar que a taxa dA/dN varia consideravelmente com a concentração de DBS para a intensidade da absorbância em 200 nm, posição de transição óptica envolvendo tanto o PTHT quanto o DBS. Já a taxa de absorção do PTHT varia em menores proporções com a concentração de DBS na região espectral de 325 nm relativa a transição somente no



PTHT. Este resultado sugere que o DBS e o PTHT estão sendo incorporados em forma de camadas.

Figura 4.14. Intensidade da absorção em 200 nm (a) e 325 nm (b) em função da concentração de DBS para filmes auto-organizados de 20 bicamadas de PTHT/DBS.

A dependência da taxa de adsorção em função da concentração de PTHT e DBS é apresentada na Figura 4.15, para a absorbância do PTHT (325 nm) e PTHT/DBS (200 nm). Na Figura 4.15a verifica-se há um aumento significativo na adsorção das bicamadas PTHT/DBS com o aumento da concentração da solução de PTHT, o que está relacionado com o aumento de sítios disponíveis na superfície do filme para adsorção do DBS. Na Figura 4.15b uma saturação na taxa de para concentrações de DBS maiores que 10⁻² M, o que indica que acima desta concentração os sítios disponíveis para a adsorção de DBS já foram totalmente ocupados. A variação nas taxas de adsorção relacionadas ao DBS (220 nm) em função das concentrações das soluções de PTHT e DBS, mostra ainda que é possível ter-se um controle empírico da quantidade de DBS adsorvida. Este resultado é importante quando se deseja produzir filmes com diferentes graus de conjugação (Capítulo 5).



Figura 4.15. Taxa de adsorção (dA/dN) da bicamada de PTHT/DBS (200 nm) e da camada de PTHT (325 nm) em função da concentração de PTHT.

XXV. Conversão térmica dos filmes de PPV

Os filmes de PTHT com DBS precisam agora ser convertidos em PPV via eliminação térmica dos grupos de saída lateral, o tetrahidrotiofeno (Figura 3.11 – Capítulo 3).

XXV.1. Filmes casting e spin-coating

Filmes *casting* e *sping-coating* de PPV são convencionalmente (Figura 3.10 – Capítulo 3) obtidos a altas temperaturas (>200 °C) após conversão do PTHT e apresentam pequenos tamanhos efetivos de conjugação devido à formação de defeitos estruturais (oxidação) e desordem no plano do filme. Defeitos estruturais são responsáveis por quebra e terminação dos segmentos conjugados, diminuindo o tamanho efetivo das cadeias conjugadas. A forte interação entre cadeias nesses filmes produz canais eficientes de processos não radiativos, bem como o aumento do

acoplamento elétron-fônon e alargando as linhas espectrais. Os filmes *casting* de PPV estudados foram preparados utilizando a rota convencional de conversão térmica do PPV a altas temperaturas (230 °C) por várias horas (2 horas) sob vácuo de estufa (0,1 atm) e espessura entre 0,8 e 3,0 μm.

Neste trabalho mostramos, a seguir, que através da escolha adequada do contra-íon do polímero precursor é possível converter PPV a temperaturas inferiores a 115 °C e obter um controle empírico da distribuição dos segmentos conjugados, sem perda das propriedades ópticas do material. Além de reduzir a temperatura de conversão, contra-íons de cadeia longa oferecem rigidez estrutural à molécula de modo que a mesma possua uma conformação mais estendida no filme precursor além de agirem como espaçadores diminuindo a interação entre cadeias.

Os filmes *spin-coating* foram preparados a partir de uma solução contendo 1 mL de PTHT (1,6 mg.mL⁻¹), misturada a uma solução de DBS diluído em etanol (4 mg.mL⁻¹). A Tabela 4.2 mostra as massas de DBS utilizadas na produção dos filmes. A amostra S1 corresponde a um filme sem DBS. Os substratos utilizados foram de quartzo e de vidro previamente hidrofilizado para a deposição da solução de PTHT/DBS.

Tabela 4.2. Composição em massa de DBS na solução precursora PTHT.

Solução	S1	S2	S 3	S4	S5	S6	S7
Massa de DBS (mg)	0.0	0.4	0.8	1.2	2.0	3.0	6.0

O processo de conversão dos filmes *spin-coating* foi monitorado através de espectros de absorção na região do UV-Vis utilizando-se as soluções dadas na Tabela 4.2. O banho térmico (diagrama da Figura 3.14 - Capítulo 3) instalado ao espectrofotômetro foi utilizado para variar a temperatura de 80 a 115 °C. Na Figura 4.16, observa-se o processo de conversão a $T_{conv} = 110$ °C de dois filmes produzidos a partir das soluções S1 (a) e S5 (b) em atmosfera ambiente (ar) durante 3 h. Como referência (círculos abertos), estão presentes os espectros dos mesmos filmes *spin-coating* convertidos convencionalmente a 230 °C por 6 h sob vácuo (0,1 atm).

A Figura 4.16a mostra um pequeno deslocamento da banda de absorção referente à formação de estados não localizados π - π * do PPV (327 para 390 nm) após 3 h de conversão. Este resultado se refere à formação de pequenos segmentos conjugados através da eliminação parcial do tetrahidrotiofeno. A região espectral relacionada a estados localizados (200 a 270 nm) sofre uma pequena variação de intensidade, que está relacionada à alta estabilidade deste grupo de saída do PTHT quando contrabalançado pelo CI.



Figura 4.16. Processo de conversão monitorado por absorção óptica de filmes *spin-coating*. (a) Solução do polímero precursor PTHT (solução S1) do PPV e (b) solução PTHT/DBS (solução S5), ambos convertidos a 110 °C por 3 h em atmosfera aberta (ar). Em referência, os mesmos filmes foram convertidos a 230 °C por 6 h sob vácuo (—O—).

Quando utilizamos o DBS como contra-íon, em poucos minutos o processo de conversão quase se completa (Figura 4.16b). O deslocamento para o vermelho da banda de absorção relativa a estados não localizados muito se próxima da amostra convertida a 230 °C por 6 h sob vácuo. A variação energética no canto da banda na região de baixa energia com relação ao espectro convertido a alta temperatura deve-se a segmentos não conjugados (PTHT) no co-polímero PTHT/DBS que contêm Cl e que
são eliminados a temperaturas acima de 200 °C (Figura 3.9 Capítulo 3). Nestes espectros surge um ponto isosbético em 253 nm (λ_{isos}) indicando a existência de duas regiões espectrais distintas acima e abaixo do mesmo. Na Figura 4.16b torna-se claro que durante o tempo de conversão há uma diminuição de intensidade da banda de absorção abaixo de λ_{isos} (transições de estados localizados do sal arilsulfônicos ou anéis fenila) enquanto que, acima de λ_{isos} surge uma banda de absorção atribuída a transições de estados não localizados do PPV devido à formação de segmentos conjugados de PPV. Cada tamanho de segmento conjugado do PPV está associada a uma energia de transição e sua distribuição de tamanhos é responsável pela banda de absorção do PPV entre 327 nm e 510 nm.

O processo de conversão térmica do filme de PTHT/DBS (solução S5) tratado a 110 °C (Figura 4.16b) é melhor caracterizado na Figura 4.17 através da variação da intensidade da absorção integrada para comprimentos de onda $\lambda > \lambda_{isos}$ e $\lambda < \lambda_{isos}$, em função do tempo de conversão. Um ajuste simples (linhas sólidas) utilizando uma exponencial mostra os tempos característicos (τ_{conv}) associados a este processo. A seta indica o ponto (12 min) onde não há mais variações significativas na intensidade integrada para $\lambda < \lambda_{isos}$. Os tempos característicos de conversão são 4,3 min e 3,5 min para $\lambda > \lambda_{isos}$ e $\lambda < \lambda_{isos}$, respectivamente. A pequena variação da área na duas regiões espectrais, para tempos grandes (>12 min) sugere novamente que a conversão térmica do co-polímero obtido a partir da mistura PTHT/DBS é composta de dois processos distintos: um mais rápido (3 min) relacionado com a saída do tetrahidrotiofeno/DBS e outro de mais longa duração, que se refere a eliminação do grupo de saída do polímero precursor complexado com o contra-íon Cl, como pode ser visualizado nas curvas da Figura 4.17. Tempos rápidos de conversão a baixas temperaturas são importantes no processamento dos filmes de PPV, bem como na redução de processos de oxidação que ocorrem no processo convencional mesmo sob vácuo (ver seção 4.4.3). A descoberta, neste trabalho, da rápida conversão térmica do PPV a baixas temperaturas não encontra precedentes na literatura científica^[109].



Figura 4.17. Intensidade da absorção integrada para $\lambda > \lambda_{isos}$ (-0-) e $\lambda < \lambda_{isos}$) (-0-) em função do tempo de conversão para o filme de PTHT/DBS (solução S5) tratado térmico a 110 °C (Figura 4.16b). Os tempos característicos de conversão τ_{conv} foram obtidos utilizando um ajuste exponencial (linhas sólidas).

A dependência da cinética de conversão térmica em função da temperatura de conversão (T_{conv}) para filmes *spin-coating* obtida a partir da solução S5 é dada pela Figura 4.18a. Nesta figura, tem-se a dependência da área integrada do espectro de absorção para $\lambda > \lambda_{isos}$ em função do tempo de conversão. Na Figura 4.18b, é apresentado o tempo característico τ_{conv} de conversão do PPV em função da temperatura de conversão. Filmes convertidos a $T_{conv}=115$ °C atingem o deslocamento total da banda de absorção em apenas 3 min. Este é o melhor resultado obtido para o PPV até o presente momento^[109]. Geralmente, conversão térmica de PPV é realizada no mínimo por duas horas em temperaturas acima de 200 °C.



Figura 4.18. (a) Intensidade da absorção integrada para $\lambda > \lambda_{isos}$ em função do tempo de conversão e tratamento térmico T_{conv} em atmosfera aberta para filmes *spin-coating* obtidos a partir da solução S5. (b) Tempo característico de conversão τ_{conv} utilizando um ajuste exponencial (linhas sólidas) em função de T_{conv} .

A distribuição de tamanhos de segmentos conjugados de PPV pode ser controlada a partir da formação do co-polímero apresentado Figura 3.11 do Capítulo 3, dependente da quantidade de DBS (x) incorporado ao PTHT. Filmes obtidos a partir de quantidades distintas de DBS (Tabela 4.2) e convertidos a 110 °C por 180 min apresentam espectros de absorbância dados pela Figura 4.19a. A medida que a concentração de DBS aumenta, a banda de absorção relacionada com transições π - π * não localizadas se desloca para o vermelho, consistente com a formação de segmentos conjugados maiores e com o modelo de oligômeros sugerido no capítulo 2. A diminuição da intensidade espectral na região de altas energias (190 a 270 nm) com o aumento da concentração de DBS está relacionado a eliminação do grupo de saída tetrahidrotiofeno. O deslocamento espectral do canto da banda de absorção (λ_{edge}) para o baixas energias apresenta uma saturação em 503 nm Figura 4.19b) para soluções S6 e S7, 4 nm menor do que observado no filme convertido convencionalmente (230 °C por 6 h em vácuo de 10⁻⁵ mbar)^[74]. Este resultado acima mostra que é possível controlar a distribuição de tamanhos de segmentos conjugados ao longo das cadeias de PPV de modo seletivo e a baixas temperaturas de conversão, com propriedade equivalente àquelas produzidas por processos padrão de conversão.



Figura 4.19. (a) Dependência dos espectros de absorção para filmes *spin-coating* PPV convertidos a 110 °C por 180 min em função da concentração de DBS. O espectro (*) do filme com a solução S1 não convertido dado como referência (linha contínua). (b) Saturação da banda de absorção (deslocamento para o vermelho) em função da massa de DBS. O valor do canto da banda de absorção para um filme S5 convertido a 230 °C por 6 h em vácuo também está presente.

Os espectros de absorção na região espectral do UV-Vis dos filmes *spin-coating* sobre vidro (BK7) hidrofilizado produzidos a partir de uma solução de PTHT (S1) e PTHT/DBS (S5) estão presentes na Figura 4.20a e Figura 4.20b, respectivamente. Os filmes foram convertidos a várias temperaturas (25, 50, 100, 150, 200 e 230 °C) sob vácuo por 2 horas. Os espectros de absorção referentes ao filme de PTHT (Figura 4.20a) mostram que a conversão térmica só é efetivamente iniciada a partir de 150 °C com um deslocamento da banda de absorção para o vermelho (região de maior tamanho de segmentos conjugados). A conversão é completada parcialmente

apenas acima de 200 °C, como descrito convencionalmente na literatura^[74,117-120]. No entanto, para os filmes de PTHT/DBS a conversão térmica ocorre a partir de 100 °C, como apresentado na Figura 4.20b. Este fato é caracterizado pelo pequeno deslocamento do máximo da banda de absorção a partir de 100 °C quando comparado com o espectro convertido a 230 °C.



Figura 4.20. Espectros de absorção óptica na região de 350 a 600 nm de filmes *spin-coating* de (a) PTHT (solução S1) e (b) PTHT/DBS (solução S5) convertidos a 25, 50, 100, 150, 200 e 230 °C por 2 horas sob vácuo. Os espectros dos filmes convertidos a 230 °C foram deslocados em sua linha de base.

XXV.2. Caracterização química

XXV.2.7. Medidas de análise elementar

Os dados da Tabela 4.3 demonstram a evolução da eliminação do tetrahidrotiofeno, através do elemento enxofre S, para a solução S1 sem DBS (Fabela 4.2) em função do tratamento térmico sob vácuo. Verifica-se uma quantidade

relativamente grande de S para as temperaturas de 25 e 110 °C, demonstrando o baixo grau de conjugação do PPV verificado no pequeno deslocamento da banda de absorção para a solução S1 nas Figuras 4.16a e 4.21a. Teoricamente, espera-se uma concentração de 94,1 % de C e 5,9 % de H para a conversão do PTHT (solução S1), admitindo que o grupo de saída tetrahidrotiofeno e o íon Cl são totalmente eliminados do filme (esquema i na Figura 3.5 – capítulo3). No entanto, para a amostra obtida da solução S1 convertida a 230 °C existe ainda uma porcentagem residual de S devido a presença de grupos sulfônico de saída e do Cl como contra-íon. A diferença percentual de 2,4 % entre os valores experimental e teórico deve-se ao fato da conversão não ser total a 230 °C e a presença de resíduos, tal como, água e carbonila^[118].

Tabela 4.3 Análise elementar da amostra feita a partir da solução S1 a temperatura ambiente (25 °C) e após ser tratada termicamente a 110 °C e 230 °C sob vácuo. Os valores esperados teoricamente para conversão a 230 °C também estão presentes.

T _{conv.} (exp.)	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
25 °C	0,05	60,22	6,89	7,23
110 °C	0,00	77,6	5,83	2,18
230 °C	0,06	91,28	6,04	0,24
T _{conv.} (teor.) - 230 °C	0,00	94,10	5,90	0,00

Para a amostra contendo DBS, solução S5, a medida de analise elementar é apresentada na Tabela 4.4. Como pode se observado nesta tabela, há uma baixa eliminação S, quando comparado com o resultado anterior, demonstrando a permanência do DBS no filme. Para a conversão a 110 °C são esperados teoricamente os valores de 65,3 % de C, 6,4 % de S, 7,2 % de H, 4,6% de Na, 7,0% de Cl e 9,5 % de O, assumindo a permanência do DBS na matriz polimérica. Na avaliação deste resultado não foi considerada a presença do tetrahidrotiofeno na amostra. A diferença de 6 pontos percentual entre os valores teórico e experimental para a quantidade de C mostra que a quantidade de DBS utilizada não é suficiente para substituir totalmente o contra-íon Cl nos grupos de saída do polímero precursor, o que diminui a quantidade percentual relativa dos elementos químicos analisados. Os resultados obtidos para as amostras tratadas a 230 °C mostram um aumento relativo da concentração de C com

uma diminuição percentual de S, que se deve à eliminação residual do grupo tetrahidrotiofeno, complexado com o contra-íon Cl ,que é eliminado a altas temperaturas (>200 °C). A quantidade de S final é proveniente do grupo -SO₃ do DBS, mostrando que esta molécula permanece na matriz polimérica mesmo a altas temperaturas de conversão térmica, que são confirmadas por medidas de IR apresentados na próxima seção.

Tabela 4.4. Análise elementar da amostra feita a partir da solução S5 a temperatura ambiente (25 °C) e após o termicamente térmico a 110 °C e 230 °C sob vácuo. Os valores esperados teoricamente para conversão a 110 °C também estão presentes, levando-se em conta a concentração de 4,6% de Na, 7,0% de Cl e 9,5 % de O.

T _{conv} .	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)
25 °C	0,00	59,37	7,95	9,39
110 °C	0,00	59,59	7,81	6,36
230 °C	0,02	61,16	7,53	5,65
T _{conv.} (teor.) - 110 °C	0,00	65,30	7,20	6,40

XXV.2.8. Medidas de infravermelho

O processo de conversão térmica do PPV desenvolvido neste trabalho foi estudado pela técnica de infravermelho. Ênfase foi dada à eliminação dos radicais de saída e a formação grupos químicos associados a defeitos estruturais.

Na Figura 4.21 observa-se um espectro de IR na região de 700 a 1800 cm⁻¹ para o filme de *Cast*-PPV sobre um substrato de silício hidrofilizado e convertido a 230 °C por 2 horas sob vácuo. A posições indicadas se referem a: 1) C=C do *cis*-PPV (868 cm⁻¹), 2) C=C do *trans*-PPV (962 cm⁻¹), 3-4) C-O-C (1172 e 1214 cm⁻¹), 57) C=C do grupo Fenil (1420, 1517 e 1600 cm⁻¹), 8) Carbonila C=O (1690 cm⁻¹) e 9) Ester C=O (1745 cm⁻¹)^[77]. Os modos vibracionais de importância para análise química no processo de conversão do PPV são os localizados em 962 cm⁻¹ e 1690 cm⁻¹ por estarem correlacionados a conjugação do PPV e a oxidação da cadeia com a quebra de conjugação, respectivamente. O pico da ligação C-H (não aparente neste gráfico), que também está relacionado à conversão térmica do PPV se localiza em 2956 cm⁻¹, presente tanto no PTHT quanto no PPV. No entanto, apresentam relações de intensidades diferentes^[103,119].



Figura 4.21. Espectros de IR de um filme *Cast*-PPV convertido a 230 °C por 2 horas sob vácuo sob substrato de silício polido. Os picos aparentes indicados se referem a: 1) C=C do *cis*-PPV (868 cm⁻¹), 2) C=C do *trans*-PPV (962 cm⁻¹), 3-4) C-O-C (1172 e 1214 cm⁻¹), 5-7) C=C do grupo Fenil (1420, 1517 e 1600 cm⁻¹), 8) Carbonila C=O (1690 cm⁻¹) e 9) Éster C=O (1745 cm⁻¹)^[77].

A caracterização da conversão térmica do PPV foi feita através de medidas de IR de filmes *Cast* das soluções S1 e S5 preparados sobres substratos de CaF₂, que possuem uma janela óptica na região de 800 a 4000 cm⁻¹. Na Figura 4.22 observa-se espectros de IR em função da temperatura do tratamento térmico, realizado por 2 h sob vácuo para um filme precursor *Casting* de PTHT (S1) e PTHT/DBS (5). Nos espectros dos filmes obtidos a temperatura ambiente (25 °C) e tratados a 110 °C não é aparente o pico relacionado à formação do grupo carbonila (1690 cm⁻¹), mas verifica-se o pico do grupo -SO₃ (1192 cm⁻¹) da molécula de DBS para os filmes preparados com a solução S5.



Figura 4.22. Dependência do espectro de IR com a variação a temperatura de conversão térmica de dois filmes *Cast* das soluções S1 e S5 obtidos sobre substratos de CaF₂.

Após o tratamento térmico a 110 °C do filme produzido com a solução S5, o espectro de IR na Figura 4.22 mostra o aparecimento do pico relacionado a ligação C=C, indicando a conversão do PPV. Neste espectro não há evidencias de formação de carbonila, mesmo tratando a amostra em atmosfera ambiente por 15 h. Entretanto, ele comprova a permanência do DBS na matriz polimérica (PPV), indicado pelo grupo SO_3 em 1192 cm⁻¹. Este resultado confirma as medidas de análise elementar (seção anterior) com a alta porcentagem final de S. Para o filme da solução S1, após a conversão térmica a 230 °C por apenas 2 horas sob vácuo (0,1 atm), o espectro de IR apresenta um pico acentuado em 1690 cm⁻¹, resultado da incorporação de carbonila, e em 960 cm⁻¹ indicando a o aumento das ligações -C=C- do grupo vinil na conversão do PTHT em PPV.

O acompanhamento mais detalhado dos espectros de IR de filmes preparados com a solução S1 é apresentado na Figura 4.23a para diferentes temperaturas de conversão. O tratamento térmico foi feito por 2 horas sob vácuo (sem DBS). À temperatura ambiente (24 °C) é evidente a grande quantidade de água (3450 cm⁻¹) presente na amostra mesmo após secagem em vácuo por 12 horas. A formação do grupo carbonila (1690 cm⁻¹), responsável pela introdução de defeitos estruturais na cadeia de PPV, torna-se detectável a partir de 150 °C, mesmo fazendo a conversão sob vácuo. A formação da cadeia conjugada do PPV (*trans*-PPV) é confirmada pela presença do a estrutura C=C em 965 cm⁻¹, a partir de 100 °C. Estes dados confirmam as diferenças encontradas entre os valores experimental e teórico encontrados na análise elementar referente a presença de oxigênio para a amostra S1 (Tabela 4.3).



Figura 4.23. Espectros de IR de filmes *Cast* obtidos a partir das soluções S1 (a) e S5 (b) preparados sob substratos de CaF₂ e tratados termicamente de 25 a 230 °C em vácuo. Os principais picos referentes às ligações C=C (*trans*-PPV) estão indicados.

O mesmo estudo foi realizado para o filme obtido da solução S5 (PTHT/DBS) como mostra a Figura 4.23b. Observa-se que a partir de 100 °C há um aumento considerável na intensidade espectral do modo vibracional C=C em 965 cm⁻¹, relacionado aumento da conjugação do PPV a partir de 100 °C acompanhado por uma

diminuição do pico C-H (2956 cm⁻¹), confirmando a formação da cadeia conjugada (C=C). A partir de 150 °C há o aparecimento do grupo carbonila (1690 cm⁻¹). O pico em 1192 cm⁻¹ que está associado ao grupo SO_3 devido à inclusão DBS está indicado na Figura 4.23b e permanece durante todo o tratamento térmico. Este dado mostra que o DBS não é eliminado durante o processo de conversão permanecendo na matriz polimérica (PPV) mesmo a altas temperaturas. Estes dados confirmam os resultados de medidas de análise elementar apresentados anteriormente.

XXV.2.9. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica do polímero precursor PTHT (solução S1), assim como outras técnicas de análise térmica, tem sido realizada para investigar os mecanismos que envolvem o processo de eliminação térmica na conversão do PPV^[101,119]. Deste modo, sem a pretensão de realizar um estudo completo do processo de conversão térmica do PPV, esta técnica foi utilizada como análise complementar da cinética de conversão térmica a baixa temperatura do PPV utilizando o DBS como contra-íon. Foram preparadas duas amostras a partir da solução S5 através da secagem da mesma em vácuo por 24 horas até formar um filme espesso que depois foi raspado e analisado. O experimento foi feito em um fluxo de ar de 90 mL.min⁻¹ em duas etapas: (a) um aumento rápido de temperatura de 25 °C para 80 °C com um tempo de espera de 1 hora para eliminação dos resíduos de água e (b) uma rampa de aumento de temperatura numa taxa de 5 °C.min⁻¹ até atingir 300 °C. A etapa (a) de préaquecimento no presente experimento é fundamental para eliminar a possibilidade de medida de perda de massa por eliminação de água nas amostras. O tempo de espera e temperatura foram escolhidos com base nas medidas de IR da Figura 4.23, que mostram que acima de 50 °C a concentração de água nos filmes PTHT/DBS diminuem drasticamente.



Figura 4.24. (a) Análise térmica gravimétrica (TGA) de duas amostras (1) e (2) obtidas a partir da solução S5 (PTHT/DBS) e (b) derivada das curvas de TGA.

A Figura 4.24a mostra a perda de massa em função do aumento da temperatura para duas amostras idênticas, (1) e (2), obtidas a partir da solução S5. Após a etapa (a) de pré-aquecimento, os valores iniciais de massa (80 °C) são menores que 100 %, o que mostra a eliminação de residual de água nas amostras. Com a variação da temperatura de 80 °C para 230 °C, verifica-se uma perda de massa média de 10 % para as duas amostras, como indicado na Figura 4.24a. Comparando com os dados de análise elementar, verifica-se que nesta variação de temperatura há uma perda (Tabela 4.4) de massa de da ordem de 4% para os elementos químicos analisados (N, C, H, S), além da quantidade de Cl presente no material que é de aproximadamente 7%, totalizando um valor de 11% de material eliminado termicamente. Portanto podemos concluir que os dados de TGA estão de pleno acordo com os já analisados. A metodologia adotada permitiu ainda excluir os efeitos da presença de água no material. O gráfico da derivada das curvas (1) e (2), Figura 4.24b, mostra apenas um mínimo (ponto de inflexão) que pode ser associado a apenas um processo de eliminação térmica em 110 °C, relacionada com a saída do grupo lateral tetrahidrotiofeno complexado com o DBS. Acima de 250 °C é esperado ainda uma perda de massa residual devido a eliminação do grupo de saída do PPV complexado com o contra-íon Cl, como verificado na literatura^[101,119].

XXV.3. Filmes LB

A adição do DBS para a formação de filmes LB de PTHT apresenta uma outra propriedade de importante conseqüência, a conversão dos filmes LB-PPV a temperaturas baixas (<100 °C). O tetrahidrotiofeno, quando contrabalançado pelo DBS, A substituição do Cl pelo DBS do PTHT mostrou ser um grupo de saída mais eficiente sem prejuízo das propriedades ópticas dos filmes, quando comparadas com o processo de conversão convencional. A cinética de conversão dos filmes LB-PPV a baixas temperaturas foi acompanhada por absorção ótica do mesmo modo que nos filmes *spin-coating*. Na Figura 4.25a é apresentado o espectro de absorção em função do tempo de conversão para um filme LB de 20 monocamadas durante 120 min em atmosfera ambiente ($T_{conv} = 90$ °C). Para comparação, encontra-se presente o espectro de um filme LB-PPV convertido a 230 °C por 6 h sob vácuo.

O deslocamento da banda envolvendo transições entre estados não localizados π - π^* reflete a formação de segmentos conjugados do PPV. Em relação aos filmes *spincoating* observa-se que o canto da banda de absorção possui um deslocamento maior para o vermelho (510 nm) demonstrando um alto grau de conjugação das cadeias nos filmes LB-PPV. Este deslocamento e a resolução de estruturas vibracionais no canto da banda, mesmo a 300 K, indicam uma melhora no processamento de filmes pela técnica LB. Observa-se ainda, nesta figura, um ponto isosbéstico separando às bandas de transição eletrônica entre estados localizados $\lambda < \lambda_{isosb.}$ e estados não localizados $\lambda > \lambda_{isosb.}$



Figura 4.25. Monitoramento do processo de conversão térmica do filme LB-PPV. (a) Espectro de absorção em função do tempo de conversão para um filme LB de 20 monocamadas convertido a 90 °C durante 120 min em atmosfera ambiente. Como comparação encontra-se o espectro de um filme LB-PPV convertido a 230 °C por 6 h sob vácuo. (b) Dependência da intensidade integrada do espectro de absorção abaixo e acima do ponto isosbéstico (λ_{isos}) demonstrado uma correlação entre as duas regiões do espectro. As curvas contínuas são ajustes exponenciais com tempos característicos de 4,9 min ($\lambda > \lambda_{isos}$) e 4,2 min ($\lambda < \lambda_{isos}$).

A cinética de formação da banda de absorção do PPV em função do tempo de conversão é melhor representada na Figura 4.25b, através da dependência da intensidade integrada do espectro de absorção abaixo e acima do ponto isosbéstico. Tempos característicos de 4,9 min e 4,2 min foram obtidos para a temperatura de conversão de 90 °C através de ajuste exponencial para as duas regiões, respectivamente. Novamente os tempos estão relacionados com a saída do grupo tetrahidrotiofeno ($\lambda < \lambda_{isos}$) e com a respectiva formação dos estados não localizados do PPV ($\lambda > \lambda_{isos}$). O tempo característico de formação da banda de absorção associada aos

estados não localizados de 4,9 min (Figura 4.25b) é o mesmo que os filmes *spin-coating* convertidos a 110 °C. O que demonstra que o tipo de empacotamento molecular devido a técnica de produção dos filmes de PTHT/DBS é fundamental na processo de conversão, uma vez que nos filmes LB espera-se que as cadeias poliméricas estejam mais estendidas e ordenadas (como será mostrado no Capítulo 5) e ainda devido ao tipo de deposição (tipo Z).



Figura 4.26. (a) Dependência do λ_{edge} com o tempo de conversão térmica para filmes LB-PPV 40 monocamada (MC) convertidos a 80 °C e 90 °C. (b) Dependência do λ_{edge} com o tempo de conversão térmica para filmes LB-PPV de 20, 40 e 60 MC convertidos a 90 °C. No detalhe é apresentada a dependência do tempo característico de conversão (τ) em função da espessura do filme LB.

A dependência do deslocamento do canto da banda de absorção (A_{edge}) com o tempo de conversão térmica para filmes LB-PPV de 40 monocamada (MC), convertidos a 80 °C e 90 °C em atmosfera ambiente, está indicado na Figura 4.26a. Pode-se ver da saturação do canto da banda de absorção em 510 nm (Figura 4.25a)

que o PTHT com DBS em filmes LB já está convertido em 20 minutos à temperatura de 90 °C. A dependência do tempo característico de conversão (τ_{conv}) com a espessura do filme LB é mostrado na Figura 4.26b. Grupos de saída como o tetrahidrotiofeno são eliminados do filme durante a conversão. O detalhe desta figura mostra uma variação do tempo τ_{conv} de 10 a 13 min, obtido por ajuste exponencial do deslocamento do canto da banda de absorção quando a espessura do filme é mudada de 20 para 60 camadas, respectivamente. Este experimento demonstra que a influência da espessura do filme no processo de eliminação dos grupos de saída durante a conversão.

Apesar desta técnica fornecer resultados mais promissores no processamento dos filmes PPV/DBS, não foi possível ter um controle da distribuição de segmentos conjugados com a variação da concentração do DBS no PTHT. Isto se deve ao fato de que os filmes de Langmuir de PTHT/DBS serem mais estáveis com quantidades grandes de DBS. Filmes de Langmuir instáveis afetam a homogeneidade na transferência das monocamadas. Entretanto o processamento de filmes LB-PPV a partir de um polímero precursor substituídos mostrou-se capaz de produzir filmes homogêneos com controle de espessura ao nível de monocamadas moleculares. A adição do DBS no PTHT permitiu tanto a formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett quanto à conversão destes a baixa temperatura, sem prejuízo de suas propriedades óticas. Comparados aos filmes *spin-coating* de PTHT/DBS, os filmes LB puderam ser convertidos a mais baixa temperatura (90 °C) apresentando as mesmas características de fotoluminescência.

Na Figura 4.27 se encontra imagens de AFM do filme LB-PPV de 20 monocamadas convertido a 90 °C por 180 min em atmosfera ambiente. Observa-se na escala de 2 µm (Figura 4.27a) a presença de platores indicando uma não homogeneidade na deposição das multicamadas. Estas podem estar associadas a formação de agregados durante o processo de compressão do filme Langmuir de PTHT/DBS. Na escala menor, 500 nm (Figura 4.27b), observa-se então que a superfície é homogênea. Assim, apesar de se encontrar propriedades óptic as excelentes nestes filmes as interações entre cadeias poliméricas devem ser ainda consideráveis.



Figura 4.27. Imagens de Microscopia de Força Atômica de um filme LB-PPV de 20 monocamadas convertido a 90 °C por 180 min em atmosfera ambiente em uma escala de (a) $2 \mu m e$ (b) 500 nm.

XXV.4. Filmes SA

Após a deposição das bicamadas de PTHT/DBS, os filmes são submetidos ao tratamento térmico para conversão em PPV. A Figura 4.28a mostra a evolução do processo de conversão térmica a 110 °C de um filme SA com 20 bicamadas de PTHT/DBS sobre quartzo em condições ambientes. Os espectros de absorção foram medidos a cada 2 minutos durante 2 horas e apresentam um ponto isosbéstico (λ_{isosb}) por volta de 270 nm. Esse ponto define o limite das duas regiões espectrais já discutidas anteriormente. Abaixo de λ_{isosb} , as transições ópticas se devem a estados localizados e, acima desse ponto, a estados não localizados em segmentos conjugados de PPV de tamanhos diferentes, relacionados às bandas π - π^* acopladas com os estados vibracionais. À medida que o tempo de conversão aumenta, os estados localizados diminuem ao mesmo tempo em que os estados não localizados são formados.



Figura 4.28. Processo de conversão a 110 °C de um filme SA com 20 bicamadas de PTHT/DBS. Detalhe mostra a intensidade integrada e normalizada em função do tempo de conversão para $\lambda < \lambda_{isosb}$ (—O—) e $\lambda > \lambda_{isosb}$ (—D—).

A dinâmica de conversão corresponde à eliminação dos grupos de saída (estados localizados) e à formação de segmentos conjugados maiores, o que pode ser visto pelo deslocamento para o vermelho da banda π - π^* de estados não localizados. O detalhe da Figura 4.28 mostra a evolução da intensidade integrada e normalizada em função do tempo de conversão para $\lambda < \lambda_{isosb.}$ (círculos) e $\lambda > \lambda_{isosb.}$ (quadrados). O processo de conversão do PTHT (não conjugado) em PPV está diretamente relacionado com a estabilidade do grupo de saída tetrahidrotiofeno. Este grupo é mais estável quando contrabalançado por um contra-íon originado de ácidos fortes como o HCl, convencionalmente utilizado na a preparação dos precursores do PPV, o que leva a necessidade de se utilizar altas temperaturas de conversão (>200 °C) por longos períodos (6h) sob vácuo^[74,120]. Entretanto, quando o contra-íon Cl é substituído pelo contra-íon DBS de cadeia longa (base forte), o grupo tetrahidrotiofeno fica muito

menos estável termicamente, o que permite um processo de conversão a temperaturas mais baixas (~115 °C) em um curto espaço de tempo (até 3 min), além de se ter à vantagem do processo ser realizado em atmosfera aberta (veja a seguir).



Figura 4.29. Espectro UV-Vis do filmes SA de PTHT/DBS com 20 bicamadas, antes e depois de convertido a 110 °C e 230 °C por 2 horas sob vácuo.

A Figura 4.29 mostra espectros de absorção óptica de um filme SA de 20 bicamadas, na região dos estados não localizados do PPV, antes (PTHT/DBS) e depois do tratamento térmico a 110 °C e 230 °C por duas horas sob vácuo. Observa-se que os espectros de PPV possuem máximos de absorção em 450 nm e há um ligeiro deslocamento do canto da banda para o vermelho (~ 10 nm) para o filme convertido a mais baixa temperatura (110 °C). Este deslocamento deve-se a menor geração de defeitos estruturais, tal como o grupo carbonila, durante o processamento do filme promovendo um maior grau de conjugação das cadeias polimérica. Como nos casos do filmes de PPV preparados pelas técnicas *spin-coating* e LB, este efeito fica mais evidente nos filmes SA por serem extremamente finos e, portanto, mais expostos à ação da oxidação no seu volume.



Figura 4.30. (a) Espectros de absorbância dos filmes SA de 20 bicama das de PPV/DBS com tempos distintos de imersão no PTHT (t_1) convertidos 110 °C por 30 min sob vácuo. (b) Espectros de absorção normalizados em 450 nm.

Os filmes produzidos variando o tempo de imersão na solução de PTHT (t₁) foram tratados termicamente a 110 °C por 30 min para conversão do PPV. Os espectros de absorbância dos filmes SA de PPV/DBS podem ser vistas na Figura 4.30a. Nesta figura a banda de absorção na região dos estados não localizados do PPV mostram-se idênticas e independentes do tempo t₁ com o mesmo deslocamento para o vermelho, indicando assim que os filmes apresentam a mesma distribuição de segmentos conjugados, com alto grau de conjugação. Mas é importante salientar que esta pequena variação não é suficiente para causar mudanças na região espectral responsável pela conjugação do PPV. Além do mais, é esperada uma pequena alteração na quantidade de massa adsorvida nas bicamadas de PTHT/DBS, uma vez que há tempos longos de imersão, além dos processos de adsorção e dessorção, deve-





se considerar o processo de difusão do DBS por se tratar de uma molécula pequena comparada ao PTHT.

Figura 4.31. (a) Dependência do espectro de absorção com a concentração de DBS (amostras A1 a A4). (b) Posição do máximo da absorção em comprimento de onda em função da concentração de DBS. O experimento demonstra o controle do tamanho de conjugação do PPV.

Filmes SA de 20 bicamadas foram preparadas com diferente concentrações de DBS segundo a Tabela 4.1 e convertidas a 110 °C por 30 minutos em vácuo, controlando assim a o tamanho dos seguimentos conjugados. Este controle só é possível porque o processo de conversão a baixa temperatura é seletivo em relação à eliminação dos grupos de saída contendo DBS ou Cl. Como demonstramos, segmentos onde houve a incorporação do DBS serão convertidos mais rapidamente. A variação da posição dos máximos dos espectros de absorção (Figura 4.31a) na região dos estados não localizados do PPV (350 nm a 500 nm) com a concentração de DBS demonstra que é possível controlar o tamanho dos seguimentos conjugados em filmes SA, como já realizado para filmes *spin-coating*^[109]. Este experimento também mostra que o DBS é incorporado na cadeia do PTHT através da sua substituição com o íon Cl. Isto ocorre mesmo durante os intervalos de tempo curtos em que cada nova camada de

PTHT é melhorada na solução de DBS. A variação do máximo da intensidade da absorbância reflete a dependência linear do momento de dipolo induzido durante a transição óptica com o tamanho de conjugação. Na Figura 4.31b é mostrado o deslocamento da posição do máximo da banda de absorção, em comprimento de onda em função da concentração de DBS.



Figura 4.32. Imagem de Microscopia de Força Atômica de um filme SA-PPV de 2 bicamadas sob quartzo convertido a 110 °C por 30 min em atmosfera ambiente.

Na Figura 4.32 está presente uma imagem de Microscopia de Força atômica de um filme SA-PPV de apenas 2 bicamadas de PTHT/DBS (processamento igual a amostra A1) mostrando que a superfície é toda recoberta numa escala de 1 µm, não sendo aparente a formação de agregados. A homogeneidade na deposição do PPV processado pela técnica SA (Figura 4.32) demonstra a melhora obtida nas propriedades óptica de filmes de PPV.

Nos itens anteriores ficou demonstrado que filmes de PPV podem ser convertidos a baixas temperaturas com alto grau de conjugação através da escolha adequada do contra-íon do polímero precursor, independente da técnica de processamento dos filmes. O melhor resultado sobre conversão térmica do PPV, até o presente momento, é de 3 minutos a 115 °C em atmosfera ambiente sem prejuízo para suas propriedades ópticas. A comparação entre as técnicas (*pin-coating*, SA e LB) de processamento dos filmes de PPV apresentou resultados distintos que está ligado a

morfologia do empacotamento molecular^[121]. De modo geral, os filmes apresentam propriedades ópticas melhores que as obtidas convencionalmente.



Figura 4.33. Evolução temporal dos espectros de absorbância integrada na região $\lambda > \lambda_{isosb}$ para filmes LB-PPV (———), SA-PPV (———) e *spin-coated* (— —) PPV convertidos a 90 °C durante 3 horas sob atmosfera ambiente. As linhas sólidas representam o ajuste por uma função exponencial.

A Figura 4.33 mostra o monitoramento do processo de conversão térmica por medidas da área das curvas de absorção para $\lambda > \lambda_{isosb} = 270$ nm, para os seguintes filmes: *spin-coating* (Solução S5), auto-organizado (Amostra A1) e filme de LB-PPV de 20 monocamadas. O tratamento térmico foi realizado a 90 °C em atmosfera ambiente por 3 horas. Esta banda se desloca para o vermelho e alcança uma saturação para tempos maiores que 20 min como resultado do aumento do grau de conjugação das cadeias de PPV. As curvas de intensidade integrada no espectro de absorção para $\lambda > \lambda_{isosb}$ versus tempo de tratamento térmico da amostra foram ajustadas com exponenciais crescentes. Este resultado mostra que a espessura e o empacotamento molecular podem influenciar na cinética de eliminação dos grupos de saída do PPV. Os tempos característicos de conversão (τ_{conv}) obtidos foram de 18 min, 17 min e 45 min em função da técnica de preparação: *spin-coating*, SA e LB, respectivamente. Esta figura mostra a rápida saturação da intensidade espectral para os filmes SA e LB, indicando que uma conjugação efetiva foi alcançada. O tempo característico τ_{conv} alto (cerca de 2,5 vezes maior) do filme *spin-coating* mostra que o processo de conversão térmica permanece ainda após 3 horas. Esta rapidez na formação da banda não localizada do PPV para os filmes SA-PPV e LB-PPV deve estar associado a maior facilidade de eliminação do grupo tetrahidrotiofeno pela melhor estrutura morfológica (menos empacotadas) e pela menor espessura dos filmes LB-PPV como é mostrado no próximo capítulo.

Neste capítulo foi demonstrado um caminho alternativo na obtenção de filmes ultrafinos de PPV, com alto grau de ordem e propriedades ópticas que demonstram, por exemplo, a menor geração de defeitos estruturais. Destaca-se a técnica de preparação de filmes auto-organizados (ou self-assemble - SA) pela grande vantagem de sua versatilidade abrindo novos caminhos para o controle da espessura de cada monocamada atômica. Entretanto, como nos filmes LB, os substratos devem ser tratados previamente para que haja interação do material estudado e os sítios da superfície do substrato. Esta interação é de grande importância, garantindo a formação de camadas uniformes e múltiplas camadas. Verificou-se ainda que o ordenamento devido à técnica de preparação dos filmes, como SA-PPV e LB-PPV, permitiu conversões térmicas a temperaturas mais baixas (~90 °C) sob atmosfera ambiente com alto grau de conjugação. As propriedades ópticas encontradas nestes filmes estão relacionadas a esta nova metodologia de conversão do PPV a baixas temperaturas utilizando-se o contra-íon DBS, que se caracteriza pela pequena incorporação de defeitos, como carbonilas, e pela baixa interação intercadeias, que atuam como canais não radiativos.

Os resultados apresentados demonstram a possibilidade da formação de filmes homogêneos de PPV pela técnica SA utilizando o DBS, inéditos até o presente momento. O processo de deposição foi caracterizado através de medidas absorção ópticas na região UV-Vis. Os filmes SA-PPV apresentaram uma boa resolução no espectro de emissão (espectro vibrônico) quando comparado àqueles obtidos em filmes LB, o que demonstra o alto grau de conjugação das cadeias de PPV e menor geração de defeitos estruturais nestes filmes. Os filmes SA apresentaram também um pequeno grau de ordenamento não observado em filmes preparados pelas técnicas usuais de *casting* ou *spin-coating* e uma mais baixa temperatura (~80 °C) de conversão.

CAPÍTULO 5

PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS FILMES DE PPV

Neste ponto destaca-se o estudo das propriedades ópticas dos filmes de PPV convertidos termicamente a baixas temperaturas. Com a escolha adequada do contraíon do polímero precursor (DBS) foi possível pela primeira vez converter rapidamente (3 minutos) o PPV a temperaturas inferiores a 100 °C,^[110,122] em atmosfera ambiente (Capítulo 4). As propriedades ópticas do material convertido a baixa temperatura são superiores àquelas preparadas convencionalmente a altas temperaturas (>200 °C) como apresentado na seção a seguir. A análise da forma de linha de absorção e emissão dos espectros ópticos obtidos ao longo deste trabalho, apresentados na seção 5.3, é baseada no modelo físico (Capítulo 2) de uma distribuição de segmentos conjugados ao longo das cadeias poliméricas e foi usado com sucesso para correlacionar morfologia (processamento) com as propredades ópticas dos filmes de PPV. Com a introdução do DBS obteve-se filmes LB altamente anisotrópicos apresentando um ordenamento molecular (seção 5.4). Estudos das propriedades ópticas revelam que estes filmes apresentam dicroísmo linear, birrefringência e emissão de luz linearmente polarizada, explicada pelo forte processo de transferência de energia entre os segmentos conjugados não alinhados para aqueles alinhados. Estes fenômenos ainda não tinham sido demonstrados para filmes LB-PPV^[93]. Finalmente, destaca-se o fenômeno de aumento da luminescência, pouco relatado na literatura, quando filmes de PPV são excitados em condições atmosféricas (ar). Trata-se de um fenômeno relacionado ao processo de fotooxidação aliado a parâmetros geométricos dos filmes, não considerados até o presente momento (seção 5.5).

XXVII. Efeitos da conversão térmica nas propriedades ópticas dos filmes de PPV

XXVII.1. Filmes Cast-PPV

A Figura 5.1 mostra espectros típicos de absorção e luminescência, a 300 K, de um filme *Cast*-PPV tratado termicamente (convertido do PTHT para o PPV sem

DBS) a 230 °C sob vácuo (0,1 atm) por 2 horas. No caso da absorção, o espectro é composto por duas bandas estreitas em 200 e 240 nm^[11,26,38,47], correspondentes às transições entre estados π - π^* localizados dos anéis aromáticos presentes no monômero do PPV. As transições envolvendo estados não localizados do PPV compõem uma região espectral entre 270 a 510 nm. Esta banda é formada por transições entre estados eletrônicos acoplados com o espectro vibracional oriundos de segmentos conjugados de diferentes graus de conjugação n^[74,118,121]. Nesta região espectral, observa-se uma baixa resolução da forma de linha com máximo em 440 nm.



Figura 5.1. Espectros típicos de absorção e emissão (fotoluminescência) de um filme *Cast*-PPV convertido a 230°C por 2 horas sob vácuo.

O espectro de luminescência tem sua origem nas transições na região energética de segmentos de grande tamanho de conjugação. Tipicamente apresenta 3 a 4 picos relacionadas com a estrutura vibracional, como mostra a Figura 5.1. Observa-se que a largura de linha do espectro a 300 K não permite uma boa resolução dos picos do espectro de emissão na região das réplicas de fônon. A largura dos picos é da ordem de 400 cm⁻¹, comparável a energia de fônon nestes materiais que são de 500 a 1.500 cm^{-1.[74,130-131]} Estes altos valores de largura de linha estão relacionados com a grande desordem estrutural encontrada nos filmes produzidos por esta técnica.

A dependência dos espectros de fotoluminescência em função da temperatura (15 K a 300 K) para o filme *Cast*-PPV mostram (Figura 5.2a) uma varia ção da forma de linha espectral relacionada à progressão vibracional. Para altas temperaturas, há um aumento de intensidade da parte vibracional do espectro e um deslocamento do mesmo para altas energias, indicado pelas setas na Figura 5.2a. Estes efeitos são uma conseqüência do deslocamento da distribuição de segmentos conjugados para graus de conjugação menores devido ao aumento da desordem térmica (por exemplo, torções^[23]), o que aumenta o acoplamento entre os estados vibracionais e eletrônicos. Com a temperatura, são ativados caminhos não radiativos eficientes (processos de nultifônon^[54], por exemplo) como mostra a dependência da intensidade integrada e normalizada a unidade em função da temperatura (Figura 5.2b). A intensidade espectral relativa diminui então para apenas 35 % a temperatura ambiente, mostrando a ativação térmica dos processos não radiativos. Estudos mais detalhados de conversão térmica a baixa temperatura são apresentadas a seguir.



Figura 5.2. (a) Espectros de PL & exc = 458 nm) em função da temperatura da amostra de um filme *Cast*-PPV convertido a 230 °C por duas horas sob vácuo. A linha de base das curvas de PL foi deslocada para melhor visualização dos espectros. (b) Dependência da intensidade integrada da PL do filme *Cast*-PPV em função da temperatura.

XXVII.2. Filmes spin-coating PPV

A qualidade dos filmes de PPV preparados por *spin-coating* e a eficiência no processo de conversão térmica a baixas temperaturas puderam ser estudadas com mais detalhes através de medidas de fotoluminescência (PL). Na Figura 5.3 são apresentados o espectros de PL obtidos a 15 K para filmes preparados com a solução S5, convertidos a 115 °C em atmosfera ambiente, e filmes preparados com as soluções S5 e S1 (sem DBS), convertidos a 230 °C por 6 h sob vácuo (0,1 atm). Essencialmente, os espectros apresentam a mesma posição dos picos e uma estrutura vibrônica bem resolvida, com largura de linha de aproximadamente 215 cm⁻¹. Tal característica é também encontrada em filmes de PPV de alta qualidade, encontradas na literatura utilizando-se o procedimento convencional de conversão^[9,26,43].



Figura 5.3. Comparação dos espectros de PL ($\lambda_{exc} = 458$ nm) obtidos a 15 K para filmes preparados com a solução S5, convertidos a 115 °C em atmosfera aberta, e filmes preparados com as soluções S5 e S1 (sem DBS), convertidos a 230 °C por 6 h sob vácuo (0,1 atm). A linha de base das curvas de PL foi deslocada para melhor visualização dos espectros.

A diferença entre os espectros de PL é maior quando as intensidades de emissão são comparadas. Para a amostra S5 convertida a 115 °C a PL é 2,3 vezes maior que as amostras convertidas a 230 °C. O aumento da eficiência quântica, com a diminuição da temperatura de conversão, tem sido explicado na literatura pela diminuição na mobilidade dos portadores em segmentos conjugados de pequeno comprimento^[123]. A menor mobilidade dos portadores implica em uma menor probabilidade das mesmas encontrarem centros supressores de luz que atuam como canais não radiativos^[74,118,124]. Já as medidas de absorção na Figura 4.8 mostram que filmes convertidos neste trabalho a baixas temperaturas possuem alto grau de conjugação. Outra explicação possível é a diminuição da geração de defeitos estruturais encontrados em filmes convertidos a baixas temperaturas. A resolução das linhas e a ausência de um deslocamento para altas energias do espectro de PL para a amostra S5 indicam que um número insignificante de defeitos foi gerado durante o tratamento térmico a 110 °C no ar. Em parte, a diminuição do tamanho efetivo de conjugação é consequência de defeitos químico-estruturais, gerados pela oxidação durante a conversão. Um exemplo deste tipo de defeito é o causado pelo grupo carbonila, responsável pelo deslocamento para o azul do espectro de emissão^[36].

A evolução dos espectros e PL em função da temperatura (20 K a 300 K) para filmes spin-coating de PPV (SC-PPV) produzidos a partir da solução S5 e convertidos termicamente por 180 min sob atmosfera ambiente a 110 °C e um filme convertido a 230 °C por duas horas sob vácuo é mostrada na Figura 5.4. A forma de linha apresenta as mesmas características relativas às intensidades dos picos na região das replicas de fônon no intervalo de 20 K a 300 K, ou seja, a intensidade das estruturas vibracionais aumenta com o aumento da temperatura. Isto indica um maior acoplamento elétron-fônon com o aumento da desordem térmica, como vimos anteriormente. A largura da linha de zero-fônon dos espectros dos filmes convertidos a 110 e 230 °C são de 242 cm⁻¹ e 324 cm⁻¹ a 20 K, e de 389 cm⁻¹ e 450 cm⁻¹ à temperatura ambiente, respectivamente. Observa-se ainda um deslocamento para o azul dos espectros dos filmes convertidos a 110 °C de 302 cm⁻¹ e a 230 °C de 260 cm⁻¹ quando a temperatura varia de 20 K para 300 K, o que significa que houve uma diminuição do grau de conjugação efetiva das cadeias poliméricas. Para o filme convertido a mais alta temperatura, o aumento da largura de linha, bem como o menor deslocamento para o azul a temperatura ambiente, demonstra uma maior

incorporação de defeitos estruturais no processo de conversão térmica a altas temperaturas. Comparado ao filme *Cast*-PPV sem DBS (seção 5.2.1), os filmes *spin-coating* PPV/DBS obtidos convencionalmente apresentam, à temperatura ambiente, uma largura de linha no espectro de emissão menor. Isto indica que o DBS, ao ser incorporado a cadeia do polímero precursor do PPV (PTHT), induz um estiramento das cadeias, minimizando a interação entre cadeias poliméricas laterais como se fosse um espaçador.



Figura 5.4. Espectros de PL (λ_{exc} = 458 nm) dependentes da temperatura (de 20 K a 300 K) de filmes SC-PPV (S5) convertidos termicamente por 180 min sob atmosfera ambiente a 110 °C (a) e um filme convertido a 230 °C por duas horas sob vácuo (b). A linha de base das curvas de PL foi deslocada para melhor visualização dos espectros.

O efeito da temperatura na intensidade espectral de emissão dos filmes SC-PPV com DBS convertidos a várias temperaturas (90, 100, 110 e 230 °C) é dado na Figura 5.5. É interessante notar que entre 40 K e 300 K a intensidade da luminescência decai apenas 15 % para a amostra convertida a 90 °C e mais significativamente (60%) para a amostra tratada a 230 °C. Esta queda pode ser correlacionada com o aumento de defeitos estruturais causados durante tratamento térmico a altas temperaturas dos filmes de PTHT/DBS para obter-se os filmes SC-PPV. Com o aumento de T_{conv} , observa-se nos espectros de IR (Capítulo 4 – seção 4.4.3.2) um aumento significativo do pico relacionado à formação do grupo carbonila acima de 150 °C, que está correlacionado a processos não radiativos^[77,125-126]. A baixas temperaturas de conversão a concentração de defeitos é baixa, o que justifica a pequena dependência na intensidade integrada da PL com a variação da temperatura. A recombinação não radiativa através da carbonila deve estar sendo ativada com o aumento da temperatura. Este resultado também demonstra que, mesmo convertendo os filmes de PPV em vácuo (0,1 atm na estufa), ocorrem reações de oxidação indesejadas.



Figura 5.5. Dependência da intensidade integrada da fotoluminescência (normalizada no máximo) em função da temperatura para filmes SC-PPV (S5) convertidos 90, 100, 110 °C por 180 min sob atmosfera ambiente e 230 °C sob vácuo por 2 horas.

XXVII.3. Filmes LB-PPV

A Figura 5.6 compara espectros de absorção e emissão entre os filmes LB-PPV convertidos a 80 e 90 °C em atmosfera ambiente e 230 °C sob vácuo. Os três espectros de absorção na Figura 5.6a apresentam as mesmas características na região de transição dos estados não localizados do PPV, de 300 nm a 520 nm. O início da banda de absorção em 510 nm para as três amostras indica a boa qualidade dos filmes LB, ou seja, um alto grau de conjugação das cadeias poliméricas. Conseqüência direta da adição do DBS na produção de filmes PPV se reflete na baixa temperatura de conversão e na produção de filmes mais ordenados, gerando assim a formação de filmes com poucos defeitos estruturais, como observado nas medidas de IR (seção 4.4.3.2). É importante salientar que não foi observada alteração nas formas de linha dos espectros de absorção e emissão em função da espessura para estes filmes.



Figura 5.6. Comparação entre os filmes LB-PPV convertidos por 2 horas a 80 e 90 °C em atmosfera aberta e a 230 °C sob vácuo. (a) Espectros de absorção, a temperatura ambiente, onde o deslocamento da banda para altas energias (510 nm) demonstra a compatibilidade entre os filmes. (b) Espectros de emissão $\langle A_{exc} = 458 \text{ nm} \rangle$ a 15 K, em que a forma linha mostra a baixa geração de defeitos estruturais e o alto grau de conjugação dos segmentos. A linha de base das curvas de absorbância e PL foi deslocada para melhor visualização dos espectros.

A boa resolução das linhas do espectro de emissão dos filmes foi confirmada através de medidas de fotoluminescência a baixa temperatura (15 K). Na Figura 5.6b os espectros de emissão apresentam praticamente a mesma intensidade e posição (530 nm) da linha de zero fônon. A similaridade na posição espectral e na estrutura vibracional bem resolvida indica que não diferenças mensuráveis há nas propriedades ópticas dos filmes convertidos a baixas e altas temperaturas. Este resultado leva a conclusão que a distribuição de comprimentos de conjugação destes filmes não é afetada com a mudança de temperatura de conversão e que a quantidade de DBS usada, para se obter o PTHT com caráter anfipático, é suficiente para produzir filmes LB reprodutíveis com alto comprimento de conjugação. Como foi demonstrado para filmes spin-coating (seção 4.4.2), o comprimento de conjugação depende da massa de DBS. No caso dos filmes LB-PPV o valor da massa de DBS é constante, o que é demonstrado pela mesma posição espectral obtida pelos espectros de absorção e emissão na Figura 5.6.



Figura 5.7 Dependência da intensidade integrada da fotoluminescência em função da temperatura para filmes LB convertidos 110 e 230 °C.

A dependência da intensidade da PL com a temperatura é um indicativo da ativação de processos não radiativos nos filmes convertidos a diferentes temperaturas (Figura 5.7). Para filmes LB-PPV convertidos a 230 °C, a intensidade da PL integrada decresce de 68 % quando a temperatura varia de 30 a 270 K. Esta queda é reduzida para 50 % para a amostra convertida a 110 °C, que pode ser explicada pela diminuição da geração de defeitos intrínsecos, como o grupo carbonila.

XXVII.4. Filmes SA-PPV

A influência da temperatura de conversão térmica nos filmes de PPV preparados pela técnica SA foi investigada também por espectroscopia de fotoluminescência. Os filmes SA de 20 bicamadas A1 (Tabela 4.1) foram convertidos a 80, 90, 100 e 120 °C por 180 min em atmosfera ambiente e a 230 °C por 2 horas sob vácuo (0,1 atm). A Figura 5.8a mostra os espectros de PL (300 K) destes filmes.

Os espectros demonstram que a intensidade espectral aumenta com o decréscimo da temperatura de conversão térmica. Este resultado está relacionado à discussão anterior do efeito da temperatura de conversão na incorporação de defeitos do tipo carbonila na estrutura do PPV. A Figura 5.8b compara a PL-integrada com a intensidade do pico de carbonila nos espectros de IR (Figura 4.25) em função da temperatura de conversão. Observa-se que o decréscimo da intensidade de luminescência está relacionado com o aumento da incorporação de carbonila para altas temperaturas de conversão. O aumento da intensidade relativa na região de menor energia (replicas de fônon) com o aumento da temperatura de conversão térmica demonstram o aumento do acoplamento elétron-rede produzido pela quebra de conjugação e/ou desordem estrutural, devido o processo de termo oxidação do material^[18]. O pequeno deslocamento para o vermelho (seta) do filme convertido a mais alta temperatura se deve à conversão a total da mistura PTHT/DBS em PPV, pois neste copolímero nem todos os contra-íons Cl são substituídos pelo DBS.


Figura 5.8. (a) Comparação dos espectros de emissão a 300 K de amostras SA de 20 bicamadas de PPV/DBS (A1) convertidas a 80, 90, 100, 120 por 180 min em atmosfera ambiente e 230 °C por 2 horas sob vácuo e (b) dependência da fotoluminescência integrada e a intensidade do pico de carbonila em 1690 cm⁻¹ com a temperatura de conversão dos filmes SA PPV/DBS.

O aumento observado na eficiência de emissão (intensidade relativa da PL) é de aproximadamente 5 vezes quando os espectros dos filmes SA-PPV convertidos a 80 e 230 °C são comparados. Este aumento é observado na Figura 5.8b através da intensidade integrada da fotoluminescência em função da temperatura.



Figura 5.9. Dependência da fotoluminescência integrada em função da temperatura de conversão para filmes SA de 20 bicamadas (A1) convertidos a 80, 90, 100 e 120 °C por 180 min em atmosfera ambiente e a 230 °C por 2 horas sob vácuo (0,1 atm).

A Figura 5.9compara a dependência da intensidade integrada da PL com a temperatura par os filmes A1 (Figura 5.8). Enquanto que a PL-integrada é pouco alterada para o filme A1 convertido a 80 °C, apresentando um decréscimo de apenas 10%, o mesmo filme A1 convertido a 230 °C apresenta um decaimento de 75 %, quando a temperatura da amostra varia de 30 a 300 K. Este experimento demonstra que mesmo sob vácuo de estufa, o processo de conversão térmica é o responsável pela criação de centros supressores de luz. Esta pequena dependência com a temperatura da PL-integrada para os filmes SA-PPV convertidas a baixas temperaturas (~ 80 °C) mais uma vez, demonstra a eficiência e a capacidade de converter filmes de altíssima qualidade proporcionada pelo método de conversão térmica а baixas temperaturas desenvolvidos pela primeira vez neste trabalho^[110,117,122].



Figura 5.10. Comparação entre os espectros de fotoluminescência a 20 K do filmes LB-PPV, SA-PPV e *spin-coating* PPV convertidos a 90 °C durante 180 min sobre atmosfera ambiente e um filme *Cast*-PPV convertido a 230 °C por 2 horas em vácuo. A estrutura vibracional bem resolvida na transição de zero-fônon com largura de linha de 281 cm⁻¹ indica a alta qualidade dos filmes de PPV convertidos a baixa temperatura quando comparados a largura de linha de 540 cm⁻¹ do filme *Cast*-PPV.

Uma comparação qualitativa dos espectros de PL a 20 K de filmes *spincoating* (solução S7), SA (A1 de 20 bicamadas) e LB-PPV (20 monocamada), preparados com o DBS e tratados termicamente a 90 °C por 180 min em atmosfera ambiente é mostrada na Figura 5.10. O espectro de um filme *Cast*-PPV (sem DBS) convertido convencionalmente a 230 °C por 2 horas sob vácuo também está presente nesta figura. Observa-se para os filmes tratados termicamente a baixa temperatura: (i) um deslocamento para o vermelho da linha de zero-fônon, conferindo a eles um alto grau de conjugação das cadeias poliméricas e (ii) uma largura da linha de zerofônon de 281 cm⁻¹, enquanto que o filme *Cast*-PPV apresenta uma largura de 400 cm⁻¹ à temperatura de 20 K. Em termos do acoplamento com os modos vibracionais, o filme preparado pela técnica SA apresentou um menor acoplamento, como pode ser visto pela menor intensidade do espectro na região das replicas de fônon. Menor acoplamento significa maior tamanho de conjugação e menor desordem das cadeias poliméricas, o que demonstra a importância do novo método SA com o DBS desenvolvido neste trabalho^[117].

Este último resultado em princípio pode parecer um pouco contraditório, pois seria mais provável que filmes LB, que são esperados apresentar maior grau de ordem molecular, tivesse ópticas as propriedades superiores. Entretanto, monocamadas de PTHT/DBS transferidas dos filmes de Langmuir para o substrato produzem uma maior aproximação das cadeias devido ao ordenamento molecular. Este ordenamento se reflete no efeito de polarização da luz emitida em maior intensidade na direção de imersão do filme, similares em características ópticas aos obtidos pelos filmes SA. Esta propriedade que será discutida em mais detalhes no item 5.4 que trata de filmes ordenados de PPV.

XXVIII. Forma de linha de emissão e absorção

As evidências experimentais que corroboram com o modelo semi-empírico descrito no capítulo 2 são descritas a seguir utilizando os espectros de absorção e emissão de filmes auto-organizados de PPV/DBS que apresentaram melhor definição na forma de linha espectral de absorção e emissão.

A Figura 5.11 mostra espectros de absorção de emissão (fotoluminescência ou PL) a 300 K de filmes de PPV produzidos com diferentes concentrações de DBS e convertidos a 110 °C em atmosfera ambiente. Os espectros do filme A1 antes de ser submetido ao tratamento térmico (A1*) também está presente. Na Figura 5.11 observa-se ainda um deslocamento para altas energias dos espectros de absorção e emissão na região das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ à medida que a concentração de DBS diminui (A1 \rightarrow A4). Acompanhado este deslocamento, os espectros de emissão apresentam um alargamento das linhas e um aumento do acoplamento elétron-rede (fator de Huang-Rhys - S), como pode ser verificado no caso extremo para o filme A1*. Em oligômeros de PPV esta mudança na forma de linha também são observadas à medida que o grau de conjugação diminui^[38,47.59].



Figura 5.11. Espectros de absorção (-0) e emissão (---) à temperatura ambiente de filmes auto-organizados de PPV/DBS convertidos a 110 °C em ar, como função da concentração de DBS. Os espectros do filme A1 antes de ser submetido ao tratamento térmico (A1*) também estão presentes. As setas indicam as transições de zero-fônon nos espectros de emissão e o máximo da banda de absorção na região das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do PPV. A linha de base das curvas de absorbância e PL foi deslocada para melhor visualização dos espectros.

O aumento do deslocamento entre o máximo da banda de absorção na região de transição eletrônica dos estados não localizados ($\pi \rightarrow \pi^*$) do PPV e o pico de zerofônon na emissão (setas na Figura 5.11), quando a concentração de DBS diminui (A1 \rightarrow A4), indica a existência de uma eficiente transferência de carga e/ou de energia dos segmentos de menor conjugação (maior energia) para aqueles de maior conjugação (menor energia) ao longo das cadeias poliméricas. Segmentos de grande grau de conjugação sempre estão presentes nos filmes poliméricos, como pode ser observado pela cauda da absorção que se estende até a região espectral de grandes comprimentos de onda.

A dependência das posições das transições de zero-fônon dos espectro de absorção e emissão com o aumento da concentração de DBS está dada na Figura 5.12a. Para a banda de absorção, a posição da transição para cada espectro foi determinada pelo método da derivada segunda negativa do espectro de absorção^[128]. Nesta figura também está presente a dependência da posição dos picos das linhas de zero-fônon de emissão e absorção para oligômeros de PPV com grau de conjugação entre 3 e 7^[55]. Uma análise qualitativa entre estes dados mostra os filmes SA apresentam segmentos conjugados com grau de conjugação n maiores que 7. Este resultado está de pleno acordo com a literatura onde é esperado um grau efetivo de conjugação da ordem de 10 a 15 para o PPV^[55].



Figura 5.12. (a) Comparação entre as posições dos picos de zero-fônon para a absorção (1) e emissão (2) em função do aumento da concentração de DBS nos filmes auto-organizados de PPV/DBS convertidos a 110 °C em atmosfera ambiente. As curvas (3) e (4) são as posições das transições de zero-fônon da emissão e absorção, respectivamente, de filmes de oligômeros de PPV de 3 a 7 unidades repetitivas^[55]. (b) Deslocamento *Stokes* em função da concentração de DBS para os filmes auto-organizados de PPV/DBS e para filmes de oligômeros de PPV^[55].

O deslocamento *Stokes* entre a banda de absorção e emissão é dada na Figura 5.12b. Para os espectros com pequena quantidade de DBS (A4) o deslocamento *Stokes* é de 1.190 cm⁻¹ e de 708 cm⁻¹ para o filme de maior quantidade de DBS (A1). Para o filme ainda não convertido (A1*), obtém-se um valor para este deslocamento de 2.160 cm⁻¹. Neste último caso a banda de absorção é mais deslocada para o azul, devido uma maior quantidade de segmentos de menor grau de conjugação, enquanto que espectro de emissão também é observado na região de comprimentos de onda grande. O espectro de PL do filme A1* foi obtido utilizando um comprimento de onda de excitação de 300 nm através de lâmpada de Xenônio (Esquema no Capítulo 3). Os baixos valores do deslocamento *Stokes* para os filmes de PPV, comparados aos dos oligômeros, novamente demonstra o deslocamento da distribuição de segmentos conjugação, para maiores graus de conjugação.



Figura 5.13. Extrapolação da posição dos picos de zero-fônon na emissão de oligômeros de PPV^[55] em função do grau de conjugação n e do filme autoorganizado A1 (Figura 5.11). A dependência segue o comportamento da equação (38) no Capítulo 2, calculada em nanômetros.

A Figura 5.13 mostra a posição dos picos de zero-fônon no espectro de emissão (em nanômetros) para filmes de oligômeros^[55] à temperatura ambiente, bem

como o ajuste por uma função proporcional a n^{-1} (equação (38) no Capítulo 2) para diferentes graus de conjugação. Observa-se que o pico de emissão do PPV está centrado no comprimento de onda de 515 nm (seção 5.2) que corresponde a um oligômero de grau de conjugação igual a 22, enquanto que sua largura de 260 cm⁻¹ se estende entre as energias referentes a tamanhos entre 16 e 36 unidades repetitivas. Isto é um indicativo de que a emissão no PPV se realiza em segmentos com grande grau de conjugação, pelo menos maiores que 7 unidades repetitivas de PPV.

O espectro de absorbância do filme SA-PPV (A1) revela ainda uma absorção significativa na região espectral de emissão do PPV devido segmentos de grande grau de conjugação, como o destacado na Figura 5.14.



Figura 5.14. Espectros de absorção e emissão do filme A1 destacando (-0-) a superposição da absorção e as transições de zero-fônon ($0\rightarrow 0$) e as réplicas de fônon ($0\rightarrow 1,2$) na PL.

A sobreposição dos espectros de absorção e emissão do PPV é responsável pelo efeito de reabsorção óptica da luz emitida ao longo do caminho óptico do filme. Este efeito diminui a intensidade do espectro de emissão na região de altas energias. Assim, os espectros de emissão experimental devem ser corrigidos por uma função reabsorção. Esta correção é importante uma vez que a determinação o parâmetro de acoplamento elétron-fônon (parâmetro de Huang-Rhys) depende das intensidades relativas entre o pico de zero-fônon e suas réplicas. Outro fator que afetam os espectros de emissão, devido a sua larga região espectral, é a aberração cromática das lentes ópticas utilizadas para a captação da luz emitida (fotoluminescência). Estes efeitos foram desprezados neste trabalho, pois cuidados foram tomados no alinhamento e na focalização do feixe luminoso na fenda do monocromador (Capítulo 3).

Uma estimativa dos efeitos da reabsorção pode ser feita a partir da lei de Bear-Lambert, onde a luz emitida a uma distância d=L-x da superfície, considerando o coeficiente de absorção α , o espectro radiativo é dado por ^[129]:

$$I(x) = I_0 \exp[-\acute{a} d]$$
⁽⁴⁵⁾

Considerando a recombinação radiativa uniforme ao longo do filme de espessura L, o espectro emissão será dado por:

$$I(\ddot{e}_{em}) = \frac{I_0(\ddot{e}_{em})}{L} \int_0^L exp[-\acute{a} x] dx$$
(46)

cujo resultado será dado por:

$$\mathbf{I}(\ddot{\mathbf{e}}_{em}) = \mathbf{I}_{0}(\ddot{\mathbf{e}}_{em}) \frac{1 - \exp[-\acute{a} \mathbf{L}]}{\acute{a}\mathbf{L}}$$
(47)

onde λ_{em} é o comprimento de onda emitido.

Deste modo, o espectro experimental deve corrigido pelo termo de reabsorção da equação (3) na região espectral da emissão considerada. O espectro de emissão da amostra A1 corrigido é mostrado na Figura 5.15. Como pode ser verificado, o espectro de emissão aumenta de cerca de 10 % na região de altas energias. Este resultado demonstra que efeitos de reabsorção em filmes devem ser considerados nos ajustes teóricos dos espectros de emissão.



Figura 5.15. Espectro de emissão do filme A1 ($I_{exp}(\lambda)$) corrigido pelo efeito da reabsorção ($I_{exp}(\lambda).A(\lambda)$).

O espectro de fotoluminescência a baixa temperatura (30 K) para o filme A1 é mostrado na Figura 5.16 para a região que se estende de 500 nm a 625 nm. A boa resolução do espectro revela uma linha bastante resolvida em 530 nm que corresponde à transição de zero-fônon (linha pontilhada). O espectro ainda apresenta uma estrutura vibracional por volta de 560 nm devido ao acoplamento elétron-rede. Analisando em mais detalhe o espectro de emissão é possível identificar grosseiramente três estruturas resolvidas em 535, 555 e 570 nm que correspondem a energias de fônon em 430, 1.100 e 1.430 cm⁻¹. Na literatura^[74,130-131] pode-se correlacionar estas energias as vibrações das ligações C-H e C-C fora do plano do anel, C-H no plano do grupo vinil e C-C do grupo vinileno com energias em 550, $1.174 e 1.555 cm^{-1}$, respectivamente.



Figura 5.16. Forma de linha espectral de emissão a baixa temperatura (30 K) do filme auto-organizado A1 de PPV/DBS onde aparecem proeminentemente três estruturas (1, 2 e 3) de energia de ~ 430, 1.100 e 1.430 cm¹ em relação ao pico de zero-fônon (- - - -).

A presença dos dois fônons com energias por volta de 1.170 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹ é melhor resolvida através do experimento de excitação seletiva e estreitamento de linha, como mostra a Figura 5.17. Esta técnica consiste em excitar seletivamente segmentos de alta conjugação do PPV dentro da região espectral da linha de zero fônon. Deste modo, somente os segmentos conjugados com energia de *gap* menor que a excitação participarão da luminescência, o que produz um estreitamento da linha de zero fônon e, conseqüentemente, de suas réplicas. A Figura 5.17 mostra os espectros de luminescência a 38 K, principalmente para a região das replicas de fônon em 540 nm e 700 nm para a excitação penetra na região de emissão (528 nm), as replicas de fônon sofrem o um estreitamento de linha como conseqüência da excitação seletiva dos segmentos conjugados na região da linha de zero-fônon.



comp. de onda (mil)

Figura 5.17. Resolução das linhas de replica de fônon em função do comprimento de onda de excitação à baixa temperatura (30 K) para o filme auto-organizado A1 de PPV/DBS convertido à baixa temperatura.

De modo a verificarmos a consistência do modelo teórico, a boa resolução espectral da luminescência dos filmes SA-PPV foi utilizada para cálculo dos parâmetros principais envolvidos na teoria através do melhor ajuste entre o espectro teórico e experimental. Pode-se ver que uma boa concordância entre os espectros experimental e teórico (Figura 5.18) só é obtida considerando o acoplamento entre estados eletrônicos com três modos vibracionais efetivos distintos (espectros tracejados), com energias por volta de 500 cm⁻¹ (v1), 1.120 (v2) e 1.550 cm⁻¹ (v3). Medidas de Raman^[74,130-131] e espectroscopia por infravermelho revelam linhas altamente resolvidas em três regiões **p**róximas: (i) 522 e 555 cm⁻¹, (ii) 1.174, 1.135 e 1.005 e (iii) 1584, 1550, 1543 e 1518 cm⁻¹. Nos dois últimos estados vibracionais têm seus correspondentes nas linhas intensas em espectros de infra-vermelho e de Raman^[74,130-131] com energias médias em 1.135cm⁻¹ e 1551 cm⁻¹, respectivamente, e correspondem a estiramento de anel e deformação C-H do grupo vinileno. Já a

energia em 500 cm⁻¹ tem uma equivalente no espectro de infra-vermelho, caracterizada por uma linha intensa em 539 cm^{-1[74,130-131]}. O alargamento espectral (d) obtido de 210 cm⁻¹ coincide com o valor obtido para filmes padrões de PPV (T<10K) produzidos por *spin-coating*^[18]. Já os coeficientes de Huang-Rhys S para as transições envolvendo os três modos vibracionais mais acoplados obtidos no ajuste têm valores de 0,15 (v1), 0,4 (v2) e 0,65 (v3). O pequeno acoplamento entre as transições eletrônicas e os modos vibracionais (S<1) demonstra que os filmes SA-PPV utilizados neste trabalho possuem um elevado grau de conjugação e baixa desordem molecular^[23].

No ajuste da Figura 5.18, foram considerados apenas segmentos com tamanho de conjugação dentro da largura de linha d (Figura 5.13). A não inclusão de segmentos menores se justifica pelo fato da recombinação dos portadores de carga ocorrerem nos segmentos de maior conjugação, *após a ocorrência de processos eficazes de migração e relaxação de energia dos portadores de carga fotoexcitados*, como discutido no Capítulo 2. Estudos realizados por R. Chang e colaboradores^[23] mostram que, para o MEH-PPV, a luminescência ocorre em segmentos com grau de conjugação acima de 8, que é da ordem da conjugação efetiva do PPV.



Figura 5.18. Espectro de emissão, corrigido pela reabsorção (expressão (47)), a baixa temperatura (30 K) de um filme de SA-PPV (-0-) e espectro teórico (---) considerando a contribuição de três fônons efetivos com energia de 500 cm⁻¹ (----), 1.120 cm⁻¹ (----) e 1.550 cm⁻¹ (----).

O ajuste teórico dos espectros de absorção óptica medidas a 300 K dos filmes SA-PPV A1 a A4 estão apresentados estão apresentados na Figura 5.19a para a região das transições referentes a estados π - π * não localizadas entre 300 e 500 nm. As curvas de absorção teóricas foram calculadas a partir da equação 36 (Capítulo 2) levando-se em conta uma distribuição Gaussiana D[n] de segmentos conjugados de acordo com os trabalhos recentes de J. Yu^[18-19,23] e dada por:

$$D[n] = G \exp(-(n - n_c)^2 / \Delta n^2)$$
(48)

onde n_c é o centro e Δn a largura da distribuição. A amplitude G foi sempre normalizada em 1 neste trabalho. A dependência da energia de transição Em com o comprimento da cadeia n de PPV é determinado experimentalmente e tem sido bem descrita pela relação^[18-19,23,55]:

$$\mathbf{E}_{n} = \mathbf{E}_{1} + \frac{\mathbf{E}_{2}}{n} \tag{49}$$

onde para oligômeros de PPV (equação (38) – Capítulo 2) $E_1 = 2,257$ eV e $E_2 = 2,783$ eV. No entanto, existe uma grande dispersão destes valores na literatura^[25,28,38,47-59]. Para o caso do PPV (neste trabalho), os melhores valores encontrados foram $E_1 = 2,18$ eV e $E_2 = 2,0$ eV e usados para todos os ajuste que se seguem.

A desordem molecular (torções, por exemplo) encontrada em filmes de polímeros impõe, por sua vez, um alargamento das energias de transição para uma dada variação Δn do número de conjugação. Utilizando-se a dependência de E_n acima com n, uma distribuição Δn no grau de conjugação contribuiria para a largura de linha de $E_2\Delta n /n^2$. Deste modo, a contribuição da desordem para o ala rgamento das transições pode ser escrita, de acordo com R. Hemley^[132] e M. F. Granville^[133], por:

$$d_{n} = d_{1} + \frac{d_{2}}{n^{2}}$$
(50)

onde d_1 leva em conta todas as contribuições para a largura de linha que não estejam relacionadas com o alargamento não homogêneo dado pela desordem molecular. É importante salientar que este alargamento se deve à dependência da energia dos estados eletrônicos com o grau de conjugação do segmento conjugado (relação (50) acima).

No ajuste da Figura 5.19a, levamos em consideração também a dependência do fator Huang-Rhys S com o grau de conjugação. Várias relações entre S e n foram sugeridas na literatura^[18,23] com base em estudos experimentais. Esta dependência foi demonstrada tecnicamente por J Yu e colaboradores^[18] que correlaciona S com a desordem nestes materiais. Como a desordem diminui o tamanho de conjugação, a seguinte relação de S com n foi sugerida^[18]:

$$S_n = a \exp(-n^2/b)$$
⁽⁵¹⁾

onde a e b são parâmetros de ajuste que depende da amostra, que para o PPV^[18] é encontrado valendo 3,8 e 32, respectivamente . Os outros parâmetros utilizados no ajuste da Figura 5.19a são d_1 e d_2 (equação (50)), bem como, n_c e Δn da equação (48). Estes parâmetros e a dependência funcional das equações acima utilizadas nos ajustes teóricos estão mostrados na Figura 5.20.

Como a largura de linha é da ordem das energias de fônon, consideramos apenas a contribuição do fônon de maior energia (1.550 cm^{-1}) nos ajustes teóricos dos espectros de absorção. Além disso, foram consideradas transições ópticas em segmentos conjugados de grau de conjugação n variando entre 2 e 15. A Figura 5.19b mostra as absorções relacionadas a transições ópticas em segmentos conjugados com tamanhos de conjugação variando, por simplicidade de 2 a 10, sem considerar o peso D[n] de cada segmento. O aumento da intensidade da absorção com n se deve à dependência linear do momento de dipolo de transição com o parâmetro n (equação 37 – Capítulo 2). A Figura 5.19b demonstra que a distribuição



de tamanho de seguimentos conjugados D[n] é quem determina a forma de linha final dos espectros de absorção de polímeros conjugados.

Figura 5.19. Comparação entre espectros teóricos (-----) com espectros de absorção (--O---) medidos a 300 K para filmes em que o tamanho de conjugação n foi variado de acordo com a concentração de DBS na solução precursora (A1 \rightarrow A4). (a) Considerando uma distribuição Gaussiana de segmentos conjugados com tamanhos entre 3 e 10 unidades monoméricas e (b) levando-se em conta apenas à contribuição de cada segmento de grau de conjugação n.

Os valores obtidos para a largura de linha d (Figura 5.20b) e para S (Figura 5.20c) são consistente com aqueles encontrados por R. Chang e colaboradores para o MEH-PPV^[23]. Observa-se que a largura de linha d=440 cm⁻¹ para n=10 é da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas para a emissão do PPV à temperatura ambiente. Do mesmo modo, o valor de energia $E_{10} = 2,34$ eV, o que confere com a lacuna de energia entre os estados HOMO e LUMO do PPV^[55]. Já na Figura 5.20d mostra um deslocamento do centro da distribuição D[n] de 3,4 para 4,6 consistente com o aumento de DBS nas amostras A1-A4. Já a largura Δ n desta distribuição varia apenas 10 % entre as amostra A1 e A4. Valores de n_c=5 foram encontrados para o MEH-PPV^[23], que é um polímero totalmente conjugado. As amplitudes da distribuição



(d)

10

8

D[n]

D[n] na Figura 5.20d foram multiplicadas pelos máximos de absorção dos espectros da Figura 5.19a para melhor clareza.

= 2,18 eV

= 2,00 eV

 $d_1 = 400 \text{ cm}$

 $d_2 = 4000 \text{ cm}$

4

6

n

8

4.

3,5 3,0

2,5

4000

3000

1000

2

(A) 4,0 E (C) 3,0

Figura 5.20. Variação dos parâmetros (a) E_n , (b) d_n , (c) S_n e (e) D[n] para os espectros de absorção dos filmes auto-organizados A1 a A4.

10 0

2

4

6

n

(b)

Os valores elevados do parâmetro de Huang-Rhys (S) são consistentes com o esperado para oligômeros pois, o aumento do grau de conjugação n dos segmentos de PPV promove uma maior não localização dos estados eletrônicos e conseqüentemente um menor acoplamento com a rede ^[55].

Os resultados do ajuste dos espectros de absorção e o de luminescência indicaram que o modelo físico de uma distribuição de segmentos conjugados ao longo das cadeias poliméricas é bastante apropriado para modelagem destes semicondutores orgânicos. A estrutura de segmentos conjugados separados por segmentos não conjugados obtida para o PPV é equivalente à descrição de poços quânticos unidimensionais separados por barreiras finitas (fios quânticos ou modelo de oligômeros). A dependência das propriedades ópticas com o tamanho de conjugação pode ser verificada através do modelo de oligômeros. Nesse modelo deve ser considerados o acoplamento elétron-fônon e a dependência do alargamento das transições ópticas com o tamanho de conjugação do segmento. Os parâmetros usados para ajustar os espectro de luminescência experimental com o teórico concordam com aqueles encontrados na literatura, o que comprova a validade do modelo utilizado. Esta concordância só é obtida quando consideramos um forte acoplamento entre estados eletrônicos com três modos vibracionais distintos, com energias por volta de 500, 1.120 cm⁻¹ e 1.550 cm⁻¹. Este resultado não tem análogo na literatura para o PPV.



Figura 5.21. Espectros de absorbância em função da temperatura, na região espectral do UV-Vis, de um filme *Cast*-PPV convertido a 230 °C por 2 horas sob vácuo. A linha de base das curvas de absorbância foi deslocada para melhor visualização dos espectros.

XXVIII.1. Forma de linha dos filmes de PPV convertidos a baixas temperaturas

Na Figura 5.21 é apresentado a dependência do espectro de absorbância em função da temperatura de um filme *Cast*-PPV de espessura $\sim 1 \mu m$ e processado

convencionalmente, ou seja, tratado termicamente a altas temperaturas (> 230°C) sob vácuo.

Os espectros de absorção e PL, em função da temperatura da amostra, é apresentado na Figura 5.22, para o filme LB-PPV convertido a 230 °C. Como comparação é também apresentado o espectro à 300K do filme casting convertido a 230 °C. Os espectros de PL e absorção do filme LB-PPV apresentam um deslocamento energético maior para o vermelho (baixas energias) quando comparado com o espectro do filme *casting*, demonstrando que os filmes LB apresentam cadeias de PPV maior grau de conjugação. A menor largura de linha dos espectros de emissão mostram uma menor formação de defeitos estruturais, tal como interação entre-cadeias, neste filme de PPV quando comparados ao filme Cast (Figura 5.10). Além disto, apresentam uma estrutura vibrônica bem resolvida em 520 nm que desloca para o azul e alarga quando a temperatura é variada de 4 K a 300 K. Abaixo de 300 nm (não apresentado na Figura 5.22a) têm-se as transições entre estados moleculares localizados π-π*, referentes aos cromóforos arilsulfônicos ou alquilsulfônicos e anéis fenilas e que não sofrem influência da estrutura molecular.



Figura 5.22. (a) Espectroscopia de absorção UV-Vis e (b) fotoluminescência, em função da temperatura, para filmes LB-PPV convertido a 230 °C por 2 h sob vácuo. A título de comparação está presente o espectro, à temperatura ambiente, de um filme *casting* convertido nas mesmas condições.). A linha de base das curvas de Absorbância e PL do filme LB foi deslocada para melhor visualização dos espectros.

O deslocamento energético para o azul (altas energias) para o filme *casting* é provavelmente associado a defeitos estruturais como dobramento e torção das cadeias poliméricas e incorporação de defeitos estruturais do tipo carbonila^[119], tendo como conseqüência uma diminuição no tamanho dos segmentos conjugados. Estes defeitos são responsáveis pela introdução de desordem na estrutura final do filme polimérico e podem agir como centros supressores de recombinação radiativa.

Os espectros de fotoluminescência para o filme LB (Figura 5.22b) em função da temperatura (de 15 K a 300 K) apresentam estruturas vibrônic as bem definidas, com largura de linha de 281 cm⁻¹ a 15 K e 536 cm⁻¹ a 300 K. Em comparação o filme *casting* apresenta uma largura de linha de 1.081 cm⁻¹ a 300K, o que é visto na baixa resolução espectral da luminescência. Este alargamento vem comprovar que os filmes LB apresentam uma menor quantidade de defeitos tanto estruturais quanto moleculares (interação entre cadeias) quando comparados com o filme *casting*. Este efeito é refletido na resolução dos estruturas vibracionais no canto da banda de absorção dos espectros do filme LB (Figura 5.22a).

Na Figura 5.23 é apresentado a dependência com a temperatura dos filmes SA-PPV A1 convertido a 110 °C sob vácuo por 2 horas dos espectros de absorção e emissão. Em síntese, os espectros apresentam as mesmas estruturas vibrônicas com um pico bem definido no canto da banda de absorbância em 515 nm a 10 K, o que comprova a boa qualidade estrutural e óptica dos filmes. Mesmo a temperatura ambiente, apesar dos efeitos do alargamento produzido pela desordem térmica, o espectro de absorbância apresenta ainda melhor definição espectral quando comparados aos filmes *Cast-* e LB-PPV. O que indica que os filmes processados por esta técnica apresentam uma distribuição de segmentos conjugados mais estreita e deslocada para tamanhos de segmentos de grande grau de conjugação. O menor acoplamento nas replicas de fônom nos espectros de emissão também demonstram a excelente qualidade dos filmes produzidos pela técnica SA, que proporciona um aumento do grau de conjugação dos segmentos que participam da emissão.

A dependência com a temperatura dos espectros de PL para um filme SA-PPV A1 convertido a 110 °C sob vácuo é mostrado na Figura 5.23b. A 30 K o espectro de emissão apresenta largura de linha de 281 cm⁻¹, iguais à aquelas encontradas para os filmes LB-PPV. A evolução com a temperatura dos espectros mostram um decaimento da intensidade devido à ativação térmica de canais não radiativos acompanhado por um deslocamento para o azul do pico de zero-fônon devido à quebra de conjugação efetiva pela desordem térmica (torções, por exemplo) das cadeias de PPV. Apesar desta desordem, pode-se notar que as intensidades das réplicas de fônon são sempre menores que a linha de zero fônon, o que não acontece com o filme LB.



Figura 5.23 Dependência da absorbância e emissão com a temperatura de um filme auto-organizado A1 convertido a 110 °C sob vácuo por 2 horas. A título de comparação está presente o espectro, à temperatura ambiente, de um filme LB-PPV convertido nas mesmas condições.). A linha de base das curvas de Absorbância e PL do filme SA foi deslocada para melhor visualização dos espectros.

A Figura 5.24 compara espectros de emissão e absorção de dois filmes SA-PPV de 20 bicamadas (A1) convertidos a 110°C e a 230 °C por duas horas em vácuo (linhas contínuas). Além disso a Figura 5.24 apresenta os espectros de absorção de filmes dos filmes *Cast*-PPV e LB-PPV convertidos a 230 °C e 110°C, respectivamente, por 2 horas sob vácuo (linhas pontilhadas). O deslocamento para o vermelho do canto da banda de absorção dos filmes SA, comparados aos filmes *Cast*- e LB-PPV, indica o alto grau de conjugação das cadeias de PPV nesses filmes. Como veremos a seguir, a existência de uma estrutura bem resolvida no canto da banda de absorção está relacionada com o fato das amostras SA apresentarem alto grau de conjugação, o que promove uma contribuição maior na intensidade espectral nesta região. Aliado a isto, deve-se considerar que segmentos de PPV com alto grau de conjugação o momento possuem momento de dipob de transição eletrônica maior, dando assim um peso significativo para o espectro de absorção na região espectral associada a eles. As baixas intensidades da absorbância dos filmes SA-PPV na região de pequenos segmentos conjugados (alta energia), quando comparadas aos espectros *Cast*-PPV e LB-PPV, refletem bem o fato dos filmes SA possuírem alto grau de conjugação, ou seja, uma distribuição D[n] deslocada para a região de grandes segmentos.



Figura 5.24. Comparação entre os espectros de absorção dos filmes SA-PPV com os filmes SC- PPV e LB-PPV tratados termicamente a 230 °C e 110 °C. Os espectros de PL são do filme SA-PPV. Todos os espectros foram obtidos a 30 K.

A boa definição da banda de absorção é atribuída ao novo processo de preparação de filmes SA desenvolvido neste trabalho com a incorporação de DBS na cadeia polimérica. O DBS, por ser uma cadeia longa, deve permitir um empacotamento mais estendido do PTHT. Além disso, o DBS, como um surfactante, diminui a tensão superficial durante a deposição das camadas.



Figura 5.25. Espectros experimentais (--O---) e teóricos (-----) de luminescência a 20 K e 300 K para filmes (a) *Cast*- PPV convertidos a 230 °C por 2 horas sob vácuo e (b) SC-PPV, (c) LB-PPV (d) e SA-PPV convertidos a 110 °C por 2 horas sob vácuo.

A estrutura vibrônica bem resolvida na emissão revela uma baixa geração de defeitos estruturais intra e/ou entre-cadeias poliméricas, como agregados moleculares, que produzem um maior alargamento não homogêneo dos estados energéticos, mesmo convertendo o filme a altas temperaturas.

A Figura 5.25 mostra os ajustes teóricos dos espectros de emissão medidos a 15 K e 300 K para filmes (a) *Cast*-PPV (sem DBS) convertido a 230°C sob vácuo por 2 horas e (b) SC-PPV, (c) LB-PPV e (d) e SA-PPV (com DBS) convertidos a 110°C sob vácuo por 2 horas. Nos ajustes teóricos as energias dos fônons foram mantidas fixas em 500, 1.120 e 1.550 cm⁻¹, variando-se apenas os parâmetros de acoplamento S, a largura de linha d e a posição do pico de zero-fônon E_{ab} . Os valores encontrados para estes parâmetros estão listados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Parâmetros de ajuste dos espectros de emissão dos filmes: *Cast*-PPV, SC-PPV, LB-PPV de 40-MC e SA-PPV de 20 bicamadas a 20 e 300 K convertidos a 230°C por 2 horas sob vácuo de estufa.

	S (1540 cm ⁻¹)		S(1120 cm ⁻¹)		S(500 cm ⁻¹)		d (cm ⁻¹)		E _{ab} (eV)	
T(k)	20	300	20	300	20	300	20	300	20	300
Cast	0,80	0,35	0,50	1,00	0,25	0,25	300	380	2,44	2,48
SC	0,85	0,85	0,55	0,60	0,18	0,25	200	280	2,34	2,40
LB	0,85	0,70	0,60	0,70	0,22	0,40	230	310	2,39	2,43
AS	0,80	0,85	0,48	0,60	0,14	0,22	210	300	2,34	2,39

Com o aumento da temperatura, os parâmetros de acoplamento Huang-Rhys S para os fônons efetivos aumentam, o que é reflexo do aumento da desordem térmica com a temperatura. Este aumento é fortemente dependente do processamento dos filmes, ou seja, como as moléculas estão empacotadas. No filme *Cast*, onde a desordem é visivelmente maior, o efeito da desordem térmica promove um aumento maior no acoplamento elétron-fônon para o fônon de energia de 1.120 cm⁻¹, o que pode estar relacionado com a maior interação entre cadeias. Para os filmes mais

ordenados, o acoplamento com os fônons de menor energia sofrem uma variação maior, indicando que este processo é devido à ocupação térmica dos estados vibracionais como discutido no capítulo 2 (seção 2.7). Esta dependência do acoplamento elétron-fônons com a temperatura é objeto de estudo de dissertação de mestrado do aluno C. A. M. Borges^[92].



Figura 5.26. Espectros de absorção a óptica experimental (-0-) e teórico (---) dos filmes *Cast*-PPV (a) e (b) convertido a 230 °C por 2 horas sob vácuo e os filmes LB-PPV (c) e (d) e SA-PPV (e) e (f) convertido a 110 °C por 2 horas sob vácuo, a 10 K e 300 K, respectivamente.

Apenas os parâmetros referentes a distribuição de segmentos conjugados D[n] e a largura de linha espectral d₁ (equação (48)) é quem foram alterados com a temperatura. Isto reflete a variação do grau de conjugação imposta pela desordem térmica, que por sua vez não interfere na posição da energia de transição dos segmentos conjugados. Neste ajuste também foi considerado apenas o fônon de energia de 1.550 cm⁻¹, uma vez que os espectros não apresentam detalhes suficientes para que se justifique a inclusão dos fônos de menor energia (500 e 1.120 cm⁻¹).

A largura de linha d, a baixa temperatura (20 K), é de 300 cm⁻¹ para o filme Cast-PPV, o que é explicado pela maior desordem no plano do filme e maior interação entre-cadeias. Para o filme SA-PPV, o valor de d é 210 cm⁻¹, o que significa uma redução dos defeitos estruturais. Com o aumento da temperatura, a largura de linha aumenta igualmente 80 cm⁻¹ para todos os filmes. Isto mostra que temperatura impõe um alargamento intrínseco nas transições óptica, independente do empacotamento molecular, ou seja, do processamento dos filmes.

Os espectros de absorção óptica dos filmes *Cast*-PPV, LB-PPV e SA-PPV, a 10 K e a 300 K, e os respectivos ajustes teóricos estão presentes na Figura 5.26. Os ajustes dos espectros foram realizados mantendo-se fixos os parâmetros de Huang-Rhys e a posição das transições de zero-fônon (equação (48)) encontrados na simulação dos espectros dos filmes auto-organizados A1 a A4 (Figura 5.20).

A distribuição de segmentos conjugados D(n) obtida no ajuste teórico dos espectros de absorção estão graficados na Figura 5.27. Observa-se que D(n) se desloca para n menores à medida que a temperatura aumenta de 10 K para 300 K, de acordo com a diminuição do grau de conjugação efetivo provocado pela desordem térmica nas cadeias de PPV. Além dessa redistribuição de tamanho os segmentos de PPV, a figura 5.28 mostra um alargamento de D(n) a 300 K. Além disso, os filmes LB- e SA-PPV apresentam valores de maiores de grau de conjugação (n_c maior), como foi discutido anteriormente neste capítulo. Para o filme *Cast*, n_c é menor, refletindo a desordem estrutural presente nesses filmes. A largura de linha também sofre um aumento com o aumento da temperatura, como já foi observado para os espectros de PL. Entretanto, é sempre maior para o filme mais desordenado, como mostra o detalhe da Figura 5.27.



Figura 5.27 Variação da distribuição de segmentos conjugados D[n] para os espectros de absorção dos filmes *Cast*-, LB- e SA-PPV a 10K (-----) e a 300 K (- - -). No detalhe é apresentada a variação do parâmetro d1 para cada filme, mantendo-se constante o parâmetro $d_2 = 4.000$ cm⁻¹.

Apesar disto, o modelo proposto neste trabalho revela que os filmes de PPV apresentam quantidades significativas de segmentos conjugados de pequeno grau de conjugação (n<6). Como observado por R. Chang e colaboradores^[23], filmes de MEH-PPV possuem uma distribuição centralizada em n =5. O mesmo foi observado por J. Obrzut e F. E. Karasz^[26] para o PPV através de cálculos moleculares de química quântica.

XXIX. Propriedades ópticas de filmes de ordenados de PPV

Dispositivos moleculares ativos, capazes de emitir luz com polarização linear e circular (Figura 5.28), são necessários na indústria de informação (processamento e armazenamento óptico, *displays*). Estes dispositivos ainda necessitam de uma atividade de pesquisa mais intensa e desenvolvimento para que sejam integrados ao processo produtivo. No caso alternativo de polímeros emissores de luz, ainda permanecem questões abertas a serem exploradas em aplicações práticas^[134].



Figura 5.28. Representação esquemática das propriedades ópticas de emissão de filmes ordenados de PPV.

Neste trabalho conseguimos preparar filmes de PPV pela técnica LB utilizando o contra-íon DBS. Esta técnica tem a propriedade de produzir filmes moleculares ordenados. O espectro de absorção para um filme LB-PPV de 40 monocamadas convertido a 230°C em vácuo por 2 horas apresenta intensidades de absorção distin tas para luz polarizada linearmente na direção paralela ($A_{//}$) e perpendicular (A_{\perp}) à direção de imersão, como pode ser verificado na Figura 5.29. Para esta amostra em especial, a razão dicroica $\delta = A_{//}/A_{\perp}$ entre os máximos da absorção é de 3,6. Estes máximos se localizam em 455 nm e 432 nm para a orientação paralela e perpendicular, respectivamente. Como o momento de dipolo induzido na transição óptica durante a absorção é proporcional ao tamanho do

segmento conjugado, estas medidas demonstram que o tamanho de conjugação é maior na direção de imersão, indicando um maior ordenamento molecular. Uma vez que o filme LB-PPV apresenta um dicroísmo linear, o valor do parâmetro de ordem molecular no plano do filme $\beta = (A_{//-}A_{\perp})/(A_{//+}A_{\perp})^{[135]}$ é de 0,6 próximo ao canto da banda de absorção. Este valor de β é comparado àquele encontrado tipicamente em filmes LB orientados e cristais líquidos^[93]. Esta razão é conservada para os filmes convertidos a várias temperaturas (de 80 a 230 °C), demonstrando a estabilidade estrutural e térmica dos filmes LB-PPV preparados com DBS e termicamente processados.



Figura 5.29. (a) Medidas de absorbância polarizada à temperatura ambiente para um filme LB-PPV de 40 monocamadas convertido a 230 °C sob vácuo. $A_{//}$ e A_{\perp} são a polarização da luz incidente paralela ou perpendicular à direção de imersão do filme, respectivamente. (b) Comparação entre o parâmetro β (--0--) e um espectro de absorbância não polarizada (----).

A presença de dois máximos no espectro de absorção para as duas orientações perpendicular e paralela à direção de imersão (setas na Figura 5.29) é também atribuída a diferentes distribuições de segmentos conjugados presentes nesses filmes orientados. Segmentos orientados de PPV possuem um maior tamanho de conjugação e por isso a absorção se desloca para o vermelho. Já na direção perpendicular à direção de imersão, o PPV apresenta-se mais desordenado e, portanto, com um tamanho de conjugação menor, o que reflete num deslocamento para o azul do espectro de absorção^[136]. Já os filmes *Cast-* e *spin-coating* PPV não apresentam qualquer tipo de ordem estrutural ($\beta = 0$), demonstrando uma isotropia das cadeias poliméricas no plano dos filmes. Filmes processados por estas técnicas não apresentam uma direção preferencial de deposição do polímero como aquelas encontradas em filmes produzidos por LB. Na Figura 5.29b há uma comparação entre o espectro de absorbância e o parâmetro β calculado na região espectral do UV-Vis para o filme LB-PPV de 40 monocamadas (40-MC) a partir dos espectros de absorção da Figura 5.29a. O deslocamento para o vermelho do máximo β (495 nm), quando comparado ao máximo de absorbância (450 nm) mostra que segmentos de grande grau de conjugação são depositados preferencialmente na direção de imersão do substrato.



Figura 5.30. Esquema da medida de birrefringência de um filme LB-PPV. P e E são polarizadores com os eixos de polarização a 45° e -45° em relação a vertical (0°), respectivamente. O eixo vertical foi tomado como referência e paralelo a direção de imersão do filme LB-PPV.

Um efeito importante que também é observado nestes filmes ordenados é a presença de uma forte birrefringência. Na medida de birrefringência foi utilizado o sistema apresentado na Figura 5.30. Neste sistema são colocados dois polarizadores fixos (P e E) ao longo do eixo óptico com os eixos de polarização a 45° e -45° em relação a vertical. O filme é montado sobre um goniômetro entre os polarizadores, podendo girar de 0 a 360°. O comprimento de onda da luz transmitida λ_0 foi de 633 nm do lazer de He-Ne, onde a absorção óptica do PPV é desprezível.



Figura 5.31. Medida da variação da intensidade transmitida (I) através de um filme LB-PPV em função do ângulo θ entre a direção vertical e a direção de imersão. Uma função senoidal foi utilizada para ajustar a curva experimental.

Na Figura 5.31 observa-se a dependência da intensidade transmitida (I) em função do ângulo θ entre o eixo vertical (0°) e o eixo de imersão do filme LB. Observa-se que os dados experimentais apresentam máximos com um período de 90°, indicados pelas setas. A variação de intensidade se deve a não homogeneidade na espessura da amostra. Os dados experimentais foram ajustados por uma função senoidal dada pela seguinte expressão:

$$\mathbf{I} = \mathbf{a} * \sin^2 (\mathbf{\tilde{\partial}} * \mathbf{\hat{e}} / \mathbf{b} + \mathbf{c})$$
(52)

A diferença entre os índices de refração na direção paralela e perpendicular a direção de imersão (Δn) tem valor médio de 3,1.10², calculada a partir da seguinte relação:

$$\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{I}_{o}} = \sin^{2} \left(\frac{\partial \mathbf{L}}{\ddot{\mathbf{e}}_{0}} \ddot{\mathbf{A}} n \right)$$
(53)

onde L é a espessura média do filme, que neste caso é de 100 nm. Este efeito foi observado para os filmes LB-PPV preparados neste trabalho. O valor de birrefringência encontrado para os filmes LB-PPV são comparáveis aos valores observados em filmes de LB de azopolimeros utilizados para armazenamento óptico^[137].



Figura 5.32. (a) Medidas de absorbância polarizada à temperatura ambiente para um filme SA-PPV de 20 bicamadas convertido a 230 °C por 2 horas sob vácuo. A_{\prime} e A_{\perp} são a polarização da luz incidente paralela ou perpendicular à direção de imersão do filme, respectivamente. (b) Comparação entre o parâmetro β (--0--) e um espectro de absorbância não polarizada (----).

Filmes SA-PPV também apresentam uma pequena anisotropia no plano de adsorção das cadeias de PPV. Os espectros de absorbância do filme SA-PPV em função da polarização da luz incidente, paralela e perpendicular a direção de imersão do substrato (Figura 5.32a), indicam que há um certo grau de ordenamento molecular. A razão dicroica δ é 1,2 nos máximos de absorção, em 435 nm para a polarização perpendicular e em 455 nm para a polarização paralela a direção de imersão do substrato nas soluções de deposição. O parâmetro de ordem molecular no plano do filme, β , assume um valor máximo de 0,1 em 495 nm como mostra a Figura 5.32b. É interessante notar que, comparativamente ao filme de LB-PPV, os máximos das componentes polarizadas da absorbância e do parâmetro S ocorrem praticamente nos mesmos comprimentos de onda. O deslocamento para o vermelho do máximo de β mostra que os segmentos ordenados possuem um alto grau de conjugação como observado para os filmes LB. Esta ordem molecular pode ter sua origem no escoamento da solução do polímero precursor do PPV após cada imersão, ao longo da direção de imersão do substrato na solução.



Figura 5.33. Esquema de medida da dependência da PL com as polarizações paralela e perpendicular da excitação ($P_{//} e P_{\perp}$) e da emissão ($E_{//} e E_{\perp}$) em relação à direção de direção de imersão do substrato na cuba de Langmuir.

O mesmo estudo de polarização e ordenamento molecular foi realizado para medidas de Luminescência. A configuração experimental utilizada é mostrada na Figura 5.33. As polarizações $P_{//}(E_{//})$ e $P_{\perp}(E_{\perp})$ correspondem à polarização paralela e perpendicular da luz de excitação (emissão), respectivamente, em relação direção de imersão do substrato na cuba de Langmuir. Esta direção preferencial corresponde ao

ordenamento das cadeias poliméricas, medida anteriormente. A análise da polarização da luz emitida (PL-polarizada) foi feita colocando-se um polarizador (analisador) antes do detector na Figura 5.33.



Figura 5.34. Medidas fotoluminescência polarizada para um filme LB-PPV de 40-MC. P e E são as polarizações da luz de excitação e emissão respectivamente, paralela (//) ou perpendicular (\perp) à direção de imersão do filme.

A Figura 5.34 mostra a fotoluminescência polarizada (PL-polarizada) a 300K para o mesmo filme LB-PPV de 40 monocamadas da Figura 5.29, para diferentes configurações da polarização da luz de excitação P (λ_{ex} =400 nm) e de emissão E. A configuração (P_{//},E_{//}), com ambas as polarizações paralelas a direção de imersão, apresenta a maior intensidade de PL, enquanto a configuração (P_{//},E_⊥) e (P_⊥,E_⊥) apresentam uma intensidade 17 vezes menor, quando medida no pico de zero-fônon (509 nm). Este valor é bem maior que a razão dicroica de 3,6 encontrada na experiência de absorção. Esta diferença sugere a presença de uma forte transferência de carga via transferência de energia e/ou difusão de portadores entre os segmentos com baixo grau de conjugação (segmentos desorientados) e os segmentos com alto grau de conjugação (segmentos orientados). Este fato tem suporte em outro experimento de polarização mostrado na Figura 5.34, em que a luz de excitação é polarizada perpendicularmente (P_{\perp}) e a luz emitida paralelamente ($E_{\prime/}$) à direção da orientação das cadeias ou de imerssão. Observa-se que a intensidade da PL é 3,4 vezes menor em relação à configuração ($P_{\prime/},E_{\prime/}$). Isto significa que, ao excitar segmentos conjugados pequenos, orientados aleatoriamente nas cadeias do PPVs, os portadores, na situação de não equilíbrio, são eficientemente transferidos para cadeias de segmentos longos (orientados) antes de seu decaimento radiativo com polarização paralela ao alinhamento molecular ao longo da direção de imersão.

Os espectros de PL (Figura 5.34) analisados perpendicularmente à direção de imersão $((P_{1/2},E_{\perp}))$ e $(P_{\perp},E_{\perp}))$, apresentam um deslocamento para o azul da linha de zero-fônon (seta) e um aumento da intensidade da PL na região espectral relacionado com a progressão vibracional. Isto é consistente com o aumento da desordem causada pelos segmentos conjugados orientados em direções diferentes àquelas da imersão. As amplitudes relativas da estrutura vibrônica são uma medida do acoplamento entre as transições eletrônicas e os modos vibracionais. A magnitude desse acoplamento é caracterizada pelo fator de Huang-Rhys S. Estudos experimentais revelam que este fator está correlacionado com a desordem, sendo mais pronunciado em estados eletrônicos mais localizados (segmentos conjugados de menor tamanho). Uma vez que a desordem causa a diminuição do comprimento efetivo de conjugação do PPV, é esperado que o fator de Huang-Rhys aumente. Além do mais, estes dados demonstram ainda que os espectros, em uma análise mais qualitativa da progressão da intensidade espectral na região vibrônica de filmes ordenados, podem ser facilmente interpretados erroneamente como de má qualidade com grande fator S nas transições eletrônicas e vibracionais. Para as polarizações $(P_{1/2}, E_{1/2})$, o espectro de emissão do filme LB-PPV de 40-MC convertido à alta temperatura (230 °C) sob vácuo apresenta qualitativamente as mesmas características (a temperatura ambiente) que aquelas encontradas em filmes SA-PPV convertidos termicamente a mais baixas temperaturas 90 °C.

A Figura 5.35a mostra com maiores detalhes a dependência do espectro de emissão em função do angula θ entre o analisador e a direção de imersão do filme LB. Neste experimento, a excitação foi polarizada na direção de imersão (P//). A dependência da intensidade espectral integrada quando o analisador é variado de 0° a

 $\pm 90^{\circ}$, paralelo e perpendicular à direção de imersão, respectivamente, segue a lei de Malus (Figura 5.35b), demonstrando a existência de uma distribuição angular de cadeias conjugadas no filme LB-PPV. Como já era esperado, a distribuição angular do filme LB-PPV difere bastante daquela de um filme desordenado (*Cast*-PPV), que não apresenta variação com a variação do polarizador, também apresentado na Figura 5.35b. Além disso, deixa evidente o aumento progressivo das estruturas vibracionais à medida que a componente perpendicular da emissão aumenta. Este resultado sugere um aumento da desordem molecular (segmentos conjugados menores) no plano do quando o analisador é variado de 0 a 90° (direção perpendicular à orientação das cadeias).



Figura 5.35. (a) Dependência da intensidade de luz emitida em função do ângulo de polarização entre o analisador e direção de imersão para um filme LB-PPV de 40 monocamadas convertido a 230 °C. A excitação foi feita em 400 nm com luz polarizada paralela à direção de imersão. (b) Intensidade da PL em 520 nm em função do ângulo θ formado entre a direção de imersão e a direção de polarização do analisador. A dependência da intensidade da luz emitida em 520 nm para um filme *Cast*-PPV também está presente para comparação. As linhas contínuas representam a lei de Malus.
Os espectros de PL-polarizada a baixa temperatura (35 K) analisados na direção paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) à direção de imersão para o mesmo filme da Figura 5.34 estão presentes na Figura 5.36a e na Figura 5.36b para as duas direções de polarização da luz de excitação, $P_{//}$ e P_{\perp} . A razão entre as intensidades ($d=I_{//}$ / I_{\perp}) no pico de zero-fônon (520 nm) é de 16 e 15 para $P_{//}$ e P_{\perp} , respectivamente. Novamente, mesmo excitando perpendicularmente à orientação das cadeias (direção de imersão), a emissão ocorre preferencialmente na direção dos segmentos conjugados orientados (Figura 5.36b). O alto valor da razão entre as intensidades $I_{//}$ / I_{\perp} para os dois casos de excitação paralela ($P_{//}$) e perpendicular (P_{\perp}), em relação à razão dicroíca da absorção ($\delta=3,6$), indica que os portadores de carga foto-gerados em não equilíbrio são transferidos eficientemente para os segmentos de PPV orientados na direção de imersão.



Figura 5.36. Espectros de fotoluminescência polarizada (PL-polarizada) medida a 35 K em função da polarização da luz de excitação (a) paralela ($P_{//}$) e (b) perpendicular (P_{\perp}) à direção de imersão de um filme LB-PPV de 40 monocamadas.

Como foi dito anteriormente, este processo pode ser feito por mecanismos envolvendo transferência de energia (processo Förster) ou por transferência de carga (tunelamento entre cadeias ou segmentos conjugados ao longo das cadeias poliméricas). Diferentemente do processo de transferência de carga, o processo de transferência de energia não envolve o transporte de carga clássico ao longo das cadeias cadeias entre os segmentos. A eficiência destes dois processos é proporcionada pelo forte acoplamento elétron-fônon, que garante a ressonância entre os segmentos não orientados de maior energia para os orientados de menor energia^[79]. Como o processo de transferência de carga entre cadeias envolve difusão de portadores de carga ao longo das mesmas, é de se esperar que neste caminho os portadores encontrem centros não radiativos ativados com a temperatura. Portanto, as medidas de luminescência polarizada em função da temperatura da amostra (mostradas a seguir) e podem dar maiores informações destes processos de transferência de portadores de carga nesses filmes orientados.



Figura 5.37. Dependência da intensidade integrada dos espectros de emissão polarizados, paralela ($I_{//}$) e perpendicularmente (I_{\perp}) à direção de imersão, com a temperatura para um filme LB-PPV de 40 monocamadas para o caso de polarização incidente $P_{//}$. No detalhe desta figura há uma comparação entre a razão entre as intensidades $I_{//}$ / I_{\perp} em função da polarização da luz de excitação para polarização incidente paralela ($P_{//}$) e perpendicular (P_{\perp}) à direção de imersão.

A dependência da intensidade integrada da PL-polarizada ($I_{//}$ e I_{\perp}), com a temperatura, para a excitação P_{//} é mostrada na Figura 5.37. A intensidade relativa da PL diminui de cerca de 3 vezes para ambas as polarizações da luz emitida na escala de variação de temperatura, de 30 K a 300 K. O detalhe da figura mostra a variação da razão $I_{//}$ / I_{\perp} no mesmo intervalo de temperatura para as duas polarizações da Luz de excitação P_{//} e P_{\perp}. Observa-se que este parâmetro d pouco varia com a temperatura. Isto é uma indicação de que centros não radiativos não participam da relaxação energética quando os portadores de carga excitados são transferidos dos segmentos desordenados, de maior energia, para os segmentos orientados na direção de imersão, de menor energia. Centros supressores de luminescência devem atuar no processo de difusão dos portadores de carga ao longo da cadeia após a relaxação energética para os segmentos de maior conjugação.



Figura 5.38. Simulação dos espectros de PL-polarizada (36 K), para um filme LB-PPV de 40-MCs convertido a 230 °C, em função do ângulo de polarização do analisador e a direção de imersão. Os parâmetros $\omega_v = 1.550$, 1.120 e 500 cm^{-1} , d = 250 cm⁻¹ e $E_{ab} = 2,38 \text{ eV}$ foram mantidos constantes nos ajustes.

A amplitude relativa das estruturas vibracionais no espectro de emissão está diretamente relacionada com o acoplamento elétron-fônon, cuja magnitude pode ser caracterizada pelo fator Huang-Rhys. Este por sua vez está correlacionado com a desordem molecular, através do decréscimo do comprimento de conjugação produzida por ela. O aumento da intensidade da parte vibracional com o ângulo do analisador (Figura 5.35) é um indicativo de que existe uma distribuição de tamanho no plano do filme de PPV. Neste trabalho, utilizamos a boa resolução dos espectros de luminescência à baixa temperatura e os ajustes teóricos de forma de linha para estudar esta dependência.

A progressão do acoplamento quantificado pelo parâmetro de Huang-Rhys foi obtido para os dados experimentais do filme LB-PPV de 40-MC da Figura 5.29a. Os ajustes teóricos então apresentados na Figura 5.38, onde manteve-se fixa as energias de fônon dos três modos vibrônicos efetivos encontrados para os filmes *spin-coating* (1.550, 1.120 e 500 cm⁻¹), a largura do alargamento não homogêneo (d = 250 cm⁻¹) e a energia da transição eletrônica ($E_{ab} = 2,38 \text{ eV}$).



Figura 5.39. Variação do acoplamento elétron-fônon (fator de Huang-Rhys S) em função do ângulo θ) entre o analisador E e a direção de imersão do filme LB. Os parâmetros $\omega_v = 1.550$, 1.120 e 500 cm¹, d = 250 cm¹ e E_{ab} = 2,38 eV foram mantidos fixos na simulação teórica.

A variação do acoplamento dado por S em função do ângulo entre a direção de imersão e o analisador, dos ajustes dos dados experimentais dados na figura acima, estão graficados na Figura 5.39. Observa-se um aumento de 25, 10 e 40 % para o acoplamento com os modos vibracionais de energia de 1.550, 1.120 e 500 cm⁻¹, respectivamente. Demonstrando, que os modos vibracionais relacionados à vibração ao longo da estrutura primária das cadeias poliméricas (ligação C-C e C=C do grupo vinil e do anel de benzeno) é que são afetados pela desordem na distribuição das cadeias ano plano do filme.



Figura 5.40. Espectro de absorção e CD para um filme LB-PPV de 20 monocamadas convertido a 230 °C por 6 h sob vácuo. Nesta figura também está presente um espectro de CD do mesmo filme LB antes de ser submetido à conversão térmica. A linha de base das curvas de CD e Absorbância do filme LB-PPV foram deslocadas para melhor visualização dos espectros.

Filmes LB-PPV apresentam ainda uma assimetria na absorção da luz circularmente polarizada com polarização para a direita e para a esquerda, demonstrada pelo forte sinal de dicroísmo circular (CD). Na figura 4.24 é mostrado

um sinal típico de CD (círculos sólidos) na região do UV-Vis para um filme LB-PPV de 20 MC antes (PTHT/DBS) e depois (PPV/DBS) de ser submetido a um tratamento de 230 °C por 2 h sob vácuo. Juntamente (círculos abertos) está presente o espectro de absorção da mesma amostra, demonstrando que o sinal de CD trás as mesmas informações da banda de absorção do PPV e está relacionado com transições entre estados não localizados das bandas π - π^* . O sinal de CD do filme LB-PTHT/DBS apresenta duas banda s estreitas em 200 e 240 nm, relacionadas às transições localizadas dos anéis aromáticos presentes no PTHT e no DBS.



Figura 5.41. Espectro de CD do filme LB-PPV de 20 monocamadas, em função do ângulo de rotação do filme e a direção de imersão (0° no detalhe).

Em solução aquosa, tanto o PTHT quanto o DBS não apresentam qualquer sinal de atividade óptica, o que é esperado uma vez que estas moléculas não apresentam quiralidade. Assim como o filme LB-PPV, o sinal de CD observado para o filme LB do polímero precursor do PPV também é explicado pelo efeito de birrefringência presente neste filme (Figura 5.31), sendo a medida de CD um artefato experimental. Entretanto, é interessante observar que a banda em 240 nm, após o

tratamento térmico diminui de intensidade. Como esta banda está relacionada à transição eletrônica localizada do DBS, após o processo de eliminação térmica do PPV, espera-se que este se distribua aleatoriamente por todo o filme. Espectros de infravermelho (Capítulo 3) a permanência do DBS na matriz polimérica mesmo para altas temperaturas de tratamento térmico. Estes dados indicam que o DBS apresenta-se ordenado antes da conversão térmica, possivelmente assumindo um ordenamento tipo Z, típico destes filmes. Após a conversão esta molécula de cadeia longa perde esta orientação por se desligar do PTHT para formar o PPV. Por outro lado, a estrutura do PPV após a conversão permanece orientada, o que é visto na banda de CD relacionada com as transições π - π *.

O experimento da Figura 5.41 demonstra que o espectro de CD para um filme LB-PPV é fortemente afetado quando a amostra é rodada no plano que contém o filme (ao redor da direção de propagação da luz incidente) em relação à direção de imersão. Tomando 0° como a direção de imersão do filme LB, o sinal de CD é totalmente invertido quando o filme é rodado de 0° para 90°. Este resultado está relacionado com o alinhamento das cadeias de PPV e efeito de birrefringência, demonstrado nos experimentos de absorção e emissão de luz linearmente polarizada. A intensidade do sinal de CD apresenta uma periodicidade com os máximos e mínimos separados de 90°, peculiar ao efeito de birrefringência.

O dicroísmo linear observado nos filmes SA-PPV também induz uma birrefringência, caracterizado pelos espectros de CD na Figura 5.42. Nesta figura observa-se a inversão de sinal de CD quando o filme é girado de 90° no eixo de propagação da luz, como em filmes LB-PPV, porém com intensidade da ordem de 10 vezes menor. Isto se dever à grande diferença no parâmetro de ordem β entre os filmes.



Figura 5.42. Espectro de absorção e CD para um filme SA-PPV de 20 bicamadas convertido a 230 °C por 2 h sob vácuo.

Em geral, a atividade óptica em moléculas é associada a uma estrutura conformacional secundária que não possui simetria de espelho ou de inversão. No entanto, um arranjo conveniente de moléculas não quirais pode gerar atividade óptica^[138]. No caso de meios isotrópicos (por ex., estrutura molecular amorfa em filmes *spin-casting*) a atividade óptica tem sua origem na interação dos momentos de dipolo elétrico e magnético. Recentemente, Verbiest et al.^[139] sugere que efeitos de atividade óptica poderiam também ocorrer em moléculas não quirais orientadas. Isto é possível quando a geometria experimental escolhida não possui simetria de inversão. Por exemplo, em medidas espectroscópicas o vetor de onda da luz incidente, o eixo de orientação molecular e o vetor de onda da luz espalhada ou emitida devem formar um arranjo não coplanar para que efeitos de atividade óptica sejam observados^[140] Entretanto, medidas de CD, nas últimas décadas, tem sido realizadas na região espectral do UV-Vis com base no efeito Cotton^[141] como um método eficiente na determinação da estrutura conformacional (estrutura segundaria) de macromoléculas (polímeros e biopolímeros) em solução. Os avanços nas medidas

de CD só foram possíveis a partir do desenvolvimento de novas técnicas experimentais com o desenvolvimento espectropolarímetros e a presença de cromóforos utilizados como rótulos de quiralidade molecular. Mas esta técnica apresenta ainda um grande potencial de aplicação a sistemas ordenados através de medas de CD em amostras anisotrópicas (ACD)^[140-145]. Entretanto, para que as medidas de ACD ($\Delta \epsilon^{A}$) sejam próximas as de CD ($\Delta \epsilon$), os sistemas ordenados devem apresentar alto grau de ordem tal que a diferença $\Delta \epsilon^{A}$ - $\Delta \epsilon$ seja pequeno, onde ϵ é o coeficiente de extinção óptica. Além do mais há a dificuldade da medida de $\Delta \epsilon^{A}$ devido à presença de artefatos oriundos dos efeitos de dicroísmo linear e birrefringência.

XXX. Estudo da degradação e do aumento da luminescência em polímeros conjugados através da irradiação luminosa

Efeitos de degradação em PPV e seus derivados têm sido investigados intensamente nos últimos anos tanto em solução quanto em filmes finos^[77,125] e está relacionado com processos de foto-oxidação quando o material é excitado com Luz em condições de atmosfera ambiente. O principal produto da foto-degradação destes polímeros conjugados é a formação de grupos carbonila (C=O), promovendo defeitos estruturais que atuam como centros supressores dos portadores de carga que participam dos processos radiativos, além de quebrarem a conjugação da cadeia principal. Efeitos de degradação tem sido tratado na literatura da área de polímeros como fatores limitantes ao aumento da eficiência da luz emitida nesses materiais. Neste trabalho mostramos pela primeira vez que a degradação^[147], em certas condições, pode estar associada a um aumento da luminescência, podendo, portanto, mudar este quadro pouco promissor para os materiais poliméricos quando tatados na presença de oxigênio.

O objetivo de se estudar a degradação no PPV foi o de promover um entendimento um pouco mais profundo dos fenômenos de foto-oxidação em filmes finos e ter assim acesso ao controle do processo de degradação, que ironicamente, pode produzir um aumento significativo na eficiência de emissão de luz nesse polímero conjugado. Este fenômeno está relacionado com a introdução de um gradiente energético ao longo do filme, a partir da superfície do mesmo. Além de ser senso comum que a degradação produz defeitos supressores de luz quando os filmes são irradiados na presença de oxigênio (por exemplo, ar), os efeitos da potência de radiação combinados à variação de espessura dos filmes ainda são pouco explorados.

Para um estudo sistemático deste processo foram feitos filmes *Cast*-PPV de espessuras variadas como mostra a Tabela 5.2 e foram termicamente tratados a 230°C sob vácuo por 2 horas. A grande dificuldade de se observar o efeito de aumento da luminescência está relacionada ao valor da potência da luz de excitação utilizada. Este fenômeno é evidenciado apenas nas condições de baixas potências (<1 w.cm⁻²), condição necessária para tornar a difusão de oxigênio e a cinética da reação de foto-oxidação mais lenta. A excitação luminosa foi feita utilizando-se a linha de 458 nm do Laser de Íon de Argônio (Ar⁺), cuja intensidade foi controlada com filtros de densidade neutra.

Tabela 5.2. Espessura das amostras Cast-PPV convertidos a 230°C sob vácuo por 2 h.

Amostra	А	В	С
Espessura média (mm)	1.1	3.0	0.88

Os espectros de absorbância e fotoluminescência, antes (linhas contínuas, 0 min) e depois (linhas pontilhadas, 46 min) da exposição à radiação (254 mW.cm²) sob condições atmosféricas são apresentados na Figura 5.43 para a amostra A. Os efeitos da foto-degradação são evidenciados no espectro de absorbância pela diminuição de intensidade na região da absorção de menor energia (maior tamanho de segmentos conjugados) e pelo deslocamento espectral para azul. É importante salientar que, apesar da diminuição de 37 % da absorbância ou da densidade de estados em 458 nm (indicado na figura por uma seta), a intensidade relativa da PL aumenta 200 % após a sua irradiação. Mudanças similares da absorção foram observadas em polímeros conjugados e foram associadas à redução do tamanho de conjugação médio produzido por defeitos (grupos carbonila) e incorporados foto-quimicamente^[77,125]. É importante observar na Figura 5.43 que este processo de

quebra de conjugação não afeta os espectros de PL tanto em posição quanto em forma de linha. A mesma posição da linha de zero-fônon em 516 nm (2.4 eV) antes e depois da irradiação é uma evidência de que a emissão corresponde a transições energéticas em segmentos conjugados de pelo menos 8 a 10 unidades de fenilenovinileno. Além disso, o espectro de emissão após a irradiação não apresenta aumento da estrutura vibracional o que seria esperado, como resultado do aumento da desordem relacionado com a quebra de conjugação ou incorporação de carbonila.



Figura 5.43. Espectros de absorbância e PL (300 K), antes (linhas contínuas, 0 min) e depois (círculos, 46 min) da exposição à radiação, para a amostra A sob condições atmosféricas ambiente.

Para avaliar as mudanças químicas geradas durante o aumento da luminescência, foram realizados estudos de absorção na região do infravermelho (IR) em um filme de PPV convertido nas mesmas condições das amostras A-C sob um substrato de silício polido e hidrofilizado. Na Figura 5.44 observa-se espectros de IR na região de 700 a 1800 cm⁻¹ para o PPV antes da iluminação (0min) e depois de ser iluminado com 300 mW.cm² com o Laser em 458 nm por 30 min. No detalhe desta figura observa-se o monitoramento do aumento da PL-integrada durante o tempo de exposição à excitação. Os picos aparentes estão indicados e se referem a vibrações relacionadas a: 1) Cis-PPV (868 cm⁻¹), 2) Trans-PPV (962 cm⁻¹), 34) C-O-C (1172 e 1.214 cm⁻¹), 57) Fenil (1.420, 1.517 e 1.600 cm⁻¹), 8) Carbonila C=O (1.690 cm⁻¹) e 9) Ester C=O (1.745 cm⁻¹)^[125]. O aumento das estruturas vibracionais na região espectral entre 1.600 a 1.700 cm⁻¹ sugere a incorporação de grupos carbonila, através de um processo de foto-oxidação durante o aumento da PL. Este resultado vai de encontro com a quebra de conjugação observada pelas medidas de absorção (Figura 5.43) e as medidas realizadas por outros autores^[8-12,77].



Figura 5.44. Espectros de IR dependentes do tempo antes (0 min) e depois (46 min) de irradiação com laser de Ar^+ em 458 nm. No detalhe a dependência da fotoluminescência integrada no intervalo de tempo considerado de 0 a 30 min. Os picos aparentes estão indicados se referem a: 1) Cis-PPV (868 cm⁻¹), 2) Trans-PPV (962 cm⁻¹), 3-4) C-O-C (1.172 e 1.214 cm⁻¹), 5-7) Fenil (1.420, 1.517 e 1.600 cm⁻¹), 8) Carbonila C=O (1.690 cm⁻¹) e 9) Éster C=O (1.745 cm⁻¹).

Contrário a este trabalho, verificou-se pela primeira vez que, apesar da incorporação de carbonila, a luminescência aumenta. Deste modo, os presentes experimentos demonstram que outros parâmetros devem ser considerados no processo de foto-degradação. Como será mostrado a seguir, o aumento da



luminescência observada na Figura 5.43 é fortemente dependente da potência da Luz de excitação e da espessura do filme.

Figura 5.45. Dependência da PL integrada em função do tempo de exposição ao Laser para potências variando entre 127 a 1.270 mW.cm⁻² para a amostra B. No detalhe o efeito da degradação observada comumente na literatura para a amostra A iluminada com 360 mW.cm².

A Figura 5.45 mostra o aumento da luminescência em função do tempo e da potência de irradiação para a amostra mais espessa (amostra B). Nota-se que a intensidade da PL integrada (PL-integrada) aumenta 3 vezes para potências baixas (127 mW.cm⁻²) antes de alcançar saturação. Os tempos característicos (τ) apresentados na figura foram obtidos utilizando o ajuste de uma exponencial crescente. Com o aumento da potência, as taxas de variação da PL-integrada com o tempo aumentam até atingir a condição instantânea de saturação para a potência de 12,7 W.cm⁻², sendo praticamente constante com o tempo de excitação para este caso. Quando a espessura do filme é reduzida (amostra C), o aumento da luminescência é seguido de um decaimento após um certo período de irradiação (360 mW.cm⁻²), como é mostrado no detalhe da Figura 5.45. Este decaimento da intensidade da PL é atribuído na literatura a efeitos de foto-oxidação do PPV e seus derivados com geração de defeitos estruturais, tal como o grupo carbonila, responsáveis pelo

aumento da quantidade de canais não radiativos no material. No entanto, poucos trabalhos observaram um pequeno aumento da luminescência sem encontrar uma explicação para o fenômeno^[148,153]. Decaimentos puros da luminescência sem o aumento para tempos menores são apresentados na literatura^[148] e são atribuídos a efeitos típicos de foto-degradação.

Para comprovar que a presença do oxigênio é fundamental para que o efeito de aumento da PL ocorra, medidas de PL foram realizados para o filme B em alto vácuo (10⁻⁵ torr). A Figura 5.46a mostra que pouco foi alterado no espectro de luminescência após irradiação de 65 min com o Laser em 458 nm. O mesmo efeito pode ser visto quando irradiamos a amostra do lado do substrato de vidro (interface substrato/ar). Neste caso, verificamos um pequeno aumento da luminescência contrário do aumento de quase 260 % quando a mesma amostra é irradiado pela interface ar/PPV. Este experimento demonstra que o oxigênio residual existente no filme não é suficiente para produzir um aumento considerável da PL. Isto sugere que a difusão do oxigênio para o interior do filme é necessária para ocorrer este processo observado no presente trabalho.



Figura 5.46. (a) Espectros de PL do filme B em função do tempo de irradiação (0 min e 60 min) sob vácuo. (b) Dependência da intensidade da PL integrada em função do tempo de exposição à irradiação através da interface Ar/filme e Substrato/filme.

As medidas acima indicam que o processo de aumento da PL depende da densidade de fótons (intensidade da radiação), da espessura da amostra e pode ser limitada pela difusão de oxigênio. Para uma dada intensidade de excitação e espessura especifica, o comportamento, funcional (exponencial crescente) do aumento da luminescência com o tempo poderia ser determinado pela difusão do oxigênio no interior do filme. Para verificar se a cinética de difusão é um fator limitante para o efeito de aumento da PL, calculamos a concentração de oxigênio molecular (M_t/M_{∞}) em filmes finos poliméricos através da segunda lei de Fick em uma dimensão^[149-150] dada por:

$$\frac{M_{t}}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^{2} \eth^{2}} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^{2} \eth^{2} t}{4L^{2}}\right)$$
(54)

onde D é o coeficiente de difusão, L a espessura do filme e t o tempo de difusão.



Figura 5.47. Simulação da difusão de oxigênio em filmes poliméricos de espessura variando de 0,5 μ m a 1,5 μ m e coeficiente de difusão variando de 10^7 cm.s⁻¹ a 10^9 cm.s⁻¹.

A evolução temporal da equação (54) é dada na Figura 5.47 para várias espessuras e coeficientes de difusão típicas daqueles encontrados em materiais poliméricos^[152], variando de 10^{-7} cm.s⁻¹ a 10^{-9} cm.s⁻¹ (polidienos a poli(etileno copropileno)). Observa-se nesta figura que, mesmo nos casos extremos para filmes de espessos de 1,5 µm e pequeno valor de D, os tempos de saturação é de apenas alguns segundos, indicando que o processo de difusão de oxigênio não é um fator limitante para explicar longos tempos (~1 h) encontrados no aumento da intensidade da luminescência (Figura 5.45). Por outro lado um fator limitante do efeito de aumento da PL pode estar relacionado com as taxas em que a foto-oxidação ocorre.

Com base nas evidências experimentais acima e naquelas descritas na literatura, os seguintes pontos devem ser considerados para explicar o mecanismo de aumento da luminescência do PPV:

a) *Considerando os espectros de infravermelho, sempre há formação de carbonila durante a irradiação.* Na literatura este grupo é dado como responsável pela quebra da conjugação das cadeias poliméricas por uma reação de foto-oxidação e ainda atua como centro supressor de luz, ou seja, como canal de recombinação não radiativa^[29,79,126,153]. Por outro lado, os espectros de luminescência não são sensíveis à incorporação de carbonila com o aumento do acoplamento elétron-fônon ou a quebra de conjugação (deslocamento energético). Estes efeitos foram observados nas seções anteriores para os filmes LB- e SA-PPV.

b) *O aumento da PL depende da razão entre a espessura da amostra e o comprimento de penetração da luz de excitação.* Medidas de excitação seletiva feita por N. T. Harrinson e colaboradores^[151] revelam que amostras foto-degradadas apresentam um perfil de concentração de defeitos (carbonila) que segue o perfil de intensidade da luz de excitação, ou seja, o perfil dado pela Lei de Lambert-Beer. Como o comprimento de penetração do Laser em 458 nm é da ordem de 0,7 μ m para o PPV, é de se esperar que o perfil de defeitos se estenda pouco além desse valor em nossos filmes de PPV. É interessante observar que, para filmes com espessura menor de 0,7 μ m, só observamos o decaimento da luminescência, comumente citado na literatura^[151,153-154]. Deste modo, os presentes resultados indicam que o aumento ou decaimento da luminescência depende da razão d/ λ entre a espessura da amostra (d) e o comprimento de penetração da excitação (λ), que impõe um limite geométrico para a formação de defeitos e recombinação dos portadores foto-excitados.

c) *Deslocamento do máximo de absorbância para o ultravioleta*. Este resultado está relacionado como o deslocamento da distribuição de tamanhos de segmentos conjugados para pequenos valores de N (seção 2). Isso se deve à quebra de conjugação produzida pela incorporação da carbonila. Assim, segmentos menores terão maior energia, ou seja, maior distância entre os estados HOMO e LUMO.

d) *Não há mudanças na forma de linha espectral e na posição dos picos na fotoluminescência para baixas potências de irradiação*. Considerando os fatos apresentados nos itens a, b e c, a não variação da forma de linha dos espectros de emissão durante o tempo de irradiação mostra que há um processo de transferência dos portadores de carga foto-gerados da região inicialmente degradada (segmentos menores) para a região não degrada (segmentos maiores) no interior do volume do filme polimérico, através de mecanismos tipo difusão e/ou transferência de energia. Este processo é muito eficiente e foi observado neste trabalho em filmes orientados LB-PPV (seção 3)

A partir das evidências experimentais acima, o decréscimo e/ou aumento da luminescência observado neste trabalho pode ser explicado através do modelo descrito a seguir e esquematizado na Figura 5.48.

Inicialmente, a foto-degradação começa na superfície do filme seguindo o mecanismo apresentado na Figura 3.3 (Capítulo 3). Este processo produz a diminuição do tamanho de conjugação molecular e a rapidez com que ele ocorre depende da taxa de formação de carbonila (C=O). Esta taxa por sua vez, depende da intensidade da radiação (Figura 5.45) e da concentração de oxigênio no interior da amostra. Através do fornecimento contínuo de oxigênio, um perfil de concentração de carbonila é formado ao longo do filme, seguindo o mesmo decaimento da intensidade da radiação de excitação previsto pela lei de Lambert-Beer (Figura 5.48a para t=t₀). Segmentos de menor conjugação são gradativamente formados nessa região, o que promove um aumento da lacuna de energia entre os estados energéticos LUMO e HOMO ($E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) que compõe cada segmento (Capítulo 2). Esta diminuição do tamanho de conjugação é verificada pelo deslocamento para o azul dos espectros de absorção (Figuras 4.21 e 4.34)^[28]. Como conseqüência do perfil de concentração de carbonila, a lacuna de energia E_{gap}=E_{LUMO} - E_{HOMO}, será dependente da posição ao longo do filme, formando um gradiente energético (simétrico para os estados HOMO e LUMO) a partir da interface ar/filme. Este

gradiente de energia aumenta e se extende para o interior do filme a medida que a concentração de carbonila aumenta (tempos de irradiação de t_0 para t_2 na Figura 5.48b).



Figura 5.48. Esquema ilustrativo do (a) decaimento da intensidade do laser na região do filme e (b) dinâmica do processo formação do perfil energético no interior filme a partir da superfície e a transferência de carga (transferência de energia e/ou difusão de portadores) para a região não degradada.

O processo de quebra de conjugação cessa quando E_{gap} dos segmentos de PPV é maior que a energia do Laser (E_{Laser}) e ocorre para tempos de irradiação iguais a t₃ na Figura 5.48b. Neste caso, os segmentos de PPV próximos a superfície não

absorvem mais energia e não são mais degradados. Para $t>t_3$, uma camada não absorvedora é formada a partir da superfície, produzindo a migração do perfil de intensidade do Laser para o interior do filme como indicado na Figura 5.48a para um tempo t. Como conseqüência, o gradiente energético que agora fica limitado nas bandas HOMO e LUMO pela energia do Laser, se propaga para o interior do filme seguindo o perfil de intensidade do Laser. Esta migração ocorre enquanto a difusão de oxigênio for mantida através do filme. Como foi observado acima, esta difusão não é um fator limitante durante os tempos de degradação apresentadas neste trabalho.

Tendo em vista a descrição acima, o aumento ou decaimento da luminescência pode ser explicado como a seguir. Para filmes espessos (d na Figura 5.48, tal que $d_2/\lambda \gg 1$), a formação progressiva do gradiente de energia induz a difusão dos portadores de carga (elétrons e buracos) na direção da parte não degradada da amostra. Além deste processo de difusão, transferência de energia de deve ocorrer de modo bastante eficiente nesses sistemas que apresentam não homogeneidade energética ao longo do filme. A existência de uma distribuição contínua de estados nessas amostras degradadas favorece processos de transferência ultra-rápidos do tipo Förster^[79,154]. Como já foi salientado na seção 5.3 (filmes orientados), os portadores de carga em não equilíbrio relaxam sua energia até encontrarem segmentos conjugados longos, não importando onde eles são criados. Além disso, processos de transferência (difusão em tempos de subpicosegundo) competem eficientemente com processos de relaxação não radiativa através de centros supressores do tipo carbonila^[79]. Medidas de luminescência resolvida no tempo^[79] demonstram que a difusão dos portadores de carga para segmentos longos via transferência de energia do tipo Förster é mais rápida do que a reação com oxigênio e difusão para defeitos ao longo da cadeia. Desta forma, a medida que o gradiente de energia aumenta, os portadores de carga são transferidos para uma região estreita não degradada no interior do material (ver Figura 5.48b), onde se acumulam e recombinam radiativamente. A formação do gradiente de energia deve ser muito rápida no início do processo de degradação pelo fato do fornecimento de oxigênio ser instantâneo e a intensidade do Laser ser alta na superfície do filme. Este fato explica o rápido aumento da luminescência nos primeiros minutos da irradiação. Além disso, o acúmulo de portadores em uma camada não degradada estreita deve

aumentar a probabilidade de recombinação radiativa do par elétron-buraco nesta região. O fato da forma de linha não se alterar ao longo de todo o tempo de medida é uma forte evidência da difusão dos portadores para esta camada não degradada. A partir do tempo t=t_3, o perfil energético não se altera mais, mas apenas se desloca progressivamente para o interior do filme em direção ao substrato, deixando para trás uma região degradada que não mais absorve no comprimento de onda da excitação e da emissão do PPV. Neste regime, a densidade de portadores na região não degradada é constante, explicando a saturação da luminescência na Figura 5.45.

Este modelo é consistente para as amostras utilizadas neste trabalho (filmes A e B - – Tabela 5.2) uma vez que o comprimento de penetração do Laser λ é da ordem de 0,7 µm para o filme *Cast*-PPV. Além disso, o fato da luminescência aumentar ao mesmo tempo em que a demanda de estados em 458 nm diminui não é contraditório neste modelo dinâmico. De fato, a densidade de estados efetiva usada para a geração de pares elétron-buraco não muda consideravelmente em amostras espessas (espessura d₂ na Figura 5.48b) uma vez que o perfil de intensidade do Laser se propaga ao longo do filme, excitando a cada instante, segmentos não degradados em todo o processo.

No caso de filmes finos (espessura d₁ na Figura 5.48, tal que d $\sim\lambda$), a região de degradação (ou perfil energético) migra e alcança o substrato e, a partir deste ponto, a luminescência começa a diminuir como conseqüência da diminuição do volume efetivo de absorção e emissão. Além disso, recombinação não radiativa através de carbonila, que atua como centro supressor de luz, passa a ser ativada. Para filmes com espessura menor do que o comprimento de penetração (d/ λ <1), nós observamos, a baixas potencias de excitação, um pequeno aumento da luminescência nos primeiros minutos de excitação seguido do decaimento característico da intensidade de emissão. Para altas potências de excitação, apenas o decaimento é observado.

O modelo acima explica o aumento e a supressão da luminescência em filmes poliméricos. Fatores geométricos (como espessura) dos filmes ainda não foram considerados na literatura. Deste modo, este trabalho vem a contribuir para a elucidação dos processos radiativos e não radiativos em filmes com um perfil de degradação não homogênea ao longo dos filmes poliméricos. O presente modelo sugere que a dinâmica (migração) do perfil de degradação e fatores geométricos (razão d/λ) dos filmes devem ser considerados na explicação dos processos de aumento e supressão da luminescência em filmes poliméricos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi o de estudar as propriedades ópticas de emissão e absorção dos polímeros conjugados luminescentes da família do poli(*p*-fenileno de vinilideno) ou PPV. Além da caracterização óptica dessa classe de polímeros emissores de luz, o trabalho envolveu a preparação dos filmes de PPV pelas técnicas *casting, spin-coating, self-assembled* e Langmuir-Blodgett (LB), disponíveis no GPBG, e a caracterização química e estrutural dos mesmos.

O modelo físico proposto, aliado a uma teoria semi-empírica molecular, permitiu realizar estudos das propriedades ópticas de filmes de polímeros conjugados emissores de luz através do modelamento da forma de linha de absorção e emissão envolvendo estados não localizados π - π^* . Os estudos baseados nesta análise forneceram informações fundamentais do ponto de vista microscópica e relevantes à descrição das propriedades estruturais e eletrônicas. No caso específico do PPV, o modelo físico apropriado é baseado no tamanho do segmento conjugado ao longo da cadeia polimérica, definido pelo número de conjugação n. Foram calculados os coeficientes de absorção e a taxa de emissão espontânea parametrizados por uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados e interação eletrônica com o espectro vibracional descritos pelo parâmetro de Huang-Rhys.

Com a escolha adequada do contra-íon do polímero precursor (DBS) foi possível pela primeira vez converter rapidamente (3 minuto) o PPV a temperaturas inferiores a 100 °C, em atmosfera ambiente. Foi demonstrado que a qualidade estrutural e óptica do material convertidos a baixa temperaturas eram superiores a àquelas preparadas convencionalmente a altas temperaturas (>200 °C) devido a menor incorporação de defeitos, tais como o grupo químico carbonila. Além de reduzir a temperatura de conversão, o DBS induz uma rigidez estrutural ao PTHT passando a uma conformação mais estendida. A variação da concentração de DBS permitiu controlar, de forma seletiva, a distribuição de tamanhos de segmentos conjugados com a formação de um co-polímero PTHT e PTHT/DBS. Os filmes de PPV produzidos a baixas temperaturas de conversão possuem uma forma de linha extremamente resolvida, o que foi possível dar início a uma investigação sistemática da interação fundamental entre os estados eletrônicos e vibracionais. Os espectros de emissão são descritos através da inclusão de três modos vibracionais efetivos não incluídos na análise de forma de linha apresentada na literatura até o presente momento para o PPV.

A preparação de filmes de PPV pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB-PPV) foi de grande importância para o andamento do presente trabalho. Parte do tempo e esforço foram despendidos na otimização do processo LB e na caracterização óptica dos filmes. A grande dificuldade foi à obtenção de um filme Langmuir estáveis a partir do polímero PTHT solúvel em água e de caráter anfifílico não definido. No entanto, filmes Langmuir estáveis foram obtidos pela substituição do contra-íon Cl pelo um contra-íon de cadeia longa (DBS). Com a introdução do DBS obteve-se filmes LB altamente anisotrópicos no plano de deposição através do ordenamento molecular produzido pelo filme de Langmuir transferido para o substrato. Estudos das propriedades ópticas revelam que estes filmes apresentam dicroísmo linear e circular na absorção e emissão de luz (fotoluminescência) altamente polarizada na direção do alinhamento das cadeias de PPV, explicada pelo forte processo de transferência de energia entre os segmentos conjugados não alinhados (não ordenados) para aqueles alinhados (ordenados). Estes fenômenos ainda não tinham sido demonstrados para filmes LB-PPV.

Uma nova metodologia foi desenvolvida para crescimento de filmes finos de PPV pela técnica SA, com controle da distribuição de seguimentos conjugados e alta qualidade óptica. A adsorção das camadas de PTHT e DBS alternadamente propiciou a formação dos filmes SA-PPV e forneceram um indicativo da processabilidade destes filmes. Foram produzidos filmes SA-PPV com características bastante diferenciadas daquelas empregadas convencionalmente. Em vez de realizar a adsorção do policátion PTHT e um poliânion (por exemplo, o poliácido vinil sulfônico) formando as bicamadas, conseguiu-se preparar camadas alternadas de PTHT intercaladas do íon DBS. A estrutura dos filmes SA de PTHT/DBS difere daqueles produzidos convencionalmente pela técnica SA, uma vez que o íon DBS é incorporado ao longo das cadeias de PTHT e fazendo a "ponte" de ligação entre duas camadas subseqüentes. Os filmes de PPV processados desta forma são de excelente qualidade óptica, superiores as obtidas pela técnica LB. A grande vantagem deste método é uma maior versatilidade no controle dos paramentos físicos, químicos e propriedades morfológicas dos filmes. Finalmente foi feito um estudo do fenômeno de aumento da luminescência, pouco relatado na literatura, quando filmes de PPV são excitados em condições atmosféricas (ar). Trata-se de um fenômeno relacionado ao processo de foto-oxidação.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA E APÊNDICE

XXXI. Bibliografia

[1] Greenham, N. C.; Friend, R. H. Semiconductor device physics of conjugated polymers, Sol. State Phys. 49, 1 (1995).

[2] Richard, F.; Burroughes, J.; Shimoda, T. Polymer diodes, Phys. Word, 35 (1999).

[3] Heeger, A. J. *Conjugated polymers: the interconnection of chemical and electronic structure.* Conjugated polymers and related materials. The interconnection of chemical and electronic structure. Ed. W. R. Salaneck, I. Lundström and B. Ranby, Oxford science publications, New York, USA (1993).

[4] Bernius, M. T. et al. *Progress with Light-Emitting Polymers*, Adv. Mat. **12**, 1737 (2000).

[5] Su, W. P.; Scrieffer, J. R.; Heeger, A. J. *Solitons in polyacetylene*, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).

[6] Sixl, H.; Schenk H.; Yu, N. *Flächenleuchtdioden aus polymeren*, Phys. Blätter **54**, 225 (1998).

[7] Colaneri, N. F. et al. *Photoexcited states in poly(p-phenylene vinylene): Comparison with trans,trans-distyrylbenzene, a model oligomer*, Phys. Rev. B **42**, 11670 (1990).

[8] Onoda, M. et al. *Electrical, optical, and magnetic properties of poly(2,5-diethoxy-p-phenylene vinylene)*, Phys. Rev. B **42**, 11826 (1990).

[9] Friend, R. H. et al. *Electronic excitations in luminescent conjugated polymers*, Sol. State Comm. **102**, 249 (1997).

[10] Barford, W.; Bursill, R. J. *Theory of molecular excitons in the phenyl-based organic semiconductors*, Chem. Phys. Lett. **268**, 535 (1997).

[11] Chandross, M. et al. *Excitons in poly(para-phenylenevinylene)*, Phys. Rev. B **50**, 14702 (1994).

[12] Raucher, U. et al. *Exciton versus band description of the absorption and luminescence spectra in poly(p-phenylenevinylene)*, Phys. Rev. B **42**, 9830 (1990).

[13] Swanson, S. et al. *Polarons and triplet polaronic excitons in poly(paraphenylenevinylene) (PPV) and substituted PPV: An optically detected magnetic resonance study*, Phys. Rev. B **44**, 10617(1991).

[14] Frankevich, E. L. et al. *Polaron-pair generation in poly(phenylene vinylenes)*, Phys. Rev. B 46, 9320 (1992). [15] Greiner, A. et al. Polymer-based LEDs, Polym. Adv. Tech. 9, 369-489 (1998).

[16] Heeger, A. J.; Braun, D. Fabrication of visible light emitting diodes soluble semiconducting polymers. United States Patent, 5.869.350 (1999).

[17] Pakbaz, K. et al. *Nature of the primary photoexcitations in poly(arylene-vinylenes)*, Synth. Metals **64**, 295 (1994).

[18] Wolf, H. C. *Electronic Excitation and Interaction Processes*. Organic Molecular Aggregates, Ed. P. Reineker, H. Haken and H.C. Wolf, Spring Series in Solid-State Sciences **49**, 2, Spring-Verlag Berlin Heidelberg, Munich, Germany (1983).

[19] Yu, J. et al. *Experimental and theoretical studies of absorption and photoluminescence excitation spectra of poly(p-phenylene vinylene)*, Synth. Metals **74**, 7 (1995).

[20] Yu, J. et al. *Molecular orbital calculation of electronic excited states in poly(p-phenylene vinylene)*, Synth. Metals **66**, 143 (1994).

[21] Shuai, Z.; Brédas, J. L. *Relaxation of the 1st bu excited-state in linear polyenes - from trans-butadiene to polyacetylene*, J. Chem. Phys. **97**, 5970 (1992).

[22] Barford, W.; Lavrentiev, M.Y.; Bursill, R. J. *The low energy electronic structure of poly(p-phenylen evinylene)*, Synth. Metals **101**, 171 (1999).

[23] Cornil, J. et al. *Photoluminescence spectra of oligo-paraphenylenevinylenes: a joint theoretical and experimental characterization*, Chem. Phys. Lett. **278**, 139 (1997).

[24] Chang, R. et al. *Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution*, Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).

[25] Yu, J. et al. *Temperature effect on the electronic spectra of poly(p-phenylenevinylene)*, Synth. Metals **82**, 159 (1996).

[26] Karabunarliev, S. et al. *Rigorous Franck-Condon absorption and emission spectra of conjugated oligomers from quantum chemistry*, J. Chem. Phys. **113**, 11372 (2000).

[27] Obrzut, J.; Karasz, F.E. Ultraviolet and visible spectroscopy of poly(paraphenylene vinylene), J. Chem. Phys. 87, 2349 (1987).

[28] Kuwabara, M.; Ahimoi, Y.; Abe, S. Polaron versus bipolaron in conducting polymers: A density matrix renormalization group study, J. Phys. Soc. Japan 67, 1521(1998).

[29] Wang, Z.W.; Saxena, A.; Bishop, A.R. Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylene) and related oligomers, Phys. Rer. B **50**, 6068 (1994).

[30] Mizes, H.A.; Conwell, E.M. *Polarons and their stability in poly(phenylenevinylene)*, Synth. Metals **68**, 145 (1995).

[31] Mizes, H.A.; Conwell, E.M. *Polarons and their stability in poly(phenylenevinylene)*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **256**, 519 (1994).

[32] Costa, P. G.; Conwell, E. M. *Exciton and the band gap in poly(phenylene vinylene)*, Phys. Rer. B – Rapid Comm. **48**, 1993 (1993).

[33] Guo, F.; Chandross, M.; Mazumdar, S. *Stable biexcitons in conjugated polymers*, Phys. Rev. Lett. **74**, 2086 (1995).

[34] Fesser, K.; Bishop, A. R.; Campbell, *Optical absorption from polarons in a model of polyacetylene*, D. K. Phys. Rev. B **27**, 4804 (1983).

[35] Choi, H. -Y.; Rice, M. J. Phys. *Excited polarons in poly(phenylene vinylene)* and poly(diacetylene), Rev. B **44**, 10521 (1991).

[36] Rauscher, U. et al. *Exciton versus band description of the absorption and luminescence spectra in poly(p-phenylenevinylene)*, Phys. Rev. B **42**, 9830 (1990).

[37] Greenham, N.C.; Friend, R.H. *Quantum Theory of Solids*, ed. R.E. Peierls, Academic Press Inc., Solid St. Phys. **49**, 1 (1995).

[38] Brown, A R. et al. *Optical spectroscopy of triplet excitons and charged excitations in poly(p-phenylenevinylene) light-emitting-diodes*, Chem. Phys. Lett. **210**, 61 (1993).

[39] Brazovski, S. et al. *Excitations and optical properties of phenylene-based conjugated polymers and oligomers*, Opt. Materials **9**, 472 (1998).

[40] Yaan, M. et al. *Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers*, Phys. Ver. Lett. **72**, 1104 (1994).

[41] Cao, Y. et al. Improved quantum efficiency for electroluminescence in semiconducting polymers, Nature **397**, 414 (1999).

[42] Heeger, A. J.; Moses, D. *Photoconductivity in semiconducting polymers*. Conjugated oligomers, polymers, and dendrimers: from polyacetylene to DNA. Proceedings of the fourth Francqui colloquium. Ed. Jean-luc Brédas, DeBoeck Université, Brussels, 1 (1998). [43] Parker, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer lightemitting-diodes, J. Appl. Phys. **75**, 1656 (1994).

[44] Kenkre, V. M.; Knox, R. S. *Generalized-master-equation theory of excitation transfer*, Phys. Ver. B **9**, 5279 (1974).

[45] List, E. J. W. et al. *Excitation energy migration em highty emissive semiconducting polymers*, Chem. Phys. Lett. **325**, 132 (2000).

[46] Gebhardt, V. et al. *Electroluminescent behavior of a homologous series of phenylenevinylene oligomers*, Adv. Mat. **11**, 119 (1999).

[47] Cornil, J. et al. *Optical absorptions in poly(paraphenylene vinylene) and poly(2,5-dimethoxy-1,4- paraphenylene vinylene) oligomers*, Chem. Phys. Lett. **223**, 82 (1994).

[48] Horowitz, G.; Yassar, A. von Bardeleben H. J. *ESR and optical spectroscopy evidence for a chain-length dependence of charge states of thiophene oligomers. Extrapolation to polythiophene*, Synth. Met. **62**, 245 (1994).

[49] Son, S. et. al. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene), Science **269**, 376 (1995).

[50] Mao, G. et. al. *Nonplanarity and ring torsion in poly(p-phenylene vinylene)*. *A neutron-diffraction study*, J. Chem. Phys. **98**, 712 (1993).

[51] Rossi, G. et. al. *Conformational disorder in conjugated polymers*, J. Chem Phys. **90** 7594 (1989).

[52] Yaliraki, S. N.; Silbey, R. J. *Conformational disorder of conjugated polymers: implications for optical properties*, J. Chem. Phys. **104**, 1245 (1996).

[53] Kohler, B.E.; Samuel I. D. W. *Experimental determination of conjugation lengths in long polyene chains*, J. Chem Phys. **103**, 6248 (1995).

[54] Amderson, P. W. *Absence of diffusion in certain random lattices*, Phy. Rev. **109** (1958) 1492.

[55] Woo, H. S. et al. *Optical spectra and excitation in phenylene vinylene oligomers*, Synth. Met. **59**, 13 (1993).

[56] Bastard, G. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les éditions de physique, Courtaboeuf, France.

[57] Tian, B. et al. *Optical spectra and structure of oligomeric models of polyoaraphenylenevinylene*, J. Chem. Phys. **95**, 3191 (1991).

[58] Chang, C. H et al. *Effects of displacement and distortion of potential surfaces on absorption and emission spectra of MPV oligomer in solution*, Synth. Met. **106**, 139 (1999).

[59] Graville, M. F. et al. Franck-condon analysis of the $l^{l}A_{g}$ $l^{l}B_{u}$ absorption in linear polyenes with two trough six double bonds, J. Chem. Phys. **75**, 3765 (1981).

[60] Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, Reino Unido (1990).

[61] Heriderson, B.; Imbusch G.F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford Science Publications, Oxford, Reino Unido (1989).

[62] Sakurai, J. J., *Advance Quantum Mechanics*, Addison-Wesley Publ. Co., Inc., New York, Estados Unidos (1967).

[63] Rezende. S.M. A *Física de materiáis e dispositivos eletrônicos*, Ed. da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil (1996.)

[64] Cohen-Tannoudjj, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum mechanics*, Vol. II, John Wiley & Sons. Inc., Paris, França (1997).

[65] Lin, S. H. Rate of interconversion of electronic and vibrational energy, J. Chem. Phys. 44, 3759 (1966).

[66] Lin, S.H. Spectral band shape of absorption and emission of molecules in dense media, Theoret. Chim. Acta (Berl.) **10**, 301 (1968).

[67] Lin, S.H. *Theory of photoinduced intramolecular eletron transfer in condensed media*, J. Chem. Phys. **90**, 7103 (1989).

[68] Lin, S.H. Band shape of the circular dichroism, J. Chem. Phys. 55, 3546 (1971).

69] Lin, S.H., *Effect of high pressures on molecular electronic spectra and electronic relaxation*, J. Chem. Phys. **59**, 4458 (1973).

[70] Brailsford, A. D.; Chang, T. Y. *Nonradiative decay of individual vibronic levels in large molecules*, J. Chem. Phys. **33**, 3109 (1970).

[71] Massardier, V.; Guyot, A.; Tran, V. H. *Direct conversion of sulfonium precursors into poly(p-phenylene vinylene) by acids*, Polymer **35**, 1561(1994)

[72] Wessling; R. A; Zimmerman R. G. United States Patents, 3.401.152 (1968).

[73] Halliday, D. A. et al. *Determination of the average molecular weigth of poly(p-phenylene vinylene)*, Synth. Met. **55-57**, 902 (1993).

[74] Bradley, D. D. C. Precursor-route poly(p-phenylene vinylene): polymer characterisation and control of electronic properties, J. Phys. D: Appl. Phys. 20, 1389 (1987).

[75] Halliday, D. A. et al. *A study on the elimination-reaction of sulfonium polyelectrolyte precursor polymers to poly(p-phenylenevinylene)*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **22**, 1685 (1992).

[76] Nishikata, Y.; Kakimoto, M. -A.; Imai, Y. *Preparation and properties of poly(para-phenylenevinylene) langmuir-blodgett*, Thin Solid Films **179**, 191 (1989).

[77] Cumpston, B. H.; Jensen, K. F. *Photo-oxidation of electroluminescent polymers*, TRIP 4, 151 (1996).

[78] Papadimitrakopoulos, F. et al. *Thermal and photochemical origin of carbonyl group defects in poly(p-phenylenevinylene)*, Mol. Crys. Liq. Crys. **256**, 663 (1994).

[79] Rothberg, L. J. et al. *Photophysics of phenylenevinylene polymers*, Synt. Met. **80**, 41 (1996).

[80] Kern, W. *Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide*, Semiconductor International, 94 (1984).

[81] Pontes, Ricardo S. *Adsorção e fluorescência em filmes automontados de polianilina (PAn) e poli(p-fenileno vinileno)(PPV)*. São Carlos, 1999. 122p. Dissertação de mestrado, doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[82] Raposo, Maria F. Processos de adsorção em filmes automontados de poli(ometoxianilina): evidencias de pontes de hidrogênio além da interação iônica. São Carlos, 1999. 209p. Tese de doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[83] Ulman, A An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, San Diego, USA (1991).

[84] Raposo, M. et al. *Kinetics of adsorption of poly(o-methoxyaniline) self-assembled films*, Macromolecules **30**, 6095 (1997).

[85] Raposo, M.; Oliveira Jr., O. N. Adsorption mechanisms in layer-by-layer films, Braz. J. Phys 28, 2 (1998).

[86] Oliveira Jr., O. N.; Taylor, D.M. *O longo potencial de filmes ultrafinos*, Ciência Hoje **12**, 19 (1990).

[87] Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett films – an introduction*, University Press, Cambrige, Great Britain (1996).

[88] Gonçalves, Debora. *Síntese, caracterização e propriedades de polianinofenol e polimetoxianilina*. São Carlos, 1993. 208p. Tese de doutorado – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

[89] Hann, R. A. Phil. *Molecules for Langmuir-Blodgett film formation*, Trans R. Soc. Lond A **330**, 141 (1990).

[90] Oliveira Jr., O. N. Langmuir-Blodgett films – properties and possible applications, Braz. J. Phys. 22, 60 (1992).

[91] Marin, P.; Szablewski, M. *Langmuir-Blodgett systems*. Operational manual – 3rd edition. Ed. F. Grunfeld, Nima technology Ltd. 1992.

[92] Borges, Célio A. M. *Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz.* Dissertação de mestrado, em fase de redação – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[93] Marletta, A. et. al. *Highly oriented Langmuir-Blodgett films of poly(p-phenylene vinylene) using a long chain sulfonic counterion*, Macromolecules **28**, 7107 (1995).

[94] Decher, G; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charge surfaces, Thin Solid Films **210/211**, 831 (1992).

[95] Lvov, T. et al. Assembly of polyelectrolyte molecular films onto plasma-treated glass, J. Phys. Chem. **97**, 12835 (1993).

[96] Lvov, T.; Decher, G.; Möhaward, H. Assembly, structural characterization, and thermal-behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine), Langmuir 9, 481 (1993).

[97] Ferreira, M; Rubner, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers.
1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions, Macromolecules 28, 7107 (1995).

[98] Ferreira, M.et al. *Molecular sef-assembly of conjugated polyions: a new process for fabricating multilayer thin film heterostructures*, Thin Solid Films **244**, 806 (1994).

[99] Fou, A. C. et al. *Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene)*, J. Appl. Phys. **79(10)**, 7501 (1996).

[100] Onitsuka, O. et al. Enhancement of light emitting diodes based on selfassembled heterostructures of poly(p-phenylene vinylene), J. Appl. Phys. **80(7)**, 4067 (1996).

[101] Lenz, R. W. et al. *Preaparation of poly(p-phenylene vinylene) from cycloalkylene sulfonium salt monomers and polymers*, J. Pol. Scc.: Part A: Pol. Chem. **26**, 3241

[102] Shah, H. V.; Arbuckle, G. A. A comprehensive analysis of the thermal elimination reaction in a poly(*p*-phenylene vinylene) precursor, Macromolecules **32**, 1413 (1999).

[103] Shah, H. V.; McGhie, A.R.; Arbuckle, G.A. *A study of the thermal elimination reaction in poly(p-phenylene vinylene) precursor*, Thermoch. Acta **287**, 319 (1996).

[104] Schenoff, J.B.; Wang, L. -W. *Elimination of ion-exchanged precursor to poly(p-phenylene vinylene)*, Macromolecules **24**, 6653 (1991).

[105] Nguyen, T. P. et. al. *Thermal convertion of to poly(p-phenylene vinylene)* precursor films: XPS and ERS studies, Poy. Adv. Tech. **9**, 101 (1998).

[106] Ho, P. K. H. et. al. *All-polymer optoelectronic devices*, Science **285**, 233 (1999).

[107] Garry, R. O. et. al. Low-temperature synthesis of poly(p-phenylene vinylene) by the sulfonium salt route, Adv. Mat. 5, 561 (1993).

[108] Wu, A. et. al. Further investigation of the preparation process of poly(p-phenylenevinylene) Langmuir-Blodgett-films, Thin Sol. Films **244**, 750 (1994).

[109] Era, M. et al. *Preparation of highly oriented polyarylenevinylene thim films by the Langmuir-Blodgett* technique, Thin Sol. Films **179**, 1 (1989).

[110] Marletta, A. et. al. *Rapid convertion of poly(p-phenylene vinylene) films at low temperatures*, Adv. Mat. **12**, 69 (2000).

[111] Son, S. et. al. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene), Science **269**, 376 (1995).

[112] Pichler, K. et al. *Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene)*, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 7155 (1993).

[113] Nishikata, Y.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Preparation of a conducting ultrathin multilayer film of poly(p-phenylene vinylene) using a Langmuir-Blodgett technique*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1040 (1988).

[114] Wu, A. et al. *Electrical properties and electroluminescence of process of poly(p-phenylene vinylene) Langmuir-Blodgett film*, Thin Solid Films **284**, 901 (1996).

[115] Oliveira Jr., O.; Bonardi, C. *The surface potencial of Langmuir monolayers revisited*, Langmuir **13**, 5920 (1997).

[116] Liu,Y. et al. *Light-emmiting diodes based on high electron affinity polymer Langmuir-Blodgett films*, Synth. Met. **85** 1279, (1997).

[117] Marletta, A. et al. *Self-assembly of poly(p-phenylene vinylene) using a long chain counter-ion: a new process for the fabrication of heterostructures*, Synth. Met. **119**, 1447 (2001).

[118] Herold, M. et al. *Tailoring of the electrical and optical properties of poly(p-phenylene vinylene)*, Synth. Met. **76** (1996), 109.

[119] Rothberg, L. J. et al. *Fundamental and practical issues for phenylenevinylenebased polymer light-emitting diodes*, IEEE Trans.Electron Dev. **44**, 1258 (1997).

[120] Karaz, F. E. et al. *High molecular weight polyphenylene vinylene*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **118**, 327 (1995).

[121] Halliday, D. A. et al. *Extended pi-conjugation in poly(p-phenylenevinylene) from a chemically modified precursor polymer*, Synth. Met. 55, 954 (1993).

[122] Marletta, A. et al. Low conversion temperatures of poly(p-phenylene vinylene) films using a long sulfonic chain counter-ion, Synth. Met. **119**, 629 (2001).

[123] Burm, P. L. et al. *Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning*, Nature **356**, 47 (1992).

[124] Zhang, C.; Braun, D.; Heeger, A. J. *Light-emitting-diodes from partially conjugated poly(p-phenylene vinylene)*, J. Appl. Phys **73** (1993), 5177.

[125] Holzer, W. et. al., *Photodegradation of some luminescent polymers*, Chem. Phys. **248** 273, (1999).

[126] Yan, M. et al, *Defect quenching of conjugated polymer luminescence*, Phys.Rev. Lett. **73**, 744 (1994).

[127] Son, S. et. al. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(*p*-phenylene vinylene), Science **269**, 376 (1995).

[128] Hagler, T. W. et al. *Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene*, Phys. Rev. B 44, 8652 (19991-II)

[129] Pankove, J. I. *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York (1975).

[130] Rakovic, D. et al. *Tehoretical study of the vibrational spectra in poly(p-phenylene vinylene)*, Phys. Rew. B **41**, 10744 (1990-II).

[131] Lefrant, S.; Perrin, E.; Buisson, J. P. Vibration studies of in polyparaphenylene-vinylene (PPV), Synt. Met. 29, E91 (1989).

[132] Hemley, R.; Kohler, E. *Electronic structure of polyenes related to the visual chromophore, a simple model for the observed band shape*, Biophys. J. **20**, 377 (1977).

[133] Granville, M. F. et al. Franck-Condon analysis of the IA_g $I^{I}B_u$ absorption en linear polyenes with two through six double bonds, J. Chem. Phys. **75**, 3765 (1981),

[134] Cimrová, V. et al. *Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir Blodgett technique*, Adv. Mater. 8, 146 (1996).

[135] Schwieg, S. et al. Origin of orientation phenomena observed in layered Langmuir-Blodgett structures of hairy-rod polymers, Macromolecules 25 (1992), 2513.

[136] Kalinowski, J. Electroluminescence in organics, J. Phys. D: Appl. Phys 32, 179 (1999).

[137] Mendonça, C. R. et al. *Optical storage in mixed Langmuir-Blodgett (LB) films of azopolymers and cadmium stearate*, Polymer **42**, 6539 (2001).

[138] Viswanathan, R.; Zasadzinski, J. A.; Schwartz, D. K. Spontaneous chiralsymmetry breaking by achiral molecules in a Langmuir-Blodgett-film, Nature **368**, 440 (1994).

[139] Verbiest, R.; Kauranen, M.; Persoons, A. *Optical activity of anisotropic achiral surfaces*, J. Opt. Soc. Am. B **15**, 451-457 (1998).

[140] Williams, R. Optical-rotatory power and linear electro-optic effect in nematic liquid crystals of p-azoxyanisone, J. Chem. Phys., 50, 1324-1332 (1970).

[141] Nakanishi, K.; Berova, N.; Woody, R. W. *Circular dichroism: principles and applications*, VCH Publishers, New York, USA (1994).

[142] Gagnon, D. R. et al. *Molecular-orientation and conductivity in highly drawn poly(p-phenylene vinylene)*, Synth. Met. **20**, 85 (1987).

[143] McBranch, D.; Campbell, I. H.; Smith, D. L. *Optical determination of chain orientation in electroluminescent polymer-films*, Appl. Phys. Lett. **66**, 1175 (1995).

[144] Kubal, H.- G.; Schönhofer, A. *Circular dichoism of orinted molecules*, Polarized Spectroscopy of ordered systems, editores B. Samori e E. W. Thulstrup, Kluwer Academic Pub. Dordrecht (1988).

[145] Kubal, H.- G.; Friesenhan, H. *Molecular aligment – origin, methods of measurement and theoretical description*, Nato Asi Series, Serie C: mathem. And Physics **242**, 85 (1988).

[146] Shi, H.; et al. *Circulary polarized fluorescence from chiral nematic liquid crystalline films:theory and experiment*, Liq. Crys. **24**, 163 (1998).

[147] Gobato, Y. G. *Photoinduced photoluminescence intensity enhancement in poly(p-phenylene vinylene) films*, submetido a revista Phys. Rer. Lett. em junho de 2001.

[148] Lipson, S. M. et. al. *Improvement of luminescence efficiency and photostability in polymer thin films*, Thin Solid Films **370**, 262 (2000).

[149] Poulsen, L.; Ogilby, P. R. Oxygen diffusin in glassy polymer films: effects of other gases and changes in pressure, J. Phys. Chem. A **104**, 2573 (2000).

[150] Rharbi, Y.; Yekta, A.; Winnik, M. A method for measuring oxygen diffusion and oxygen permeation in polymer films based on fluorescence quenching, Anal. Chem. **71**, 5045 (1999).

[151] Harrison, N. T. et al. *Singlet intrachain exciton generation and decay in poly(phenylenevinylene)*, Phys. Rev. Lett. **77**, 1881 (1996)

[152] Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*, Second edition, ed. John Wiley and Sons, New Yorok (1975), p. III-229.

[153] Koch, A. T. H. et al. *Enhanced photostability of poly*(*1,3-phenylene diphenylvinylene*)-*derivatives by diphenyl-substitution*, Synth. Met. **100**, 113 (1999).

[154] Kersting, R. *Femtosecond energy relaxation in pi-conjugated polymers*, Phys. Rew. Lett. **70**, 3820 (1993).

[155] Brassett A. J. et. al., *Optical-excitations in poly(2,5-thienylene vinylene)*, Phys. Rew. B 18, 11670 (1990).
XXXII. Apêndice

XXXII.1. Congressos e simpósios

1999: MRS MEETING – SPRING 1999 – São Francisco – California – USA, com o trabalho: **Optical activity and order in luminescent langmuir-blodgett poly**(*p*-phenylene vinylene) films. A. Marletta, D. Gonçalves, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.

1999: XXII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA - SBF – São Lorenço – MG, com o trabalho: Atividade óptica e ordenamento em filmes Langmuir-Blodgett de poli(*p*-fenileno vinileno). A. Marletta, D. Gonçalves, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.

1999: XXII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA - SBF – SÃO LORENÇO – MG, com o trabalho: **Baixas temperaturas de conversão térmica em filmes Langmuir-Blodgett de poli**(*p***fenileno vinileno) ultrafinos**. A. Marletta, D. Gonçalves, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.

1999: XXII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA – POÇOS DE CALDAS – MG, com o trabalho: **Propriedades ópticas de filmes Langmuir-Blodgett de poli(***p***-fenileno vinileno). A. Marletta, D. Gonçalves, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.**

1999: 7² SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - USP – São Paulo – SP, com o trabalho: **Forma de linha de absorção e emissão em polímeros luminescentes.** S.G. de Souza, A. Marletta, F.E.G. Guimarães.

2000: XXIII ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA - SBF – de 9 a 13 de maio em São Lorenço – MG, com os seguintes trabalhos :

- 1. Alto grau de ordem em filmes Langmuir-Blodgett de poli(*p*-fenileno vinileno) utilizando um contra-íon sulfônico de cadeia longa A. Marletta, D. Gonçalves, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.
- 2. Rapid conversion of poly(*p*-phenylene vinylene) films at low temperatures. A. Marletta, D. Gonçalves, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.
- Formação e propriedades ópticas de heteroestruturas de poli(*p*-fenileno vinileno) usando a técnica de filmes automontados. A. Marletta, F.A. Castro, M. Raposo, C.A. Borges, D. Gonçalves, R.M. Faria, O.N. Oliveira Jr., F.E.G. Guimarães.

4. Forma de linha de absorção e emissão em polímeros luminescentes. A. Marletta e F.E.G. Guimarães.

2000: 52^a REUNIÃO ANUAL DA SBPC – de 9 a 14 de julho - UnB – Brasília – DF, com o trabalho: **Forma de linha de absorção e emissão em polímeros luminescentes.** S. G. de Souza, A. Marletta, F.E.G. Guimarães.

2000: ICSM2000 - de 15 a 21 de julho - Gastein - Austria, com os seguintes trabalhos:

- Circular dichroism and circularly polarized luminescence of highly oriented Langmuir-Blodgett films of poly(*p*-phenylene vinylene). A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães.
- 2. Self-assembly of poly(*p*-phenylene vinylene) using a long chain counter-ion: a new process for the fabrication of heterostructures. A. Marletta, F.A. Castro, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães.
- 3. Low conversion temperatures of poly(*p*-phenyle ne vinylene) films using a long sulfonic chain counter-ion. A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães.

2000: Workshop dos alunos da pós-graduação do Instituto de Física de São Carlos – USP – São Carlos – SP, com o trabalho: **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. A. Marletta, R.M. Faria e F.E.G. Guimarães.

2000: 8º SIMPÓSIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - USP – São Paulo – SP, com o trabalho: Filmes finos de poli(p-fenileno vinileno) preparados pela técnica de filmes automontados: novo processo para fabricação heteroestruturas emissoras de luz. F.A. Castro, A. Marletta e F.E.G. Guimarães.

2000: MRS - Fall meeting - Boston - Massachusetts - USA

- 1. Generation of circularly polarized light and optical activity of highly oriented poly(*p*-phenylene vinylene). A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães.
- 2. Multilayered structures and low temperature conversion process for poly(*p*-phenylene vinylene) thin films. A. Marletta, F.A. Castro, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães.

2001: VI -ICFPAM – de 4 a 9 de Março – Recife – BRASIL

1. Improvement of photoluminescence efficiency in poly(*p*-phenylene vinylene) induced by laser irradiation. Y. G. Gobato, A. Marletta, J. M. de Souza, E. Pereira, R.M. Faria, F.E.G. Guimarães.

- 2. Polyaniline as transparent carrier injection for poly(*p*-phenylene vinylene). S. A. Travain, A. Marletta, F. E. G. Guimarães, R. M. Faria and J. A. Giacometti.
- 3. Temperature dependendent vibronic structures in the emission spectra of poly(*p*-phenylene vinylene). C. A. M. Borges, A. Marletta R. M. Faria and F. E. G. Guimarães.
- 4. Optical properties of self-assembled poly(*p*-phenylene vinylene) converted at low temperature. A. Marletta, F. A. Castro, R. M. Faria and F. E. G. Guimarães.
- 5. Layer-by-Layer manipulation of poly(*p*-phenylene vinylene): a new process for fabrication of confinement organic heterostructures. A. Marletta, F. A. Castro, R.M. Faria and F.E.G. Guimarães.
- 6. Emission of circularly polarized light in highly oriented poly(*p*phenylene vinylene) Langmuir-Blodgett films. A. Marletta, D. Gonçalves, R. M. Faria and F. E. G. Guimarães.

2001: MRS - Spring Meeting - São Francisco - California - USA

- 1. Ionic self assembly and low conversion temperature of poly(pphenylene vinylene). A. Marletta, F. A. Castro, R.M. Faria and F.E.G. Guimarães.
- 2. Photoinduced enhancement of photoluminescence intensity in PPV films. Y. G. Gobato, A. Marletta, J. M. de Souza, E Pereira, R.M. Faria, F.E.G. Guimarães.

2001: XXIV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA - SBF – de 15 a 19 de maio em São Lorenço – MG, com os seguintes trabalhos:

- 1. Photoluminescence enhancement in PPV films produced by photooxydation A. Marletta, Y. G. Gobato1, J. M. de Souza, E. Pereira, R. M. Faria and, F.E.G. Guimarães.
- 2. Characterization ITO/PANI/PPV/Al ligth emission diodes prepared at low temperatures. L. H. Libardi, S. A. Travain, A. Marletta, R. M. Faria, J. A. Giacometti and F. E. G. Guimarães.
- Enhanced optical properties of self-assembled poly(p-phenylene vinylene) converted at low temperatures. F. A. Castro, A. Marletta, R. M. Faria and F. E. G. Guimarães.

- 4. Site-selective luminescence and vibronic structure of poly(pphenylene vinylene). C. A. M. Borges, A. Marletta and F. E. G. Guimarães.
- Linearly and circularly polarised luminescence of highly oriented poly(*p*-phenylene vinylene) Langmuir-Blodgett films. A. Marletta, R. M. Faria and F. E. G. Guimarães

XXXII.2. Publicações em periódicos

- Optical activity and order in luminescent Langmuir-Blodgett poly(pphenylene vinylene) films. A. Marletta, F.E.G. Guimarães, D. Gonçalves, P.T. Campana, M.R. Fernades, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 560, 309 (1999).
- 2. Rapid conversion of poly(p-phenylene vinylene) films at low temperatures. A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr, R.M. Faria and F.E.G. Guimarães, Adv. Mat. 12, nº 1, 69 (2000).
- 3. Highly oriented Langmuir-Blodgett films of poly(*p*-phenylene vinylene) using a long chain sulfonic counterion A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr, R.M. Faria and F.E.G. Guimarães, Macromolecules **33**, 5886 (2000).
- 4. Circular dichroism and circularly polarized luminescence of highly oriented Langmuir-Blodgett films of poly(*p*-phenylene vinylene). A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães, Synthetic Metals **119**, 207 (2001).
- Self-assembly of poly(*p*-phenylene vinylene) using a long chain counter-ion: a new process for the fabrication of heterostructures. A. Marletta, F.A. Castro, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães, Synthetic Metals 119, 1447 (2001).
- Low conversion temperatures of poly(*p*-phenylene vinylene) films using a long sulfonic chain counter-ion. A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães, Synthetic Metals 119, 629 (2001).
- Generation of circularly polarized light and optical activity of highly oriented poly(*p*-phenylene vinylene). A. Marletta, D. Gonçalves, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 660 (2001).

- Multilayered structures and low temperature conversion process for poly(*p*-phenylene vinylene) thin films. A. Marletta, F.A. Castro, O.N. Oliveira Jr., R.M. Faria and F.E.G. Guimarães, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 660 (2001).
- Photoinduced enhancement of photoluminescence intensity in PPV films. Y. G. Gobato, A. Marletta, J. M. de Souza, E Pereira, R.M. Faria , F.E.G. Guimarães. Aceito para publicar no Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – Spring meeting - MRS-2001.
- Ionic self assembly and low conversion temperature of poly(pphenylene vinylene). A. Marletta, F. A. Castro, R.M. Faria and F.E.G. Guimarães. Aceito para publicar no Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – Spring meeting - MRS-2001.

XXXII.3. Artigos submetidos à publicação

- 1. Improvement of photoluminescence efficiency in poly(*p*-phenylene vinylene) induced by laser irradiation. Y. G. Gobato, A. Marletta, J. M. de Souza, E. Pereira, R.M. Faria, F.E.G. Guimarães. (ICPAM2001)
- 2. Polyaniline as transparent carrier injection for poly(*p*-phenylene vinylene). S. A. Travain, A. Marletta, F. E. G. Guimarães, R. M. Faria and J. A. Giacometti. (ICFPAM-2001)
- 3. Temperature dependendent vibronic structures in the emission spectra of poly(*p*-phenylene vinylene). C. A. M. Borges, A. Marletta R. M. Faria and F. E. G. Guimarães. (ICFPAM-2001)
- 4. **Optical properties of self-assembled poly(***p***-phenylene vinylene)converted at low temperatures.** F. A. Castro, A. Marletta, R.M. Faria and F.E.G. Guimarães. (ICFPAM-2001)
- 5. Emission of circularly polarised light in highly oriented poly(*p*phenylene vinylene) langmuir-blodgett films. A. Marletta, D. Gonçalves, R.M. Faria and F.E.G. Guimarães. (ICFPAM-2001)
- 6. **Photoinduced photoluminescence intensity enhancement in poly(pphenylene vinylene) films**. Y. G. Gobato, A. Marletta, J. M. de Souza, E Pereira, R.M. Faria , F.E.G. Guimarães. (APL)