UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS EM
POLÍMEROS CONJUGADOS EMISSORES DE LUZ**

Célio Aécio Medeiros Borges

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção de título de Mestre em
Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Francisco E. G. Guimarães

**São Carlos
2001**

Borges, Célio Aécio Medeiros

Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz/Célio Aécio Medeiros Borges. – São Carlos, 2001.

124 p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, 2001.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

1. Polímero conjugado, 2. Polímeros emissores de luz, 3. PPV

I. Título.

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE *CÉLIO AÉCIO MEDEIROS BORGES*,
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS, DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 08-11-2001.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. **Francisco Eduardo Gontijo Guimarães** (Orientador e Presidente) – IFSC / USP

Prof. Dr. **Máximo Siu Li** – IFSC / USP

Prof. Dr. **Ivo Alexandre Hummelgen** - UFPR

À minha família, Dona Maria e “seu”
Borges e Dra. Maria Regina, pela graça
amor e oportunidades concedidas.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães, meu orientador, pela inestimável orientação, transmissão de conhecimento, amizade e confiança, depositados em mim.
- Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pelas discussões, esclarecimentos e questões levantadas e bem como ao professor Helder Nunes da Cunha por terem acreditado na minha pessoa,
- A todos os amigos pelas valiosas colaborações e apoio oportunos:

Dr. Alexandre Marletta, Dr. Débora Balogh, Fernando Castro, Luiz Libardi e Mauro Pontes, Fábio Aurélio Bonk e Lenilson Pereira Coutinho. E a todos aqueles que por falta minha deixei de mencionar.

Muito grato.

LISTAS DE FIGURAS

LISTAS DE TABELAS

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

RESUMO

ABSTRACT

1. CAPÍTULO 1	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
2. CAPÍTULO 2	6
2.1 POLÍMEROS E MOLÉCULAS ORGÂNICAS CONJUGADAS	7
2.1.1 Moléculas ou sistema- π conjugadas.....	8
2.1.2 Estrutura de Eletrônica de Polímeros Conjugados	11
2.1.3 Modelo Físico.....	15
2.2 FOTOFÍSICA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS	20
2.2.1 Processos intramoleculares	20
2.2.2 Processos intermoleculares	24
2.3 PROCESSOS ÓPTICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS	26
2.3.1 Superfície de Energia Potencial - Diagrama de configuração.....	27
2.3.2 Taxas de Transição entre Estados Eletrônicos -Vibacionais (Regra de Ouro de Fermi)	30
2.3.3 Absorção e Emissão	35
2.3.4 Intensidade e Forma de Linha	37
2.3.5 Propriedades ópticas de polímeros conjugados emissores de luz	43
3. CAPÍTULO 3	55
3.1 SÍNTESE DO POLI(<i>P</i> -FENILENO VINILENO) [PPV]	56
3.2 PREPARO DE FILMES FINOS AUTOMONTADOS DE PPV.....	59
3.3 CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS	61
3.3.1 Espectroscopia de absorção óptica.....	61
3.3.2 Medidas de emissão independente do tempo.....	64
3.3.3 Excitação seletiva	66
3.3.4 Outras técnicas de caracterização.....	66
4. CAPÍTULO 4	67
4.1 ADSORÇÃO DE FILMES FINOS AUTOMONTADOS DE PPV	68
4.2 PROCESSO DE CONVERSÃO DO PTHT EM PPV.....	69

4.3 ESTRUTURA DOS FILMES DE SA/PPV: ANÁLISE DE SUPERFÍCIE	
71	
5. CAPÍTULO 5.....	73
5.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES DE SA/PPV.....	74
5.2 DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE EMISSÃO	
DOS FILMES SA-PPV COM A TEMPERATURA.....	78
5.3 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE CONJUGAÇÃO SOBRE AS	
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE EMISSÃO DO PPV	83
5.4 INFLUÊNCIA DE DEFEITOS NAS PROPRIEDADES DE EMISSÃO	
DO PPV	91
6. CAPÍTULO 6.....	97
6.1 FORMA DE LINHA ESPECTRAL DO PPV.	98
6.2 EXCITAÇÃO SELETIVA.....	101
6.3 DEPENDÊNCIA DA ESTRUTURA VIBRACIONAL DO ESPECTRO	
DE EMISSÃO DO PPV COM A TEMPERATURA.	104
6.4 SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO EM FUNÇÃO DA	
TEMPERATURA	108
7. CONCLUSÕES.....	115
8. BIBLIOGRAFIA.....	119

FIGURA 2.1. ORBITAIS MOLECULARES σ FORMADOS PELA HIBRIDIZAÇÃO sp^2 DOS ORBITAIS ATÔMICOS $2s$, P_x , P_y	8
FIGURA 2.2. DISTRIBUIÇÃO DE PROBABILIDADE ELETRÔNICA DO BUTADIENO. (A) ORBITAIS σ LOCALIZADOS; (B) ORBITAIS π NÃO LOCALIZADOS ^[20]	9
FIGURA 2.3. ESTRUTURA ELETRÔNICA DO PPV ^[26] . AS LETRAS D INDICAM ESTADOS NÃO LOCALIZADOS E L ESTADOS LOCALIZADOS π E π^*	13
FIGURA 2.4. REPRESENTAÇÃO DE PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS NO DIAGRAMA DE BANDAS DE VALÊNCIA (BV) E DE CONDUÇÃO (BC).	15
FIGURA 2.5 . REPRESENTAÇÃO CONFORMACIONAL DA QUEBRA DE CONJUGAÇÃO DE UM CO-POLÍMERO FORMADO A PARTIR DA CONVERSÃO TÉRMICA PARCIAL DOS POLÍMEROS CONJUGADOS COM FORMAÇÃO DE DEFEITOS ESTRUTURAIS E DE LIGAÇÕES <i>cis</i> NA REGIÃO DOS SEGMENTOS CONJUGADOS ^[17]	16
FIGURA 2.6. 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).	16
FIGURA 2.7. (A) ESTRUTURA QUÍMICA DE POLÍMEROS CONJUGADOS, (B) ESTRUTURA DE BANDAS E (C) VARIAÇÃO DA ENERGIA DO PICO DE ZERO-FÔNON NA EMISSÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DO OLIGÔMERO DE PPV ($3 \leq N \leq 7$) A TEMPERATURA AMBIENTE ^[8]	18
FIGURA 2.8 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	19
FIGURA 2.9. DIAGRAMA DE JABLONSKI ILUSTRANDO POSSÍVEIS PROCESSOS DE RECOMBINAÇÃO INTRAMOLECULAR APÓS FOTOEXCITAÇÃO. A – ABSORÇÃO, F – FLUORESCÊNCIA, FOS – FOSFORESCÊNCIA, CI - CONVERSÃO INTERNA, CIS – CONVERSÃO INTERSISTEMA, RV – RELAXAÇÃO VIBRACIONAL. S_0 - ESTADO SINGLETTO FUNDAMENTAL, S_1 E T_1 - ESTADOS EXCITADOS SINGLETTO E TRIPLETO MAIS BAIXOS. AS SETAS ONDULADAS SÃO OS PROCESSOS QUE ENVOLVEM A GERAÇÃO DE FÔNONS OU MULTIFÔNONS ENQUANTO QUE AS SETAS LINEARES ENVOLVEM FÓTONS.	22
FIGURA 2.10. DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DA ABSORÇÃO (A) E DA LUMINESCÊNCIA SENDO (B) A FLUORESCÊNCIA E (C) A FOSFORESCÊNCIA	22
FIGURA 2.11. ESQUEMA CINÉTICO REPRESENTANDO PROCESSOS INTRAMOLECULARES ENTRE UM ESTADO EXCITADO INICIAL E FUNDAMENTAL FINAL.	24
FIGURA 2.12. DINÂMICA DA MIGRAÇÃO DE ENERGIA ENTRE SEGMENTOS CONJUGADOS AO LONGO DE UMA CADEIA POLIMÉRICA CONJUGADA OU ENTRE CADEIAS CONJUGADAS DO PPV ^[31]	25
FIGURA 2.13. DIAGRAMA CONFIGURACIONAL DE COORDENADAS EM UMA APROXIMAÇÃO HARMÔNICA PARA OS ESTADOS ELETRÔNICOS A E B. ASSUMEM-SE IGUAIS AS FREQUÊNCIAS NOS DOIS ESTADOS ELETRÔNICOS. EM UMA TRANSIÇÃO FRANCK-CONDON CLÁSSICA O PICO DE ABSORÇÃO DE ENERGIA É REPRESENTADO POR UM COMPRIMENTO DE LINHA VERTICAL A PARTIR DA BASE DA PARÁBOLA DO ESTADO FUNDAMENTAL A O PONTO DE INTERSEÇÃO COM A PARÁBOLA DO ESTADO EXCITADO.	28
FIGURA 2.14. ILUSTRAÇÃO DA CONDIÇÃO RESSONANTE PARA A TRANSIÇÃO	32
FIGURA 2.15. ESPECTROS DE ABSORÇÃO “A” ATÔMICO E MOLECULAR: (A) LINHA DE ABSORÇÃO TÍPICA DE ÁTOMO ISOLADO NA FASE GASOSA, (B) BANDA DE ABSORÇÃO COM ESTRUTURA VIBRÔNICA	

TÍPICA DE MOLÉCULAS PEQUENAS E RÍGIDAS, E (C) BANDA LARGA DE ABSORÇÃO TÍPICA DE MOLÉCULAS GRANDES EM SOLUÇÃO. (ADAPTADO DE TURRO, 1978) ^[47] .	36
FIGURA 2.16. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL E OS NÍVEIS VIBRACIONAIS DE UMA MOLÉCULA ^[15]	37
FIGURA 2.17. FORMA DAS LINHAS DE EMISSÃO PARA TRANSIÇÃO ACOPLADA COM UM FÔNON E DIFERENTES FATORES DE ACOPLAMENTO S DE ACORDO COM A EQ.(2-27).	40
FIGURA 2.18. SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO QUANDO SE CONSIDERA TRANSIÇÕES ACOPLADA COM MULTIFÔNONS.	42
FIGURA 2.19. ILUSTRAÇÃO DOS PARÂMETROS BÁSICOS QUE CARACTERIZAM A FORMA DE LINHA EM UMA TRANSIÇÃO ÓPTICA PURAMENTE ELETRÔNICA EM SISTEMA POLIMÉRICO.	44
FIGURA 2.20. ESTRUTURA VIBRACIONAL DO ESPECTRO DE EMISSÃO DAS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS ACOPLADAS UM MODO VIBRACIONAL.	45
FIGURA 2.21 ESQUEMA DE PROCESSOS DE RECOMBINAÇÃO RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS E SUAS CORRESPONDENTES AS DAS TAXAS DE TRANSIÇÃO.	47
FIGURA 2.22. DEPENDÊNCIA DO ESTADO FUNDAMENTAL PARA O PRIMEIRO ESTADO EXCITADO E_0 PARA OLIGÔMEROS DE PPV COM DIFERENTES TAMANHOS DE CONJUGAÇÃO ^[8] . A FIGURA MOSTRA TAMBÉM O DESLOCAMENTO DE UMA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS $D(n)$ DE SEGMENTOS CONJUGADOS.	53
FIGURA 3.1. ROTAS CONVENCIONAL (A) E MODIFICADA (B) DE SÍNTESE DE PPV A PARTIR DA SOLUÇÃO SULFÔNICA POLIELETRÓLITA PRECURSORA PTHT.	58
FIGURA 3.2.ESQUEMA PARA CONSTRUÇÃO DE MULTICAMADAS AUTOMONTADAS POR ADSORÇÃO CONSECUTIVA DE POLIELETRÓLITO CATIÔNICO E ANIÔNICO. O DESENHO SIMPLIFICADO NÃO IMPLICA QUE OS SÍMBOLOS USADOS PARA OS POLIELETRÓLITOS REPRESENTEM SUA ESTRUTURA REAL.	60
FIGURA 3.3. SISTEMA ÓPTICO DO ESPECTROFOTÔMETRO HITACHI U-2001 PARA MEDIDA DE ABSORBÂNCIA.	62
FIGURA 3.4. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DO ESPECTRO DE LUMINESCÊNCIA (SISTEMA A) E EXCITAÇÃO SELETIVA (SISTEMA B) PELA TÉCNICA DE DETECÇÃO COM “LOCK-IN”.	65
FIGURA 4.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE MULTICAMADAS SUCESSIVAS DE PTHT E DBS ADSORVIDAS SOBRE SUBSTRATO DE QUARTZO. O DETALHE INSERIDO MOSTRA A CRESCIMENTO LINEAR DA ABSORBÂNCIA EM 200 NM COM O NÚMERO DE CAMADAS DEPOSITADAS.	69
FIGURA 4.2 ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE CONVERSÃO À TEMPERATURA $T_{\text{conv}}=80^{\circ}\text{C}$ DE UM FILME FINO MULTICAMADAS DA SOLUÇÃO PRECURSORA PTHT EM PPV DURANTE DE 180 MINUTOS.	70
FIGURA 4.3. DEPENDÊNCIA DA ESPESSURA DOS FILMES SA DE PPV SOBRE QUARTZO COMO FUNÇÃO DO NUMERO DE CAMADAS MEDIDAS DE PTHT E DBS POR AFM.	72
FIGURA 4.4. IMAGEM AFM DE UMA AMOSTRA DE PPV COM UMA BICAMANDA DEPOSITADA SOBRE QUARTZO CONVERTIDA A 110°C SOB CONDIÇÕES ATMOSFÉRICAS. A COORDENADA Z ESTÁ ESCALONADA EM 10 NM.	72
FIGURA 5.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO (A ESQUERDA) E DE EMISSÃO, COM $\lambda_{\text{exc}}=458\text{ nm}$, (A DIREITA) DE FILMES DE PPV DE 20 BICAMADAS MEDIDOS A TEMPERATURA 300 K E PREPARADOS SOB AS MESMAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS E DE PROCESSAMENTO PORÉM, CONVERTIDOS A 120 E 230 °C.	74
FIGURA 5.2. DIAGRAMAS ENERGÉTICOS NAS COORDENADAS CONFIGURACIONAIS PARA OS ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO DO PPV, BEM COMO AS CORRESPONDENTES INTENSIDADES RELATIVAS DAS ESTRUTURAS VIBRACIONAIS DE EMISSÃO EM FUNÇÃO DO DESLOCAMENTO ΔQ .	77

FIGURA 5.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO (À ESQUERDA) E DE EMISSÃO (À DIREITA) DE FILMES DE PPV MEDIDOS A TEMPERATURA 30 K PARA AS MESMAS AMOSTRAS DA FIGURA 5.1.	77
FIGURA 5.4. ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DA AMOSTRA VARIANDO ENTRE 40 E 180 K.	79
FIGURA 5.5. DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE I_0 (A), DA POSIÇÃO E_0 (B), DA LARGURA G (C) DA LINHA DE ZERO-FÔNON, BEM COMO DO FATOR HUANG-RHYS S (D) COM A TEMPERATURA DA AMOSTRA. A LINHA CONTÍNUA DE CADA GRÁFICO CORRESPONDE AO AJUSTE TEÓRICO ESPERADO PARA OS RESPECTIVOS PARÂMETROS.	80
FIGURA 5.6. ESPECTROS DE (A) ABSORBÂNCIA EM ESCALA LOGARÍTMICA MEDIDOS A 300 K PARA VÁRIOS FILMES SA/PPV SOBRE QUARTZO PREPARADO A PARTIR DE SOLUÇÕES DE DBS COM CONCENTRAÇÕES VARIANDO DE $C_0=1$ MOLAR, $C_0/50$, $C_0/250$, $C_0/500$ E $C_0/1000$; (B) EMISSÃO A 38 K DOS FILMES DA FIGURA A)	85
FIGURA 5.7. (A) RAZÃO ENTRE A INTENSIDADE INTEGRADA E A INTENSIDADE DA ABSORBÂNCIA EM 458 NM (LASER DE ARGÔNIO) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS ($C_0=1$ MOLAR). (B) POSIÇÃO EM COMPRIMENTO DE ONDA DO MÁXIMO DA ABSORBÂNCIA E DA LINHA ZERO-FÔNON E EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DBS ($C_0=1$ MOLAR). AS LINHAS TRACEJADAS SÃO UM GUIAS PARA OS OLHOS.	86
FIGURA 5.8. DEPENDÊNCIA (A) DA LARGURA DA LINHA DE ZERO-FÔNON G E (B) DO FATOR HUANG-RHYS $S = I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE DBS NO PROCESSO SA.	88
FIGURA 5.9. DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA A) DA INTENSIDADE INTEGRADA DA EMISSÃO, B) DO FATOR S DEFINIDO COMO $I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ E C) DA POSIÇÃO ENERGÉTICA DA LINHA DE ZERO-FÔNON PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DA SOLUÇÃO DE DBS DURANTE O PROCESSO SA.	90
FIGURA 5.10. MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA NO INTERVALO DE 40 A 300 K DE FILMES PPV DE 20 BICAMADAS CONVERTIDOS EM 80°C (A) E 230°C (B).	92
FIGURA 5.11 INTENSIDADE DA LINHA EM ZERO-FÔNON EM 530 NM ($I_{<0,0>}$) E DA ESTRUTURA VIBRACIONAL EM ~570 NM ($I_{<0,1>}$) PARA FILMES DE PPV DE 10 BICAMADAS CONVERTIDOS (A) EM 80°C E (B) EM 230°C. (C) RAZÃO $S = I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ PARA CONVERSÃO EM 80°C (-O-) E 230°C (-E-).	93
FIGURA 5.12. ESPECTROS INFRAVERMELHOS DE FILMES DE PPV SOBRE SILÍCIO CONVERTIDOS A (A) 110°C EM VÁCUO, (B) 230°C EM VÁCUO E (C) 230°C EM VÁCUO. O DETALHE MOSTRA INCORPORAÇÃO DE CARBONILA E CONSEQUENTE QUEBRA DE CONJUGAÇÃO.	95
FIGURA 5.13. INTENSIDADE INTEGRADA DA LUMINESCÊNCIA PARA DOIS FILMES DE PPV CONVERTIDOS A 230°C EM AMBIENTE INERTE (- -) E VÁCUO (->-).	96
FIGURA 6.1A ANÁLISE FRANCK-CONDON DA FORMA DE LINHA DE DO ESPECTRO DE EMISSÃO EXPERIMENTAL A 40 K (LINHA CONTINUA) CONSIDERANDO TRÊS FÔNONS EFETIVOS ACOPLADOS V_1, V_2, V_3 E (B) E AS RESPECTIVAS FORÇA DE OSCILADOR E POSIÇÃO DA PROGRESSÃO VIBRÔNICA USADA NA ANÁLISE.	99
FIGURA 6.2. ILUSTRAÇÃO DA TÉCNICA DE EXCITAÇÃO SELETIVA.	103
FIGURA 6.3. FOTOLUMINESCÊNCIA POR EXCITAÇÃO SELETIVA EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO λ_{exc} . A LARGURA DA LINHA DE EXCITAÇÃO É DE 1,5 NM.	104
FIGURA 6.4 (A) ESPECTROS DE EMISSÃO NA REGIÃO DAS PROGRESSÕES VIBRACIONAIS OBTIDO POR EXCITAÇÃO SELETIVA ($\lambda_{exc}=528$ NM) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ENTRE 40 E 120 K. (B) INTENSIDADES DOS ESPECTRO DA FIGURA A EM 569 E 579 NM. AS LINHAS CONTINUAS SÃO UM GUIA PARA OS OLHOS.	106
FIGURA 6.5. (A) AJUSTE TEÓRICO DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS DA FIGURA 6.4A USANDO A ANÁLISE FRANCK-CONDON. (B) FATORES HUANG-RHYS S_1 , S_2 E S_3 OBTIDOS DO AJUSTE DA FIGURA 6.5A. AS LINHAS CONTINUAS REPRESENTAM AS DEPENDÊNCIA FUNCIONAL DE CADA FATOR COM A TEMPERATURA.	106

- FIGURA 6.6. SIMULAÇÃO DA DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DOS ESPECTROS DE EMISSÃO DO PPV-SA DE 20 CAMADAS ($T_{CONV.}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$) PARA A TEMPERATURA DA AMOSTRA VARIANDO DE 40 A 180 K EM INTERVALOS DE 10 K. OS ESPECTROS MEDIDOS A 40 E 180 K SÃO MOSTRADOS PARA COMPARAÇÃO.109
- FIGURA 6.7. DEPENDÊNCIA FUNCIONAL DE S_1 , S_2 E S_3 COM A TEMPERATURA UTILIZADA NA SIMULAÇÃO DA FIGURA 6.6 E RAZÃO $S=I<1,0>/I<0,0>$ OBTIDA DA SIMULAÇÃO E OS ESPECTROS EXPERIMENTAIS.111
- FIGURA 6.8. ESPECTROS DE EMISSÃO NORMALIZADO DO PPV-SA DE 20 CAMADAS ($T_{CONV.}=110\text{ }^{\circ}\text{C}$) PARA A TEMPERATURA DA AMOSTRA VARIANDO DE 40 A 180 K EM INTERVALOS DE 10 K. A) EXPERIMENTAL: AS SETAS INDICAM PONTOS ISOSBÉTICOS. B) SIMULAÇÃO VARIANDO E_o , G , S_1 , S_2 E S_3 . C) SIMULAÇÃO PARA I_o , E_o , G DEPENDENTES DE T E FIXANDO $S_1=0,25$, $S_2=0,47$ E $S_3=0,56$.113

TABELA 2-1. ESTRUTURAS QUÍMICAS E BANDAS DE ENERGIA PROIBIDA (“GAP”) DE ALGUNS POLÍMEROS CONJUGADOS.	10
TABELA 2-2 . VALORES DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO.	42
TABELA 4-1. CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES DE PTHT E DBS E TEMPOS DE IMERSÃO DO SUBSTRATO EM CADA SOLUÇÃO PARA OBTENÇÃO DOS FILMES FINOS PTHT/DBS.	69
TABELA 5-1. CONSTANTES UTILIZADAS NOS PARÂMETROS $I(T)$, $E_o(T)$, $q(T)$ E $S(T)$ E $N(T)$ PARA OS AJUSTES DA FIGURA 5.5.	80
TABELA 6-1. PARÂMETROS UTILIZADOS NO AJUSTE TEÓRICO DA FIGURA 6.1. AS ENERGIAS DE FÔNON ENTRE PARÊNTESES CORRESPONDEM ÀQUELAS DOS PRINCIPAIS MODOS VIBRACIONAIS ATIVOS RAMAN (R) E INFRAVERMELHO (IR) DO PPV: v_1 , MODOS FORA DO PLANO; v_2 , C-H DO ANEL; v_3 , C=C DO ANEL FENIL.	101
TABELA 6-2. CONSTANTES DE S_1 , S_2 E S_3 OBTIDOS PARA OS AJUSTES DA FIGURA 6.5B.	108
TABELA 6-3. VALORES DAS CONSTANTES DE S_1 , S_2 E S_3 OBTIDOS DO AJUSTE DO ESPECTRO DE MAIS BAIXA TEMPERATURA DA FIGURA 6.6.	109

AFM	Microscopia de força atômica (“Atomic Force Microscopy”)
CI	Cruzamento Interno (“Internal Crossing”).
CIS	Cruzamento InterSistema (“InterSystem Crossing”).
DBS	Sal de sódio do ácido dodecilbenzeno sulfonado
eV	elétron Volt.
Gap	Banda de energia proibida.
GPBG	Grupo de Polímeros Bernard Gross
HOMO	Orbital Molecular Mais Alto Ocupado (“High Occupied Molecular Orbital”).
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
LED	Diodo Emissor de Luz (“Light-Emitting Diodes”)
LUMO	Orbital Molecular Mais Baixo Não Ocupado (“Low Unoccupied Molecular Orbital”).
Milli-Q	Água ultra pura
PA	Poliacetileno.
Pani	Polianilina.
PL	Fotoluminescência (“Photoluminescence”)
PPP	Poli(p-felieno).
PPV	Poli(p-felieno vinileno).
PT	Politiofeno.
PTHT	Poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno)
PTV	Poli(2,5-tiofeno vinileno)
RV	Relaxação Vibracional.
TFM	Tubofotomultiplicador
SA	Automontado (“Self-Assembly”)
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

K_A	Taxa de transição (Absorção).
K_C	“ não radiativa entre sistemas de mesma multiplicidade de “spin”.
K_{CIS}	“ não radiativa entre sistemas de multiplicidade de “spin” diferente.
K_F	“ radiativa (Flourescente).
K_{NF}	“ não radiativa
K_R	“ radiativa.
N	Comprimento ou tamanho do segmento conjugado.
S	Fator Huang-Rhys
S_1	Primeiro estado singleto excitado.
S_0	Estado singleto fundamental.
T_1	Primeiro estado tripleto.
T_2	Segundo estado tripleto.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar os processos radiativos e não radiativos em filmes automontados de poli(p-fenileno vinileno), ou PPV, sintetizados e processados no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (GPBG) do IFSC. Além de adquirir conhecimento das propriedades ópticas fundamentais, tais como, os mecanismos básicos responsáveis pela emissão de luz, foram investigados os efeitos da temperatura, da redução da dimensionalidade através do tamanho efetivo de conjugação, das impurezas e dos defeitos estruturais. Foram realizados estudos das propriedades ópticas desse material através das seguintes técnicas espectroscópicas: fotoluminescência (PL), absorção óptica, fotoluminescência por excitação seletiva (PLE). As propriedades estruturais e de superfícies do PPV foram estudadas por infravermelho (IR) e microscopia de força atômica (AFM). A adsorção de camadas alternadas do polímero precursor poli(cloreto de tetrahidrotiofeno de xililideno) (PTHT) e do íon de cadeia longa dodecilbenzenosulfônico (DBS) propiciou a formação de filmes finos com controle de monocamada. A introdução do DBS permitiu a conversão rápida (~10min) destes filmes em PPV a temperaturas muito mais baixas (~100 °C) e com baixa incorporação de defeitos do que aquelas usadas convencionalmente. A boa qualidade estrutural e o alto grau de conjugação destes filmes de PPV foram responsáveis pela boa resolução dos espectros de absorção e emissão, o que permitiu fazer um estudo teórico mais detalhado das propriedades ópticas básicas deste material. Demonstramos que as transições ópticas em polímeros conjugados podem ser descritas pela intensidade da linha de zero-fônon I_0 , pela sua largura G e posição E_0 , bem como pelo acoplamento entre os níveis eletrônicos e vibracionais descrito pelo fator Huang-Rhys S . Mostramos que estes parâmetros são profundamente influenciados pela desordem conformacional da cadeia introduzida pela temperatura e pela variação do grau de conjugação. Em especial, consideramos explicitamente a estrutura vibracional do PPV levando-se em conta a aproximação teórica de Franck-Condon de modo a explicar o espectro de emissão experimental. Fomos capazes de reproduzir os espectros de PPV quando consideramos três modos vibracionais efetivos com energias correspondentes em 330, 1164 e 1550 cm^{-1} , que correspondem a estruturas vibracionais intensas do PPV obtidas por espectroscopia de absorção infravermelho e Raman. Do estudo da forma de linha obtivemos pela primeira vez que acoplamento elétron-fônon parametrizado pelo fator S possui diferente dependência com a temperatura para cada um dos modos efetivos. Desta forma, pudemos obter aspectos fundamentais do acoplamento entre os estados eletrônicos e o movimento nuclear em polímeros conjugados que ainda não tinham sido estudados em detalhe na literatura.

ABSTRACT

The subject of this work is the investigation of the radiative and non-radiative processes in poly (*p*-phenylene vinylene) self-assembled films (PPV), which were synthesized and processed at the Grupo de Polímeros Bernhard Gross (GPBG) of the IFSC. Besides the investigation of the fundamental optical properties, such as the basic mechanisms responsible for light emission, temperatures effects, dimensional reduction, impurities and structural effects were investigated. We investigation the optical properties of this material using the following spectroscopic techniques: photoluminescence (PL), optical absorption and selective excitation photoluminescence (PLE). The structural and superficial properties of PPV were investigated by infrared absorption (IR) and atomic force microscopy (AFM). The adsorption of alternated layers of the precursor polymer poly(xylylidenetetrahydrothiophenium chloride) (PTHT) and the long chain ion dodecylbenzenesulfonate (DBS) permitted the formation of thin films with monolayer control. The introduction of the DBS allowed the rapid conversion (~10min) of this films into PPV at much lower temperatures (~100 °C) and with less defect incorporation than conventional PPV films. The good structural quality and the high conjugation degree of this films were responsible for the high resolution of the vibronic structures in the absorption and emission spectra, which allowed us to make a detailed theoretical study of this material's basic optical properties. We have shown that the optical transitions in conjugated polymers may be described by the intensity of the zero-phonon line I_o , its width G and position E_o , as well as by the electronic and vibrational coupling described by the Huang-Rhys factor, S . These parameters are highly influenced by the chain conformational disorder introduced by the temperature and the variation of the conjugation degree. In order to explain the experimental emission spectra we have explicitly considered the vibrational structure of PPV taking into account the theoretical Franc-Condon approximation. We have been able to reproduce these spectra considering three effective vibrational modes with energies at 330, 1164 and 1550 cm^{-1} , which correspond to intense PPV vibrational structures obtained by infrared and Raman absorption spectroscopy. Studying the line shape we found that the electron-phonon coupling of each effective mode, parameterized by the S factor, has different temperature dependence. This work has allowed us to investigate fundamental aspects of the coupling between electronic states and nuclear movement in conjugated polymers that had not yet been studied in detail in the literature.

1. CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho, estamos interessados nas propriedades ópticas do polímero poli(*p*-fenileno vinileno), PPV, sintetizados na forma de filmes finos pelo método automontado. (“self-assembly”). Este é um polímero orgânico conjugado com enorme potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos e luminescentes^[1] por exibir uma série de propriedades eletrônicas e ópticas de interesse científico e tecnológico, tais como eletroluminescência^[2], fotoluminescência^[2], condutividade elétrica^[3], fotocondutividade^{[4][5]}.

A eletroatividade deste material é particularmente vantajosa por causa da propriedade de emissão de “luz a frio”, i.e., conversão de energia elétrica em luz sem praticamente produzir calor. O estudo sistemático destas propriedades em materiais poliméricos data de décadas recentes. Contudo, atualmente há uma vasta literatura científica voltada para o assunto. Do ponto de vista de Física Básica, eles exibem enorme riqueza de fenômenos a serem entendidos.

Para obter a eletroluminescência em materiais orgânicos– a geração de luz devida à corrente elétrica – exige-se a injeção de elétrons e buracos nestes sistemas através de eletrodos específicos. A recombinação de ambos portadores de carga ocorre no volume do material e pode ser radiativa com a emissão de luz. Entretanto, vários fenômenos não radiativos podem acontecer competindo com aqueles radiativos, diminuindo a eficiência quântica dos dispositivos.

As investidas para entender a natureza das excitações, sua relaxação e recombinação são essenciais para uso futuro destes materiais. No entanto, ainda não se estabeleceu um consenso a respeito da natureza das excitações elementares e propriedades ópticas dos polímeros conjugados e, não surpreendentemente, muitos trabalhos até controversos, ainda discutem este tema sem chegar a um prognóstico comum. Uma das maiores polêmicas está centrada no papel da interação elétron-buraco e na natureza das excitações ópticas oriundas dessas interações^{[6][7][8][9]}. Uma dessas interações resulta na formação de éxcitons, 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 Wannier) ou através de estados moleculares localizados (éxcitons de Frankel).

Pouco estudados são os *processos de relaxação energética* dos portadores excitados de não equilíbrio em polímeros conjugados emissores de luz^{[10][11]}, principalmente no que diz respeito à transferência de carga e/ou energia entre segmentos conjugados de diferentes tamanhos ao longo da cadeia polimérica. Em parte, é a eficiência desses processos de transferência que determina as características da emissão em polímeros luminescentes. Geralmente, buracos e elétrons são excitados para as bandas π (banda de valência) e π^* (banda de condução), respectivamente. Durante o tempo de difusão e relaxação energética ocorrem vários processos, entre os quais se destacam os processos inter- e/ou intra-cadeia de transferência de carga (*tunelamento e “hopping”*) e de transferência energia (*mecanismo de Förster*)^{[12][13]}, todos não radiativos, que competem com os processos radiativos. Neste contexto, é essencial entender cada um desses processos e a sua influência nas propriedades de emissão envolvendo níveis energéticos de mais baixa energia, visando ao máximo de eficiência quântica.

Ainda persistem questões desafiantes a serem resolvidas no que diz respeito às propriedades de emissão de luz destes materiais poliméricos, tais como baixa eficiência quântica da luminescência^[11], susceptibilidade à oxidação e conseqüente degradação^[12]. Mudanças nas propriedades ópticas de polímeros conjugados em função da desordem conformacional têm sido estudadas por vários grupos^{[14][15][16][17][18]}, e seu entendimento é de importância primaz.

Além disso, muitas das propriedades dos filmes orgânicos ainda dependem das técnicas e materiais empregados na sua preparação^[19]. 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.

Para estudar as propriedades de emissão de luz do PPV, empregamos a fotoluminescência que, a “*priori*,” elimina alguns processos inerentes aos dispositivos eletroluminescentes (como injeção e transporte), restando apenas aqueles processos que estão relacionados com o material propriamente ditos. A natureza e origem dos processos radiativos e não radiativos nos polímeros conjugados, em especial no PPV, serão colocadas em evidência no presente trabalho. Efeitos devidos a modificações no acoplamento entre as transições eletrônicas e os modos vibracionais (fônons) introduzidas pela desordem térmica e estrutural ainda carecem de entendimento nestes materiais orgânicos emissores de luz. Encontrar a dependência funcional dos principais parâmetros que descrevem as propriedades da forma de linha do espectro de emissão é um modo de buscar entender a estrutura intrínseca destes materiais.

Pretendemos estudar as propriedades ópticas de filmes de poli(*p*-fenileno vinileno), PPV, observando as mudanças nos parâmetros espectrais como intensidade, posição e largura espectrais, bem como acoplamento elétron-fônon, quando fatores relacionados com a desordem conformacional são considerados.

Faremos estudos da forma de linha de emissão através da análise de Franck-Condon em função de efeitos relacionados com o tamanho de conjugação, incorporação de defeitos e quebra de conjugação induzidos pela temperatura. Uma vez encontrada a forma funcional espera-se poder simular os espectros com uma quantidade mínima possível de parâmetros.

Uma motivação principal encontrada para a realização deste estudo foi a falta de uma literatura básica que fizesse um apanhado geral das propriedades de emissão de polímeros conjugados e que compilasse de maneira clara e concisa os parâmetros necessários para a descrição da forma de linha espectral nestes materiais. Para podermos realizar o presente estudo das propriedades ópticas do PPV e termos os objetivos alcançados, foram utilizadas basicamente técnicas espectroscópicas existentes no Instituto (IFSC) tais como: fotoluminescência (PL) dependente da temperatura, fotoluminescência por excitação seletiva (PLE), absorção óptica UV/Vis e absorção óptica no infravermelho (IR). Medidas de microscopia de força atômica (AFM) também serão realizadas com o objetivo de análise de superfície e controle molecular na adsorção dos filmes sobre substrato.

A forma como este texto está organizado será brevemente descrita a seguir. Após esta breve introdução sobre contexto e os problemas a serem abordados neste trabalho, o capítulo 2 introduz conceitos fundamentais necessários para discussão de fenômenos. Neste capítulo é apresentado um modelo físico qualitativo para descrever o sistema. Também é apresentado um desenvolvimento teórico com uma breve revisão do cálculo para as taxas de transições (regra de ouro de Fermi), considerando a análise Franck-Condon, bem como a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer. O capítulo 3 descreve o método “Self-assembly” (AS) para síntese de filmes finos de PPV bem como as técnicas espectroscópicas que nós utilizamos para a realização deste trabalho. O capítulo 4 apresenta uma caracterização dos filmes preparados pela técnica “self-assembly”, bem como do processo de conversão dos filmes de PPV sobre substrato de quartzo através de medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis. Adicionalmente utilizamos técnica de microscopia de força atômica (AMF) na análise morfológica de superfície dos filmes finos fazendo com medidas de espessura e rugosidade. O capítulo 5 inicia o estudo dos processos radiativos e não radiativos em filmes finos de PPV preparados pela técnica SA. Faz um estudo das propriedades ópticas destes filmes examinando o efeito das condições

de conversão sobre as propriedades ópticas, bem como o efeito da temperatura sobre os espectros de emissão destes filmes. Estes resultados permitirão obter ajustes dos parâmetros espectrais, definindo desta forma a dependência explícita destes parâmetros como função da temperatura, que permitirão fazer inferências a respeito da morfologia, estrutura e da qualidade óptica destes filmes finos. No capítulo 6 são feitas simulações considerando a dependência dos parâmetros espectrais com a temperatura. O capítulo 7 mostra as considerações finais.

2. CAPÍTULO 2

PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

O estado eletrônico da molécula após absorção de um fóton é dito energeticamente excitado. Este estado excitado e de não-equilíbrio com a sua vizinhança tem um tempo de vida muito curto e vários processos radiativos e não radiativos, competitivos entre si, são responsáveis pela relaxação deste estado. Estes processos serão discutidos nas seções seguintes. As relaxações podem ser intramolecular com emissão de radiação (luz) ou não-radiativa. Pode também ocorrer transferência de excitação para outra molécula através de processos intermoleculares. São os processos fotofísicos que conduzem o sistema de um estado inicial para um outro estado final mantendo a identidade do sistema. Este capítulo é voltado para o estudo de sistemas poliméricos em que sítios (cromóforos) absorvedores e emissores de radiação são moléculas orgânicas conjugadas, os chamados sistemas- π conjugados. Estes sítios ou cromóforos possuem estados eletrônicos localizados e também não-localizados cujas energias formam bandas contínuas.

2.1 POLÍMEROS E MOLÉCULAS ORGÂNICAS CONJUGADAS

Polímeros são moléculas longas cuja estrutura é resultado de processo químico de polimerização de unidades estruturais menores e idênticas chamadas monômeros. O termo grego deriva da fusão do prefixo ‘poli’ (muita) com a palavra ‘mero’ (parte).

A polimerização é a síntese que acontece através de reação de grupos funcionais de monômeros. Na polimerização, o crescimento das moléculas é um processo aleatório. Este crescimento aleatório resulta em uma mistura de macromoléculas com diferentes massas moleculares que pode ser representado por uma função distribuição.

Polímeros, também chamados ‘macromoléculas’, freqüentemente são compostos de elementos orgânicos como carbono e hidrogênio. Eventualmente, ligados a estes aparecem também oxigênio, nitrogênio, e halogênios. Uma classe de moléculas orgânicas de especial interesse são os compostos orgânicos conjugados, visto que eles apresentam propriedades elétricas, ópticas e mecânicas de interesse. Estes compostos orgânicos geralmente formam uma cadeia principal de átomos de carbono ligados lateralmente por átomos de hidrogênio.

Excluindo aqueles elétrons mais internos que não participam das ligações (elétrons do caroço), se pode distinguir os chamados elétrons σ dos elétrons π ^{[20][21]}. Tomando como exemplo uma molécula de PA, as ligações σ , unindo um átomo de carbono C com dois outros átomos C adjacentes e um de hidrogênio H, são formadas pela combinação linear dos três orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ de cada átomo de carbono (Figura 2.1). Estas são chamadas ligações σ hibridizadas sp^2 pois apresentam uma simetria axial em relação ao eixo que passa pelos átomos adjacentes ligantes. Já a ligação π é formada pela superposição lateral dos orbitais atômicos $2p_z$ perpendiculares ao plano da molécula ^{[20][21]} (Figura 2.2b).

Os elétrons dos orbitais σ são responsáveis pelo rigidez das ligações covalentes e são localizados entre os dois núcleos adjacentes. Os elétrons π também envolvidos na ligação tendem a formar ligações fracas e não localizadas ^[21].

Figura 2.1. Orbitais moleculares σ formados pela hibridização sp^2 dos orbitais atômicos $2s, p_x, p_y$.

2.1.1 Moléculas ou sistema- π conjugadas

A configuração eletrônica resultando nas ligações σ e π em polímeros orgânicos são responsáveis pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da molécula. A ocorrência de ligações simples (longas) e dupla (curtas) alternadamente é denominada conjugação pelos químicos e dimerização pelos físicos^{[21][22]}.

O conceito de comprimento de conjugação de uma molécula tem uma enorme influência no estudo de moléculas e polímeros conjugados. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado “ n ” é adequadamente definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da molécula.

Um sistema polimérico é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação. O comprimento efetivo de conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação^{[10][23][24]}. Esta distribuição é determinada por defeitos químicos na cadeia principal (impurezas, inclusão de segmentos saturados ou não conjugados) ou por torções conformacionais da molécula conjugada.

Estas moléculas conjugadas com seus orbitais moleculares π são genericamente chamadas de sistemas- π conjugados. O hidrocarboneto butadieno (C_4H_6) é um exemplo de sistema- π conjugado e sua estrutura eletrônica é indicada na Figura 2.2. Os átomos de carbono na molécula de butadieno formam uma cadeia principal de átomos unidos pelos

orbitais moleculares σ (Figura 2.2a). O orbital p_z de cada átomo de carbono, dispondo apenas de um elétron por átomo de carbono, se superpõe aos orbitais p_z dos átomos de carbono adjacentes, formando os orbitais moleculares de simetria π (Figura 2.2b).

Figura 2.2. Distribuição de probabilidade eletrônica do butadieno. (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados^[20].

Nos sistemas- π conjugados, os elétrons- π dos orbitais moleculares π se comportam de um modo especial. Estes elétrons- π são fracamente ligados e podem se mover ao longo do segmento conjugado da molécula ao invés de serem localizados numa região particular da molécula, como são os elétrons da ligação σ . Uma nuvem eletrônica correspondente se distribui perpendicularmente ao plano dos átomos de carbono consecutivos, como é indicado na Figura 2.2b pela sua distribuição de probabilidade. Desta forma, sistemas- π conjugados apresentam seus elétrons- π não localizados ao longo do segmento conjugado^[7]. Isto permite uma mobilidade da carga^[25], de modo que a mesma não possa ser identificada como fazendo parte de uma ligação particular entre um par de átomos^[26]. Quando a cadeia principal é completamente planar,

existe uma estrita distinção entre os orbitais π (anti-simétricos com respeito ao plano da cadeia) e aqueles orbitais σ (simétricos).

As propriedades ópticas e elétricas de polímeros surgem da natureza conjugada destas macromoléculas ^{[11][22]}. A forma como os orbitais de uma molécula se arranjam determina a sua estrutura eletrônica.

A baixa estabilidade química do polímero arquétipo, PA, em relação à umidade e oxigênio fez surgir interesse em outros polímeros mais estáveis tais como polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno), polianilina, entre outros. Na Tabela 2-1, são apresentados alguns destes importantes materiais. Neste trabalho, daremos ênfase ao estudo das propriedades ópticas do PPV.

Tabela 2-1. Estruturas químicas e bandas de energia proibida (“*gap*”) de alguns polímeros conjugados.

Polímero	Nome químico	Fórmula	“ <i>gap</i> ”* (~eV)
PA	<i>Trans</i> -poliacetileno		1,5
PTV	poli(2,5-tiofenovinileno)		1,8
PT	Politiofeno		2,0
PPV	poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)		2,5
PPP	poli(<i>p</i> -fenileno)		3,0
Pani	Polianilina		3,2
*A Energia de “ <i>gap</i> ” é tomada como a energia da máxima inclinação do espectro de absorção óptica ($\mathbf{a}$), $\partial^2 \mathbf{a} / \partial^2 E = 0$ Valores a 300 K.			

2.1.2 Estrutura de Eletrônica de Polímeros Conjugados

Em sólidos, a idéia de estado atômico ou molecular localizado deixa de existir. Os orbitais nos átomos ou moléculas adjacentes passam a interagir tão fortemente que os orbitais do sistema agora composto são descritos como estendidos sobre a rede inteira de átomos ao invés de ser localizado sobre um átomo ou molécula específica. Uma consequência é a quebra de degenerescência e a formação de um intervalo contínuo de níveis de energias possíveis formando bandas. O perfil das bandas de energia depende das distâncias interatômicas e da natureza da ligação química. Cada banda representa uma enorme quantidade (da ordem do número de átomos no material) de estados eletrônicos permitidos. Os níveis mais altos ocupados são banda de valência, os mais baixos não ocupados, a banda de condução. Entre estas bandas de energias permitidas existe uma região de energia não acessível aos elétrons, chamada banda ou lacuna de energia proibida, também conhecida pelo termo inglês ‘*gap*’. Dependendo da ocupação eletrônica e da energia do “*gap*”, E_0 , o sólido é classificado como um isolante, semicondutor ou condutor.

A descrição da estrutura eletrônica de moléculas conjugadas e polímeros em termos dos orbitais moleculares σ e π , data de várias décadas^[27]. Mesmo para o polímero conjugado mais simples, o *trans*-poliacetileno (PA), a sua estrutura eletrônica só veio a ser entendida na década de 1950, em meio a acirrada controvérsia teórica por mais de 20 anos, com o surgimento do teorema Peierls.

Em PA cada grupo CH contribui com um elétron π resultando em uma banda π semi-preenchidas e por conseguinte, um material com caráter metálico. Tal caráter resultante de uma conformação, com igual espaçamento entre os grupos (CH), é instável como mostra Peierls^[28]. A dimerização, e conseqüente quebra de simetria, faz abrir um “*gap*” no nível de Fermi convertendo o material caráter metálico instável termodinamicamente em semicondutor como é experimentalmente observado.

O método de Hückel é um procedimento semi-empírico de encontrar soluções aproximadas para a equação de Schrödinger de polímeros conjugados, fazendo várias simplificações em um sistema- π conjugado. A primeira aproximação é que as estruturas

σ e π são totalmente separadas, que as ligações σ são localizadas formando uma estrutura considerada rígida, e que o sistema π é não localizado sobre todos os átomos da molécula. Sendo assim, os orbitais moleculares dos elétrons π se espalham sobre todos os átomos na molécula não podendo ser identificados como uma ligação entre um par de átomos particular, como são os orbitais σ .

A estrutura de Bandas do *trans*-poliacetileno modelada por Su, Schrieffer e Heeger (modelo SSH) envolve aproximação “*tight-binding*” para uma cadeia polimérica desprezando a interação elétron-elétron^{[29][30]}. A cadeia é representada como uma série de átomos de carbono, com a ligação σ representada como uma constante de mola efetiva, K , entre os átomos vizinhos. As interações elétron-fônon são consideradas pela introdução de uma integral de “overlap” de primeiros vizinhos no Hamiltoniano que é expandido linearmente em torno da separação de equilíbrio dos átomos, $t=t_0+a(u_n-u_{n+1})$, onde u_n é o deslocamento do sítio n , e os elétrons σ são parametrizados através da constante de força de ligação, K . Este modelo (Su et al.^{[29][30]}) é expresso pelo Hamiltoniano SSH :

$$H = -\sum [t_0 + a(u_n - u_{n+1})](c_n^+ c_{n+1} + c_{n+1}^+ c_n) + \frac{1}{2M} \sum_n p_n^2 + \frac{K}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2$$

o primeiro termo determina a energia cinética dos elétrons π , c_n e c_n^+ são os operadores criação e aniquilamento no sítio n de elétrons π , o segundo termo determina a energia cinética (p_n é o momento do átomo no sítio n), e o terceiro termo determina a energia de ligação. O sistema de elétron π de isômeros *trans* de poliacetileno pode ser considerado como um exemplo de um banda semi-preenchida unidimensional em que a dimerização da cadeia é considerada como resultado de uma distorção Peierls da cadeia regular^[28]. Isto abre uma região de energia proibida (“*gap*”) na curva de dispersão em $k=\pi/2a$, onde a é o comprimento da célula unitária antes da dimerização, como mostra a Figura 2.3 para o PPV^[26]. Esta figura mostra a estrutura de banda do PPV em um esquema de zona reduzida.

Figura 2.3. Estrutura eletrônica do PPV^[26]. As letras d indicam estados não localizados e l estados localizados π e π^* .

Quando uma cadeia conjugada contém um número finito de átomos de carbono, os elétrons no estado fundamental estão emparelhados nos orbitais moleculares de energia mais baixa, existindo deste modo um orbital molecular mais alto ocupado – HOMO – (“highest occupied molecular orbital”) na banda de valência (*bv*). A condução elétrica exige a excitação de um elétron do HOMO para o orbital de mais baixa energia não ocupado - LUMO – (“lowest unoccupied molecular orbital”) na banda de condução (*bc*). Os níveis de energia para uma cadeia finita com segmento conjugado são calculados através da mecânica quântica elementar usando um modelo simplificado unidimensional de partícula em uma caixa. É importante salientar que uma estrutura de bandas é definida para um sistema com tamanho de conjugação elevado ($n \rightarrow \infty$). No caso de segmento conjugados finito (oligômeros, por exemplo) deve-se considerar orbitais moleculares. No entanto, estes limites não são bem definidos em polímeros conjugados por se tratar de um sistema altamente desordenado. Este modelo corresponde à superposição dos orbitais p_z ao longo da cadeia com segmento conjugado e a energia de excitação para um segmento conjugado com N átomos é obtida pelo determinante secular de Hückel.

A banda de valência (estados ligados π) 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 1 a 5 eV, o que confere um caráter semicondutor ao polímero.

A lacuna de energia desses semicondutores orgânicos com alta conjugação é determinada pela estrutura da molécula que forma a unidade monomérica do polímero e pelo tamanho de conjugação (ou repetição desta unidade monomérica). Essas propriedades eletrônicas podem depender da rota de síntese química escolhida. Desta maneira, pode-se processar alterações na molécula, como adição de grupos laterais, modificando o espectro de emissão e, como consequência, a cor da luz emitida. Por exemplo, é possível produzir variações específicas nos grupos substituintes de um polímero, poli(p-fenileno vinileno) (PPV), de modo a se obter um deslocamento espectral na emissão do azul até o vermelho.

A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução produz no sistema um estado excitado. O elétron excitado deixa uma vacância ou buraco, um centro carregado positivamente, na banda de valência. Ambos elétron e buraco podem se mover livremente ou mesmo de um modo que exista uma interação do tipo Coulomb entre eles. São os estados excitônicos. A recombinação destes portadores de carga pode resultar na produção e propagação de energia eletromagnética, que genericamente falando, é a luminescência.

Estados eletrônicos excitados têm um tempo de vida curto. Em geral, vários processos radiativos e não radiativos, competitivos entre si, são responsáveis pela dissipação do excesso de energia ganho durante a excitação. A importância relativa de cada processo dependerá da estrutura molecular envolvida, bem como das moléculas vizinhas. Exemplos dos diferentes processos ópticos de excitação (absorção) e de desativação do estado excitado são esquematizados na

Figura 2.4. Ao lado do processo radiativo (luminescência), são mostrados outros canais não radiativos de transferência de energia (mecanismo Förster) ou de carga (tunelamento) e aqueles intermediados estados vibracionais (multifônons) ou defeitos moleculares.

Figura 2.4. Representação de processos radiativos e não radiativos no diagrama de bandas de valência (bv) e de condução (bc).

2.1.3 Modelo Físico

O sistema polimérico tratado neste trabalho pode ser representado por um co-polímero estatístico com uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação separados por segmentos não conjugados. Esta quebra de conjugação é devido a defeitos estruturais, torções da cadeia principal e mudanças nas ligações duplas de *trans* para *cis*^[31]. A Figura 2.5 ilustra este modelo de co-polímero. Deste modo, esta classe de polímero conjugado exibe uma distribuição de segmentos conjugados ao longo de sua cadeia polimérica com graus ou tamanhos efetivos de conjugação no máximo de 10 a 15 unidades monoméricas, semelhantes a oligômeros com o grau de conjugação neste intervalo^[32].

A Figura 2.6 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) com diferentes tamanhos, separados por segmentos não conjugados ou defeitos estruturais. A estrutura energética associada é equivalente à descrição de poços quânticos quase unidimensionais (Figura 2.5) e as linhas pontilhadas nos poços representam os estados localizados π e π^* .

Figura 2.5 . Representação conformacional da quebra de conjugação de um co-polímero formado a partir da conversão térmica parcial dos polímeros conjugados com formação de defeitos estruturais e de ligações *cis* na região dos segmentos conjugados ^[17].

Figura 2.6. 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).

Ao longo da cadeia principal dos polímeros conjugados, identifica-se pelo menos um caminho onde há uma sequência de ligações simples e duplas repetitivas entre carbonos adjacentes (dimerização ou instabilidade de Peiers ^[28]) tal como o poliacetileno $(-C=C-)_n$ e o PPV $(-C_6H_4-C=C-)_n$, representados na Figura 2.7a. 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 $\pi-\pi^*$ a partir orbitais moleculares não localizados, com uma região de energia proibida (“*gap*”) entre os estados moleculares HOMO e LUMO (Figura 2.7b). No entanto, a cadeia polimérica do PPV se compõe de segmentos com diferentes graus de conjugação n ^{[33][34]}, de modo que os estados eletrônicos $\pi-\pi^*$ são profundamente afetados devido ao confinamento quântico (elétron em uma caixa, por exemplo) que se torna evidente para valores de n pequenos ($n < 10$ ^[35]), 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. O resultado final é um sistema quase unidimensional com uma modulação da energia de “*gap*” 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 2.6), o que faz com que os mesmos assumam estados discretos de energia dependentes das dimensões $L=na$ do segmento conjugado, onde a é o tamanho da unidade monomérica (Figura 2.7c).

Uma vez que os estados eletrônicos são acoplados com o espectro vibracional da cadeia polimérica, os espectros de absorção e emissão nos semicondutores orgânicos podem ser esquematizados através de um diagrama de energia de acordo com a Figura 2.8 ^{[24][36][37]}.

Figura 2.7. (a) Estrutura química de polímeros conjugados, (b) estrutura de bandas e (c) variação da energia do pico de zero-fônon na emissão em função do tamanho do oligômero de PPV ($3 \leq n \leq 7$) a temperatura ambiente^[8].

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. O processo de relaxação dentro da banda de energia, após a excitação, é quem define a separação entre os espectros de absorção e emissão (deslocamento Stokes). As transições ópticas entre dois estados moleculares (absorção $a \rightarrow b$ e emissão $b \rightarrow a$) estão representadas pelas linhas verticais, conhecidas como transições de Franck-Codon^[36]. 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 2.8 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.

2.2 FOTOFÍSICA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

O estado fundamental de quase todas as moléculas orgânicas é um estado singlete^[38], denominado estado S_0 , em que os elétrons em seus orbitais moleculares são emparelhados com momentos angulares “spins” opostos. No caso de polímeros conjugados, a absorção da luz pela molécula resulta na promoção do elétron de um orbital molecular de mais baixa energia π para um orbital de mais alta energia π^* ou simplesmente uma transição interbanda π - π^* com energia entre 1 a 5 eV (de 1200 a 300nm). Neste processo, não ocorre mudança no estado de spin e o estado excitado resultante também é um estado singlete (de mesma multiplicidade do anterior), designado por S_n . Estados tripletos de mais baixa energia podem também ser excitados, mantendo a multiplicidade. Neste trabalho, estamos interessados somente excitação via estados singletos.

O excesso de energia de uma molécula excitada pode ser dissipada através de processos intramoleculares e intermoleculares. A importância relativa destes dois processos depende da estrutura molecular e da vizinhança das moléculas. Os possíveis canais de relaxação serão considerados a seguir.

2.2.1 Processos intramoleculares

Os vários processos radiativos e não radiativos intramoleculares que acontecem em uma molécula orgânica podem ser visto de um modo ilustrativo como mostra Jablonski em seu diagrama (Figura 2.9). A transição eletrônica π - π^* , através da absorção de um fóton, resulta em estado eletrônico S_n energeticamente mais alto que o estado S_0 . Processos não radiativos extremamente rápidos (0,1 ps) atuam na relaxação energética dos portadores fotoexcitados para o estado singlete excitado de mais baixa energia S_1 através da ativação de fônons (relaxação vibracional *RV*). Este processo é denominado de conversão interna (*CI*), produzindo um estado de mais baixa energia porém de mesma multiplicidade “spin”. O segundo processo não radiativo é o cruzamento intersistema (*CIS*) que faz o elétron ocupar um estado tripleto excitado, T_n , de mais baixa energia.

Neste caso, a multiplicidade “spin” é diferente, degradando parcialmente a energia através da inversão de “spin”. A população deste estado tripleto se dá pela inversão de “spin” do elétron singleto através da interação “spin”-órbita^[10]. De acordo com a regra de Hund^[10], estados tripleto são mais estáveis e por isso possuem configurações eletrônicas de mais baixa energia por haver uma repulsão eletrônica menor.

O processo radiativo luminescente que ocorre a partir do estado singleto S_1 é denominado fluorescência (F), possuindo tempos de vida típicos da ordem de 1 ns para polímeros. Neste ponto, processos não radiativos, que incluem canais de relaxação vibracionais bastante rápidos (RV de tempos de relaxação da ordem de 10^{-11} s) competem de modo eficiente com os processos radiativos diminuindo a eficiência da luminescência. Pode-se citar recombinação mediada por centros supressores ou através da excitação de vários fônons (processo multifônon). Soma-se a estes processos não radiativos a conversão intersistema (CIS) para os estados tripleto que contribuem com a relaxação de 3/4 dos portadores fotoexcitados via este canal^[39]. Isto limita a eficiência dos polímeros conjugados em 25%. Os demais portadores (75%) passam a ocupar o estado tripleto de mais baixa energia T_1 após processos CI. Após um tempo de vida da ordem de 1 μ s, estes portadores relaxam suas energias para o estado S_0 inicial através de processos radiativos (fluorescência ou fosforescência) ou não radiativos mediados por fônons (CIS). Elétrons e buracos, uma vez alcançado os estados S_1 e T_1 , podem formar estados ligados ou éxcitons singleto e tripleto e então recombinarem.

Uma relação energética entre os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência é mostrada na Figura 2.10, onde a fosforescência é deslocado para o vermelho com respeito a fluorescência e este por conseguinte também deslocado para mais baixa energia em relação ao espectro de absorção. Em geral, o acoplamento dos estados eletrônicos com estados vibracionais produz várias estruturas vibracionais que podem ser observadas no espectro de emissão e absorção.

Figura 2.9. Diagrama de Jablonski ilustrando possíveis processos de recombinação intramolecular após fotoexcitação. A – absorção, F – fluorescência, Fos – fosforescência, CI - conversão interna, CIS – conversão intersistema, RV – relaxação vibracional. S_0 -estado singlete fundamental, S_1 e T_1 - estados excitados singlete e tripleto mais baixos. As setas onduladas são os processos que envolvem a geração de fônons ou multifônons enquanto que as setas lineares envolvem fótons.

Figura 2.10. Distribuição espectral da Absorção (a) e da Luminescência sendo (b) a fluorescência e (c) a fosforescência.

A concepção recombinação não radiativa não é tão evidente quanto àquela radiativa. A afirmação “recombinação radiativa” é por definição clara – um fóton é emitido em um processo de transição – enquanto “recombinação não radiativa” é indefinida, indicando vagamente qualquer um dos vários processos possíveis que não emitem fóton. O estudo experimental dos processos não radiativos torna-se um tanto laborioso uma vez que os mecanismos de manifestação são exatamente ausência ou redução de processos radiativos que ocorreriam se estes não fossem afetados pelos não radiativos.

É útil discutir a cinética dos portadores e a natureza competitiva dos processos intramoleculares apresentados anteriormente em termos de suas respectivas taxas de transição^[38]. Para ilustrar isto supomos que uma certa molécula M é levada para o primeiro estado singlete S_1 excitado (*), denominado $^1M_n^*$, onde o superescrito “1” denota a multiplicidade singlete e “3”, a multiplicidade tripleto do estado, enquanto que o n subscrito denota o nível vibracional. Seguindo um modelo cinético definido abaixo, os processos que podem seguir à excitação (1º passo) são ilustrados na Figura 2.11.

	Processo	Fenômeno	Taxa de transição
1º Passo	$^1M_o + \eta\omega \rightarrow ^1M_m^*$	Absorção de um fóton	k_A
2º Passo	$^1M_m^* \rightarrow ^1M_o^*$	Conversão interna (CI)	k_{ci}
3º Passo	$^1M_o^* \rightarrow ^3M_m^*$	Cruzamento intersist.(CIS)	k_{cis}
	$^1M_I^* \rightarrow ^1M_o^*$	Conversão interna (CI)	k_{ci}
4º Passo	$^1M_o^* \rightarrow ^1M_o + \eta\omega'$	Fluorescência	k_{FL}
5º Passo	$^3M_m^* \rightarrow ^1M_o + \eta\omega''$	Fosforescência	k_{FOS}
	$^3M_I^* \rightarrow ^1M_o^*$	Conversão interna (CI)	k_{ci}

onde $\omega > \omega' > \omega''$ conforme Figura 2.10.

Figura 2.11. Esquema cinético representando processos intramoleculares entre um estado excitado inicial e fundamental final.

2.2.2 Processos intermoleculares

Até o momento assumimos que os processos fotofísicos acontecem em uma molécula isolada. Esta é uma visão pouco realista para sistemas poliméricos onde interações intermoleculares são bastantes frequentes. Nestes casos, podem acontecer processos intermoleculares não radiativos que competem eficientemente com processos radiativos.

Dependendo da natureza da interação entre doador e aceitador, diferentes mecanismos ^{[6][10][11][41]}. (Förster, “hopping”) têm sido sugeridos para explicar o fenômeno de migração de energia não radiativa.

A migração ou transferência Förster de energia em polímeros conjugados é um tipo processo particularmente interessante característicos nas interações intermoleculares. A migração de energia é definida como a doação da energia de uma molécula (cromóforo) doadora excitada para outra molécula aceitadora no estado fundamental. Uma forma geral da migração ou transferência de energia é representar pela equação

onde “D*” representa uma molécula doadora inicialmente excitada e “A” representa uma molécula aceitadora.

Após a absorção de um fóton de luz por uma molécula (cromóforo ou segmento conjugado) particular “D” de uma cadeia polimérica, uma opção desta molécula excitada é transferir sua energia para um grupo equivalente “A” no estado fundamental vizinho, conforme ilustra Figura 2.12. Esta segunda espécie pode então transferir sua energia para outro grupo. A transferência sequencial de energia do estado excitado de um cromóforo para o próximo pode resultar em migração de energia sobre uma grande quantidade de grupos equivalentes.

Figura 2.12. Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada ou entre cadeias conjugadas do PPV^[31].

O fenômeno de migração de energia tem sido comparado ao efeito antena [10]. Este mecanismo de transferência ressonante Förster se origina da interação dipolo-

dipolo (raio de interação < 10 nm) entre doador e aceitador, não exigindo a superposição das funções de onda dos estados inicial e final, nem a emissão de um fóton. No entanto, é necessária a ocorrência da superposição (condição de ressonância) dos espectros de absorção do aceitador e de emissão do doador^[10]. Segundo Friend^[6], o mecanismo Förster tem sido usado extensivamente por vários autores para estudar a difusão de éxciton em sistemas orgânicos. Neste materiais poliméricos a direção de propagação da energia de excitação tende para moléculas com comprimento de conjugação maiores (menor energia). No trabalho de tese de doutoramento de Alexandre Marletta, no Instituto de Física de São Carlos, medidas de fotoluminescência polarizada foram feitas e esta dinâmica foi verificada^[40]. A probabilidade do processo de transferência ocorrer é ditado por, entre outros fatores, sua proximidade a um vizinho equivalente no estado fundamental.

A migração de energia por “hopping” consiste no tunelamento entre sítios e neste caso exige-se superposição das funções de onda dos estado inicial e final e a ressonância dos estados energéticos dos mesmos.

Também a transferência radiativa ou “trivial” pode ocorrer e envolve a reabsorção de energia por outra molécula, um processo que pode ser representado por

2.3 PROCESSOS ÓPTICOS EM POLÍMEROS CONJUGADOS

O tratamento teórico de processos fotofísicos considerando a abordagem adotada por Born-Oppenheimer^[42] exige o conhecimento da superfície de energia potencial do estado fundamental e de uma ou mais superfícies de energia potencial dos estados excitados e o entendimento qualitativo do modo como estas superfícies governam tais processos. Alguns princípios fundamentais necessários para a discussão sobre as transições serão apresentados nesta seção 2.3. O conceito de diagrama configuracional é introduzido por ser útil para melhor entendimento dos processos de absorção e emissão

envolvidos nas transições. Este diagrama de energia potencial “versus” coordenadas de posição é aplicado a problemas de espectros de centros iônicos^{[34][36][37][43]} e moleculares.

2.3.1 Superfície de Energia Potencial - Diagrama de configuração

Dentro da aproximação adiabática de Born-Oppenheimer – isto é, após a separação do movimento nuclear e eletrônico – as superfícies de energia potencial são obtidas através da resolução da equação de Schrödinger para um grande número de posições geométricas nucleares. Um gráfico de energia como função de todas as variáveis geométricas de configuração (combinação de comprimento de ligação, ângulo, etc.) $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_F$ fornece uma superfície que contém a energia em função dessas coordenadas. Como a equação de Schrödinger tem um número infinito de soluções em cada geometria nuclear Q , um número infinito de superfícies também pode ser obtido em princípio. Entre estas, no entanto, geralmente apenas as superfícies do estado fundamental e excitado mais baixo são de interesse aqui. Williams^[43] estabeleceu uma teoria de luminescência usando uma única coordenada real e um tratamento semiempírico. Huang e Rhys^[44], tratando de centros emissores de luz, fizeram um tratamento quântico para o problema de muitas coordenadas.

Consideremos uma transição radiativa entre diferentes estados eletrônicos a e b . Usando o modelo configuracional de uma única coordenada, numa aproximação harmônica, as curvas de energia potencial dos estados fundamental (a) e excitado (b) são mostrados conforme Figura 2.13. Assumem-se as funções de onda Born-Oppenheimer $\Psi_a(r, R)\Phi_a(n)$ e $\Psi_b(r, R)\Phi_b(m)$ para os estados fundamental e excitado, e para simplificar a análise também assumiremos que as frequências vibracionais são as mesmas nos estados a e b . Permitiremos, no entanto, que os valores médios das coordenadas de configuração, Q , sejam diferentes nos dois casos. Esta diferença no valor médio de Q surge por causa da diferença no acoplamento elétron-rede nos estados a e b . Maior a diferença no acoplamento, maior é $\Delta Q = (Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})$.

Figura 2.13. Diagrama configuracional de coordenadas em uma aproximação harmônica para os estados eletrônicos *a* e *b*. Assumem-se iguais as frequências nos dois estados eletrônicos. Em uma transição Franck-Condon clássica o pico de absorção de energia é representado por um comprimento de linha vertical a partir da base da parábola do estado fundamental *a* o ponto de interseção com a parábola do estado excitado.

A energia potencial no estado fundamental é

$$E^{(a)}(Q) = E_0^{(a)} + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_0^{(a)})^2$$

onde *M* é a massa eletrônica e ω é a frequência vibracional. É conveniente tratar $E_0^{(a)}$ como zero de energia, assim

$$E^{(a)}(Q) = \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_0^{(a)})^2. \quad (2-1)$$

Com este zero de energia, a energia do estado excitado (*b*) é

$$E^{(b)}(Q) = E_{ab} - \frac{1}{2}M\mathbf{w}^2(Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})^2 + \frac{1}{2}M\mathbf{w}^2(Q - Q_0^{(a)})^2 \quad (2-2)$$

$$E^{(b)} = E_{ab} + \frac{1}{2}M\mathbf{w}^2(Q - Q_0^{(a)})^2 - M\mathbf{w}^2(Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})(Q - Q_0^{(a)}) \quad (2-3)$$

onde E_{ab} é definido na Figura 2.13. Como

$$E^{(b)}(Q) - E^{(a)}(Q) = E_{ab} - M\mathbf{w}^2(Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})(Q - Q_0^{(a)}) \quad (2-4)$$

é linear em $(Q - Q_0^{(a)})$, isto é dito ser um caso de acoplamento linear.

A energia potencial para o estado excitado pode ser escrita como

$$E_b^{(b)}(Q) = E_{ab} + \frac{1}{2}M\mathbf{w}^2(Q - Q_0^{(a)})^2 - A\eta\mathbf{w}\left(\frac{M\mathbf{w}}{\eta}\right)^{1/2}(Q - Q_0^{(a)}) \quad (2-5)$$

onde a constante adimensional $A = (M\mathbf{w}/\eta)^{1/2}(Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})$ caracteriza a diferença no acoplamento elétron-rede entre os estados eletrônicos a e b . É mais comum caracterizar esta diferença por outra constante adimensional, o parâmetro Huang-Rhys, S , definido como

$$S = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{M\mathbf{w}^2}{\eta\mathbf{w}} (Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})^2 = \frac{E_{dis}}{\eta\mathbf{w}} \quad (2-6)$$

onde E_{dis} é definido na Figura 2.13. O Parâmetro S mede, portanto, o deslocamento relativo entre os mínimos das superfícies de energia potencial dos estados excitado e fundamental.

Para moléculas pequenas, a promoção de um elétron do HOMO para o LUMO tem um grande efeito na ligação local. Portanto, se espera um parâmetro Huang-Rhys grande em moléculas pequenas.

Se a linha vertical em $Q = Q_0^{(a)}$, toca a parábola superior no nível vibracional m' (Figura 2.13) então

$$E_{dis} = S\eta \mathbf{w} = \left(m' + \frac{1}{2} \right) \eta \mathbf{w}. \quad (2-7)$$

As transições (absorção e emissão) entre os estados eletrônicos a e b podem ser analisadas usando este diagrama de coordenadas. A forma dos espectros é fortemente dependente da diferença no acoplamento elétron-rede entre os dois estados.

2.3.2 Taxas de Transição entre Estados Eletrônicos-Vibracionais (Regra de Ouro de Fermi)

Nesta seção aplicaremos a teoria de perturbação para estimar a taxa de transição entre dois estados eletrônicos-vibracionais π - π^* da banda de valência e da banda de condução^{[45][46]}. Antes porém, permitam-nos uma breve revisão da teoria de perturbação desenvolvida por Dirac.

Em espectroscopia, quando um sistema (átomo ou molécula) em algum estado estacionário é exposto a uma radiação eletromagnética (luz), pode-se observar uma transição para um outro estado. A radiação produz um termo de energia potencial dependente do tempo $H(t)$ de forma que se deve usar a equação de Schrödinger dependente do tempo.

Inicialmente, o sistema quântico é descrito pelo Hamiltoniano H_0 com autoestados $|n\rangle$ e autovalores E_n^0 na ausência da perturbação, onde n é o rótulo que caracteriza o conjunto completo (Hermitiano) de autoestados. Para o Hamiltoniano do sistema perturbado, $H_0 + H_1$, buscamos os novos autoestados que podemos escrever como uma combinação linear dos autoestados estacionários

$$\Psi = \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-i(E_n^0 t / \hbar)} \quad (2-8)$$

sendo que Ψ satisfaz a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$(H_0 + H_1) \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-i(E_n^0 t / \hbar)} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-i(E_n^0 t / \hbar)} \quad (2-9)$$

Considerando $H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle$, a equação (2-9) se reduz à

$$H_1 \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-i(E_n^0 t / \hbar)} = i\hbar \frac{d}{dt} \sum_n c_n(t) |n\rangle e^{-i(E_n^0 t / \hbar)} \quad (2-10)$$

Considerando agora a dependência temporal da perturbação, $H_1 = V \exp(-i\omega t) + V^* \exp(i\omega t)$, (onde V uma função das coordenadas espaciais apenas), bem como a ortogonalidade das funções de onda no estado final $|f\rangle$ e inicial $|i\rangle$ não perturbadas, teremos que:

$$c_f(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[V_{fi} \left(\frac{\exp i(\omega_{fi} - \omega)t - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right) + V_{fi}^* \left(\frac{\exp i(\omega_{fi} + \omega)t - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} \right) \right] \quad (2-11)$$

onde $V_{fi} = \langle f | V | i \rangle$ e $V_{fi}^* = \langle f | V^* | i \rangle$ e $E_f - E_i = \Delta E = \hbar \Delta \omega = \hbar \omega_{fi}$.

O valor de $|c_f(t)|^2$ é a probabilidade que o sistema, inicialmente no estado i , seja encontrado no estado f após um tempo t . O valor de $c_f(t)$ só será significativo quando um dos denominadores na equação (2-11) tornar-se nulo. Dois casos irão existir:

1. $w_{fi} - w = 0$. w é uma quantidade positiva, a velocidade angular da perturbação oscilante. Desta forma temos que $w = w_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$, i.e., $E_f - E_i = \hbar w_{fi}$. O estado f é de mais alta energia que o estado i portanto, é um processo de *absorção*.

2. $w_{fi} + w = 0$. Neste caso o estado f é mais baixo em energia que o estado i por uma quantidade $\hbar w$ e nós estamos tratando com um processo de *emissão*.

Considerando o processo de absorção

$$|c_f(t)|^2 = 4 \left| \frac{V_{fi}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2[1/2(w_{fi} - w)t]}{(w_{fi} - w)^2} \quad (2-12)$$

Resulta que

$$|c_f(t)|^2 = 4 \left| \frac{V_{fi}}{\hbar} \right|^2 \frac{\sin^2[1/2(w_{fi} - w)t]}{(w_{fi} - w)^2} \quad (2-13)$$

Conforme ilustra a Figura 2.14, a transição tem um máximo quando $w_{fi} - w = 0$, indicando que a probabilidade de transição é máxima para $w = w_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$.

Figura 2.14. Ilustração da condição ressonante para a transição.

Nos processos de absorção radiativa induzida pela interação com o campo radiativo, a mudança na energia eletrônica é feita por extraindo um fóton de energia $\eta\mathbf{w}$ da radiação incidente. A conservação de energia exige que $E_f - E_i = \eta\mathbf{w}$. Isto é uma condição de ressonância. A Figura 2.14 também mostra que o processo de absorção pode acontecer em frequências próximas da ressonante, esta discordância em energia é permitida pelo *princípio de incerteza* de Heisenberg.

Se a perturbação é devida a uma grande quantidade de modos oscilantes, como é o caso de quando o sistema eletrônico interage com a radiação, existe um quase-contínuo de valores w e a perturbação tem a forma

$$H_1 = \sum_{\mathbf{w}} V^{\mathbf{w}} \exp(-i\mathbf{w}t) + \text{conjugado complexo} \quad (2-14)$$

A probabilidade de uma transição de i para f em um instante de tempo t devido esta perturbação é encontrada somando sobre as perturbações de todos os modos individualmente:

$$|c_f(t)|^2 = \sum_{\mathbf{w}} \left| \frac{V_{fi}}{\eta} \right|^2 \frac{\sin^2[1/2(w_{fi} - w)t]}{[1/2(w_{fi} - w)]^2}. \quad (2-15)$$

Se a densidade de modos é grande nós podemos trocar o somatório pelo sinal de integração. A densidade de modos (número de modos por unidade de frequências angulares) é escrito como $\mathbf{r}(\mathbf{w})$. A probabilidade pode ser escrita como

$$|c_f(t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{V_{fi}}{\eta} \right|^2 \frac{\sin^2[1/2(w_{fi} - w)t]}{[1/2(w_{fi} - w)]^2} \mathbf{r}(w) dw \quad (2-16)$$

Como mostra a Figura 2.14, apenas uma banda estreita de modos, aqueles com $w_{fi} \approx \mathbf{w}$, contribuem para o probabilidade de absorção. Assumindo que a perturbação $V(w)$ possa ser considerada constante sobre esta faixa de modos, e que varia suficientemente lenta de modo que podemos trocar $\mathbf{r}(\mathbf{w})$ por $\mathbf{r}(\mathbf{w}_{fi})$ sobre esta faixa de modos, isto permite que

$$|c_f(t)|^2 = \left| \frac{V_{fi}}{\eta} \right|^2 \mathbf{r}(w_{fi}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2[1/2(w_{fi} - w)t]}{[1/2(w_{fi} - w)]^2} dw \quad (2-17)$$

Assumindo que função $\sin^2 X / X^2$ se anula em $X = \mathbf{w}_{fi}t/2$ de forma que o limite superior da integral possa ser trocado por $+\infty$. O valor da integral é π . Portanto a equação (2-17) torna-se

$$|c_f(t)|^2 = \frac{2\mathbf{p}}{\eta^2} t |V_{fi}|^2 \mathbf{r}(\mathbf{w} = \mathbf{w}_{fi}) . \quad (2-18)$$

Esta formula, obtida de um processo de absorção quando o estado f é mais alto em energia que o estado i , foi obtida considerando o primeiro termo da equação (2-11). Para o processo de emissão, onde o estado final, f , é menor em energia que o estado inicial, i , $\mathbf{w}_{fi}$ é negativo e o segundo termo na equação (2-11), torna-se efetivo.

Os processos de absorção e emissão entre os estados a e b , envolvem probabilidades de transição que dependem de $|V_{ba}^w|^2$ e $|V_{ab}^w|^2$, respectivamente. Como $|V_{ba}^w|^2 = |V_{ab}^w|^2$ as probabilidade de absorção e emissão são iguais. Então, escreveremos a probabilidade de transição entre estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ como

$$W_{if} = \frac{2\mathbf{p}}{\eta^2} |V_{fi}^{(w)}|^2 \mathbf{r}(\mathbf{w}) \quad (2-19)$$

onde $\eta \mathbf{w} = \pm(E_f - E_i)$. O sinal positivo implica em uma transição de absorção quanto que o sinal negativo, uma transição de emissão.

Desta forma obtém-se a probabilidade de transição por unidade de tempo ou simplesmente a regra de *Ouro de Fermi* condicionada à conservação de energia para a transição envolvendo (eq. (2-13)).

2.3.3 Absorção e Emissão

Os espectros de absorção de átomos consistem de linhas estreitas, enquanto os espectros de absorção de moléculas mostram uma banda larga na região do UV/Vis. Estes podem exibir alguma estrutura vibracional, particularmente no caso de moléculas rígidas (Figura 2.15b). Moléculas poliatômicas possuem uma grande quantidade de modos normais de vibração de várias frequências que tem níveis de energia muito próximos. Como resultado do alargamento de linha devido à não homogeneidade das interações entre as moléculas e o meio, as estruturas vibrônicas podem ser não resolvidas, ou apenas parcialmente resolvidas Figura 2.15c.

A estrutura vibracional pode ser explicada como segue. Para cada estado existe uma função de onda que depende do tempo, bem como das coordenadas espaciais internas e coordenadas “spins” de todos os elétrons e núcleos, assumindo que os movimentos da molécula tenham sido separados de seus movimentos internos. Existe um conjunto de estados cujas propriedades observáveis, tais como energia, densidade de carga, etc., não mude no tempo. Estes estados podem ser descritos por uma parte independente do tempo. Estas funções de onda são as soluções da equação de Schrödinger independente do tempo e dependem apenas das coordenadas internas $q=q_1, q_2, q_3, \dots$ de todos os elétrons e coordenadas internas $Q=Q_1, Q_2, \dots$ de todos os núcleos.

Considerando a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer^[42], a função de onda total de um estado estacionário é escrita como

$$\Psi_{ev}(q, Q) = \mathbf{j}_e^Q \mathbf{c}_v(Q) \quad (2-20)$$

onde e caracteriza o estado eletrônico e v o sub-nível vibracional deste estado. (Figura 2.13) A função de onda eletrônica $\mathbf{j}_e^Q(q)$ é uma autofunção do Hamiltoniano eletrônico $H_e^Q(q)$ definido para uma geometria particular Q . Existe uma função de onda eletrônica

diferente $j_e^Q(q)$ com uma energia diferente E_e^Q de um determinado estado j para cada valor do parâmetro Q .

Figura 2.15. Espectros de absorção “A” atômico e molecular: (a) Linha de absorção típica de átomo isolado na fase gasosa, (b) banda de absorção com estrutura vibrônica típica de moléculas pequenas e rígidas, e (c) banda larga de absorção típica de moléculas grandes em solução. (adaptado de Turro, 1978)^[47].

As funções de onda vibracionais $\mathbf{c}_v^j(Q)$ são autofunções do Hamiltoniano vibracional $H_j(q)$, que é definido para um estado eletrônico particular j com um operador contendo E_j^Q , a energia eletrônica mais energia repulsiva nuclear do estado eletrônico j , como a energia potencial do movimento nuclear. Para cada estado eletrônico j , existe uma energia potencial diferente e portanto um Hamiltoniano vibracional diferente $H_v(j, Q)$.

Devido à forma produto de todas as funções de onda na equação, a energia de um estado estacionário pode ser escrita como

$$E = E^{elet} + E^{vib} \quad (2-21)$$

Como resultado, cada estado eletrônico de uma molécula com energia $E^{elet} = E_j^Q$ carrega consigo uma multiplicidade de sub-níveis vibracionais, e a energia de uma excitação eletrônica pode ser separada em uma componente eletrônica e uma componente vibracional (cf. Figura 2.16) da forma $\Delta E = \Delta E^{elet} + \Delta E^{vib}$

Figura 2.16. Representação esquemática das curvas de energia potencial e os níveis vibracionais de uma molécula ^[15].

2.3.4 Intensidade e Forma de Linha

Por extensão do que foi desenvolvido anteriormente (seção 2.3.2) da regra *ouro de Fermi* é visível que a probabilidade de uma transição de um estado eletrônico-vibracional a, n para um outro estado eletrônico-vibracional b, n é proporcional ao quadrado do elemento de matriz.

Consideremos primeiro o espectro de absorção. Lin ^[48] mostra que quando o efeito alargamento de linha é desprezível, a forma da banda de absorção para uma transição $a \rightarrow b$ pode ser expressa da forma

$$I = I_0 \sum_n \sum_m A v_n \left| \langle \mathbf{c}_b(m) \| \mathbf{c}_a(n) \rangle \right|^2 \mathbf{d}(E_{b,m} - E_{a,n} - E) \quad (2-22)$$

onde Av_n , fator de Boltzmann, indica a média térmica sobre o n -ésimo estado vibracional, $E_{a,n}$ é a energia do n -ésimo estado vibracional quando o sistema está no estado a . Esta banda consistirá de uma série de funções *delta* de várias energias múltiplas de $\eta\mathbf{w}$. Se o alargamento de linha é significativo, então se tem uma troca da função delta por uma outra função distribuição que leve em conta a dispersão energética em torno de $E_{b,m}$ e $E_{a,n}$ ^[48].

Em problemas que dizem respeito aos processos de absorção por moléculas, a integral de “*overlap*” das funções de onda vibracionais é obtida considerando o princípio Franck-Condon. Esta integral é laboriosamente desenvolvida por Lin^[49] e também por Keil^[50], podendo ser expressa da forma

$$\langle \mathbf{c}_b(m) | \mathbf{c}_a(n) \rangle = \exp(-A^2/4) (n!m!)^{\frac{1}{2}} (-A/\sqrt{2})^{m-n} L_n^{m-n}(-A^2/2) \quad (2-23)$$

onde L_n^{m-n} são os polinômios associados de Laguerre do qual $L_0^m(x) = 1$ e $A = (M\mathbf{w}/\eta)^{1/2} (Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})$ definido na 2.3.1.

Em $T=0$ K somente o estado vibracional $n=0$ é ocupado. Desta forma, o valor de da integral de “*overlap*” vibracional, fator Franck-Condon, assume em temperatura zero a forma

$$F_m(0) = \left| \langle \mathbf{c}_b(m) | \mathbf{c}_a(0) \rangle \right|^2 = \frac{\exp(-A^2/2) (A^2/2)^m}{m!} \quad (2-24)$$

em termos do parâmetro Huang-Rhys, S (2-6), o fator Franck-Condon (que determina a amplitude das linhas de fônon) pode ser definido como

$$F_m(0) = \frac{\exp(-S) S^m}{m!} \quad (2-25)$$

onde m é o m -ésimo modo vibracional.

Em $T=0$ K a função que molda a forma da banda de absorção é

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S) S^m}{m!} \mathbf{d}(E_{bm} - E_{a0} - E)$$

onde $E_{bm} = E_{b0} + m\eta\omega$

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \frac{\exp(-S) S^m}{m!} \mathbf{d}(E_0 + m\eta\omega - E) \quad (2-26)$$

sendo $E_0 = E_{b0} - E_{a0}$ é energia de transição entre o estado vibracional de nível zero de ambos os estados inicial e final. Esta é a energia de transição de zero fônon.

Para a emissão, após excitação do sistema para algum estado vibracional $\mathbf{c}_b(m)$ associado a um estado eletrônico b , em baixa temperatura ele decai não radiativamente por emissão de multifônons para o estado vibracional fundamental, $\mathbf{c}_b(0)$. Subseqüente decaimento faz o sistema retornar para o nível vibracional $\mathbf{c}_a(n)$, do estado fundamental a . A probabilidade desta transição ocorrer é determinada pelo módulo quadrado da integral de “overlap”, $|\langle \mathbf{c}_a(n) | \mathbf{c}_b(0) \rangle|^2$. A forma da banda de emissão à temperatura $T=0$ é

$$I_{ba}(E) = I_0 \sum_n \frac{\exp(-S) S^n}{n!} \mathbf{d}(E_0 - n\eta\omega - E) \quad (2-27)$$

$S=0$ significa não existir deslocamento relativo das parábolas do oscilador harmônico (eq.(2-6)). A linha de zero-fônon ($0 \rightarrow 0$) que corresponde a transições puramente eletrônicas, tem intensidade $I_0 \exp(-S)$, e toda a intensidade espectral está contida nesta linha. À medida que S aumenta, a intensidade da linha de zero fônon diminui e isto é compensado pelo aparecimento de bandas vibrônicas que são observadas em energias acima (absorção) ou abaixo (emissão) da linha de zero-fônon.

A forma de linha para a emissão envolvendo apenas um modo acoplado prevista para diferentes valores de S (2-27) é mostrada na Figura 2.17. As transições relativas às progressões vibracionais, $0 \rightarrow m$ ($m > 0$), envolvem a criação de m fônons no estado excitado. O envelope de cada intensidade individual determina a forma da banda para diferentes S .

Figura 2.17. Forma das linhas de emissão para transição acoplada com um fônon e diferentes fatores de acoplamento S de acordo com a eq.(2-27).

O acoplamento das transições eletrônicas com vários modos vibracionais distintos é levado em conta ao assumirmos que a forma de linha total é devida à contribuição de “ i ” diferentes osciladores desacoplados com energia total

$$E_{bn} = \sum_{n_i} n_i \eta \omega_i. \quad (2-28)$$

Nós usamos o modelo proposto por Hagler^[24] e Moses^[51] que assume a forma de linha total como sendo uma progressão Franck-Condon da linha de zero-fônon descrita por

$$I_{ab}(E) = I_o \sum_{n_i} \frac{\prod_{i=1}^m e^{-S_i} S_i^{n_i}}{n_i!} \delta(E_o - \sum_i n_i \eta \omega_i - E), \quad (2-29)$$

onde $\eta \omega_i$ são as energias de fônons que comumente geram bandas dominantes em espectros Raman ou infravermelho e que também se apresentam relevantes no espectro de emissão^[52]. A soma e os produtos no índice “ i ” da equação acima são sobre o número “ m ” de modos simétricos que incluem vibrações moleculares de altas e baixas frequências. A inclusão da desordem causando o alargamento de linha é acontece pela mudança da função Delta por uma função forma de linha Gaussiana. Pelo mesmo motivo adotado Mantini^[52], nós escolhemos esta representação e não uma Lorentziana uma vez que a desordem imposta ao sistema só permite um ajuste teórico adequado da forma de linha ao considerarmos uma distribuição Gaussiana do alargamento de estados.

A Figura 2.18 mostra um espectro de emissão envolvendo transições multifônons de um sistema desacoplados com “ m ” modos vibracionais de diferentes energias. As estruturas que resultam destas transições correspondem a acoplamento elétron-fônon de estados cujas energias são combinações lineares das energias de osciladores harmônicos independentes.

Figura 2.18. Simulação do espectro de emissão quando se considera transições acoplada com multifônons.

Para simular a forma de linha de espectro de emissão de um sistema eletrônico com acoplamento vibrônico, consideramos três modos normais de vibração de três osciladores independentes com energias ν_1 , ν_2 e ν_3 . Cada modo, um correspondente fator de acoplamento S_1 , S_2 e S_3 . E_o é a energia de transição pura que não envolve acoplamento elétron-rede. A Tabela 2-2 mostra os valores utilizados na eq. (2-29).

Tabela 2-2. Valores dos parâmetros utilizados na simulação do espectro de emissão.

i	ν_i (cm ⁻¹)	S_i	E_o (nm)	G (nm)	$n_i=0,1,2,\dots$
1	330	0,25	530	12,5	-
2	1160	0,35	-	-	-
3	1550	0,45	-	-	-

2.3.5 Propriedades ópticas de polímeros conjugados emissores de luz

A forma de linha espectral de absorção e de emissão envolvendo transições energéticas entre dois estados específicos em sistemas poliméricos diferem substancialmente daquelas observadas em sistemas atômicos isolados. Isto se deve às imperfeições (desordem) e ao forte acoplamento dos estados eletrônicos moleculares com os estados vibracionais da cadeia polimérica. Desta forma, a análise da forma de linha nesses materiais fornece relevantes informações sobre os estados energéticos e as possíveis perturbações dos mesmos impostas pelas características estruturais e morfológicas em que estes materiais são preparados.

Nas transições ópticas em sistemas poliméricos, a forma de linha espectral não apresenta uma estrutura monocromática como em sistemas atômicos. Observa-se uma distribuição energética da intensidade absorvida ou emitida em torno de uma energia média E_o (Figura 2.19), mesmo para a melhor resolução do espectrofotômetro utilizado. Esta distribuição energética $I(E)$ é caracterizada por uma intensidade máxima I_o e por uma largura G que caracteriza o grau de perturbação dos estados energéticos pelas imperfeições do sistema. A largura $G=E_2-E_1$, definida pelas energias E_1 e E_2 nas quais a intensidade da distribuição $I(E)$ cai para $I_o/2$, é comumente definida pelos espectroscopistas como a largura na meia altura (“Full Width at Half-Maximum”-FWHM). Esta largura pode ser medida opcionalmente em intervalos de comprimento de onda $G=\lambda_2-\lambda_1$ ou de número de onda $G=1/\lambda_2-1/\lambda_1$ através de

$$\Gamma = E_2 - E_1 = hc(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) = h(n_2 - n_1) \quad (2-30)$$

Figura 2.19. Ilustração dos parâmetros básicos que caracterizam a forma de linha em uma transição óptica puramente eletrônica em sistema polimérico.

A forma de linha gaussiana tem sido empregada satisfatoriamente na descrição das transições ópticas em espectros de emissão e absorção de compostos orgânicos, incluindo poliméricos^{[34][52][53][54]}, de modo a considerar os efeitos de desordem estrutural nestes materiais. Maiores detalhes sobre a forma de linha serão apresentados mais à frente, quando serão discutidas as propriedades da largura de linha.

Como vimos anteriormente, os níveis eletrônicos em sistemas poliméricos são fortemente acoplados com os estados vibracionais da molécula. As transições ópticas passam a ser entre estados eletrônicos-vibracionais (seção 2.3.5). A Figura 2.20 ilustra o espectro de emissão $I(E)$, considerando o acoplamento dos estados eletrônicos com um único modo vibracional. Este espectro é descrito por uma progressão vibracional com estruturas posicionadas em $E_0 - m\hbar\omega$, onde E_0 é a energia de transição puramente eletrônica ($m=0$), também chamada linha de zero-fônon. As réplicas da linha de zero-fônon ($m \geq 1$) apresentam a mesma largura (Γ) que a linha de zero-fônon. Porém, a intensidade de cada uma destas réplicas é determinada, a partir da intensidade I_0 da linha

de zero-fônon, pelo fator Franck-Condon, que em termo do parâmetro de acoplamento ou fator Huang-Rhys, S , é dado por

$$\frac{\exp(-S)S^m}{m!} \quad (2-31)$$

Figura 2.20. Estrutura vibracional do espectro de emissão das transições eletrônicas acopladas um modo vibracional.

Observa-se na Figura 2.20 que, quanto maior for o acoplamento elétron-fônon, ou seja S , maiores serão as intensidades das estruturas vibracionais ($m \geq 1$) em relação à intensidade da transição de zero-fônon. Para $S=0$, temos apenas a linha de zero-fônon com intensidade I_0 . Podemos dizer que S determina a redistribuição dos pesos das intensidades de cada componente da transição óptica. Devemos notar também desta figura que para um único modo vibracional, S é a razão entre a intensidade da primeira réplica ($m=1$) e a intensidade da linha de zero-fônon ($m=0$).

Deste modo, as transições ópticas em polímeros podem ser basicamente descritas por quatro parâmetros: a intensidade I_0 da linha de zero-fônon, sua largura Γ , sua

posição E_o , e o fator de acoplamento Huang-Rhys, S , que determina a distribuição de intensidades entre as linhas de zero-fônon e suas réplicas. As energias de fônons $\eta\omega$ podem ser obtidas através de medidas de infravermelho e Raman [54]. Neste trabalho, estamos interessados na dependência destes parâmetros com a temperatura T e o grau ou tamanho de conjugação n , de acordo com as relações

$$I_o = I_o(T) \quad (a)$$

$$E_o = E_o(n, T) \quad (b)$$

$$\Gamma = \Gamma(n, T) \quad (c)$$

$$S = S(n, T). \quad (d) \quad (2-32)$$

A forma funcional de cada parâmetro acima é descrita a seguir.

A intensidade de emissão depende dos processos radiativos e não radiativos envolvidos na transição óptica. A dependência da intensidade do espectro de emissão com a temperatura (eq. (2-32a)) é descrita em termos da probabilidade ou taxa de transição da forma

$$k = \tau^{-1} \quad (2-33)$$

onde τ é o tempo de vida do estado envolvido na transição óptica. Em sistemas com forte acoplamento, os possíveis canais de relaxação e as correspondentes taxas de transição são ilustradas através de um diagrama configuracional mostrado na Figura 2.21.

Figura 2.21 Esquema de processos de recombinação radiativos e não radiativos e suas correspondentes as das taxas de transição.

Neste caso, a probabilidade de transição total, k ^{[33][51]} é dada por

$$k = k_r + k_h + k_t + k_d \quad (2-34)$$

onde $k_r = \tau_r^{-1}$ é a taxa de transição radiativa, $k_h = \tau_h^{-1}$ é a taxa de transição não radiativa por processo de multifômons através da barreira de energia E_{at} , $k_t = \tau_t^{-1}$ é a taxa de transição por tunelamento entre estado excitado S_1 e estado fundamental S_0 através da barreira de energia E_{at} e $k_d = \tau_d^{-1}$ é a probabilidade de transferência de energia para defeitos tal como impurezas aceitadoras de elétrons. Destes, somente os termos k_h e k_d possuem dependência com a temperatura. A taxa de transição não radiativa, $k_h = \tau_h^{-1}$, pode ser expressa em termos da probabilidade de ocupação no nível vibracional do estado excitado com energia E_x (com energia igual à energia do ponto de cruzamento X entre os potenciais S_0 e S_1) da seguinte forma ^{[33][36][55]}

$$\mathbf{t}_h^{-1} = \nu_o \exp(-E_{at} / k_B T) \quad (2-35)$$

onde ν_o é um coeficiente independente da temperatura, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e $E_{at}=(E_x-E_o)$ a altura da barreira energética entre os níveis vibracionais E_x e E_o de mais baixa energia do estado excitado. Os portadores, uma vez ocupando o nível vibracional com energia E_x , podem relaxar eficientemente sua energia não radiativamente para o estado fundamental S_o através de processos de multifônons, concorrendo com processos radiativos. Assim, quanto maior o acoplamento elétron-fônon (maior S), menor será a energia de ativação deste processo (menor E_{at}) e mais eficiente será o processo multifônon. Este processo não radiativo é intrínseco aos materiais poliméricos, ou seja, independente da existência de defeitos ou impurezas. Para amostras com baixa concentração de centros supressores de luminescência (“quenching centers”), tais como defeitos ou impurezas, podemos supor que $\mathbf{t}_d^{-1}$ seja pequeno, i.e., que os processos multifônons são dominantes. Desta forma,

$$k = k_r + k_h + k_t \quad (2-36)$$

Em geral, eficiência quântica do processo radiativo é definida por^{[33][55]}

$$\mathbf{h}_r(T) = \frac{k_r}{k}. \quad (2-37)$$

Esta expressão pode ser re-escrita na forma inversa, ou em termos de tempos de vida,

$$\mathbf{h}_r(T)^{-1} = \frac{\mathbf{t}^{-1}(T)}{\mathbf{t}_r^{-1}} = \frac{\mathbf{t}_r^{-1} + \mathbf{t}_h^{-1} + \mathbf{t}_t^{-1}}{\mathbf{t}_r^{-1}}. \quad (2-38)$$

Para $T=0$

$$\mathbf{h}_r(0)^{-1} = 1 + \frac{\mathbf{t}_t^{-1}}{\mathbf{t}_r^{-1}}. \quad (2-39)$$

Assim

$$\mathbf{h}_r(T)^{-1} = \mathbf{h}_r(0)^{-1} + \mathbf{t}_r \nu_o \exp(-E_{at} / k_B T) \quad . \quad (2-40)$$

Como a intensidade da luminescência é proporcional a $\mathbf{h}_r(T)$, temos que

$$I_o(T)^{-1} = I(0)^{-1} + A \exp(-E_{at} / K_B T), \quad (2-41)$$

ou seja,

$$I_o(T) = \frac{I(0)}{1 + B \exp(-E_{at} / K_B T)}, \quad (2-42)$$

onde $B = A I(0)$.

Este modelo vem sendo aplicado para se determinar E_{at} em polímeros luminescentes, com por exemplo o PPV^[33] onde a interação elétron-fônon é forte ($S \sim 1$). Nós aplicaremos esta idéia para analisar os processos não radiativos no PPV estudado neste trabalho.

De acordo com o sistema físico descrito na seção 2.1.3, a cadeia polimérica do PPV se compõe de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação n ^[24]. Deste modo, os estados eletrônicos são profundamente afetados pelo confinamento quântico dos portadores de carga em cada segmento, ou seja, quando a extensão espacial da função de onda for da ordem ou menor que o tamanho de conjugação n . Isto torna-se mais significativo para valores de n pequenos ($n < 10$), i.e., para segmentos conjugados

pequenos^[32]. Empiricamente, a dependência da energia de transição E_o com o grau de conjugação n ^{[8][16][56]} pode ser bem descrita pela forma

$$E_o = \epsilon_1 + \frac{\epsilon_2}{n}, \quad (2-43)$$

onde ϵ_1 é a lacuna de energia (“gap”) para o PPV altamente conjugado ($n \gg 1$) e corresponde à diferença de energia entre os estados LUMO e HOMO. Neste material, ϵ_1 vale aproximadamente 2,39 eV a 4 K^{[8][32]}. ϵ_2 é parâmetro a ser determinado para cada material polimérico.

No entanto, torções moleculares provocadas pela desordem térmica reduzem o tamanho efetivo de conjugação devido ao desvio da planaridade da cadeia. A dependência do comprimento de conjugação n com a temperatura pode ser descrito em termos da mudança conformacional da cadeia polimérica através da expressão^[17]

$$n(T) = n_o \exp(\epsilon / k_B T), \quad (2-44)$$

onde n_o é o grau de conjugação efetivo para $T=0$ e ϵ é a energia característica responsável pela mudança conformacional. Deste modo,

$$E_o(T) = \epsilon_1 + \frac{\epsilon_2}{n_o \exp(\epsilon / k_B T)}. \quad (2-45)$$

O fato de n_o depender das condições de preparação do PPV faz com que $E_o(T)$ seja diferente para cada amostra.

A largura de linha espectral, por sua vez, é afetada basicamente pela desordem molecular, típica de sistemas poliméricos. Existem dois tipos de desordem: uma estática e outra dinâmica. A desordem estática é determinada pela não homogeneidade do sistema molecular imposta pelas imperfeições das cadeias (por exemplo, torções e

enovelamento molecular) ou pelas variações do campo local dadas pelas interações moleculares da vizinhança. A distribuição de intensidade mais simples causada pela desordem estática é do tipo gaussiana^[53]

$$I_{\tilde{n}-\text{homo}}(E) \approx \exp[(E - E_o)^2 / 2\Gamma_{\tilde{n}-\text{homo}}^2] \quad (2-46)$$

onde $\Gamma_{\tilde{n}-\text{homo}}$ é a contribuição para o alargamento estático ou não-homogêneo e é independente da temperatura.

A segunda contribuição para o alargamento espectral é de natureza dinâmica devido às flutuações térmicas da cadeia (torções), acontecendo de modo homogêneo em cada sítio da amostra. Estas flutuações podem ser descritas estatisticamente através da interação elétron-fônon. A distribuição de intensidade relacionada com a desordem dinâmica é também gaussiana^[53]

$$I_{\text{homo}}(E) \approx \exp[(E - E_o)^2 / 2\Gamma_{\text{homo}}^2], \quad (2-47)$$

onde $\Gamma_{\text{homo}}(T) = \langle q^2(T) \rangle c^2$, $\langle q^2(T) \rangle$ é a amplitude média da coordenada de configuração a uma temperatura T e c é a constante de acoplamento de um modo vibracional particular com energia $m\eta\omega$. Neste caso, a largura média das flutuações energéticas Γ_{homo} pode ser descrita em função da temperatura por^[53]

$$\Gamma_{\text{homo}}(T) = \left(\Gamma(0) \coth\left(\frac{\eta\omega}{2k_B T}\right) \right)^{1/2}, \quad (2-48)$$

onde $\Gamma(0)$ é a largura a 0 K. A distribuição energética obtida das contribuições da desordem estática e dinâmica será a convolução desses dois processos aleatórios de alargamento, ou seja uma gaussiana de largura total descrita por^[53]

$$\Gamma_1(T) = \sqrt{\Gamma_{\tilde{n}-\text{homo}}^2 + \Gamma_{\text{homo}}^2(T)} \quad (2-49)$$

Desta equação é difícil determinar se o alargamento tem sua origem na desordem de caráter estática ou dinâmica. Além disso, a dependência com a temperatura não é suficiente para separar os dois efeitos, Neste trabalho assumiremos que os espectros de emissão são alargados não homogêneo e que o alargamento com a desordem térmica é dada somente pelo termo homogêneo (eq. (2-48)), supondo que o fator $\Gamma(0)$ contém a parte não homogênea.

A dependência da largura de linha com o tamanho de conjugação pode ser descrita em termos do modelo físico tratado na seção 2.1.3. Neste modelo, polímeros conjugados podem ser descritos por uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados centrada em um tamanho de conjugação efetiva n_o . Esta distribuição é causada por defeitos como torções devidas ao desvio da planaridade da molécula, quebra de conjugação pela incorporação de impurezas e ainda segmentos que não são conjugados^[7]. Desta forma, uma redução Δn no tamanho de conjugação n , resulta em uma variação ΔE_o na energia de transição E_o (2-43) da forma

$$|\Delta E_o| = \frac{e_2}{n^2} \Delta n. \quad (2-50)$$

Deste modo, espera-se uma dependência da largura de linha com n através da seguinte expressão

$$\Gamma_{\tilde{n}-\text{homo}}(n) = \Gamma_1 + \frac{\Gamma_2}{n^2}, \quad (2-51)$$

onde Γ_1 é a largura não homogênea para n grande, $\Gamma_2 = e_2 D_n$. Neste caso, amostras com tamanho de conjugação efetivo grande apresentam larguras de linhas espectrais menores. Este comportamento é verificado experimentalmente por diferentes autores em oligômeros conjugados^{[56][57]}. Este efeito se deve exclusivamente à dependência de E_o com n na equação (2-43) e ilustrado na Figura 2.22. Estes fatos indicam que espectros de emissão e absorção bem resolvidos são indicações de uma estrutura ordenada e/ou de uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados estreita nestes materiais.

Figura 2.22. Dependência do estado fundamental para o primeiro estado excitado E_0 para oligômeros de PPV com diferentes tamanhos de conjugação^[8]. A figura mostra também o deslocamento de uma distribuição de tamanhos $D(n)$ de segmentos conjugados.

A dependência do acoplamento elétron-fônon com a temperatura ainda é pouco tratada na literatura. Porém, acreditamos ser significativamente importante entender esta dependência, uma vez que o perfil espectral é alterado por esta variação do acoplamento com a temperatura^{[7][8][24][58]}. As amplitudes relativas da estrutura vibracional e linha de zero-fônon no espectro de emissão são medidas desse acoplamento, que é definido pelo fator Huang-Rhys, S , termo que participa da expressão I_{ba} para forma de linha como um fator decisivo. Este parâmetro S também quantifica o número médio de fônons envolvidos no processo de relaxação energética^{[36][58]}.

Estudos experimentais indicam que o parâmetro S está relacionado com a estrutura do sistema molecular, sendo maior em sistemas que apresentam estados eletrônicos localizados (segmentos conjugados de menor tamanho). É razoável considerar que a excitação de um elétron do estado HOMO para um estado LUMO tem,

portanto, um maior efeito na ordem local das ligações (conformação) daquelas moléculas menores, pois a redistribuição de carga altera $S \sim \Delta Q$ na equação (2-6) de modo mais efetivo a energia potencial destas moléculas menores. Como que a desordem térmica diminui o comprimento efetivo de conjugação, espera-se que isto reflita em uma variação no fator Huang-Rhys S ^[24].

Uma relação empírica entre o fator Huang-Rhys de acoplamento S e o grau ou tamanho de conjugação n de PPV é conhecida ^{[24][59]}. Os autores sugerem a seguinte dependência:

$$S_i(n) = a_i + \frac{b_i}{n+1}, \quad (2-52)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots$, a_i é o fator Huang-Rhys para moléculas de PPV com alto grau ou tamanho de conjugação efetivo grande $n = n_0 \exp(\epsilon/K_B T)$, $n \gg 1$, b_i é um parâmetro a ser determinado.

A dependência de S com o comprimento da cadeia também foi demonstrado teoricamente por Shuai ^[9]. Ambas as formas teórica e empírica apresentam a mesma tendência, com a ressalva de que os valores teóricos obtidos por Shuai são bem mais altos que os valores experimentais.

Mostraremos neste trabalho que a escolha da relação empírica (2-52) é adequada e explica bem os nossos resultados experimentais.

A dependência explícita $S_i = S_i(T)$ pode ser obtida a partir da equação (2-44).

3. CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreveremos o procedimento para síntese de filme fino multicamadas de PPV e as técnicas experimentais utilizadas para estudo das suas propriedades ópticas.

Apesar do desenvolvimento dos métodos de síntese^{[2][11][60]} nos últimos anos, muitas das propriedades dos filmes orgânicos ainda dependem das técnicas e materiais empregados na sua preparação. Deste modo, domínio das técnicas de preparação de filmes poliméricos é de fundamental importância quando se quer obter materiais e resultados reprodutivos e de alta qualidade. Neste trabalho, filmes de PPV foram sintetizados e processados no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (GPBG) do IFSC.

O estudo detalhado dos processos radiativos e não radiativos nesses materiais orgânicos emissores de luz serve para elucidar a natureza e os mecanismos das transições ópticas nesses materiais. Diferentes *métodos espectroscópicos* foram utilizados no estudo das propriedades ópticas dos filmes de PPV. 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. Já as técnicas de espectroscopia por infravermelho, foi usada para analisar os diferentes estados vibracionais e, a partir dessa informação, inferir detalhadamente as propriedades estruturais desses materiais.

Somam-se ainda os *métodos teóricos de análise* 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.

3.1 SÍNTESE DO POLI(*P*-FENILENO VINILENO) [PPV]

O PPV, na forma conjugada, tem a desvantagem de possuir baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns e, portanto, com uma menor versatilidade de processamento principalmente na forma de filmes finos. O uso do precursor solúvel não conjugado, no entanto, permite a obtenção de filmes de PPV após etapa de conversão térmica. Por este motivo é necessária uma rota alternativa para sua síntese, que acontece a partir de uma solução aquosa precursora polimerizada não conjugada, o polieletrólito sulfônico poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) ou PTHT.

Numa primeira etapa, o precursor PTHT foi sintetizado a partir da polimerização do monômero obtido comercialmente da firma Aldrich, seguindo a rota do precursor solúvel descrita por Wessling^{[61][62]}. Esta solução permite a formação de filmes finos sobre substrato vítreo ou quartzo previamente tratado para aquisição de caráter hidrofílico (ver seção 3.2).

Em uma segunda etapa, os filmes do polímero não conjugado PTHT são convertidos termicamente no polímero conjugado poli(*p*-fenileno vinileno), o PPV. Esta segunda e última etapa é denominada “conversão térmica”.

A Figura 3.1 ilustra duas rotas “A” e “B” de síntese do PPV. A rota “A”, mostra um processo convencional para a conversão do filme de PTHT (I) em PPV (II) com a eliminação do grupo de saída sulfônico (tiofeno)^{[11][60]}. Comumente esta conversão térmica é feita em estufa a vacuo ($\sim 10^{-6}$ torr), à temperatura bastante elevada entre 230 e 300 °C, durante tempos superiores a 3 horas. Isto traz alguns inconvenientes, como por exemplo, a incorporação de grupos carbonila (C=O), que representam um eficiente canal de relaxação não radiativo. O grau de conversão pode ser variado através de tratamentos térmicos a temperaturas moderadas (140 – 250 °C), produzindo um co-polímero com seqüências alternadas de segmentos conjugados (PPV) e não conjugados (PTHT) ao longo da cadeia polimérica. No entanto, o tratamento térmico a altas temperaturas é incompatível com a formação de dispositivos baseados em heteroestruturas (múltiplas camadas) e contatos metálicos, onde materiais com diferentes temperaturas de processamento podem ser empregados.

Nós sintetizamos o PPV usando o método alternativo (rota B) desenvolvido no grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos (USP) por Marletta et al^{[41][63]}, cuja conversão rápida é feita à baixa temperatura (~ 10 minutos, 110°C), resultando em um polímero conjugado com rendimento quântico superior àqueles obtidos convencionalmente. Este método alternativo consiste em trocar o contra-íon de cloro (Cl) complexado com o grupo sulfônico de saída (tiofeno) da molécula de PTHT pelo contra-íon de cadeia longa dodecilbenzeno sulfônico (DBS) (III). O resultado desta troca é um co-polímero formado por segmentos contendo PTHT substituído por DBS e PTHT com o contra-íon Cl (IV). A grande vantagem deste procedimento é que ele permite a conversão térmica do polímero precursor PTHT em PPV através da eliminação do grupo de saída sulfônico complexado com o DBS a temperaturas significativamente baixas em relação ao procedimento usual encontrado comumente na literatura. A conversão a baixas temperaturas reduz também consideravelmente a formação de defeitos (carbonílicos) pela incorporação de oxigênio^[40]. A molécula resultante é um co-polímero com segmentos conjugado de PPV e com segmentos não conjugados de PTHT, i.e., um

co-polímero de bloco PPV/PTHT (IV). A figura 3.1 mostra estrutura química do novo polímero precursor do PPV, após a mistura do PTHT e DBS em solução aquosa. A concentração da unidade sulfonato de xilideno tetrahidrotiofeno depende da concentração de DBS utilizada na mistura.

Figura 3.1. Rotas convencional (A) e modificada (B) de síntese de PPV a partir da solução sulfônica polieletrólita precursora PTHT.

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. Por outro lado,

a utilização de grupos substituintes de cadeia longa apresentam relativamente baixas temperaturas de conversão térmica^[63].

3.2 PREPARO DE FILMES FINOS AUTOMONTADOS DE PPV

Os filmes finos de PPV foram obtidos a partir do precursor PTHT em solução (1,8 mg/ml) utilizando a técnica de automontagem ou “self-assembly” ou SA desenvolvida por Decher^[64] e Ferreira^[65]. A automontagem consiste na adsorção de camadas de um material sobre camadas de outro que tenham caráter iônico oposto. As vantagens desta técnica são o desnecessário controle do ambiente onde os filmes são produzidos (sala limpa), o controle da espessura de cada monocamada atômica e controle da quantidade de material adsorvida no substrato (e.g., controlados através da força iônica e do pH).

Neste trabalho utilizamos o DBS para produzir multicamadas pela técnica SA com características bastante diferenciadas daquelas empregadas convencionalmente^{[64][65]}. Em vez de realizar a adsorção do polímero precursor PTHT e de um poliânion (por exemplo, o poliestireno sulfonado) formando a bicamada, conseguimos preparar camadas alternadas de PTHT através da adsorção intercalada do íon DBS em solução. A estrutura interna de camada destes filmes SA é, portanto, diferente daqueles filmes produzidos pela deposição de camada por camada convencional, uma vez que o DBS⁻ é incorporado nas cadeias de PTHT. A grande vantagem deste método é a “liberdade” no controle, através da mudança de parâmetros físicos e químicos, das propriedades morfológicas dos filmes. Este controle é de grande importância quando se tem em vista o processamento de dispositivos luminescentes e a formação de heteroestruturas.

O procedimento para construção do filme fino multicamada de PPV é mostrado na Figura 3.2 descrita a seguir. Não sendo auto-sustentáveis, filmes de PPV são depositados sobre substrato (vidro, quartzo) previamente limpos e hidrofílicos. Este caráter hidrofílico é obtido durante limpeza do substrato seguindo o método originalmente conhecido como RCA para limpeza química de substrato de Silício^[66].

Com uma superfície plana carregada negativamente, o substrato é imerso por 10 segundos na solução contendo o polieletrólito PTHT, e uma camada

Figura 3.2. Esquema para construção de multicamadas automontadas por adsorção consecutiva de polieletrólito catiônico e aniônico. O desenho simplificado não implica que os símbolos usados para os polieletrólitos representem sua estrutura real.

policationico é adsorvida (passo A). A seguinte é feita uma nova imersão por 2 segundos na solução polianiónica do sal de dodecilbenzo sulfônico ou DBS (passo B). Após cada imersão o substrato é rapidamente enxaguado em água ultra-pura (Mili-Q com resistividade 18,2 MΩ) e secado com um jato de nitrogênio para retirada de excesso de material. Os tempos de imersão foram otimizados em trabalhos feitos anteriormente^[40]. Tempos superiores a estes citados acima não alteram a adsorção do PTHT.

Todos os substratos de quartzo passaram por um processo de limpeza RCA^[66] de duas etapas. Primeiro foram colocados em um banho quente de $H_2SO_4 + H_2O_2$ (7:3) por 30 minutos e finalmente em um banho de $H_2O + H_2O_2 + NH_3$ (5:1:1) em ultra-som. Após cada etapa os substratos foram extensivamente enxaguados com água mili-Q. O procedimento acima produz como resultado um caráter hidrofílico ao substrato.

3.3 CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

Nesta trabalho foram utilizados filmes finos automontados de PPV adsorvidos sob substrato de quartzo. Basicamente filmes de 20 camadas PTHT e DBS foram utilizadas para o estudo das propriedades ópticas e que foram convertidas em PPV após a conversão térmica sob vácuo (0.1 torr) a baixas temperaturas de 80, 100, 110 120 °C e convencionalmente a altas temperaturas de 230 °C. A concentração de DBS foi variada de $C_0=1$ molar a $C_0/500$ para estudar o efeito do tamanho efetivo da conjugação sobre as propriedades ópticas do PPV.

O problema associado com a síntese de polímero e a oxidação durante a conversão térmica é de grandes interesse e qualquer método que venha a minimizar a formação de carbonila será bastante útil. Por este motivo, alternativamente, o procedimento para conversão térmica também foi conduzido em ambiente inerte (hélio) com o intuito de racionalizar a conversão. O que parece comprovado através dos espectros infravermelhos (IR) como veremos no capítulo seguinte.

3.3.1 Espectroscopia de absorção óptica

Em espectroscopia de absorção óptica, uma fonte de radiação com uma larga banda de emissão na faixa que vai do ultravioleta próximo, visível, ao infravermelho próximo é usado para excitar as transições entre os estados eletrônicos. As medidas experimentais são apresentadas como um gráfico da absorbância versus energia do fóton ($E=h\nu$), frequência (ν) ou comprimento de onda (λ). A Figura 3.3 ilustra o diagrama esquemático dos elementos básicos de que consistem o sistema de medidas de absorbância Hitachi U-2001 utilizado neste trabalho.

Figura 3.3. Sistema óptico do espectrofotômetro Hitachi U-2001 para medida de absorvância.

A luz emitida pelas lâmpadas é direcionada para o monocromador (grade toroidal) que difração a luz dispersando-a em componentes espectrais. Cada componente é direcionada para um espelho semitransparente que divide o feixe em dois, um feixe de referência, outro para amostra. A seguir são direcionados para as correspondentes cubetas (porta-amostras) e depois focalizadas sobre os detectores (fotodiodos de silício) 1 e 2 pelas lentes 1 e 2, respectivamente, onde são convertidos em sinais elétricos.

A luz ao passar através da amostra sofre uma redução na sua intensidade. Esta redução, dI , é proporcional à intensidade incidente I e à espessura dx do material^[55]

$$dI = -\alpha I dx \quad (3-1)$$

onde α é o coeficiente de proporcionalidade. Para obter a intensidade que emerge da amostra de espessura l , somamos sobre todas as intensidades do lado esquerdo da equação e sobre toda a espessura do lado direito da equação. Integrando a eq. (3-1), vemos que a intensidade decai exponencialmente com a espessura:

$$I_f = I_i e^{-\alpha l} \quad (3-2)$$

A eq. (3-2) é a lei fundamental (Lei de Lambert-Beer) que governa a absorção da luz por uma amostra, freqüentemente expressa como

$$I_f = I_i 10^{-\epsilon l} \quad \text{ou então,} \quad \log(I_f / I_i) = -\epsilon l \quad (3-3)$$

a constante adimensional $T = I_f / I_i$ é chamada transmitância e $A = \epsilon l$, absorbância (Abs) da amostra, formalmente a densidade óptica, mas em geral escrita como

$$A = \log(1/T) \quad (3-4)$$

onde ϵ é chamado coeficiente de absorção molar que depende da molécula e da freqüência da luz. Sendo sua unidade dada em $1/(\text{concentração} \times \text{comprimento})$. Henderson^[36] mostra a dependência de ϵ com a freqüência ν da radiação. Portanto, podemos fazer $A = A(\nu)$.

3.3.2 Medidas de emissão independente do tempo

A absorção de fótons com energia maior que o “*gap*” produz portadores extras de carga - elétrons e buracos. A recombinação destes portadores pode gerar o fenômeno de fotoluminescência. Muito embora os canais de recombinação não radiativa, como por exemplo, impurezas e processos de relaxação por multifônons, venham a diminuir o rendimento quântico prejudicando a observação da luminescência em muitos materiais, a medida a baixa temperatura é um recurso utilizado para minimizar estes efeitos degenerativos.

A descrição funcional para obtenção do espectro de fotoluminescência é mostrada na Figura 3.4 descrita a seguir. A medida de fotoluminescência independente do tempo é possível quando uma fonte de luz contínua (CW) é utilizada para a fotoexcitação do material. A excitação é feita preferencialmente na banda de absorção mais intensa do material. Para excitar o PPV, utilizamos a luz de um laser de Ar^+ em 458 nm (Innova 90). A intensidade do laser foi ajustada na região de baixas potências (<20mW) para evitar efeitos de degradação.

A luz emitida pela amostra é direcionada por meio de um sistema de lentes (L_1 e L_2) para a abertura do espectrômetro de meio metro (SPEX 0,5M) com um filtro (F_2) de luz (Oriel 570) para cortar luz espalhada da excitação. No espectrômetro a luz é resolvida em suas componentes por meio de uma grade de refração e, na saída, detectada usando uma fotomultiplicadora Hamamatsu (FTM) de elétron apropriada e alimentada por uma fonte de tensão. Na região do visível a faixa de comprimento de onda de detecção da fotomultiplicadora de Arseneto de Gálio é particularmente útil. Ele opera com uma boa eficiência quântica na faixa de 280-900nm e apresenta uma perda de corrente no escuro suficientemente baixa. A intensidade da luminescência é detectada como uma fotocorrente que é amplificada por um “lock-in” e convertida para um sinal de voltagem. A maioria dos autores cita a emissão em ‘unidade arbitrária’, isto é devido à dificuldade de calibrar o sistema de detecção de modo apurado.

Figura 3.4. Diagrama esquemático do arranjo experimental para medida do espectro de luminescência (sistema A) e excitação seletiva (sistema B) pela técnica de detecção com “lock-in”.

Nas medidas de luminescência a intensidade da excitação foi modulada por um “chopper” (Scientific Instruments – Mod SC3) em uma frequência de 40 Hz. O sistema de detecção “lock-in” é fixado para registrar somente o sinal na frequência de referência. Isto elimina eficientemente todos os ‘ruídos’ exceto aqueles aproximadamente centrados na frequência de modulação. A magnitude e a fase do sinal luminescente que chega ao “lock-in” é então comparado com o sinal de referência

A variação da temperatura da amostra é feita em um criostato de circuito de Hélio fechado na região de 40 K a 300 K.

3.3.3 Excitação seletiva

A técnica de excitação seletiva foi originalmente concebida para o estudo do alargamento homogêneo Γ_{homo} dos estados energéticos de cromóforos moleculares isolados em matrizes vítreas^[67]. Ela consiste do uso de um laser com dispersão energética estreita, que possibilita excitar seletivamente estados de cromóforos entre aqueles que compõe uma distribuição de estados alargados não homogeneamente (Γ_{inhomo}). Apenas aqueles cujas energias de transição estão ressonante com o laser são excitados. As emissões destes cromóforos resultam em um espectro alargado apenas homogeneamente e fornecem informações sobre processos fundamentais nestes materiais. No caso de polímeros conjugados, esta técnica é usada em ressonância com a linha de emissão de zero-fônon, o que permite estudo do deslocamento Stokes verdadeiro, relacionado apenas com a relaxação molecular, dos processos de relaxação energética entre segmentos conjugados e do acoplamento elétron-fônon^{[5][59][68]}. Com isto, se exclui a contribuição para o deslocamento que tem origem na migração de portadores.

Na excitação seletiva, a intensidade da luminescência é registrada como função do comprimento de onda de excitação. Para as nossas medidas, em vez do “laser”, o arranjo experimental envolve uma fonte de excitação “L” (Lâmpada de Xe) com uma banda de emissão larga colocada antes de um monocromador (1 metro) e a largura da linha de excitação foi tomada em 1,5 nm (Figura 3.4).

3.3.4 Outras técnicas de caracterização

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.

As propriedades superficiais e espessura dos filmes foram determinadas através microscopia de força atômica (AFM).

4. CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SELF-ASSEMBLY

Neste capítulo, as propriedades dos filmes de PPV preparados pela técnica automontagem ou “self-assembly” (SA) são apresentadas. A qualidade dos filmes automontados de PPV e a eficácia do processo de conversão a baixa temperatura foram investigados por medidas de espectroscopia por absorção (UV-vis) e microscopia de força atômica. O controle destas propriedades é de crucial importância para posterior estudos dos processos ópticos deste trabalho (capítulos 5 e 6). A partir deste momento, passaremos a chamar filmes “self-assembly” de poli(*p*-fenileno vinileno) de filmes SA-PPV.

4.1 ADSORSÃO DE FILMES FINOS AUTOMONTADOS DE PPV

Os filmes finos de PPV foram sintetizados através do método de automontagem (SA) como descrito no capítulo 3. Uma série com oito amostras de filmes finos multicamadas PTHT/DBS seguindo uma ordem crescente de camadas adsorvidas sobre o substrato de quartzo.

A primeira amostra com uma monocamada de PTHT, a segunda amostra com duas monocamadas (ou uma bicamada) PTHT/DBS e assim sucessivamente até a oitava camadas. A Tabela 4-1 mostra procedimento e as condições de preparação das amostras.

O crescimento de cada monocamada ou a cinética de adsorção foi acompanhado por meio de duas técnicas: espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis) e microscopia de força atômica (AFM) conforme metodologia de Lobo e co-autores^[69]. Esta última consiste em medir a diferença de nível entre a superfície da amostra e um sulco feito no filme com a ponta de prova do nanoscópio.

A Figura 4.1 mostra espectros de absorção UV-Vis (190 a 600 nm) para a série de oito filmes com camadas alternadas de PTHT e DBS. Como referência, também foi incluído o espectro de absorção (mais baixo) do substrato quartzo utilizado.

As bandas de absorção de alta energia entre 200 e 250 nm são estruturas atribuídas às transições localizadas de cromóforos sulfônicos (200 nm)^[70], havendo também contribuições de constituintes de anéis de benzeno (203 nm) presentes em ambos DBS e PTHT^{[41][63]}.

O detalhe inserido nesta figura mostra a variação da absorbância em 200 nm com o número de camadas adsorvidas sobre substrato de quartzo.

A natureza linear deste gráfico, concordando com trabalhos previamente publicados para PPV utilizando outros polieletrólitos^{[55][65][71]}, demonstra que após cada adsorção PTHT e DBS contribui com quantidade aproximadamente igual de material depositado sobre cada monocamada. Este comportamento nos faz levantar a hipótese de que não há penetração e conseqüente acúmulo de DBS nas camadas já depositadas anteriormente. Um acúmulo do DBS nas camadas inferiores quebraria a linearidade no crescimento do pico de absorção em 200 nm.

Isto demonstra que a adsorção via SA do polieletrólito precursor do PPV para o filme fino de até oito camadas é um processo regular e reprodutivo no sentido de que o crescimento obedece a uma taxa média.

Tabela 4-1. Concentrações das soluções de PTHT e DBS e tempos de imersão do substrato em cada solução para obtenção dos filmes finos PTHT/DBS.

Solução	Concentração	Tempo de imersão
PTHT	1,8 mg/ml	15 s
DBS	1 molar	2 s

Figura 4.1. Espectros de absorção de multicamadas sucessivas de PTHT e DBS adsorvidas sobre substrato de quartzo. O detalhe inserido mostra a crescimento linear da absorbância em 200 nm com o número de camadas depositadas.

4.2 PROCESSO DE CONVERSÃO DO PTHT EM PPV

O polímero precursor foi convertido em PPV pela reação de eliminação do grupo sulfônico por pirólise. A conversão térmica foi feita usando uma cavidade-aquecedora de fabricação caseira acoplada ao espectrômetro Hitachi U-2001, conforme descrito por

Marletta, et al ^[63]. A troca de calor ocorreu por contato mecânico entre a amostra e as paredes internas da cavidade aquecedora. Todas as medidas foram realizadas sob condições atmosféricas normais resultando em um co-polímero em bloco conforme ilustra Figura 2.22 com aspectos superficial uniforme e homogêneo.

O processo de conversão em baixa temperatura (80°C) foi acompanhado fazendo-se espectros de absorção UV-Vis com intervalo de 2 minutos durante 180 minutos à medida que o filme era convertido.

Como mostra a Figura 4.2, progressivamente a banda em torno de 200 nm diminui ao mesmo tempo que há a formação de uma banda larga entre 300 e 510 nm, aproximadamente.

Figura 4.2 Acompanhamento do processo de conversão à temperatura $T_{\text{conv}}=80^{\circ}\text{C}$ de um filme fino multicamadas da solução precursora PTHT em PPV durante de 180 minutos.

Esta mudança no perfil de absorção está relacionada à saída do grupo sulfônico do (reação de eliminação) polímero precursor durante o processo de conversão conduzindo à formação de estados π conjugados não localizados do PPV. Esta distribuição está associada com a formação de segmentos conjugados de diferentes

tamanhos formados durante o processo de conversão térmica, produzindo uma banda larga de absorção^{[70][72][73][74]}.

O processo de conversão satura em aproximadamente 15 minutos com o fim da reação que elimina o radical sulfônico da matriz-polimérica precursora sendo ainda possível observar um deslocamento da banda de absorção ao mesmo tempo em que ela aumenta de intensidade. Este processo de conversão rápida utilizando DBS foi estudado recentemente em detalhe em tese de doutoramento deste Instituto^[40].

4.3 ESTRUTURA DOS FILMES DE SA/PPV: ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

A análise da morfologia superficial destes filmes foi realizada por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Realizamos medidas de rugosidade e espessura de modo a verificar o crescimento das camadas após a conversão conforme sugere resultado da Figura 4.1.

Utilizando-se sempre do mesmo procedimento para construção de filmes finos de PPV, i.e., da técnica SA, fizemos uma série de dez filmes finos sobre quartzo numa sequência de uma a dez camadas. Após a conversão térmica obtivemos imagens de superfície, medidas de espessura e de rugosidade de cada amostra por AFM.

A Figura 4.3 apresenta resultado das medidas de espessura após conversão para os filmes de PPV e mostra claramente que estas espessuras variam linearmente com o número de camadas corroborando os resultados já previstos pelas medidas de absorção (Figura 4.1). Deste resultado específico, a espessura média de 0,5 nm para cada camada conforme parâmetros de ajuste linear mostrados na figura. Devemos notar que com a técnica utilizada não foi possível medir filmes com espessura inferior a 4 camadas. Isto se deve à dificuldade de se localizar a ranhura ou sulco produzido para se fazer à medida. As barras de foram avaliadas a partir da rugosidade superficial para cada amostra, avaliada em 0,5 nm.

Figura 4.3. Dependência da espessura dos filmes SA de PPV sobre quartzo como função do número de camadas medidas de PTHT e DBS por AFM.

A Figura 4.4 mostra imagem topográfica obtida por AFM de um filme de PPV com duas camadas (PTHT/DBS) ou uma bicamada apenas. Esta imagem mostra que com uma bicamada apenas o substrato já está completamente coberto.

Figura 4.4. Imagem AFM de uma amostra de PPV com uma bicamada depositada sobre quartzo convertida a 110 °C sob condições atmosféricas. A coordenada z está escalonada em 10 nm.

5. CAPÍTULO 5

PROCESSOS RADIATIVOS E NÃO RADIATIVOS NO PPV

Neste capítulo apresentaremos o estudo dos processos radiativos e não radiativos em filmes de PPV preparados pela técnica SA. A boa qualidade estrutural e o alto grau de conjugação destes filmes foram responsáveis pela boa resolução das estruturas vibracionais dos espectros de absorção e de emissão, o que permitiu fazer um estudo mais detalhado das propriedades ópticas básicas do PPV e correlacioná-las com os resultados teóricos obtidos no capítulo 2. Este estudo detalhado até então não realizado pelo grupo de polímeros do IFSC poderá vir ser útil em futuros trabalhos do grupo.

5.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES DE SA/PPV

Antes de iniciar um estudo mais profundo a respeito dos processos radiativos e não radiativos do PPV é importante o conhecimento das propriedades de absorção e de emissão dos filmes SA-PPV processados pela técnica de automontagem e da influência da conversão térmica não usual a baixas temperaturas (capítulo 4) nestes filmes. Para examinar o efeito das condições de conversão nas propriedades ópticas, preparamos dois filmes de PTHT/DBS com os mesmos procedimentos, porém convertendo-os a 120 e 230 °C.

A Figura 5.1 mostra espectros característicos de absorção e de emissão destes dois filmes finos de PPV obtidos a partir da adsorção de 20 bicamadas de PTHT/DBS após conversão térmica durante 30 minutos em ambiente com pressão atmosférica de 0,1 atm. Os espectros na parte superior da figura correspondem ao filme convertido a 120°C, enquanto que os espectros na parte inferior à conversão a 230°C.

Figura 5.1. Espectros de absorção (a esquerda) e de emissão, com $\lambda_{exc}=458$ nm, (a direita) de filmes de PPV de 20 bicamadas medidos a temperatura 300 K e preparados sob as mesmas condições ambientais e de processamento porém, convertidos a 120 e 230 °C.

Filmes de PPV absorvem na região do UV-Vis (~190 a 520 nm). Os espectros de absorção (a esquerda) de ambos os filmes de PPV convertidos a 120 e 230 °C apresentam basicamente as mesmas estruturas e são caracterizado por duas regiões espectrais distintas. Abaixo de 275 nm encontram-se transições intramoleculares entre estados π - π^* localizados relativos a anéis aromáticos e sulfônico-arílicos^[65]. A outra região espectral, acima de 275 nm, é composta por uma banda larga não resolvida entre 275 e 520 nm, que corresponde a transições entre estados não localizados π - π^* de PPV de diferentes tamanhos de conjugação. Conforme discutido por Hemley^[56], a energia de “gap” possui uma dependência com o grau ou tamanho de conjugação n (2-43). O limiar dos espectros de absorção na região de menor energia relacionado com a energia de “gap” e obtida através da derivada segunda do espectro de absorção^[24] está posicionada em torno de 503 nm nos dois espectros a 300 K, indicando que o PPV preparado por SA a partir de camadas de PTH/DBS possui segmentos com alto grau de conjugação ($n > 10$) nessas amostras^[56].

Os espectros de emissão do PPV a 300 K localizados na região do visível (~500 a 700 nm), e mostrado na Figura 5.1, apresentam uma estrutura vibracional bem resolvida. Existe um deslocamento (deslocamento Stokes) do espectro de emissão para o vermelho em relação ao espectro de absorção que é atribuído à relaxação do estado excitado e à dinâmica dos portadores quando estes migram para segmentos maiores com alto grau de conjugação n (difusão espectral) e portanto com “gap” menor^{[13][59][75]}. É possível observar ainda uma pequena superposição espectral entre a absorção e a emissão.

O pico mais energético, atribuído a transições eletrônicas puras^[24] (linha de zero-fônon), tem a mesma posição (~526 nm=2,5 eV) para ambos os filmes. No entanto, ocorre uma mudança na forma de linha destes espectros de emissão em função da temperatura de conversão. Observa-se um aumento das intensidades da parte vibracional do espectro em relação à linha de zero-fônon para a amostra convertida a 230 °C. Esta redistribuição das intensidades espectrais se deve ao aumento do acoplamento elétron-fônon, ou fator Huang-Rhys S , atribuído à uma maior incorporação de defeitos, como grupos carbonila^{[13][75]} (ver seção 5.4), que por sua vez reduz o tamanho de conjugação, aumentando a desordem molecular (2-32). Grupos carbonila atuam também como

centros supressores de luz^{[13][75]}, o que explica a baixa intensidade de emissão da amostra convertida a 230 °C (5,6 vezes menor) quando comparada com aquela convertida a 120 °C.

É notável a existência da relação “qualidade do filme” e “acoplamento elétron-fônon”. A Figura 5.2 serve bem como ilustração deste fato para dois acoplamentos elétron-fônon S que são proporcionais ao deslocamento das coordenadas configuracionais DQ . Como apresentado na seção 2.3.5, eq.(2-52), o fator S possui uma dependência com o inverso do grau efetivo de conjugação n . Sendo assim, quanto menor n em polímero conjugado, maior deve ser a desordem estrutural deste sistema. Podemos notar que nesta Figura 5.2 que, quanto maior o fator Huang-Rhys S (maior DQ), mais intensa a réplica de linha de zero fônon

A Figura 5.3 mostra os espectros de absorção e de emissão de ambos os filmes acima convertidas a 120 e 230 °C medidos a baixa temperatura. Medidas a baixas temperaturas reduzem sensivelmente a desordem térmica neste sistema conjugado, o que diminui o alargamento de linha e o acoplamento elétron-fônon, melhorando a resolução das estruturas vibracionais.

Para uma melhor visualização, o espectro de absorção é mostrado apenas na região de interesse, relativa às transições não localizadas do PPV entre 380 a 520 nm. A outra região espectral entre 190 e 380 nm não sofre modificações com a temperatura. Esta boa resolução das estruturas vibracionais dos espectros de emissão e absorção medidos a baixa temperatura é condizente com a excelente qualidade do filme, que é equivalente aos filmes de PPV com propriedades estruturais superiores apresentados na literatura^[60]. Isto pode ser visto pela estreita largura de linha de emissão, com largura na meia altura (FWHM) em torno de 65meV e baixo acoplamento elétron-fônon , $S < 1$, indicando um alto grau de conjugação do PPV e baixa desordem molecular. Vê-se, no entanto, no espectro de emissão medido a baixa temperatura que a amostra convertida a alta temperatura possui maior largura de linha em relação àquelas convertidas em baixa temperatura.

Figura 5.2. Diagramas energéticos nas coordenadas configuracionais para os estados fundamental e excitado do PPV, bem como as correspondentes intensidades relativas das estruturas vibracionais de emissão em função do deslocamento ΔQ .

Figura 5.3. Espectros de absorção (à esquerda) e de emissão (à direita) de filmes de PPV medidos a temperatura 30 K para as mesmas amostras da figura 5.1.

Além do pico de zero-fônon em 530 nm, os espectros de emissão medidos a 30 K apresentam estruturas vibracionais ou réplicas de fônon resolvidas em 570 nm e 628 nm típicas em espectros de PPV também observadas por outros autores^{[24][76]}. Vibrações coletivas em modos particulares definem fônons. A estrutura da cadeia principal de polímeros conjugados permite modos vibracionais coletivos que se acoplam muito bem às transições eletrônicas nestes materiais. Fato este também já verificado por outros autores^{[14] [24][76]}. A separação energética entre estas réplicas e a linha de zero-fônon é de aproximadamente 200 meV, que é da ordem da energia vibracional típica destes sistemas. Como veremos pelos estudos mais detalhados de forma de linha (capítulo 6), esta estrutura vibracional é composta de pelo menos três modos vibracionais efetivos ainda não resolvidos.

5.2 DEPENDÊNCIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE EMISSÃO DOS FILMES SA-PPV COM A TEMPERATURA

Na seção 2.3.5, vimos que as transições ópticas em polímeros conjugados podem ser descritas pela intensidade da linha de zero-fônon I_0 , pela sua largura G e posição E_0 , bem como pelo fator Huang-Rhys S , que dá o acoplamento entre os níveis eletrônicos e vibracionais. Nesta seção, estamos interessados na dependência destes parâmetros com a temperatura da amostra, de modo a descrever os processos radiativos e não radiativos no PPV. Para isto, utilizaremos, a partir deste ponto, aquelas amostras convertidas a baixas temperaturas (entre 90 e 110 °C) por apresentarem melhores propriedades ópticas (melhor resolução e intensidade espectral).

Espectros típicos de luminescência em função da temperatura, entre 40 e 180K, são mostrados na Figura 5.4 para um filme de PPV de 20 bicamadas convertido a 110 °C.

Figura 5.4. Espectro de fotoluminescência (PL) em função da temperatura da amostra variando entre 40 e 180 K.

Inicialmente, é visível que a temperatura induz uma mudança global no espectro de emissão. Há um decaimento da intensidade, ao mesmo tempo que um deslocamento espectral para o azul e um alargamento de linha também acontecem. Este comportamento também é observado por outros autores^[7]. Porém, a dependência funcional destes parâmetros com a temperatura ainda não foi publicada em detalhe na literatura.

A figura 5.5 mostra o comportamento com a temperatura (a) da intensidade integrada da emissão normalizada com a intensidade para $T=0$, (b) da posição E_o , (c) da largura G da linha de zero-fônon e (d) do fator Huang-Rhys S . Os pontos experimentais desta figura foram obtidos da figura 5.4. Além dos dados experimentais (círculos abertos), as linhas contínuas representam os ajustes teóricos dos dados experimentais a partir das considerações feitas na seção 2.3.4 e 2.3.5. A Tabela 5-1 mostra as constantes utilizadas nestes ajustes. Os parâmetros E_o , S possuem a mesma dependência com a temperatura através de $n=n_o(T)$.

Figura 5.5. Dependência da intensidade I_o (a), da posição E_o (b), da largura $\mathbf{G}$ (c) da linha de zero-fônon, bem como do fator Huang-Rhys S (d) com a temperatura da amostra. A linha contínua de cada gráfico corresponde ao ajuste teórico esperado para os respectivos parâmetros.

Tabela 5-1. Constantes utilizadas nos parâmetros $I(T)$, $E_o(T)$, $\mathbf{G}(T)$ e $S(T)$ e $n(T)$ para os ajustes da Figura 5.5

$I=I(T)$	$E_o= E_o (T)$	$\mathbf{G}= \mathbf{G}(T)$	$S=S (T)$	$n=n(t)$
$I_o=1$	$\varepsilon_1=2,34$ eV	$\mathbf{G}(0)=11,5$ nm	$a=0,72$	$n_o=7$
$B=18,5$	$\varepsilon_2=2,78$ eV	$\eta\omega=14,5$ meV	$b=17,17$	$\varepsilon=39$ meV
$E_{at}=33$ meV	-	-	-	$K_B=8,6 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$

Os valores de ε_1 para a lacuna de energia do PPV a baixa temperatura e ε_2 são assumidos serem iguais àqueles obtidos para oligômeros da literatura^{[16][40]}.

Como mostra a Figura 5.5a, há um decaimento monotônico da intensidade da luminescência à medida que a temperatura aumenta. Neste gráfico, utilizamos a intensidade integrada por ser um parâmetro mais realista para descrever os processos ópticos em polímeros conjugados. A intensidade da linha de zero-fônon contém efeitos de redistribuição da força de oscilador com as estruturas vibracionais devido à variação do acoplamento elétron-fônon com a temperatura.

A diminuição da eficiência da emissão é uma consequência da ativação de canais não radiativos, provavelmente devido a processos multifônons. A função teórica que descreve estes processos (equação (2-42)) ajusta-se muito bem aos dados experimentais da Figura 5.5a quando a energia de ativação destes processos $E_{at}=33$ meV é considerada. Conforme visto na seção 2.3.5, esta energia corresponde à altura da barreira de potencial que o elétron tem que vencer quando ativado termicamente no estado excitado para então decair não radiativamente através dos níveis vibracionais do estado fundamental. A altura da barreira E_{at} é discutida em termos do modelo de coordenadas configuracionais (seção 2.3.5) e é proporcional ao valor do acoplamento elétron-fônon medido pelo fator Huang-Rhys S ^[36].

O deslocamento espectral com a temperatura é mostrado na Figura 5.5b. Para acompanhar este deslocamento tomamos como referência a posição da linha de zero-fônon E_o . Este deslocamento está de acordo com aquele encontrado por outros autores^{[7][8][19]} e é explicado pela mudança conformacional da cadeia polimérica devido à desordem térmica. Yu et al. explicam o deslocamento para o azul pela desordem térmica que diminui o comprimento efetivo de conjugação n através de movimentos torcionais da cadeia. A quebra da conjugação torna o portador de carga mais localizado e, portanto, mais energético à medida que T aumenta. Este comportamento é previsto pela equação (2-45) através da curva contínua na Figura 5.5b. Do ajuste, a energia que ativa este processo é $\varepsilon=39$ meV e o tamanho efetivo de conjugação do PPV é $n=7$, que é um valor coerente com aqueles encontrado para o PPV na literatura por métodos espectroscópicos

^{[17][34]}. Energias típicas para a barreira torcional do PPV dependem do ângulo de torção e possuem valores de 17 meV (137 cm^{-1}) a 130 meV (1048 cm^{-1}) quando o ângulo de torção varia de 0° a 90° ^[16]. Salaneck e co-autores^[17] avaliaram uma barreira rotacional de 43 meV para o poli(3-hexiltiofeno). De acordo com Pichler e co-autores^[7], aumento da temperatura de 10 K para 300 K produz deslocamento espectral para o azul acima de 11 nm (50 meV). Este aumento energético não pode ser creditado à ocupação de estados vibracionais por energia térmica, uma vez que, a 300 K, esta energia é apenas 26 meV.

A dependência do alargamento da linha de zero-fônon com a temperatura é mostrado na Figura 5.5c. Observa-se que G (FWHM) aumenta de 12 nm para 17 nm, de acordo com os processos associados à desordem térmica (alargamento homogêneo) já comentado no parágrafo anterior. Este alargamento pode ser bem descrito em termos da equação (2-49) (linha contínua na figura) em toda a faixa de temperaturas medida, considerando o valor do alargamento para $T=0$ $G(0)$ igual a 11,5 nm e uma energia efetiva de fônon $\eta\omega=14,5\text{ meV}$ ($\sim 116\text{ cm}^{-1}$). Esta energia corresponde à energia térmica mínima necessária para ativar mudanças conformacionais na cadeia e está associada a deformações das coordenadas de configuração de acordo com o modelo descrito na seção 2.3.5. Energia de fônon desta magnitude está associada a vibrações moleculares fora do plano (torções). Como veremos no capítulo 6, a forma de linha dos espectros de emissão só são explicados se fônons de baixa energia acoplados com estados eletrônicos são considerados. Valores de energias de fônons efetivos de 13,6 meV (110 cm^{-1}) foram obtidas através do alargamento homogêneo com a temperatura e dos espectros de emissão em moléculas de corantes^[53]. Deste modo, pode-se dizer que modos vibracionais de baixa energia contribuem de modo dominante no alargamento homogêneo das linhas de emissão do PPV (desordem dinâmica).

A dependência do acoplamento elétron-fônon (fator S) com a temperatura neste material polimérico também foi analisada na Figura 5.5d. Os pontos experimentais do fator Huang-Rhys (S) de acoplamento foram obtidos a partir da razão $I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ entre a intensidade da primeira estrutura vibracional não resolvida por volta de 575 nm e a intensidade linha de zero fônon em 530 nm, de acordo com as considerações feitas na seção 2.3.5. No entanto, é importante salientar que este procedimento é utilizado quando

se tem apenas um modo vibracional isolado e que, para o caso do PPV, deve ser considerado como uma primeira aproximação. Como veremos no capítulo 6, a estrutura em 570 nm é um resultado da superposição de pelo menos dois modos vibracionais efetivos fortemente acoplados com os níveis eletrônicos. No entanto, podemos adiantar que as intensidades das estruturas em 530 nm e 575 nm variam diferentemente com a temperatura. Ao se variar a temperatura de 40 K para 180 K, observa-se uma mudança de S de 0,72 para 0,90 o que indica uma redistribuição das intensidades espectrais. Isto é característico de uma mudança do acoplamento elétron-fônon. Os resultados sugerem que S aumenta com o aumento da desordem térmica de acordo com a equação (2-52). É interessante notar que a energia que ativa este processo é $\varepsilon=39$ meV que é igual àquela encontrada para a variação de E_o com T . Isto sugere que a dependência de S e E_o com T têm a mesma origem, ou seja, na diminuição do tamanho de conjugação com aumento de T . O resultado da Figura 5.5d também mostra que a equação (2-52) sugerida por Chang co-autores^[34] descreve bem o comportamento de S com T .

5.3 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE CONJUGAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE EMISSÃO DO PPV

O conceito de tamanho de conjugação n tem um papel importante no estudo de polímeros conjugados. Muitas das propriedades do espectro de emissão são determinadas por este parâmetro e, portanto, podem ser relacionadas com as propriedades de sistemas moleculares menores e mais simples, ou seja, os oligômeros^[8]. Oligômeros são moléculas conjugadas com comprimento específico, enquanto que polímeros conjugados não apresentam um comprimento de segmento conjugado determinado. Como a estrutura microscópica dos polímeros é difícil de se determinar, é conveniente descrever a cadeia polimérica como sendo composta de diferentes segmentos conjugados separados por defeitos ou segmentos não conjugados. Maior ou menor tamanho de conjugação está relacionado também com a desordem molecular, que tem sua contribuição intrínseca imposta, por exemplo, pela temperatura em termos de

torções e vibrações da cadeia. Esta desordem também pode ser causada extrinsecamente por defeitos introduzidos pelas condições e métodos de preparação do material. Sendo assim, um filme polimérico pode ser descrito como sendo composto de uma distribuição de tamanhos de segmentos centrada em um tamanho de conjugação efetivo n_0 .

Na seção 5.2, mostramos que os parâmetros espectrais E_0 e S do PPV dependem indiretamente da temperatura através da mudança do tamanho de conjugação em termos de $n(T) = n_0 \exp(-\epsilon/k_B T)$. Modos vibracionais de baixa frequência relacionados com torções da cadeia são ativados com o aumento da temperatura, sendo portanto responsáveis pelo desvio da planaridade da molécula conjugada^[8]. Com o aumento da desordem térmica, ocorre um deslocamento da distribuição de tamanhos de segmentos conjugados para a região de segmentos menores (equação 2.44). Como consequência, a emissão se desloca para altas energias e o fator Huang-Rhys S aumenta.

Nesta seção, estamos interessados na dependência direta das propriedades ópticas do PPV com o tamanho de conjugação. Isto pode ser feito através da variação da concentração do contra-íon DBS durante a preparação dos filmes SA de PTHt/DBS e convertendo-os a baixa temperatura (~100 °C). Este procedimento está descrito na tese de doutorado de Alexandre Marletta^[40]. O grupo de saída tiofeno do PTHt é menos estável termicamente quando contrabalançado com o contra-íon de cadeia longa DBS do que quando contrabalançado com o contra-íon Cl^- do PTHt. Deste modo, somente os segmentos de PTHt contendo DBS são convertidos em PPV a baixas temperaturas. O resultado deste procedimento será um co-polímero contendo segmentos conjugados de PPV separados por segmentos não conjugados de PTHt (Figura 3.1). O tamanho de conjugação efetivo do PPV será determinado pela concentração da solução de DBS.

A Figura 5.6a mostra espectros de absorbância (300 K) em escala logarítmica para vários filmes SA-PPV preparado sobre quartzo a partir de soluções de DBS com concentrações variando de $C_0=1$ molar, $C_0/50$, $C_0/250$, $C_0/500$ e $C_0/1000$. Os filmes foram convertidos a 100 °C por 30 minutos sob vácuo. A escala logarítmica foi utilizada para evidenciar estruturas de baixa intensidade. Observamos que o máximo da banda de absorção relacionado com estados não localizados (setas na região entre 300 e 550 nm) se desloca para altas energias com a diminuição da concentração de DBS, o que indica a

redução no tamanho efetivo de conjugação n_0 dos segmentos de PPV. Além disso, a intensidade da absorbância cai 2,2 vezes para $\lambda=200$ nm relacionado com transições entre estados localizados e 20,7 vezes para $\lambda=458$ nm na região de estados localizados no PPV. Esta queda pronunciada na intensidade das transições não região da banda relacionada com estados não localizados se deve a dois fatores: à diminuição no momento de dipolo induzido com a redução do tamanho de conjugação dos segmentos de PPV^[8] e, provavelmente, à redução da densidade de segmentos conjugados com um dado momento de dipolo.

A Figura 5.6b mostra espectros de emissão medidos a 40 K dos mesmos filmes

Figura 5.6. Espectros de (a) absorbância em escala logarítmica medidos a 300 K para vários filmes SA/PPV sobre quartzo preparado a partir de soluções de DBS com concentrações variando de $C_0=1$ molar, $C_0/50$, $C_0/250$, $C_0/500$ e $C_0/1000$; (b) Emissão a 38 K dos filmes da figura a)

com diferentes concentrações de DBS (Figura 5.6a). Como nos espectros de absorbância, a emissão se desloca para altas energias (posições da linha de zero-fônon indicadas pelas setas) com a diminuição da concentração de DBS. Porém, é interessante notar que a intensidade espectral da emissão cai apenas 2,8 vezes quando a concentração de DBS varia de C_0 a $C_0/500$, enquanto que a absorbância cai 6 vezes em $\lambda=458$ nm. Isto indica que os filmes de PPV com menor tamanho de conjugação possuem maior eficiência de emissão. A Figura 5.7a mostra este efeito de maneira mais clara. A razão $I_{\text{integrada}}/I_{\text{abs.}(458 \text{ nm})}$ entre a intensidade integrada da emissão e a intensidade da

absorbância medida na posição do laser de excitação (458 nm) é uma medida da eficiência quântica do filme de PPV^[77]. Vemos que esta eficiência assim definida aumenta aproximadamente 5 vezes com a diminuição da concentração de DBS. Isto indica que filmes de PPV com menor tamanho de conjugação são mais eficientes do que aqueles com tamanho de conjugação maior.

Figura 5.7. (a) Razão entre a intensidade integrada e a intensidade da absorbância em 458 nm (laser de argônio) em função da concentração de DBS ($C_0=1$ molar). (b) Posição em comprimento de onda do máximo da absorbância e da linha zero-fônon e em função da concentração de DBS ($C_0=1$ molar). As linhas tracejadas são um guias para os olhos.

Este efeito já foi medido em filmes de PPV convertidos a diferentes temperaturas em trabalhos de Herold et al^[72] e Zhang et al^[73]. Uma possível explicação para este resultado, proposta por estes autores, é que um aumento no tamanho de conjugação resulta em uma maior mobilidade dos portadores de carga excitados, resultando em uma maior possibilidade de interação com, por exemplo, centros supressores de luminescência. Para efeito de comparação, esta mesma figura mostra o decréscimo de $I_{abs.(458\text{ nm})}$ com a concentração de DBS.

Os deslocamentos das bandas de absorbância e de emissão do PPV em função da concentração de DBS são mostrados na Figura 5.7b. Tomamos como referência os máximos das bandas de absorbância associadas a transições não localizadas e as linhas de zero-fônon de emissão (setas nas Figura 5.6a e b). O deslocamento para o azul reflete a diminuição do tamanho efetivo de conjugação do PPV quando a concentração de DBS varia de $C_0=1$ molar para $C_0/500$. Porém, pode-se ver que os espectros de emissão deslocam-se menos que os espectros de absorbância. Isto é explicado pela forte transferência dos portadores de carga foto-excitados para segmentos longos conjugados de menor energia antes de se recombinarem (difusão espectral)^[13] via processos de transferência de energia e/ou de carga. Estes processos são extremamente rápidos em relação ao tempo de vida natural do estado excitado. Uma vez ocorrido a relaxação energética até os segmentos longos, os portadores de carga se difundem ao longo da cadeia até ocorrer a recombinação.

O efeito do grau de conjugação n sobre a largura de linha G e sobre o acoplamento elétron-fônon S pode ser visto nas Figura 5.8a e b, respectivamente. Estes resultados foram obtidos da Figura 5.7b.

Novamente, estamos assumindo que S é, por simplicidade, a razão entre as intensidades da primeira estrutura vibracional e da linha de zero-fônon, $I_{<0-1>}/I_{<0-0>}$. A largura de linha foi G foi determinada por ajuste de linha descrito no capítulo 6. Pode-se observar que G e S aumentam com o decréscimo da concentração de DBS, ou seja, com o decréscimo do tamanho de conjugação de acordo com as equações (2.51) e (2.54), respectivamente. Estes resultados são exemplos de como a desordem estrutural, responsável pela redução do tamanho de conjugação das cadeias, pode alterar as propriedades ópticas de polímeros conjugados. Deste modo, a largura de linha G e o fator Huang-Rhys S são parâmetros importantes na caracterização da qualidade estrutural de polímeros conjugados.

Figura 5.8. Dependência (a) da largura da linha de zero-fônon Γ e (b) do fator Huang-Rhys $S = I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ em função da concentração da solução de DBS no processo SA.

Os resultados da Figura 5.7a demonstraram que filmes de PPV com menor tamanho efetivo de conjugação são mais eficientes. Este resultado parece ser inconsistente com os resultados da seção 2.3.5. Menor tamanho de conjugação significa também maior acoplamento elétron-fônon, ou seja, menor é a energia da barreira de energia E_{at} na Figura 2.21. Sendo assim, era de se esperar que a recombinação não radiativa mediada por processos multifônons fosse mais eficiente para filmes com menor tamanho efetivo de conjugação (menor E_{at}). Esta inconsistência pode ser eliminada se considerarmos outros processos ou canais de recombinação não radiativos concorrentes e mais eficientes que o processo multifônon para amostras com n_0 maior. É o exemplo do aumento da mobilidade dos portadores de carga em moléculas com maior tamanho de conjugação, o que aumenta a probabilidade destes portadores encontrarem um centro supressor de luz.

Examinaremos agora a contribuição da temperatura nas propriedades de emissão do PPV possuindo diferentes tamanhos efetivos de conjugação. A Figura 5.9a mostra a dependência com a temperatura da intensidade integrada da luminescência normalizada.

Para melhor visualização, tomamos apenas os dois casos extremos de concentração da solução de DBS de $C_0=1$ molar para $C_0/500$. Vemos nesta figura que o decaimento da emissão é menor quando a concentração de DBS é menor (menor n_0), indicando que canais de recombinação não radiativos são menos efetivos para este caso. Este resultado é consistente com a maior eficiência quântica medida para estas amostras na Figura 5.7a.

Na Figura 5.9b é apresentada a dependência com a temperatura do fator $S = I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$. Vemos que, para a amostra com concentração de DBS $C_0 = 1$ molar, S aumenta 23% quando a temperatura é variada de 40 para 240 K, se estabilizando acima desta temperatura por volta de 0.88. De modo diferente, S quase não varia para a amostra com concentração $C_0/500$. As dependências de S com T para as concentrações de DBS $C_0/50$ e $C_0/250$ não foram mostrados para melhor visualização, porém um comportamento intermediário de S com T é observado.

O aumento de S com o aumento de T reflete o aumento da desordem térmica através da quebra da conjugação devido aos desvios da planaridade da molécula produzidos principalmente por torções da cadeia. A variação de S implica também na variação da altura da barreira energética E_{at} . Portanto, é de se esperar que a taxa de recombinação por processos multifônon (k_h na equação 2.35) seja modificada com a temperatura para a amostra com maior tamanho de conjugação. Por outro lado, a pouca variação de S com T para as amostras com menor tamanho de conjugação (menor concentração de DBS), bem como a saturação de S a altas temperaturas para amostras com concentração C_0 ainda não foi explicada na literatura e merece estudos mais detalhados no futuro.

Figura 5.9. Dependência com a temperatura a) da intensidade integrada da emissão, b) do fator S definido como $I_{<0-1>}/I_{<0-0>}$ e c) da posição energética da linha de zero-fônon para diferentes concentrações da solução de DBS durante o processo SA.

Como a posição energética da linha de zero-fônon depende da temperatura, é interessante comparar esta dependência para amostras com diferentes tamanhos de conjugação. Isto é feito na Figura 5.9c para filmes de PPV preparados com concentração de DBS variando de $C_0=1$ molar para $C_0/500$. Nesta figura vemos que a variação de E_0 segue o comportamento previsto (linhas contínuas) pela equação 2.45. A energia $\epsilon=31$ meV foi a mesma para as quatro amostras, indicando que o processo de quebra de conjugação (torções) são ativados da mesma maneira para os diferentes tamanhos de conjugação considerados neste trabalho. Porém, esta equação sugere uma maior variação de E_0 com a temperatura para amostras com menor tamanho efetivo de conjugação através do termo n_o . No entanto, este maior deslocamento para o azul é praticamente

compensado pela forte difusão espectral para o vermelho. Ou seja, os portadores fotoexcitados sempre irão se recombinar radiativamente em segmentos com maior tamanho de conjugação, independentemente da energia da excitação em que foram gerados. A existência destes estados de mais baixa energia para as amostras com menor concentração de DBS pode ser vista nos espectros de absorção da Figura 5.6a. Amostras com concentração de DBS entre $C_0/50$ e $C_0/500$ ainda apresentam transições de baixa energia perto do canto da absorção relacionado a segmentos de alto grau de conjugação.

5.4 INFLUÊNCIA DE DEFEITOS NAS PROPRIEDADES DE EMISSÃO DO PPV

Sabemos que a temperatura de conversão é um fator determinante na obtenção de filmes de PPV com propriedades ópticas melhoradas^[75]. Geralmente a conversão do PPV é feita em estufas evacuadas ($\sim 10^{-3}$ torr) a altas temperaturas (> 200 °C). Estas condições favorecem reações de oxidação, incorporando grupos aldeídos, tais como carbonila ($-C=O$), que atuam como centros supressores de luminescência, além de produzir quebra de conjugação da cadeia polimérica. Mostramos na seção 5.1 que os espectros de emissão para filmes convertidos a altas temperaturas são menos intensos do que os correspondentes filmes convertidos a baixas temperaturas.

Nesta seção, analisaremos as mudanças na forma de linha dos espectros de emissão e nos processos não radiativos devidos à incorporação de carbonila em filmes de PPV preparados sob diferentes condições de conversão térmica.

As Figura 5.10a e 5.10b mostram espectros de emissão de dois filmes de PPV de 20 bicamadas (PTHT/DBS) convertidos em 80°C (a) e em 230°C (b) medidos no intervalo de temperaturas de 40 a 300 K. Inicialmente (40 K), as estruturas vibracionais de ambos os filmes possuem praticamente mesma forma. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, a variação do acoplamento elétron-fônon é mais acentuada para o filme convertido a temperatura mais alta, ou seja, 230 °C. Isto pode ser visto, por

exemplo, pela relação de intensidades entre a linha de zero-fônon em 530 nm) e a estrutura vibracional em 570 nm.

Figura 5.10. Medidas de fotoluminescência no intervalo de 40 a 300 K de filmes PPV de 20 bicamadas convertidos em 80°C (a) e 230°C (b).

A variação da intensidade da linha de zero-fônon $I_{<0,0>}$ em torno de 530 nm (círculo aberto) bem como da intensidade da estrutura vibracional $I_{<0,1>}$ em torno de 570 nm (quadrado preenchido) são mostradas nas Figura 5.11a e 5.11b em função da temperatura. Neste experimento foram usados dois filmes idênticos filmes de PPV-SA de 20 bicamadas, porém convertidos a 80 e 230 °C. É possível notar um cruzamento nas duas intensidades por volta de 125 K para a amostra convertida a alta temperatura. O mesmo não ocorre para a amostra convertida a 80 °C, indicando uma menor variação do acoplamento elétron-fônon com a temperatura. A relação $S = I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ entre as intensidades da linha de zero-fônon e da estrutura vibracional é uma medida aproximada para o fator Huang-Rhys para os dois filmes analisados. Como mostra a Figura 5.11c a

variação de S é mais acentuada (100%) para o filme convertido a 230 °C do que para os filmes convertidos a 80 °C (25%). Nestas amostras, a Figura 5.11c também mostra que S é aproximadamente igual para ambas a 40 K. Como veremos adiante, o diferente comportamento do fator S com a temperatura da amostra nesta figura está relacionado à diferente incorporação de radicais carbonila durante o processo de conversão a baixa e a alta temperatura.

Figura 5.11 Intensidade da linha em zero-fônon em 530 nm ($I_{<0,0>}$) e da estrutura vibracional em ~570 nm ($I_{<0,1>}$) para filmes de PPV de 10 bicamadas convertidos (a) em 80°C e (b) em 230°C. (c) Razão $S = I_{<0,1>}/I_{<0,0>}$ para conversão em 80 °C (-□-) e 230°C (-○-).

Medidas de absorção no infravermelho (IR) foram realizadas para melhor entender as mudanças estruturais e químicas ocorridas durante o processo de conversão térmica. Trabalhos anteriores^[75] mostram que filmes de PPV são oxidados quando convertidos pelo método convencional (tratamento térmico a temperaturas acima que

200 °C a vácuo). Para as medidas de IR preparamos filmes idênticos de PTHT/DBS sobre substrato de Silício para serem convertidos sobre diferentes condições. Para melhor nos certificarmos que o filme de PPV não foi exposto ao oxigênio durante o processo de conversão, uma amostra foi colocada em uma ampola de vidro selada após ser evacuada ($\sim 10^{-3}$ torr) e preenchida com hélio ultrapuro (99,99 %) inerte. Esta ampola foi colocada junto com outra amostra em uma estufa evacuada (10^{-1} torr) e foram convertidas a 230 °C também por duas horas. Outra amostra foi convertida sob o vácuo da estufa a 110 °C.

A Figura 5.12 mostra espectros de IR na região de 1350 a 2000 cm^{-1} para os filmes convertidos a 230°C em ambiente inerte, vácuo e um outro filme convertido a 110°C sob vácuo por duas horas. Nesta região espectral encontram-se absorções de importância para a presente análise em 1423 e 1518 cm^{-1} associada ao grupo C-H no anel fenil (1518 cm^{-1} e a carbonila, C=O, (1690 cm^{-1}). A vibração em 1600 cm^{-1} está relacionada à quebra de simetria induzida pela incorporação de defeitos à cadeia de PPV. Notamos que quando a amostra é convertida à temperatura de 230°C sob vácuo de estufa, aparece um pico intenso em 1690 cm^{-1} , indicando uma grande incorporação de carbonila. Já a amostra convertida a 110 °C, a estrutura associada a carbonila é consideravelmente menor, apresentando menor presença de carbonila. A conversão em ambiente inerte de hélio se mostrou bastante eficiente na redução do pico de carbonila.

Para efeito de comparação, o pico em 1518 cm^{-1} (CH do grupo fenil) foi tomado como referência. Este procedimento já é adotado por Rothberg^[75].

Os resultados indicam que carbonila (C=O) é incorporada por termo-oxidação durante o processo de conversão convencional a alta temperatura sob o vácuo de estufas. Estes defeitos atuam como centros supressores de luminescência, além de quebra a conjugação da cadeia de PPV. Um menor tamanho de conjugação implica em um maior acoplamento elétron-fônon, ou seja, um maior fator S. Este resultado pode explicar o alto valor de S nos espectros de emissão de amostras convertidas a 230 °C (Figura 5.11c).

Figura 5.12. Espectros infravermelhos de filmes de PPV sobre silício convertidos a (a) 110°C em vácuo, (b) 230°C em vácuo e (c) 230°C em vácuo. O detalhe mostra incorporação de carbonila e conseqüente quebra de conjugação.

A contribuição da carbonila como centro supressor de luminescência pode ser vista na Figura 5.13. Esta figura mostra a dependência da PL integrada com a temperatura para os dois filmes de PPV convertidos a 230°C em ambientes a vácuo (triângulo) e em ambiente inerte (quadrado). A queda da PL como aumento da temperatura de 40 para 250 °C é significativamente menor (16%) que a correspondente redução da intensidade observada para o filme convertido em vácuo (45%).

A redução dos processos não radiativos à temperatura ambiente é um objetivo a ser alcançado nestes materiais quando se pretende obter dispositivos com alta eficiência quântica. Deste modo, é desejável obter amostras com a menor concentração de centros supressores de luz, bem como amostras com alto grau de conjugação n , ou em outras palavras, amostras mais ordenadas.

Figura 5.13. Intensidade integrada da luminescência para dois filmes de PPV convertidos a 230°C em ambiente inerte (- -) e vácuo (->-) .

Portanto, a carbonila além de suprimir a luminescência também muda o perfil da estrutura vibracional do espectro de emissão, intensificando o acoplamento elétron-fônon à medida que T aumenta. Este comportamento é atribuído à quebra de conjugação que diminui o comprimento efetivo de conjugação n . Isto reflete um aumento no fator S de acoplamento Huang-Rhys, i.e., um aumento no número de fônons .

Processos multifônons são intrínsecos e muito eficientes nestes materiais. Níveis vibracionais de maior energia no estado excitado são ocupados termicamente de modo que portadores com energia E_{at} podem relaxar sua energia não radiativamente para o estado fundamental através de processos mediados por fônons (Figura 2.21). Porém, E_{at} depende do fator de acoplamento dado pelo fator Huang-Rhys ($S \propto \Delta Q$). Quanto maior S , menor será a altura da barreira E_{at} e mais eficiente será a relaxação energética por processos multifônons. Deste modo, uma amostra mais desordenada (menor grau de conjugação e maior S) deve apresentar menor eficiência de emissão.

6. CAPÍTULO 6

ESTRUTURA VIBRACIONAL DO PPV

Extensas discussões baseadas em resultados experimentais e teóricos sobre a dependência do fator Huang-Rhys com o grau de conjugação tem sido encontrado na literatura^{[4][7][8][14][18][59]}. No entanto, uma exata relação entre S e n é difícil de se determinar^[8]. Atualmente, diferentes trabalhos têm demonstrado que S pode ser usado para caracterizar as propriedades ópticas das interfaces em dispositivos emissores de luz^{[24][78]}. Mudanças que ocorrem na forma de linha espectral nesses dispositivos à medida que a espessura dos filmes diminui está associada à variação do acoplamento elétron-fônon. Além disso, ainda não se conhece a dependência de S com n para os diferentes modos vibracionais opticamente ativos. Estudos baseados nesta dependência devem fornecer informações do ponto de vista experimental e de aplicações, bem como na descrição das propriedades estruturais e eletrônicas básicas de polímeros.

Neste capítulo, apresentamos um estudo detalhado da estrutura vibracional dos espectros de emissão de filmes finos de poli(*p*-fenileno vinileno), PPV, preparado pela técnica SA. Ênfase foi dada na dependência do fator Huang-Rhys S com a temperatura. Mostramos que a forma de linha espectral do PPV se deve basicamente ao forte acoplamento dos estados eletrônicos com três modos vibracionais efetivos. Este estudo só foi possível devido (i) a alta qualidade óptica desses filmes (estruturas vibracionais resolvidas e estreitas e ausência de bandas relacionadas com interação entre cadeias), (ii) ao uso do modelamento da forma de linha de emissão utilizando o formalismo dado pela aproximação de Franck-Condon (iii) e a utilização de técnicas experimentais de estreitamento de linha por excitação seletiva e de medidas à temperaturas criogênicas. Nesta presente abordagem, foi incluído o estudo inédito do efeito da temperatura no acoplamento elétron-fônon para diferentes modos vibracionais efetivos, bem como sua influência na forma de linha de emissão.

6.1 FORMA DE LINHA ESPECTRAL DO PPV.

A análise de Franck-Condon desenvolvida na seção 2.3.4 foi utilizada para o estudo de forma de linha espectral de emissão dos filmes SA-PPV. No início deste trabalho utilizamos a forma integral para o cálculo do espectro de emissão desenvolvida por Lin e co-autores^{[8][34][49]} e que foi implementado por Marletta^[40]. Nas seções seguintes utilizamos a forma de linha espectral dada pela equação (2-31).

A Figura 6.1a mostra um espectro de luminescência experimental (círculos) medido a 40 K para um filme de PPV de 20 camadas convertido a 110 °C. Neste espectro, a correção da auto-absorção foi realizada de acordo com o procedimento descrito na literatura^{[40][55]} devido à extensão da absorção ao longo da região de emissão do PPV (ver Figura 5.1).

Figura 6.1a Análise Franck-Condon da forma de linha de do espectro de emissão experimental a 40 K (linha contínua) considerando três fônons efetivos acoplados ν_1, ν_2, ν_3 e (b) e as respectivas força de oscilador e posição da progressão vibrônica usada na análise.

Como já vimos anteriormente, este espectro é composto por estruturas vibracionais, que correspondem às réplicas de fônons de diferentes modos vibracionais originados em segmentos conjugados de PPV contendo pelo menos 10 unidades não interrompidas de fenileno vinileno^{[12][27][54]}. Usando a análise Franck-Condon (eq. (2-29)) notamos que a espectro de emissão experimental pode ser bem descrito ao se considerar três modos vibracionais efetivos fortemente acoplados com energias correspondentes a $\nu_1 = 330 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1160 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 1550 \text{ cm}^{-1}$ (curva contínua na Figura 6.1a). As linhas descontínuas representam a contribuição de cada um dos modos separadamente e

correspondem aos primeiros termos $\langle n_i, 0, 0 \rangle_{v_1}$, $\langle 0, n_i, 0 \rangle_{v_2}$ e $\langle 0, 0, n_i \rangle_{v_3}$ dominantes da equação (2-29), onde $n_i = 1, 2, 3, \dots$ é o número quântico do modo vibracional i .

No ajuste, foi considerado que a emissão se faz em segmentos grandes de PPV ($n > 10$) e, portanto, de baixa dispersão energética. Isto se deve à difusão espectral encontrada em polímeros conjugados, ou seja, os portadores de carga excitados se recombinam sempre nos segmentos conjugados de menor energia (maior tamanho de conjugação), não importando o estado energético em que foram gerados ao serem excitados^{[13][75]}.

A Figura 6.1b mostra as intensidades de cada componente vibracional do espectro de emissão dominante. Observa-se, que a estrutura vibracional do espectro experimental por volta de 575 nm é composta basicamente pela superposição dos modos com energias correspondente a $v_2 = 1160 \text{ cm}^{-1}$ e $v_3 = 1550 \text{ cm}^{-1}$ (setas). Devemos observar (figura 6.1a) que o fator Huang-Rhys calculado pela aproximação $S = I_{\langle 0, 1 \rangle} / I_{\langle 0, 0 \rangle}$ é aproximadamente igual ao valor da constante S_3 , que corresponde ao modo mais acoplado na região de 575 nm. A Tabela 2-1 mostra os parâmetros obtidos pelo ajuste teórico. O alargamento das linhas espectrais de 52 meV a 40 K se deve principalmente à componente não homogênea da largura Γ (eq. 2-51) devido à desordem do meio polimérico. Os únicos parâmetros ajustáveis desconhecidos foram os fatores Huang-Rhys, S_i ($i=1,2,3$), associados a cada modo vibracional v_i ($i=1,2,3$), respectivamente. Os valores da posição energética (E_0) e a largura (G) podem ser avaliados diretamente da linha de zero fônon, por estar bem resolvida. As energias dos três modos vibracionais efetivos v_1 , v_2 , e v_3 foram obtidas a partir dos modos dominantes nos espectros Raman e de infravermelho também verificados pelos espectros teóricos para o PPV^{[25][54][79][80]}. O modo em 1170 cm^{-1} é associado a modos vibracionais do PPV com origem no estiramento C-C e dobramento C-H do anel fenil no plano^[54]. Já o modo em 1550 cm^{-1} é devido a vibrações da ligação C=C do anel de fenil^[54]. A estrutura de baixa energia em torno de 330 cm^{-1} também já foi observada por vários autores^{[7][81]} e sua existência é justificada pela presença de modos fora do plano^[79], relacionados com torções de cadeias^{[16][17]}.

Tabela 6-1. Parâmetros utilizados no ajuste teórico da Figura 6.1. As energias de fônon entre parênteses correspondem àquelas dos principais modos vibracionais ativos Raman (R) e Infravermelho (IR) do PPV: ν_1 , modos fora do plano; ν_2 , C-H do anel; ν_3 , C=C do anel fenil.

E_o (eV)	G (meV)	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	S_1	S_2	S_3
2,34	52	330(320) ^[59]	1160(1174) ^[54]	1550(1550) ^[54]	0,15	0,31	0,45

Três valores diferentes para os fatores Huang-Rhys, $S_1=0.15$, $S_2=0.31$ e $S_3=0.45$ foram obtidos através do ajuste teórico. Isto indica que três fônons efetivos se acoplam diferentemente com os estados eletrônicos. O modo de menor energia, ν_1 , se faz necessário tanto para ajuste do lado assimétrico da linha de zero fônon bem como para o espectro como um todo. Os valores baixos para S_i (<1) indicam que o PPV obtido pela técnica SA apresenta-se altamente conjugado, ou seja, baixa desordem molecular e que só são encontrados em amostras de alta qualidade estrutural (baixa desordem)^[60]. De acordo com os trabalhos desenvolvidos por Marletta et al^[40], o DBS introduz uma maior rigidez ao PTHHT por ser uma molécula de cadeia longa, produzindo, portanto, um maior estiramento e separação das cadeias. Este resultado se reflete na posição energética ($E_o=2,34$ eV) e na estreita largura de linha ($G=52$ meV) da emissão de zero-fônon obtida para o SA/PPV-SA deste trabalho, que correspondem àqueles valores medidos em filmes padrões de PPV orientados^{[24][60]}. Além disso, a boa concordância entre os espectros experimental e teórico na região de baixa energia indica que estruturas espectrais relacionadas com agregados ou interações intermoleculares^{[35][82]} estão ausentes no PPV tratado neste trabalho.

6.2 EXCITAÇÃO SELETIVA

Em sistemas poliméricos, os espectros podem ser considerados como a superposição de transições eletrônicas acopladas a modos vibracionais, cada uma sendo sujeita ao mesmo alargamento não homogêneo devido às perturbações e aos defeitos da

cadeia polimérica (seção 2.1.3). Além disso, deve-se considerar a existência de uma distribuição de segmentos conjugados de diferentes tamanhos que dependem de cada amostra específica. Neste caso, cada segmento conjugado faz o mesmo papel de cromóforos moleculares. No entanto, uma rápida e eficiente transferência de energia ($\sim 10^{-12}$ s) ocorre entre os segmentos ao longo ou entre cadeias quando segmentos menores (de maior energia) são excitados. Este processo de transferência se processa até que os portadores de carga fotoexcitados alcançam segmentos maiores (de menor energia) isolados energeticamente e espacialmente de outros segmentos. A partir deste momento, todos os processos de relaxação energética se passam dentro dos segmentos conjugados longos. Estes segmentos contribuem para a absorção na região de grandes comprimentos de onda (no canto da banda) e compõe a “cauda” de baixa energia da densidade de estados. Energias de excitação dentro destes estados de baixa energia permite acessar seletivamente segmentos longos específicos, contribuindo para a diminuição do alargamento não homogêneo devido, por exemplo à distribuição de tamanho de segmentos conjugados.

Para verificar a existência dos três modos vibracionais efetivos obtidos com o ajuste da Figura 6.1, medidas de fotoluminescência foram feitas utilizando-se a técnica de estreitamento de linha por excitação seletiva (seção 3.3.3). Esta técnica considera o fato da absorção penetrar na região de emissão, como mostra esquematicamente a figura 6.2. Com isto, pode-se excitar direta e seletivamente segmentos conjugados do PPV dentro da faixa espectral da linha de zero fônon, sem que haja efeitos de difusão espectral. Deste modo, somente os segmentos conjugados com estados abaixo da energia de excitação podem participar da emissão. Como consequência, a linha de zero-fônon e suas réplicas serão estreitadas.

Figura 6.2. Ilustração da técnica de excitação seletiva.

A Figura 6.3 mostra luminescências do filme PPV para excitações com comprimentos de onda λ_{exc} variando entre 495 nm e 530 nm, conforme procedimento descrito na seção 3.3.3. Os espectros foram medidos somente na região das estruturas vibracionais, para evitar efeitos de luz espalhada da excitação nos espectros. A largura da linha utilizada na excitação é de aproximadamente 1,5 nm, o que é muito menor que a largura da linha de zero-fônon (~11,5 nm). Pode-se notar que, à medida que a excitação λ_{exc} varre a região espectral da linha de zero-fônon, as estruturas vibracionais em 575 nm e 625 nm passam a ser resolvidas. A queda da intensidade da luminescência à medida que a excitação penetra na linha de zero-fônon está relacionada com a queda da densidade de estados (absorção) nesta região. Para a excitação em 528 nm, as estruturas vibracionais estão bem resolvidas (setas em 568,5 nm e em 580,4 nm) e se posicionam a uma distância energética de 1204 cm^{-1} e 1562 cm^{-1} da linha de zero-fônon. As energias destas estruturas vibracionais são consistentes com aquelas utilizadas no ajuste da Figura 6.1 para os modos com energia ν_2 e ν_3 (Tabela 6-1). Observamos, porém, que a

determinação posição energética desses modos fica comprometida já que as estruturas vibracionais se deslocam para a região de baixa energia acompanhando a excitação. Este fenômeno se deve à variação do deslocamento de Stokes puro e é bem discutido por outros autores^{[59][68]}.

Figura 6.3. Fotoluminescência por excitação seletiva em função do comprimento de onda de excitação λ_{exc} . A largura da linha de excitação é de 1,5 nm.

6.3 DEPENDÊNCIA DA ESTRUTURA VIBRACIONAL DO ESPECTRO DE EMISSÃO DO PPV COM A TEMPERATURA.

No capítulo 5 consideramos os aspectos quantitativos dos principais parâmetros do espectro de emissão do PPV. Porém, o fator Huang-Rhys S foi obtido, numa primeira aproximação, a partir da razão $I_{<0,1>} / I_{<0,0>}$ entre as intensidades máximas da primeira estrutura vibracional não resolvida em torno 575 nm e da linha de zero fônon. Vimos

que S aumenta com o aumento da temperatura da amostra. Isto é explicado pela diminuição do grau de conjugação do PPV com o aumento da desordem térmica. No entanto, mostramos, nas seções 6.1 e 6.2 acima, que o espectro do PPV se compõe de pelo menos três modos vibracionais efetivos, com fatores de acoplamento S_1 , S_2 e S_3 .

Nesta seção, estamos interessados em conhecer a dependência do acoplamento elétron-fônon com a temperatura para cada um desses três modos vibracionais. Desta dependência, pode-se obter aspectos fundamentais do acoplamento entre os estados eletrônicos e o movimento nuclear em polímeros conjugados que ainda não foram estudados em detalhe. Para tanto, utilizaremos os recursos de estreitamento de linha por excitação seletiva para se obter uma melhor resolução espectral das estruturas vibracionais, bem como da análise de Franck-Condon, que se mostrou eficaz para a determinação de S_1 , S_2 e S_3 . Além disso, consideraremos para estes estudo a faixa de temperatura entre 40 e 120 K, pois os espectros de luminescência sofrem pouca influência do alargamento e do deslocamento espectral neste intervalo. Isto diminui o número de parâmetros a serem ajustados e as dificuldade intrínsecas na análise teórica da forma de linha de emissão discutidas a seguir.

A Figura 6.4a mostra os espectros de emissão experimentais na região das progressões vibracionais medidos por excitação seletiva ($\lambda_{exc}=528$ nm) para temperaturas variando de 40 a 120K. Neste experimento, utilizamos a mesma amostra das Figura 6.1 e 6.3. O decréscimo da intensidade espectral está relacionado a processos não radiativos como já mencionado. Observa-se que, nessa faixa de temperatura, não existe mudança apreciável na posição das linhas espectrais. Isto nos garante que a linha de zero-fônon está fixa e sempre na mesma condição de ressonância com a excitação. Isto preserva as mesmas condições de excitação durante as medidas.

No entanto, as intensidades dos espectros tomadas em 569 nm e 579 nm possuem comportamentos diferentes com a temperatura, como mostra a Figura 6.4b. Relativamente pode-se ver que a intensidade do modo mais energético ($\nu_3=1550$ cm⁻¹) cai mais rápido que a intensidade do modo $\nu_2=1163$ cm⁻¹ com a variação da temperatura. Isto indica, em uma primeira análise, que os acoplamentos elétron-fônon de cada um destes modos possuem diferentes dependências com a temperatura.

Figura 6.4 (a) Espectros de emissão na região das progressões vibracionais obtido por excitação seletiva ($\lambda_{exc}=528$ nm) em função da temperatura entre 40 e 120 K. (b) Intensidades dos espectro da figura a em 569 e 579 nm. As linhas contínuas são um guia para os olhos.

Figura 6.5. (a) Ajuste teórico dos espectros experimentais da Figura 6.4a usando a análise Franck-Condon. (b) Fatores Huang-Rhys S_1 , S_2 e S_3 obtidos do ajuste da figura 6.5a. As linhas contínuas representam as dependência funcional de cada fator com a temperatura.

Nesta seção, utilizamos a análise de Franck-Condon para verificar este comportamento das linhas vibracionais com a temperatura. As formas de linhas de emissão obtidas pelos ajustes teóricos (eq. (2-29)) para os mesmos espectros experimentais da Figura 6.4a são mostradas na Figura 6.5a. Todos os ajustes foram feitos variando-se os fatores de acoplamento S_j ($j=1,2,3$) desconhecidos para os três modos vibracionais. A largura de linha foi variada de acordo utilizando-se os parâmetros já determinados para a amostra da Figura 5.5 e explicitados na tabela 5.1. Já a posição da linha de zero-fônon e energias de fônons foram fixadas nos valores determinados anteriormente (Tabela 6-1).

A Figura 6.5b mostra os valores de S_j obtidos dos ajustes em função da temperatura. Observamos que os dois modos menos energéticos S_1 (330 cm^{-1}) e S_2 (1160 cm^{-1}) aumentam dentro do intervalo de temperatura utilizado no experimento. Este resultado, portanto, é consistente com o fato de que constante de acoplamento elétron-fônon está relacionado com a desordem térmica, i.e., quanto maior a desordem do sistema, maior será o valor de S_i . Já o a constante de acoplamento S_3 do modo de maior energia pouco se altera com a temperatura. As linhas contínuas na Figura 6.5 correspondem ao comportamento funcional dado pela equação (2-52) e as constantes destes parâmetros são mostradas na Tabela 6-2.

Como mostra a Figura 6.5, para estes filmes de PPV, as dependências dos fatores Huang-Rhys S_1 e S_2 com a temperatura apresentam o mesmo perfil daquele determinado teoricamente por Huang-Rhys^[44]. S_i é um fator relacionado com número médio de fônons envolvidos na transição, i.e., a redução na energia eletrônica é transferida para S_i fônons de cada modo acoplado^[9]. A boa concordância entre teoria e experimental confirma a validade do modelo e a boa qualidade do filme de PPV deste trabalho.

Pode-se ver da Tabela 6-2 que os valores das constantes de acoplamento a 40 K ($S_1 = a_1 = 0,45$, $S_2 = a_2 = 0,29$ e $S_3 = a_3 = 0,31$) diferem daqueles encontrados para a amostra da Figura 6.1a. Isto se deve ao fato das medidas de excitação, por serem ressonantes, produzirem uma redistribuição das intensidades das estruturas vibracionais no espectro de luminescência. Este aspecto será discutido em detalhe na próxima seção.

Tabela 6-2. Constantes de S_1 , S_2 e S_3 obtidos para os ajustes da Figura 6.5b.

$S_1=S_1(T)$	$S_2=S_2(T)$	$S_3=S_3(T)$	$n=n_0 \exp(\epsilon/k_B T)$
$a_1=0,45$	$a_2=0,29$	$a_3=0,31$	$n_0=7$
$b_1=83,3$	$b_1=29,9$	$b_3=-2,14$	$\epsilon=39 \text{ meV}$

6.4 SIMULAÇÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Na seção 5.2 (Figura 5.5) determinamos a dependência funcional com a temperatura da intensidade I_o , da largura G e da posição energética E_o da linha zero-fônon. Naquela seção, demonstramos que a estrutura vibracional do PPV é composta de pelo menos três fônons efetivos com diferentes constantes de acoplamento com os estados eletrônicos dadas pelo fator Huang-Rhys S . Na seção 6.3, os resultados de medidas de excitação seletiva (Figura 6.4 e Figura 6.5) revelaram que o fator S_i possui diferentes dependências com a temperatura para cada um destes modos vibracionais. Neste caso, tomamos uma faixa estreita de temperatura entre 40 e 120 K, onde os parâmetros como a largura G e a posição energética E_o pouco variaram (ver também Figura 5.5), de modo a manter as estruturas vibracionais resolvidas durante os ajuste para a determinação dos valores desconhecidos de S para os três modos. Neste ajuste, a linha de zero-fônon não aparece devido às restrições impostas pela técnica e somente as estruturas vibracionais no espectro de excitação foram consideradas.

Nesta seção, estamos interessados em simular todo o espectro, incluindo a região da linha de zero-fônon, para uma faixa de temperatura maior (40 a 180 K). Nesta simulação, tomamos a mesma dependência funcional dos parâmetros com a temperatura obtidas nas seções anteriores, incluindo aquelas encontradas para os fatores de acoplamento S_1 , S_2 e S_3 através da técnica de excitação seletiva (seção 6.3).

A Figura 6.6 mostra a resultados da simulação da dependência com a temperatura dos espectros experimentais de emissão mostrados na Figura 5.4 para um filme de PPV-SA de 20 camadas ($T_{\text{conv.}}=110 \text{ }^\circ\text{C}$) para valores de T variando de 40 a 180 K em intervalos de 10 K. Os espectros experimentais para 40 e 180 K também são mostrados

para efeito de comparação. O procedimento utilizado nesta simulação foi o seguinte: (a) os valores de S_1 , S_2 e S_3 (mostrados na Tabela 6-3) foram obtidos do espectro de mais baixa temperatura através da análise de Franck-Condon e (b) os mesmos foram variando com a temperatura, assumindo a dependência funcional obtida nas seções 6.2. Os valores dos parâmetros de $I(T)$, $G(T)$, $E_o(T)$ e das energias de fônon foram obtidos anteriormente da Figura 5.5 e da Tabela 5-1.

Figura 6.6. Simulação da dependência com a temperatura dos espectros de emissão do PPV-SA de 20 camadas ($T_{conv.}=110$ °C) para a temperatura da amostra variando de 40 a 180 K em intervalos de 10 K. Os espectros medidos a 40 e 180 K são mostrados para comparação.

Tabela 6-3. Valores das constantes de S_1 , S_2 e S_3 obtidos do ajuste do espectro de mais baixa temperatura da Figura 6.6

$S_1=a_1+b_1/n$	$S_2=a_2+b_2/n$	$S_3=a_3+b_3/n$	$n=n_o \exp(\epsilon/K_B T)$
$a_1=0,25$	$a_2=0,47$	$a_3=0,56$	$n_o=7$
$b_1=83,3$	$b_2=29,9$	$b_3=-2,14$	$\epsilon=39$ meV

Observa-se que a simulação descreve satisfatoriamente o comportamento da forma espectral no intervalo de temperatura considerado. Isto indica que a diferente variação dos fatores Huang-Rhys obtida anteriormente na seção 6.3 no intervalo de 40 a 120 K pode ser estendida para altas temperaturas.

A Figura 6.7 mostra a dependência funcional de S_1 , S_2 e S_3 com a temperatura utilizada na simulação da Figura 6.6. É importante salientar que os valores de a_1 , a_2 e a_3 dos correspondentes fatores S_1 , S_2 , S_3 , obtidos do ajuste do espectro medido a 40 K, diferem bastante daqueles encontrados para a mesma amostra através de medidas de excitação seletiva (seção 6.3). Isto se deve ao fato das medidas de excitação seletiva serem ressonantes com a linha de zero-fônon, o que provoca uma forte redistribuição das intensidades das estruturas vibracionais no espectro de luminescência^[59]. Infelizmente, a intensidade da linha de zero-fônon não pode ser determinada por esta técnica devido à luz de excitação espalhada. Esta redistribuição de intensidades das estruturas vibracionais pode ser vista pelo maior valor encontrado para S_1 no caso das medidas de excitação seletiva ($a_1 = 0,47$ a 40 K, Figura 6.5b ou Tabela 6-2) do que aquele encontrado no ajuste da Figura 6.6 ($a_1 = 0,25$ a 40 K). Deve-se notar que este modo vibracional possui baixa energia (330 cm^{-1}), e portanto, deve estar quase ressonante com a cauda da linha da excitação posicionada em 528 nm. Porém, o comportamento funcional com a temperatura encontrado para S_1, S_2, S_3 corresponde ao esperado, já que a excitação foi mantida fixa durante toda a medida mostrada na Figura 6.3. Esta hipótese foi verificada na Figura 6.1. Como dissemos anteriormente, nas medidas de excitação tomamos cuidados de usar uma faixa de temperatura em que E_o não variasse muito em relação à energia da excitação.

Podemos verificar a validade da simulação se tomarmos a razão $S = I_{<1,0>} / I_{<0,0>}$ entre a intensidade do máximo da estrutura vibracional não resolvida por volta de 575 nm e a intensidade da linha de zero-fônon para a simulação e os espectros experimentais. Pode-se ver na Figura 6.7 que os valores de $S = I_{<1,0>} / I_{<0,0>}$ experimentais e simulados estão satisfatoriamente próximos em todo o intervalo de temperatura.

Figura 6.7. Dependência funcional de S_1 , S_2 e S_3 com a temperatura utilizada na simulação da Figura 6.6 e razão $S = I_{<1,0>} / I_{<0,0>}$ obtida da simulação e os espectros experimentais.

Espectros normalizados (sem o efeito dos processos não radiativos) podem conter informações adicionais a respeito da mudança da forma de linha com a temperatura. As figuras Figura 6.8a e 6.8b mostram espectros normalizados de emissão experimentais e simulados obtidos anteriormente (Figura 6.1 e Figura 6.6) para o SA/PPV de 20 camadas ($T_{conv.}=110$ °C) para a temperatura da amostra variando de 40 a 180 K em intervalos de 10 K. Pode-se ver que ambos os espectros simulados e medidos apresentam praticamente as mesmas características e dependência com a temperatura. A presença de pontos isobésticos em torno de 540, 587 e 637 nm para os dois casos demonstram a equivalência entre a simulação e os dados experimentais.

É interessante também simular da forma de linha espectral mantendo fixos os valores dos fatores Huang-Rhys, ou seja, tomando os mesmos valores de $S_1=0,25$, $S_2=0,47$ e $S_3=0,56$ em todo intervalo de temperatura (Tabela 6-3). A Figura 6.8c mostra os espectros normalizados obtidos a partir deste procedimento. No entanto, estes espectros assim obtidos estão longe de descrever o comportamento obtido na Figura 6.8a. Como já havíamos demonstrado anteriormente, a diferente variação do fator S para cada modo vibracional é de fundamental importância para a descrição dos processos ópticos no PPV. Isto pode ser visto claramente pelo deslocamento da cauda de menor energia da linha de zero-fônon e que não é praticamente observado nos espectros simulados (Figura 6.8b) e experimental (Figura 6.8a). Este deslocamento é compensado pelo aumento da intensidade da replica do modo de mais baixa energia ($\nu_1=330\text{ cm}^{-1}$) devido ao forte aumento do acoplamento elétron-fônon no intervalo de temperatura considerado.

Um outro efeito obtido pela simulação é o aumento da razão $S=I_{<1,0>}/I_{<0,0>}$ para o caso em que os fatores Huang-Rhys foram fixados (Figura 6.8c). Este efeito se deve provavelmente à maior superposição dos modos vibracionais com energia ν_2 e ν_3 com o aumento da largura de linha. Este resultado demonstra que outros efeitos devem ser considerados quando avaliamos S a partir da razão $I_{<1,0>}/I_{<0,0>}$.

Vimos neste capítulo que o acoplamento elétron-fônon S_i ($i=1,2,3$) aumenta com a temperatura para os dois modos menos energéticos ($\nu_1=320$ and $\nu_2=1160\text{ cm}^{-1}$). Este resultado é consistente com o fato de que S_i estar relacionado com a desordem térmica do sistema polimérico conjugado. Quanto maior a desordem da cadeia polimérica, menor é o tamanho de conjugação e, conseqüentemente, maior é S_i (eq. (2-52)). No entanto, o fônon de mais alta energia ($\nu_3=1550\text{ cm}^{-1}$) praticamente não sofre qualquer influência da temperatura na região considerada neste trabalho, contrariando tendência de aumento do acoplamento para os dois outros fônons de menor energia.

Figura 6.8. Espectros de emissão normalizado do PPV-SA de 20 camadas ($T_{\text{conv.}}=110$ °C) para a temperatura da amostra variando de 40 a 180 K em intervalos de 10 K. a) Experimental: as setas indicam pontos isosbéticos. b) Simulação variando E_o , $\mathbf{G}$, S_1 , S_2 e S_3 . c) Simulação para I_o , E_o , $\mathbf{G}$ dependentes de T e fixando $S_1=0,25$, $S_2=0,47$ e $S_3=0,56$.

Para explicar este comportamento anômalo, nossa hipótese é que fônons de maior energia sofrem menos influência da temperatura e da redução do tamanho de conjugação das cadeias com o aumento da desordem térmica, pelo menos na faixa de temperatura estudada. Esta tendência é consistente com o fato de que modos vibracionais altamente energéticos são menos susceptíveis à excitação térmica que aqueles de mais baixa energia. Estados vibracionais de maior amplitude para os modos de maior energia quase não são ocupados na faixa de temperatura estudada, o que mantém estes fônons praticamente congelados, ou seja, o acoplamento não é alterado com a temperatura. Este resultado e o mecanismo por trás do acoplamento elétron-fônon para cada modo vibracional ainda não foram discutidos na literatura e ainda carecem de maiores estudos.

7. CONCLUSÕES

Este trabalho tem como objetivo o estudo detalhado dos processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados. A principal motivação encontrada para a realização deste estudo foi a falta de uma literatura básica que fizesse um apanhado geral das propriedades de emissão de polímeros conjugados e que compilasse de maneira clara e concisa os parâmetros necessários para a descrição da forma de linha espectral nestes materiais.

Utilizamos a boa qualidade estrutural e o alto grau de conjugação dos filmes de poli(p-fenileno vinileno), ou PPV, preparados no Grupo de Polímeros Bernhard Gross para realizar o presente trabalho. Filmes automontados de PPV foram produzidos pela técnica “Self-Assembly” e a boa resolução dos espectros de absorção e emissão destas amostras permitiu fazer um estudo mais detalhado das propriedades ópticas básicas do PPV e correlacioná-las com os resultados teóricos obtidos no capítulo 2. Diferentes métodos espectroscópicos foram utilizados no estudo desses filmes de PPV. 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. Já a técnica de espectroscopia por infravermelho, foi usada para analisar os diferentes estados vibracionais e, a partir dessa informação, inferir detalhadamente as propriedades estruturais desses materiais.

A adsorção controlada de camadas alternadas do polímero precursor PTHT e do contraíon de cadeia longa DBS propiciou a formação de filmes finos automontados, ou SA/PPV, com propriedades ópticas superiores às encontradas em PPV produzido por outras técnicas. A estrutura destes filmes SA de PTHT-DBS difere daquela produzida convencionalmente através da deposição camada-por-camada de polieletrólitos. Nas seções 4.1 e 4.3 mostramos, através do acompanhamento do crescimento de camadas por medidas de absorbância e de espessura por AFM, que é possível preparar estes filmes com controle de monocamada. Além disso, a introdução de DBS permite que a conversão destes filmes em PPV seja feita muito rapidamente (~10min) e a baixas temperaturas (~100 °C), diferente do método tradicional em que eram necessárias altas temperaturas (~300 °C) por longos períodos de tempo (~6 horas). A grande vantagem deste novo método é uma maior versatilidade no controle dos parâmetros físicos e químicos e das propriedades morfológicas dos filmes. Isto permitiu produzir filmes de PPV com alto grau de conjugação e menor incorporação de defeitos estruturais, tais como grupos carbonila. Através da variação da concentração de DBS foi possível controlar a distribuição do tamanho dos segmentos conjugados de PPV após a conversão térmica a baixa temperatura. Este controle nas propriedades estruturais das cadeias é de grande importância quando se tem em vista o processamento de dispositivos luminescentes e a formação de heteroestruturas.

Neste trabalho mostramos que a intensidade I_0 , a largura Γ e posição E_0 da linha de zero-fônon, bem como o fator de acoplamento elétron-fônon S (fator Huang-Rhys), são suficientes para descrever o espectro de emissão do PPV. Estes parâmetros dependem basicamente do tamanho de conjugação da cadeia polimérica, que por sua vez depende da temperatura. Mostramos que a desordem térmica, produzida pela ativação de mudanças conformacionais da cadeia através de modos vibracionais fora do plano

(torções, por exemplo), é responsável pela dependência destes parâmetros básicos com a temperatura. Processos não radiativos nestes materiais podem ser descritos pela desativação dos portadores via processos multifônons intrínsecos ou por defeitos estruturais extrínsecos ao PPV, que alteram o fator de acoplamento elétron-fônon. Foi demonstrado que as dependências de S e E_b com a temperatura têm a mesma origem, ou seja, a variação do tamanho de conjugação efetivo produzido pela desordem térmica. O comportamento funcional destes parâmetros descreve de modo satisfatório os dados experimentais e confirma os resultados teóricos de outros autores.

Foi demonstrado neste trabalho que tamanho efetivo de conjugação da cadeia polimérica é um parâmetro importante na descrição dos processos radiativos e não radiativos do PPV. Filmes com menor tamanho de conjugação (menor concentração de DBS) possuem maior eficiência na luminescência, apesar de apresentarem maior largura de linha espectral e maior acoplamento elétron-fônon, ou seja, maior desordem estrutural. Além disso, observamos que os filmes com menor tamanho de conjugação apresentam uma menor ativação de processos não radiativos e menor variação do fator de acoplamento elétron-fônon com a temperatura. Porém, a origem deste comportamento saiu do âmbito desta dissertação e este assunto será tratado em trabalhos futuros.

A influência de defeitos estruturais nas propriedades ópticas do PPV foi estudada. Medidas de infravermelho (IR) demonstraram que grupos carbolina são introduzidos durante o processo de conversão térmica do PPV a altas temperaturas. Amostras convertidas a 110 °C sob vácuo apresentaram menor incorporação de carbonila, enquanto aquelas convertidas em ambiente inerte não apresentaram concentrações detectável deste defeito por IR. A carbonila é responsável pela queda na eficiência de emissão e pelo aumento do acoplamento elétron-fônon nestas amostras. Defeitos estruturais são responsáveis pela quebra e terminação dos segmentos conjugados, diminuindo o tamanho efetivo das cadeias conjugadas. A incorporação de defeitos e a desordem estrutural ainda são fatores limitantes nestes materiais, onde a alta qualidade dos filmes é um requisito potencialmente importante.

Finalmente, neste trabalho juntamos dados experimentais com as investigações teóricas para estudar a dependência do acoplamento elétron-fônon ou fator Huang-Rhys

S com a temperatura. Esta dependência ainda não foi estudada de forma detalhada na literatura. Podemos concluir da análise de Franck-Condon que a progressão vibracional encontrada nos espectros de emissão do PPV pode ser descrita por três modos vibracionais efetivos alargados não homogeneamente com energia em $\nu_1=330$, $\nu_2=1163$ e $\nu_3=1550\text{ cm}^{-1}$. Medidas de excitação seletiva dependente da temperatura mostram que o fator Huang-Rhys de cada modo efetivo aumenta diferentemente com a temperatura. Vimos que o acoplamento elétron-fônon S_i ($i=1,2,3$) aumenta com a temperatura para os dois modos menos energéticos ($\nu_1=320$ e $\nu_2=1160\text{ cm}^{-1}$). Este resultado é consistente com o fato de que S estar relacionado com a desordem térmica do sistema polimérico conjugado. No entanto, o fônon de mais alta energia ($\nu_3=1550\text{ cm}^{-1}$) praticamente não sofre qualquer influência da temperatura na região considerada neste trabalho, contrariando tendência de aumento do acoplamento para os dois outros fônons de menor energia.

Este comportamento anômalo observado na faixa de temperatura entre 40 e 180 K é explicado pelo fato de que fônons de maior energia são menos afetados pela temperatura que fônons de menor energia. Estados vibracionais de maior amplitude para os modos de maior energia quase não são ocupados na faixa de temperatura estudada, o que mantém estes fônons praticamente congelados, ou seja, o acoplamento não é alterado com a temperatura. Este resultado, porém, ainda não foi discutido na literatura e ainda carece de maiores estudos.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1]ROTHBERG, L.J.; LOVINGER, A.J. Status of and prospects for organic electroluminescence, J. Mater. Res., v.11, n.2, p3174-3187, 1996.
- [2]BURROUGHES, J.H.; et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. Nature, v.347, p. 539-541, 1990.
- [3]MURASE, I. et al. Highly conducting poly(phenylene vinylene) derivatives via soluble precursor process. Synth.Met, v.17, p.639-644, 1987.
- [4]ANTONIADIS, H. et al. Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum poly(p-phenylene vinylene) interfaces. Synth, Met, v.62, p.265-271, 1994.
- [5]RAUSCHER, U; et al. Exciton versus band description of absorption and luminescence spectra in poly(p-phenylene vinylene). Physcial Review B, v.42, n. 16, p.9830-9836,1990.
- [6]GREENHAM N.C; FRIEND, R.H. Quantum theory of solids: Semiconductor devide physics of conjugated polymer. Oxford at the clarendon press. Cambridge, p.15 1955.
- [7]PICHLER, K.; et al. Optical spectroscopy of highty ordered poly(p-phenylene vinylene) J. Phys.: Condens. Matter, v. 5, n. 7155-7171, 1993.
- [8]YU, J. et al. Temperature effect on the electronic spectra of poly(p-phenylelevinylene). Synthetic. Metals, v.82, p.159-166, 1996.

- [9]SHUAI, Z; BRÉDAS, J.L. Relaxation of the first B_u excited state in linear polyenes: From trans-butadiene to polyacetylene. *J.Chem. Phys.*, v. 97, n.9, p.5.970-5.976, 1992.
- [10]GUILLET, J. Polymer photophysics and photochemistry. Cambridge University press. Cambridge, 1987.
- [11]FRIEND, R.H.; BRADLEY, D.D.C.; TOWNSEND, T.D. Photo-excitation in conjugated polymers, *Phys.D: Appl.Phys.* v. 20, p. 1367-1384, 1987.
- [12] ZHENG, W. et al. Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylene) and related oligomers. *Phys. Rew. B*, v. 50, n.9, p6068-6077, 1994.
- [13] ROTHBERG, L.J. et al. Photophysics of phenylenevinylene polymers. *Synthetic. Metals*, v.80, p.41-58, 1996.
- [14]SALANECK, W.R.; LUNDSTRÖN, I.; RANBY, B. Conjugated polymer and relatec materials: the interconnection of chemical and electronic structure. Proceeding of the eighty-first Nobel symposium. Oxford : Oxford University, 1993.
- [15]KLESSINGER, M; MICHL JOSEF. Excited states and photochemisgtry of organic molecules. Ed. VCW, New York, p.10, 1995.
- [16]WOO, H.S. at al. Optical spectra and excitation in phenylene vinylene oligomers. *Synthetic. Metals*, v.59, p.13-28, 1993.
- [17]SALANECK, W. R. et al. Thermochromins in poly(3-hexylthiophene) in the solid state: A spectroscopic study of temperature-dependent conformational defects. *J. Chem. Phys.* v.89,n.8, p. 4613-19, 1988.
- [18]SHUAI, Z.;BRÉDAS, J.L.; SU, W.P. Nature of photoexcitations in poly(parapenylene vinynele) and its oligomers. *Chem. Phys. Lett.* v. 228,n.51, p.301-306, 1994.
- [19]YALIRAKI, S. N.; SILBEY, R.J. Conformational disorder of conjugated polymers: Implications for optical properties. *J. Chem.Phys.* v.104, n.4, p.1245-1253, 1996.
- [20]ALONSO, M.; FINN, E. Fundamental University Physics: Volume III Quantum and Statistical Physics.Addison-Weley Pulishing Company.1968.
- [21]LU, Y. Solitons and Polarons in Conducting Polymers. World Scientific, Singapora, 1987.
- [22]BLYTHE, A.R. Electrical Properties of Polymers. Oxford. The Aldem Press. 1979.
- [23]BROUWER, H.J. Semiconduction polymer for light-emission diodes and lasers. Grafisch bedrijf Ponsen & Looijen BV Wageningen. Netherlands, p.8, p. 23, 1966.
- [24]HAGLER, T.W. et al. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. *Phys. Review B.* v.44, n.16, p.8652-8666, 1991.
- [25] RAKOVIC, D. et al. Theoretical study of the vibrational spectr in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, v. 41,,n.1, p.10744-10746, 1990.

- [26]CHANDROSS, M. et al. Excitons in poly(para-phenylenevinylene). Phys. Rev.B.v.50, n.19, p.14702-14705, 1994.
- [27]SALEM, L. The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, Benjamin, N (1966).
- [28]PEIERLS,R. Quatum Theoy of Solids. Oxford University Press, UK (1955).
- [29]SU, W.P.; SCHIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. Phys. Rev.Lett. v.42, p.1698, 1979.
- [30]SU, W.P.; SCHIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Solitons excitations in Polyacetylene. Phys. Rev.B22, 2099 (1980); erratum, 28, p. 1138, 1983.
- [31]SON, S. et all. Luminescence enhancement by the introduction of disorder into poly(p-phenylene vinylene). Science, v.260, p.376, 1993.
- [32]WANG, W. Z.; SAXENA, A.; BISHOP, A,R. Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylele) and related oligomers .Phys. Rev. B. v.50, n.9, p.6068-6076, 1994.
- [33]FURAKAWA, M. et al. Time-Resolved excitonic luminecence processes in poly(phenylenevinylene). J. Phys. Soc. Japan, v.58,n. 8, p. 2976-2987, 1989.
- [34]CHANG, R. et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. Chem. Phys. Let. 317, p.142-152, 2000.
- [35]WONG, K.S. et al. Correlation between conjugation length and nonradiative relaxation rate in poly(p-phenylene vinylene): a picosecond photoluminescence sudey. J.Phys.Chem: Solid State Phys, v. 20, L187-L194, 1987.
- [36]HENDERSON, B.; IMBUSCH, G.F. Optical Spectroscopy Of Organic Solids. Oxford Science Publication.1989.
- [37]KARABUNARLIEV, S. et all. Rigorous Francl-Condon absorption abd emission spectra of conjugated oligomeres from quantum chemistry. J.Chem.Phys. v.113, n.24, p. 11372-11381, 2000.
- [38]PHILLIPS, D. Polymers Photophysics. Luminescence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers.Cambridge, University Press, 1985.
- [39]FRIEND, R.H. et al. Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. Solid State communications. V.102, n.2-3, p.249-258, 1997.
- [40]MARLETTA, ALEXANDRE. Processos ópticos de semi-orgânicos à base Polímeros emissores de luz. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [41]MARLETTA, A. et al. Self-assembly of poly(p-phenylene vinylele) using long chain counter-ion: a new process for fabrication of multilayer thin films heterostructures. Synthetic Metals, v. 121, p. 1447-1448, 2001.
- [42]BORN, M.; OPPENHEIMER, J.R.Zur quanten theorie der molekeln Ann Phys (Leipzig) 84, 458 (1927).
- [43]WILLIAMS, F.E. J. Chem. Phys. 19, 457 (1951); Phys Rev. v. 82, p. 281, 1951.

- [44]HUANG, K; RHYS, A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres. Proc. Roy. Soc.London, Ser. A. v.204, p.406, 1950.
- [45]WOOTEN, F. Optical properties of solid, Academic, New Your, 1972.
- [46]DEMTRÖDER, W. Laser spectroscopy: Basic concepts and instrumentation. Springer-verlag Berlin Heidelberg. New York, 1981.
- [47]TURRO, N. J. Modern Molecular Photochemistry, Benjamin:Menlo Park, (1978)
- [48]LIN, S.H. Effect of high pressures on molecular electronic spectra and electronic relaxation. J. Chem. Phys. B. v. 59, n. 8, p.4458-4467, 1973.
- [49]LIN, S.H. Band shape of the circular dichroism. J. Chem.Phys. v.55, n.7, p. 3546-3554, 1971.
- [50]KEIL, T.H. Shapes impurity absorption band in solids. Physical Review, v.140, n. 2A, p. 601-617, 1965.
- [51]MOSES, D. et al. Pressure dependence of the photoabsorption of polyacetyene. Physical ReviewB.v.23, p.3361-3369, 1982
- [52]MANTINI, A. R. et al. Raman excitation profiles and second-derivative absorption spectra of β -carotene. J. Chem. Phys. v.91,n.1, p. 85-91, 1989.
- [53]NABETANI, A. et al. Optical properties of two-dimensional dye aggregate. J. Chem. Phys, v.102, p. 5109, 1995.
- [54]MULAZZI, E. et al. Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene). Phys.Rev.B. v.60, n.24, p.16.519-16.525, 1999.
- [55]PANKOVE, J.I. Optical processes in semiconductors. N.Y.Dover Publications.1971.
- [56]HEMLEY, R.; KOHLER, E.B. Electronic structure of polyenes related to the visual chromophore: A simples model for the observed band shapes. Biophysical Jomal, v.20, p.377-382, 1977.
- [57]GRANVILLE, M.F.et al. Franck-Condon analysis of the 1 $1A_g$ —11bu absorption in linear polyenes with two through six double bonds. J. Chem. Phys. v.75, n.8, p.3765-3769, 1981.
- [58]SHUAI, Z.; BRÉDAS, J.L. Relaxation of the first B_u excited state in linear polyenes: From trans-butadiene to polyacetylene. J. Chem. Phys. v.97, n. 9, p. 5970-5976, 1992.
- [59]HEUN, S. et al. Conformational effects in poly(p-phenylene vinylene)s revealed by low-temperature site-selective fluorescence. J.Phys. Condens. Matter. v. 5, p.7155, 1993.
- [60]HALLIDAY, D.A. et al. Extended π -conjugation in poly(p-phenylenevinylene) from a chemicaly modified precursor polymer. Synthetic Metal. 55-57, p.954-959, 1993.
- [61]WESSLING, R.A.; ZIMMERMANN. R.G. Parente E.U.A. 3.401.152, 1968; 3.706.677, 1972.
- [62]WESSLING, R.A. J.Polym.Sci. Polym.Symp,v.55, n 72, 1985

- [63]MARLETTA, A. et al. Rapid Conversion of Poly(p-phenylenevinyle) films at low tempetature. *Advanced Material. Cond. Mater.*, v.12, p. 69-74, 2000.
- [64]DECHER, G.; HONG, J.D.; SCHMITT, J. Build of ultrathin multilayer filme by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charg surfaces. *Thin Solid Films*, v. 210/211, p. 831-835, 1992.
- [65]FERREIRA, M; CHEUNG, J. H.; RUBNER, M. F. Molecular self-assembly of conjugated polyions: a new process for fabricating thin film heterostructures. *Thin Solid Films*, v. 244, p.806-809, 1994.
- [66]KERN,W. Purifyinf Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. *Semiconductor international*, v.94, 1985.
- [67]PERSONOV, R.I. Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems. Ed. VM Agronovich and R.M.Hochstrasser, Amsterdam: Northe-Holland, p.555, 1983
- [68]BÄSSLER, H, et al. Exciton versus band description of the absorption luminescence andelectro-absorption of poly(phenylphenylenevinylene) and poly(dodecylthiophene). *Synthetic Metais*, v.49, p.341-352, 1992.
- [69]LOBO,R.M. et al. In situ thickness measurements of ultra-thin multilayers polymer films by atomic force microscopy. *Nanotechnology*, v. 10, p. 389-393, 1999.
- [70]KARAZ, F. E.; OBRZUT . Ultraviolet and visible spectroscopy of poly(paaphenylene vinylene). *J. Chem.Phys*, v. 87, n. 4, p.2349, 1987.
- [71]MITSUYOSHI, O; YOCHINO, K., Heterostructure electroluminescent diodes prepared from self-assemblyd multilayers of poli(p-phenylene vinylene) and sulfonated polyaniline.j. *Sppl..Phys*. v.34, p.260-263, 1995.
- [72]HEROLD, M. et all. Tailoring of the electrical and optical properties of poly(p-phenylene vinylene). *Synthetic metals*. v. 76, p.109, 1996.
- [73]ZHANG, C; BRAUN, D; HEEGER, A.J. Light-emitting diodes from partially conjugated poly(p-phenylene vinylene). *J.Appl.Phys*. v.73, n.15, p.5177-5179, 1993.
- [74]STIRLING, C.J.M. *The Chemistry of the Sulphonium Group*. NY, Wiley, p.126, (1981).
- [75]ROTHBERG, L.J. et. al. Defect quenching of conjugated polymers luminescence. *Physcial Review Letters*, v.73, n.5, p.744-747, 1994.
- [76]SPIEGELBERG, CH.; PEYGHAMBARIN, N.; KIPPELEN, B.; Temperature dependence of the stimulated emission in a conjugated polymer. *Applied Physics Letters*. V.75, n. 6, p,748-750, 1999.
- [77]WANG, H.L. et al. Controlled unidirectional energy transfer in luminescent self-assembled conjugated polymer superlattices. *Chemical Physics Letters*. v. 315, p.173-180, 1999.
- [78]HU, B.; KARAZ, F.E. Interfacial effects in polymer LEDs. *Chem. Phys*.v.227 p. 263-270, 1998.

-
- [79]LEFRANT, S.; PERRIN, E.; BUISSON, J.P. Vibrational studies of polyparaphenylene-vinylene (PPV).Synthetic. Metals, v.29, E91-E96, 1989.
- [80]TIAN, J. et al. Electronic and structural properties of polyparaphenylenevinylene from the vibrational spectra. J. Chem. Phys, v.95, n.5, p. 3198-3207, 1991.
- [81]COLLINS, E.A. et al. Experiments in polymer science..John Wiley & Sons, NY, 1976.
- [82]SAMUEL, I.D.W. et al. Intra-intermolecular photoexcitations in a cyano-substituted poly(p-phenylenevinylene). Chemical Physics, v.227, p.75-82, 1998.