UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FRANCISCO CARLOS BARBOSA MAIA

ESTUDO DA INTERAÇÃO INTERFACIAL ENTRE POLÍMEROS SEMICONDUTORES E METAIS OU SURFACTANTES

São Carlos 2011

FRANCISCO CARLOS BARBOSA MAIA

ESTUDO DA INTERAÇÃO INTERFACIAL ENTRE POLÍMEROS SEMICONDUTORES E METAIS OU SURFACTANTES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciência.

Área de Concentração: Física aplicada

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda Co-orientador: Valtencir Zucolotto

Versão Corrigida (versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

> São Carlos 2011

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

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

Maia, Francisco Carlos Barbosa

Estudo da interção interfacial entre polimeros semicondutores e metais ou surfactantes./Francisco Carlos Barbosa Maia ; orientador Paulo Barbeitas Miranda; co-orientador Valtencir Zucolotto.—versão corrigida - São Carlos, 2011.

209 p.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências -Área de concentração:Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos,Universidade de São Paulo,2011.

1. Polímeros semicondutores. 2. Interfaces metálicas. 3. Óptica não linear. 4.Espectroscopia vibracional. 5.Surfactantes. I. Titulo.

Aos meus pais, Sílvia e Carlos. À minha amada irmã, Juliana. Aos meus queridos avós. Ao espírito do grande amigo, Flávio Martinelli.

Agradecimentos

Meu primeiro e maior agradecimento é a Deus, por conceder-me a vida e a força diária para viver.

Agradeço aos meus pais, Sílvia Maria Barbosa Maia e Carlos Roberto Maia, por ensinarem e exemplificarem-me os reais valores para edificação de um cidadão. Para tanto, eles renunciaram objetivos pessoais e dedicaram uma quantidade imensurável de amor. Presto-lhes enorme admiração, gratidão e amor eternos.

Em especial, agradeço à minha amada irmã, Juliana Barbosa Maia, cujo espírito guerreiro sempre me serviu de fonte de esperança e motivação. Dela guardo seu doce olhar e sincero amor em meu coração. A ela também presto enorme admiração, gratidão e amor eternos.

À Ana Claudia Magrini Negri, agradeço pelo amor e fidelidade. Sua força e disciplina na vida são valiosos ensinamentos para mim. Seu companheirismo e entendimento demonstram, por mim, grande amor que professo ser recíproco.

Agradeço à minha querida tia, Andréia Maria Barbosa Martinelli, pela verdadeira torcida pelo meu sucesso. Agradeço a minha querida prima Giovanna Barbosa Martinelli, filha de Andréia e Flávio, uma criança que me mostra a grandeza da vida.

Agradeço à Lolinha, minha estimação, em cujo olhar vejo amor imaculado.

Agradeço ao professor Dr. Paulo Barbeitas Miranda, meu orientador nesta Tese, pela amizade e por compartilhar comigo seu conhecimento. Devo lembrar-me de sua paciência para orientar-me ao longo de quase cinco anos. Além disso, reconheço seu esforço em " não me dar o peixe, mas em ensinar-me a pescar". Suas posturas como cidadão assim como na vida acadêmica foram exemplos que muito me ensinaram. Por isso e pela sua grande contribuição neste trabalho sou-lhe sincera e enormemente grato.

Agradeço ao meu co-orientador nesta Tese, o professor Dr. Valtencir Zucolotto, antes de tudo um grande amigo. Devo lembrar-me da presteza e atenção incondicionais juntamente às horas de descontração em que convivemos. Presto-lhe também admiração pelas exemplares condutas na carreira acadêmica e como cidadão. Por isso e pelas valorosas horas de discussões sobre a Tese sou-lhe grato.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro. Ao Instituto de Física de São Carlos, pela contribuição para minha formação, expresso profunda gratidão.

Pelo grande suporte técnico e amigáveis aconselhamentos agradeço à Dra. Débora Terezia Balogh. Agradeço também aos técnicos do Grupo de Polímeros: Níbio Mangerona e Roberto Bertho.

Pela colaboração com as medidas de Microcalorimetria Isotérmica por Titulação e pela ajuda nas discussões, agradeço ao professor Dr. Luís Henrique Mendes da Silva (UFV-MG).

Pela ajuda e estimada amizade, agradeço ao Dr. Rogério Valaski (Inmetro). À Dra. Carla D. Canestraro (PUC-PR), agradeço pela efetiva contribuição no trabalho.

Pelas colaborações, agradeço aos professores Dr. Eduardo R. de Azevedo (USP-IFSC), Dra. Leni Akcelrud (UFPR) e Dra. Rosângela Itri (USP-IF).

Agradeço aos professores do Grupo de Poímeros Bernhard Gross.

Agradeço especialmente ao amigo Thiers Massami Uehara por colaborar em muito com este trabalho e pelas conversas sempre necessárias.

Agradeço a Lívia Pan e Ivy Frizo pelo companheirismo nas viagens de ida e volta para casa. Agradeço a Carlos Eduardo Zanetti pelas discussões que animavam estas viagens.

Agradeço aos colegas do Grupo de Polímeros Bernhard Gross: Thatyane Morimoto Nobre Pavinatto, Felipe José Pavinatto, Marcela Freitas, Heurison Silva, Luciano Caselli, Marcelo Meira Faleiro, José Roberto Siqueira Junior e Ângelo C. Perinotto.

Agradeço aos amigos de convívio: Waldir Avansi Junior, cuja retidão de caráter muito me ensinou; Higor Rogério Favarim, cujo compromisso com o trabalho e disciplina na vida me serviram de exemplo; e Luís Fernando Silva que sempre aliou descontração e seriedade no dia a dia.

Com destaque quero agradecer aos grandes amigos: Renato Castellani (o Tosco), Paulo Eduardo Nhola Ferraz de Pontes (o Pé), Manoel Henrique Marcondes (o Macaco), André Milan (o Nhê), Ricardo Henrico Trevisan Franco (o Rosca), Antônio Carlos de Lúcio (o Quadrado), Délcio Sasseron Júnior (o Dorfo), Sérgio Marcon, Paulo Henrique Barros (o Java), Marco Antônio Stivanin (o Azeitona), Éder Belisário (o Edinho), Neto Serapião, Rafael Camargo (o Fejão), Enrico Caldas Belini (o ítalo-brasileiro Marmitão), Renato Santana Silveira (o único Tatá), Carlos José Agostinho (o Casé) e Renato Augusto Barbosa (o Mala).

Devem-se lembrar dos rascunhos porque, se muito importa chegar, importa mais ainda todo o caminho.

Resumo

MAIA, F. C. B. Estudo da interação interfacial entre polímeros semicondutores e metais ou surfactantes. 2011. 199 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Esta Tese aborda duas importantes vertentes de pesquisa em polímeros conjungados (PC), bastante relevantes na Eletrônica Orgânica (EO) e na área de Biossensores. Com respeito à EO, estudam-se as interfaces PC - metal (M) por meio da espectroscopia vibracional de Geração de Soma de Frequências, cuja sigla mais comum é SFG - derivada do seu nome inglês Sum Frequency Generation. Este problema é de grande importância porque na interface acontecem fenômenos essenciais para o funcionamento de dispositivos, como por exemplo a injeção e coleta de cargas. Deve-se ressaltar que poucos trabalhos na literatura investigam o problema da interface PC-M, e aqueles que o fazem, ou sondam interfaces diferentes daquelas de dispositivos reais, ou são estudos teóricos, com necessidade da comprovação experimental, ou ainda usam ferramentas sem especificidade a interfaces. Neste ponto, o estudo da interface PC-M feita nesta Tese apresenta como expressivo diferencial o uso da espectroscopia SFG às interfaces PC-M do tipo encontrado em dispositivos usuais da EO. A técnica SFG permite determinar o ordenamento molecular nas interfaces através da análise quantitativa das vibrações das duplas ligações dos PC, que é a região molecular ativa durante o funcionamento dos dispositivos da EO. Além disso, a simples análise qualitativa dos espectros SFG indica a ocorrência de dopagem (transferência de carga) em algumas interfaces PC-M. Dentre as conclusões deste trabalho, destaca-se o entendimento de como a organização molecular da interface influencia a transferência de carga espontânea entre PC e M. Para tanto, construiu-se um modelo de ordenamento molecular (MOM) baseado nos resultados de SFG, que levando em conta o alinhamento energético (AE) entre os níveis de Fermi dos materiais na interface, estabelece a correlação entre arranjo molecular e transferência de carga. Para o estudo, escolheram-se os metais Al e Au, e os PCs comerciais poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular e poli(9,9'-dioctilfluoreno) (PF8), por serem comumente usados em dispositivos da EO. A combinação MOM-AE explica, por exemplo, a não ocorrência de dopagem nas interfaces P3HT-M. Neste caso, o MOM prevê o empacotamento π ao longo do plano da superfície metálica de modo que o contato PC-M estabelece-se através das cadeias alquila (isolantes) do P3HT. No caso de PF8-Au, verifica-se dopagem tipo p. Na interface PF8-Al, embora existam cadeias alinhadas à superfície metálica e com o plano dos anéis paralelo à mesma, favorecendo a transferência de carga, a igualdade das funções trabalho (AE) de cada material impede a dopagem. Também se verificaram diferenças quantitativas no ordenamento molecular do PC em função do método de preparação da amostra: i) PC depositado sobre substrato metálico ou ii) metal evaporado sobre filme do PC. De forma qualitativa, analisamse copolímeros: poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-2,5 tiofeno) (L29) e iv) poli(9,9'-di-hexilfluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (L16), em interfaces com os mesmos metais. Neste caso, observa-se dopagem em todas as interfaces. O estudo inserido na área de Biosensores é motivado pela vasta gama de trabalhos que relatam o uso das propriedades ópticas (PO) de PEC como ferramenta sensora em sistemas biológicos, e sua modulação via interação com surfactantes. Foi então realizada a análise, por meio de técnicas de espectroscopia óptica convencional - Absorção Óptica (AO) e Fotoluminescência (PL) - e da técnica de Microcalorimetria Isotérmica por Titulação, da interação entre polieletrólitos conjugados (PEC) e surfactantes em solução aquosa. A formação do complexo PEC+surfactante ocorre mediante modificação do estado de agregação do polímero que, por sua vez, gera alterações em suas POs. Assim este estudo visa o entendimento de como as forças hidrofóbicas, eletrostáticas, fatores termodinâmicos e estrutura química de PECs e surfactantes influenciam as POs dos complexos formados. Pela primeira vez na literatura, relata-se a ocorrência de interação eletrônica entre PEC e surfactante. Isto acontece no caso do complexo formado pelo PEC aniônico, derivado do PPV, o poli [5 - metoxi 2 - (3 sulfopropoxi) - 1,4 fenilenovinileno] (MPSPPV), e o surfactante dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS). A inédita interação eletrônica ocorre em solução, resultando em dramáticas modificações nos estados eletrônicos do MPSPPV devido à forte interação hidrofóbica com o DBS. Isto gera expressivos deslocamentos, em torno de 0,5 eV ou 100 nm, para a luminescência do complexo em relação à do MPSPPV puro. Isso torna o complexo MPSPPV+DBS bastante promissor, pois apresenta POs sintonizáveis, em função da concentração de surfactante. Para explicar as novas POs do complexo MPSPPV+DBS, propõe-se um modelo baseado na formação do complexo MPSPPV+DBS autoorganizado em um arranjo molecular específico. Neste arranjo, a proximidade entre os grupos conjugados de cada molécula leva ao realinhamento dos níveis energéticos, sob regime de forte acoplamento. A fim de estender e generalizar o trabalho, estudam-se surfactantes de diversas estruturas químicas ao constituírem complexos com o PEC aniônico (MPSPPV) e com o PEC catiônico, o poli [2,5 – bis (2 – (n, n –dietilamônio brometo) etoxi) - 1, 4 – alt – 1, 4 – fenileno] (DAB). Os surfactantes estudados são: dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), t - octil - fenoxi - polietoxi - etanol (TX100) e dodeciltrimetil brometo de

amônia (DTAB). Essas descobertas podem ter implicações importantes para o projeto de plataformas para aplicações em biosensores, e para a melhoria do desempenho e durabilidade de dispositivos de EO.

Palavras-chave: Polímeros semicondutores. Interfaces metálicas. Óptica não linear. Espectroscopia vibracional. Surfactantes.

ABSTRACT

MAIA, F. C. B. Investigation of interfacial interaction between polymers and metal or surfactants. 2011. 199 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

This Thesis addresses two important branches of the conjugated polymer (CP) research which are relevant to Organic Electronics (OE) and Biosensors. Concerning OE, the interfaces CPmetal (M) are studied by the Sum-Frequency Generation (SFG) vibrational spectroscopy. This problem is quite important since fundamental phenomena that are essential to the performance of organic devices take place at this interface, such as charge injection and collection. It should be stressed that few papers in the literature focus on the CP-M interface, and they either probe different interfaces from those present in the devices, or use analytical tools without specificity to the interfaces, or else they are theoretical studies requiring experimental verification. In this regard, the study of the CP-M interface accomplished in this Thesis shows the advantage over previous studies due to the use of SFG spectroscopy to the CP-M interfaces usually found in the organic devices. Furthermore, SFG spectroscopy allows a determination of the molecular arrangement at the interfaces by a quantitative analysis of the vibrations of the double bonds, which are the molecular regions directly involved in the operation of OE devices. Furthermore, a simple and qualitative analysis of the SFG spectra leads to the recognition of doping (charge transfer) in some CP-M interfaces. Among the most important conclusions, emerges the understanding of how the molecular order affects the spontaneous charge transfer between PC and M at the interface. This was attained through a molecular order model (MOM) based on the SFG results and on the energy alignment (EA) between the Fermi levels of the PC and metal at the interface. For this study were used the metals Al and Au, and the commercial CPs regioregular poly(3-hexylthiofene) (P3HT) and poly(9,9'-dioctylfluorene) (PF8), which are commonly used in OE. The MMO-EA combination explains that reason for not detecting doping in P3HT-M interfaces, where the MMO has suggested π -stacking along the surface plane, resulting in little interaction between CP's electrons with the metal. The p-doping is found in the PF8-Au interface. For the interface PF8-Al, although the MMO implies that the polymeric chains are aligned to the metallic surface with their aromatic rings parallel to the surface, which is favorable for charge transfer process, the equality between the work functions (EA) of the materials prevents doping. It has also been observed quantitative differences in chain orientation for samples prepared by different methods: i) CP film spread over metallic substrates and ii) metal

evaporated onto CP films. In a qualitative way, the 2 copolymers - poly(9,9'-n-dihexyl-2,7fluorenediilvinylene-alt-2,5 thiophene) (L29) and poly(9,9'-di-hexylfluorenediilvinylene-alt-1,4-fenilenevinylene) (L16) – were analyzed at interfaces with the same metals. In all these cases, doping is observed. The study related to Biosensors is motivated by the large number of paper reporting the use of optical properties (OP) of CPE as a sensing tool in biological systems, and their modulation via interaction with surfactants. Therefore, an investigation of the interaction between conjugated polyelectrolytes (CPE) and surfactants in aquous solution was performed by convencional optical spectroscopy - Optical Absorbance (OA) and Photoluminescence (PL) – and the thermodynamic technique named Isothermal Titration Microcalometry. The formation of the CPE+surfactant complex is followed by modifications in the aggregation state of the polymer, which in turn generates modifications on its OPs. Therefore, this study aims the understanding of how hydrophobic and/or electrostatic forces, thermodynamic factors and chemical structure of the CPE and surfactants affect the OPs of the complexes. For the first time in the literature related to PEC+surfactant complexes, electrocnic interaction is noticed when the an anionic PPV derivative, poly [5 - metoxy 2 - (3)sulfopropoxi) - 1,4 fenilenovinileno] (MPSPPV), interacts with the surfactant Sodium dodecylbenzene sulfatonate (DBS). The striking electronic interaction occours in aqueous solution and dramatic modifications takes place in the electronic states of MPSPPV due to its strong hydrophobic interaction with DBS. The PL of complex MPSPPV+DBS presents a remarkable blue-shift of about 0,5 eV (or 100 nm), when compared to the PL of MPSPPV. Consequently, the MPSPPV+DBS has tunable OPs, within a wide range of the visible spectrum, as a function of the surfactant concentration. In order to explain these changes of OPs, is proposed a model based on the formation of a self-organized MPSPPV+DBS complex with a specific molecular arrangement. In this hybrid aggregate, the small distance between the conjugated groups of each molecule leads to a realignment of the energy levels. The complete study, however, investigated the complexes formed with the surfactants: Sodium dodecyl sulfate (SDS), Sodium dodecylbenzene sulfatonate (DBS), t - octyl - phenoxy polyethoxy - ethanol (TX100) and dodecyltrimethyl Ammonium Bromide (DTAB), in interaction with both the anionic PEC (MPSPPV) and the cationic poly [2,5 - bys (2 - (n, n - n))]diethylammonium bromide) ethoxy) - 1, 4 - alt - 1, 4 - fenylene] (DAB). These discoveries are expected to have important implications to the design of platforms for biosensor applications, and to the improvement of performance and durability of OE devices.

Key-words: Semiconducting polymers. Metallic interfaces. Non linear optics. Vibrational spectroscopy. Surfactants.

Lista de Figuras

Figura 1	a) Estrutura de bandas referente à cadeia polimérica	
	mostrada em b). b) Cadeia polimérica mostrando os	
	segmentos conjugados n1, n2 e n3 cuja ordem de	
	comprimentos é $n1 > n2 > n3$.	39
Figura 2	- Diagrama de energia das bandas π e π^* mostrando os	
	níveis vibracionais de energia (linhas pontilhadas).	42
Figura 3	- Espectro de AO de um único segmento conjugado. Esta	
	figura representa a progressão vibracional considerando	
	apenas 7 níveis vibracionais do estado excitado.	42
Figura 4	- AO de uma amostra hipotética contendo apenas	
	segmentos com 7 graus de conjugação diferentes. Sendo	
	que os segmentos, com energia ϵ_{4} aparecem em maior	43
	número.	
Figura 5	- Diagrama de Jablonski que mostra a excitação de um	45
	elétron do nível singleto S0 fundamental da banda π ,	
	mediante AO, para um nível singleto Sn da banda π^* . A	
	partir disso, tomam lugar fenômenos competitivos	
	relacionados ao estado excitado.	
Figura 6	- Estrutura química generalizada de um surfactante	50
	ressaltando as extremidades hidrofóbica e hidrofílica que	
	apresentam atividade superficial.	
Figura 7	– Estrutura esquemática de uma micela em solução cujo	
	solvente é em a) polar e b) apolar. Fica evidente que a	51
	organização molecular micelar é dependente do solvente	
	porque a extremidade em contato com o meio é	
	determinada pela natureza do solvente assim como o	
	núcleo irá conter as partes moleculares sem afinidade às	
	moléculas do meio.	
Figura 8	– Estrutura esquemática de um agregado com 2 cadeias	52

	de PEC: uma azul e uma preta. As bolinhas preenchidas	
	de verde representam os grupos iônicos anexados.	
Figura 9	- Formação de complexos de PEC+surfactante não iônico	
	para 2 casos cujas concentrações de surfactante são	
	diferentes: i) Seta 1 - complexo surfactante não-iônico +	
	PEC; ii) Seta 2 – complexo com micelas anexadas devido	53
	ao aumento da concentração de surfactante (conformação	
	Colar de Pérolas).	
Figura 10	- Formação do complexo surfactante iônico + PEC, em	
	que as cargas de cada material têm sinais contrários. A	
	seta $\mathbf 1$ mostra o complexo colapsado de um agregado	
	devido neutralização das cargas. A seta 2 mostra a	
	reorganização do complexo, devido ao aumento da	
	adsorção de moléculas de surfactantes, resultando em	
	ruptura eletrostática dos agregados de PEC e cadeias	
	poliméricas mais estendidas. A seta 3 ilustra o complexo	
	PEC+surfactante com micelas anexadas (Colar de	
	Pérolas).	54
Figura 11	- A seta 1 mostra a ruptura do agregado e formação do	
	complexo PEC+surfactante ambos com cargas de mesmo	
	sinal. A seta 2 indica a evolução do complexo	55
	PEC+surfactante, a partir do aumento da concentração de	
	surfactante, e mostra o complexo com micelas anexas	
	(Colar de Pérolas).	
Figura 12	– Estrutura de um dispositivo considerando a forma mais	59
	simples de construção. À esquerda, estão as camadas	
	compostas de diferentes materiais, cada uma com	
	espedífica função, e que, na estrutura do dispositivo,	
	formam algumas das interfaces de interesse neste	
	trabalho.	
Figura 13	- Transferência de carga e tipos de contatos formados pela	
	junção metal/PC.	61
Figura 14	- O diagrama de níveis de energia mostra o aperecimento	

	dos estados vibracionais que são um dos fatores que	64
	diferenciam átomos e moléculas. À direita, representa-se	
	a interação dos feixes infravermelho e visível	
	promovendo a molécula a um estado eletrônico virtual	
	excitado. Este último estado, ao decair radiativamente,	
	emite um fóton com frequência (ou energia) igual à soma	
	dos fótons dos feixes incidentes.	
Figura 15	- Representação esquemática da orientação de um filme	
	polimérico no sistema de eixos do laboratório. Grupo de	70
	simetria C_{∞} . A ilustração da esquerda é uma perspectiva	
	macroscópica da interface. A figura da direita representa	
	uma ampliação de uma região, no nível molecular,	
	mostrando que, no plano XY, existe um arranjo molecular	
	isotrópico, mas que, ao longo do eixo z, existe quebra da	
	simetria de inversão.	
Figura 16	- Arranjo geométrico dos feixes de incidência (visível e	
	infravermelho) e do feixe SFG.	73
Figura 17	Intensidade SFG para fase relativa $f = 0$ rad	76
Figura 18	Intensidade SFG para fase relativa $f = \pi/6$ rad.	77
Figura 19	- Intensidade SFG para $f = \pi/2$ rad.	77
Figura 20	Intensidade SFG para $f = 5\pi/6$ rad.	78
Figura 21	Intensidade SFG para $f = \pi$ rad.	78
Figura 22	- Intensidade SFG para $f = 7\pi/6$ rad.	79
Figura 23	Intensidade SFG para $f = 3\pi/2$.	79
Figura 24	- Intensidade SFG para $f = 11\pi/6$ rad.	80
Figura 25	- Incidência dos feixes visível (verde) e infravermelho	81
	(vermelho) gerando o feixe soma (azul). Na figura, o	
	plano de incidência contém os 3 feixes e o versor de	
	polarização \hat{p} , sendo o versor \hat{s} perpendicular a tal plano.	
	Os feixes partem do meio 1 (cinza claro), com índice de	
	refração n1, e incidem na interface que o separa do meio	
	de índice de refração n' que representa o filme fino de	
	polímero. Após interagirem na interface, os feixes	

	refratam do PC para o meio 2 com índice de refração n2.		
	Conforme mostrado, não se contabiliza a interferência		
	causada reflexão na interface n'/n2. Isso se deve ao		
	Modelo de Fina Camada Interfacial adotado para os		
	cálculos dos fatores de Fresnell.		
Figura 26	- Estrutura química dos materiais usados no estudo da		
	interação PEC + surfactante.	84	
Figura 27	– Curva ilustrativa de MIC extraída da referência 59.	86	
Figura 28	- Estruturas dos filmes estudados mostrando a incidência		
	dos feixes SFG nas interfaces de interesse e os meios		
	considerados nos cálculos dos Lii (Ω) 's (seção 3.7).	88	
Figura 29	- Aparato experimental de SFG.	90	

Figura 30	- Incidência dos feixes de excitação na amostra, a seta		
	verde representa o feixe visível e a vermelha representa		
	feixe o infravermelho. Nesta situação, mostra-se o feixe		
	soma (seta azul) gerado na restrita região em que os		
	feixes de excitação se sobrepõem. Neste caso, as	91	
	condições experimentais levam à diminuição da		
	intensidade SFG, o que se corrige através da		
	normalização pelo espectro SFG de um filme fino de		
	ZnS.		
Figura 31	- AO do PF8. Em detalhe, apresenta-se a estrutura	95	
	molecular do PC.		
Figura 32	- Espectros dos 3 conjuntos de polarização da amostra	96	
	vidro/PF8. A linha sólida de maior espessura corresponde		
	ao ajuste teórico, feito com a Equação 27, da curva		
	experimental representada pelos círculos vazios que são		
	os pontos experimentais. A linha que conecta os círculos		
	vazios é meramente um guia dos pontos sucessivos.		
	Mostra-se, junto ao espectro ssp, a estrutura química do		
	PF8. A apresentação dos demais espectros SFG deste		

trabalho seguem o mesmo padrão de apresentação descrito para esta amostra.

Figura 33	- Eixos moleculares a , b , c para um monômero do PF8. É	97
	importante notar que a cadeia tem continuidade ao longo	
	do eixo c e que o plano ac contém o plano dos anéis	
	aromáticos. Além disso, verifica-se que o eixo b é	
	perpendicular ao plano dos anéis.	
Figura 34	- Espectros da amostra Vidro/Al/PF8. Neste caso, a	98
	interface de interesse é Al/PF8 formada mediante a	
	deposição do PC sobre a superfície metálica.	
Figura 35	- Espectros da amostra CaF2/PF8/Al. Neste caso, a	99
	interface de interesse é PF8/Al formada mediante a	
	evaporação do metal sobre a superfície polimérica.	
Figura 36	- AO do P3HT. Em detalhe, mostra-se a estrutura química	101
	do PC.	
Figura 37	- A figura, na parte superior, mostra que a substituição de	
	um H do politiofeno por uma cadeia alquila (R) gera o	
	P3HT. A figura a) mostra uma cadeia regioregular de	
	P3HT e a figura b) mostra uma cadeia regioaleatória de	
	P3HT, ambas com 4 monômeros.	102
Figura 38	- Eixos moleculares ai , bi e ci de 2 monômeros	
	constituintes da cadeia de P3HT. Ao longo do eixo c	
	prolonga-se a cadeia polimérica. O plano formado pelos	103
	eixos aici , em cada monômero, contém o respectivo anel	
	tiofênico. Deve-se notar que os eixos moleculares são ai,	
	bi e ci perpendiculares entre si. Portanto, bi é	
	perpendicular ao plano do anel em cada monômero.	
Figura 39	- Espectros da interface vidro/P3HT.	104
Figura 40	- Espectros da amostra Vidro/Al/P3HT. Neste caso, a	106
	interface de interesse é Al/P3HT formada pela deposição	
	do PC sobre a superfície metálica.	
Figura 41	- Espectros da interface P3HT/Al para a amostra	
	CaF2/P3HT/Al. A construção da interface sob estudo faz-	107

se via evaporação do metal sobre o PC.

Figura 42	- Interface Au/P3HT da amostra vidro/Au/P3HT. Neste	108
	caso, a interface de interesse é Au/P3HT formada pela	
	deposição do PC sobre a superfície metálica.	
Figura 43	- Interface P3HT/Au da amostra CaF2/P3HT/Au. A	109
	construção da interface sob estudo faz-se via evaporação	
	do metal sobre o PC.	
Figura 44	– a) Eixos moleculares a , b e c respectivamente alinhados	
	aos eixos do laboratório x, y e z, antes da rimeira rotação.	
	Mostram-se também os planos de referência XY e XZ. b)	
	Eixos moleculares após a primeira rotação em torno do	111
	eixo y.	
Figura 45	- 2^{a} rotação que indica o ângulo azimutal ϕ .	112
Figura 46	- 3 ^a rotação que gera o ângulo de torção ψ .	113
Figura 47	 – À direita está o monômero de PF8 com as 2 	114
	substituições de cadeias alquilas assinaladas, isto a	
	diferencia da molécula de Fluoreno à esquerda.	
Figura 48	- Orientaçao dos momentos de dipolo infravermelho do	
	modo em 1600 cm-1 da molécula de PF8	115
Figura 49	- Conformação da cadeia de PF8 assumida para o modelo,	116
	levando em conta o ângulo de torção δ formado pelos	
	planos dos monômeros consecutivos.	
Figura 50	- a) Eixos moleculares de dois monômeros consecutivos	
	de PF8. b) Ângulo de torção δ entre monômeros	
	consecutivos. A ilustração representa a visão paralela ao	
	plano vertical ZC.	
		119
Figura 51	- Gráficos 3D de $ \chi_{ssp,ef} / \beta_{cca} $ em a), $ \chi_{sps,ef} / \beta_{cca} $	
	em b), $e^{ \chi_{ppp,ef} }/ \beta_{cca} $ em c) para a interface Al/PF8.	

124 Estas figuras mostram a dependência dos módulos das susceptibilidades em função da orientação molecular.

Figura 52

- Gráficos 3D das razões: a)
$$q_1 = \frac{\chi_{sps,ef}^{(2)}}{\chi_{ssp,ef}^{(2)}}$$
 e b)

$$1/q_2 = \frac{\chi_{ssp,ef}^{(2)}}{\chi_{ppp,ef}^{(2)}}$$
 para a interface Al/PF8.

Figura 53

Gráficos 3D das razões: a)
$$q_1 = \frac{\chi_{sps,ef}^{(2)}}{\chi_{ssp,ef}^{(2)}}$$
 e b)

$$1/q_2 = \frac{\chi_{ssp,ef}^{(2)}}{\chi_{ppp,ef}^{(2)}}$$
 da interface Al/PF8, considerando

os intervalos permitidos e mostrando as regiões angulares coincidentes.

127 Figura 54 - Mostra-se que o P3HT é um derivado do politiofeno a partir de uma substituição de um H neste por uma cadeia alquila representada por R naquele. 130 Figura 55 - Eixos moleculares a, b e c de um mômero do P3HT, assim como no PF8, a cadeia tem continuidade ao longo do eixo c e o plano ac contém o plano do anel tiofênico. A seta vermelha representa o momento de dipolo 131 infravermelho do modo simétrico C=C, inclinado de ξ em relação ao eixo **a**, portanto, com componentes ao logo do eixo b e do eixo c. Esta inclinação deve-se à maior inércia do carbono do anel ligado à cadeia alquila. Figura 56 133 - Modelo de conformação adotado para a cadeia de P3HT. Analogamente ao PF8, monômeros consecutivos de P3HT permanecem em dois planos distintos com inclinação relativa de δ que é o ângulo de torção da cadeia. ~

Figura 57 - Angulo de torção
$$\delta$$
 entre monômeros imediatamente

126

consecutivos no P3HT. A ilustração representa a visão paralela ao plano vertical **ZC**.

134

Figura 58
$$- \operatorname{Gráficos 3D de} |\chi_{ssp.ef}|/_{|\beta_{ccb}|} \operatorname{em a}), |\chi_{sps.ef}|/_{|\beta_{ccb}|}$$
 $|\chi_{sps.ef}|/_{|\beta_{ccb}|}$ em b), $e^{|\chi_{ppp.ef}|/_{|\beta_{ccb}|}}$ em c) da interface Al/P3HT.136Figura 59 $-$ Ilustração do arranjo das cadeias de P3HT na interface
Al/P3HT. Devido $\hat{\tau}$ ser quase perpendicular ao plano138vertical, os planos dos anéis tiofênicos ficam paralelos ao
mesmo plano. Ou seja, os planos dos anéis são quase
perpendiculares à superfície metálica, sugerindo o
empilhamento π .143Figura 60 $-$ Espectros da amostra Vidro/Au/PF8. A interface de
interesse é Au/PF8 formada pela deposição do PC sobre a
superfície metálica.144Figura 61 $-$ Espectros da amostra CaF2/PF8/Au. A construção da
metal sobre o PC.144Figura 62 $-$ Alinhamento dos níveis de energia das interfaces: a)
PF8/Au e b)PF8/Al.144Figura 63 $-$ Alinhamento dos níveis de energia das interfaces: a)
P3HT/Au e b)P3HT/Al.145Figura 64 $-$ a) Estrutura química da molécula L29. b) Dímero de
L29 em um sistema de eixos moleculares (a, b e c)
perpendiculares entre si.146Figura 65 $-$ Espectros SFG da interface vidro/Al/L29.147Figura 66Espectros SFG da interface vidro/Al/L29.148Figura 67 $-$ Espectros SFG da interface vidro/Au/L29.148Figura 68 $-$ Espectros SFG da interface vidro/Au/L29.149Figura 69 $-$ Espectros SFG da interface vidro/Au/L29.149

Figura 70 - a) Estrutura química da molécula L16. b) Dímero da

molécula L16 em um sistema de eixos moleculares (a, b e c) perpendiculares entre si.

		151
Figura 71	- Espectros SFG da interface vidro/L16.	151
Figura 72	- Espectros SFG da interface Au/L16.	152
Figura 73	- Espectros SFG da interface L16/Au.	152
Figura 74	- Espectros SFG da interface Al/L16.	153
Figura 75	Espectros SFG da interface L16/Al.	153
Figura 76	- AO dos complexos MPSPPV+SDS para diferentes	
	concentrações de SDS. Como referências, mostram-se as	
	AO do MPSPPV puro e do SDS puro (20 mM). Do lado	
	direito, estão as estruturas químicas das moléculas sob	158
	interação.	
Figura 77	- a) PL dos complexos MPSPPV+SDS para diferentes	
	concentrações do surfactante. Como referência, mostra-se	
	a PL do MPSPPV puro. b) Aumento relativo da	
	Intensidade da PL normalizada na maior intensidade.	
		160
Figura 78	- a) AO e b) PL dos complexos MPSPPV+DTAB para	
	diferentes concentrações de DTAB. Como referências,	
	mostram-se em a) a AO do MPSPPV puro e do DTAB	
	puro (16 mM), e em b) a PL do MPSPPV puro. Abaixo	
	das figuras a e b , estão as estruturas químicas das	
	moléculas sob interação.	161
Figura 79	- Aumento relativo da Intensidade da PL do complexo	
	MPSPPV+DTAB em função da concentração do	
	surfactante. Normalizaram-se as intensidades em relação	
	à maior intensidade máxima encontrada no complexo	
	MPSPPV+DTAB 16 mM.	
		163
Figura 80	- AO de soluções do complexo MPSPPV/TX100 para	
	diferentes concentrações do surfactante. Mostram-se a	
	AO do MPSPPV e a AO do TX100 ([c]=50mM) para	

	comparação. Do lado direito, estão as estruturas químicas	
	das moléculas sob interação.	164
Figura 81	- Deslocamento espectral do pico de AO (curva com	
	círculos vazios) e intensidade do máximo da PL (curva	
	com quadrados preenchidos) em função da concentração	
	de TX100. A linha pontilhada que cruza o eixo da	
	concentração de TX100 indica a cmc (0,25mM) do	165
	TX100.	
Figura 82	- PL dos complexos MPSPPV+TX100 para diferentes	
	concentrações do surfactante. A PL do MPSPPV puro e	
	do TX100 (50 mM) constam como referências.	
		166
Figura 83	- AO de soluções aquosas do complexo (MPSPPV +	
	DBS) para diferentes concentrações de DBS. A figura	
	também contém as AOs dos componentes em soluções	
	separadas para servirem como referências. Do lado	
	direito, estão as estruturas químicas das moléculas sob	168
	interação.	
Figura 84	- Mostram-se espectros de AO do MPSPPV, do DBS a	
	0,1mM, do complexo (MPSPPV+DBS 0,1mM) e da	
	subtração da AO deste complexo menos a AO do	
	MPSPPV somada à AO do DBS (0,1 mM). Apresentam-	
	se a PL do MPSPPV e do complexo.	
		170
Figura 85	- Efciência da PL da solução de MPSPPV (circulos	
	abertos). Curvas coloridas são as eficiências da PL dos	
	complexos MPSPPV+DBS para diferentes concentrações	
	do surfactante. Cada curva corresponda à PL da solução	
	mista de MPSPPV e DBS, menos a PL do DBS,	
	descontada a AO na correspondente concentração	

Figura 86 - Comparação entre uma solução de MPSPPV na

170

	concentração de 56 μ M (fotografia da esquerda) e uma	
	solução de MPSPPV+DBS 20 mM (fotografia da direita)	
	ambas sob excitação em 3,42 eV (as faixas violetas, que	
	aparecem transversais nas fotos, são meramente a	171
	imagem das lâmpadas de excitação).	
Figura 87	MIC do sistema MPSPPV+SDS	172
Figura 88	- ΔHap do sistema MPSPPV+SDS	172
Figura 89	- MIC do sistema MPSPPV+DTAB	174
Figura 90	- ΔHap do sistema MPSPPV+DTAB	174
Figura 91	- MIC para o sistema MPSPPV+TX100.	175
Figura 92	- ΔHap do sistema MPSPPV+TX100.	176
Figura 93	- MIC do sistema MPSPPV+DBS	177
Figura 94	- Δ Hap do sistema MPSPPV+DBS.	178
Figura 95	- Estrutura idealizada da conformação do complexo	
	MPSPPV+DBS	180
Figura 96	- O diagrama mostra com se dividem os níveis de energia	
	de uma molécula de estilbeno (à esquerda) quando se	
	forma um dímero (à direita). As flechas sólidas nos níveis	
	de energia à direita referem-se às transições ópticas	
	permitidas, enquanto que a flecha tracejada (PL) é uma	
	transição proibida.	
		181
Figura 97	- Arranjo específico com 3 moléculas de estilbeno.	
		181
Figura 98	- Diagrama de níveis de energia da interação	
	MPSPPV+DBS.	182
Figura 99	- a) AO e b) PL do complexo DAB + SDS para	
	diferentes concentrações de SDS. Como referência,	
	mostram-se em a) a AO do DAB puro e do SDS 1 mM	
	puro e em b) a PL do DAB puro. Abaixo das figuras a e	
	b, estão as estruturas químicas das moléculas sob	184
	interação.	
Figura 100	- a) AO e b) PL do complexo DAB + DTAB para	

	diferentes concentrações de DTAB. Como referência,	
	mostra-se em a) a AO em b) a PL do DAB puro. Abaixo	
	das figuras a e b , estão as estruturas químicas das	186
	moléculas sob interação.	
Figura 101	- a) AO e b) PL do complexo DAB+TX100 para duas	
	diferentes concentrações de TX100. Como referência,	
	mostram-se, em a) a AO e em b) a PL, do DAB puro e do	
	TX100 1 mM puro. Abaixo das figuras a e b , estão as	187
	estruturas químicas das moléculas sob interação.	
Figura 102	- a) AO e b) PL do complexo DAB+DBS para duas	
	diferentes concentrações de DBS. Como referência,	
	mostram-se em a) a AO do DAB puro e do DBS 1 mM	
	puro e em b) a PL do DAB puro. Abaixo das figuras a e	189
	b, estão as estruturas químicas das moléculas sob	
	interação.	
Figura 103	- Organização molecular do complexo DAB + DBS.	190

Sumário

1 1	Introdug	ção 37
	1.1	Estrutura de Bandas
	1.2	Absorbância Óptica40
	1.3	Dinâmica do estado excitado44
	1.4	Objetivos e motivação deste trabalho 46
2 8	Surfacta	ntes e sua interação com PECs 49
	2.1	PEC + Surfactante não-iônico52
	2.2	PEC + surfactante iônico com cargas de sinais
opo	ostos	53
	2.3	PEC+surfactante iônico com cargas de mesmo sinal
		54
3 1	Interfac	es PC-metal e Espectroscopia SFG 57
	3.1	Aspectos da estrutura de dispositivos poliméricos 59
	3.2	Fundamentos Teóricos de SFG62
	3.3	A Susceptibilidade Não-linear de Segunda Ordem
		63
	3.4	Implicações de Simetria para a Susceptibilidade
Nã	o Linear	de Segunda Ordem68
	3.5	Generalização das Equações de Onda em um Meio
Nã	o-Linear	70
	3.6	O espectro SFG75
	3.7	Cálculo dos Fatores de Fresnel 80

4	Parte experimental
	4.1 Interação CPE+surfactante
	4.2 Calorimetria Isotérmica por titulação
	4.3 Polímero/Metal80
	4.4 Arranjo experimental de SFG 89
5	Estudo de interfaces PC-metal via espectroscopia SFG
	5.1 Interfaces sem Evidência de Dopagem
	5.1.1 Amostra vidro/PF894
	5.1.2 Amostra vidro/Al/PF89'
	5.1.3 CaF2/PF8/Al
	5.1.4 Amostra: vidro/P3HT10
	5.1.5 Vidro/Al/P3HT
	5.1.6 CaF2/P3HT/Al10
	5.1.7 Vidro/Au/P3HT
	5.1.8 CaF2/P3HT/Au103
	5.1.9 Modelo de ordenamento das cadeias109
	5.2 Interfaces com evidências de dopagem142
	5.2.1 Interfaces: Au/PF8 e PF8/Au14
	5.2.2 Interfaces P3HT/Au e P3HT/Al144
	5.2.3 Interfaces L29-Al e L29-Au
	5.2.4 Interfaces L16-Al e L16-Au
	5.3 Síntese das orientações em todas as interfaces 154
6	Propriedades Ópticas de Complexos PEC+surfactantes

6.1 Interação entre o polieletrólito aniônico MPSPPV e surfactantes 158

6.1.1	MPSPPV + SDS		
6.1.2	MPSPPV + DTAB		
6.1.3	MPSPPV + TX100		
6.1.4	MPSPPV + DBS		
6.1.5	MIC da interação entre MPSPPV e surfactante171		
6.1.6	Modelo de interação eletrônica para o complexo		
MPSPPV+DBS 178			
6.2 Interação entre o polieletrólito catiônico DAB e			
surfactantes 183			
6.2.1	DAB + SDS		
6.2.2	DAB + DTAB		
6.2.3	DAB + TX100		
6.2.4	DAB + DBS		
6.3 Sí	ntese dos sistemas PEC+surfactante192		
7 Conclusões			
8 Perspectivas para a continuação dos estudos 195			
Referências 197			
Publicações 209			
Artigos em Preparação 209			
1 Introdução

Polímeros são macromoléculas formadas por uma longa seqüência de uma mesma estrutura repetitiva (monômero), cuja cadeia principal (esqueleto do polímero) contém essencialmente átomos de carbono (C). Nestas, os átomos de C, com 4 orbitais hibridizados sp³, unem-se por meio da superposição entre 2 orbitais sp³ pertencentes a átomos de C adjacentes, o que constitui a ligação simples ou σ . Os estados eletrônicos σ são localizados, aprisionando fortemente os elétrons participantes da ligação. Por exemplo, a estrutura de bandas (descrita a seguir), para o polietileno ¹, prevê uma energia de gap de 8 eV para os elétrons σ (energia de gap é a diferença de energia entre o estado mais baixo da banda de condução e o estado mais alto da banda de valência, isto se detalha a seguir). Isto caracteriza estes materiais, cuja cadeia principal possui apenas ligações simples σ , como isolantes e explica o fato de não terem absorbância óptica (AO) no espectro visível.

No entanto, se os átomos de C apresentam 3 orbitais hibridizados sp^2 , em um mesmo plano, e um orbital p_z perpendicular a este plano, ao longo do esqueleto da cadeia polimérica, forma-se uma seqüência de ligações simples alternadas por ligações duplas entre os átomos de C. A ligação dupla, entre dois átomos de C, forma-se pela sobreposição de orbitais sp², a ligação σ , e a sobreposição de orbitais p_z que é a ligação π . A ligação simples seguida por uma dupla recebe o nome de conjugação, desta forma, a cadeia com ligações alternadas simples/dupla é conjugada. No entanto, diferentemente dos estados eletrônicos localizados das ligações simples, na cadeia conjugada, ocorre sobreposição entre os orbitais pz da ligação dupla (formadores das ligaçãoes π) ao longo de extensões da cadeia conjugada, gerando orbitais deslocalizados. Assim, fica evidente que o elétron π passa a ocupar estados eletrônicos mais fracamente ligados, ou seja, ocupa estados deslocalizados, e que os elétrons σ ocupam estados localizados. Por isso, o elétron π adquire certa mobilidade espacial o que concede a propriedade semicondutora aos polímeros conjugados (PC). Além disso, formam-se bandas de energia permitidas para os estados: fundamental e excitado do elétron π . Essas bandas separam-se por um intervalo de energias não permitidas, a energia de gap que, no caso de PCs, é da ordem de 1 - 4eV e explica suas propriedades ópticas no espectro visível.

A estrutura eletrônica de PC descreve-se geralmente por meio de uma estrutura de bandas ¹. Um exemplo de grande expressão e um marco na teoria de PCs é o modelo SSH,

cujo nome SSH contém as iniciais dos nomes de seus autores: Su, Schrieffer e Heeger^{2,3,4}, proposto para explicar a estrutura eletrônica do trans-poliacetileno (PA). Nestes cálculos, tratam-se separadamente as ligações σ e π dispostas, em uma cadeia, praticamente, unidimensional. A natureza deslocalizada dos elétrons π contabiliza-se em uma integral de hopping. Assim os elétrons π podem saltar entre sítios periódicos da cadeia. Além disso, um ponto essencial é a inclusão da forte interação elétron-fônon nesses polímeros, visto que a distância C-C, na ligação σ , é diferente da que aparece na ligação π . E portanto o "salto" do elétron π de um sítio a outro é acompanhado de uma reconfiguração das posições de equilíbrio dos núcleos. Para encontrar as funções de onda, consideram-se condições de contorno periódicas. Deste modo obtêm-se funções de onda que se estendem ao longo da rede de átomos da cadeia conjugada. As energias destas funções de onda, no estado fundamental, compõem a banda π , ou banda de valência (BV), com orbitais totalmente ocupados (estados ligantes) de menor energia. No estado excitado, as energias permitidas constituem a banda π^* . ou banda de condução (BC), formada por orbitais não ocupados de maior energia (estados antiligantes) do que os da banda π . Um intervalo de energias proibidas, chamado de gap, separa o estado ocupado, com maior energia na banda π , chamado de HOMO (do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital), do estado não ocupado de menor energia da banda π^* , chamado de LUMO (do inglês, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). A energia de gap (Eg) corresponde à menor energia necessária, para que um elétron promova-se da banda π à π^* (transição π - π *). Tendo como referência o modelo SSH, outros autores sugeriram modelagens alternativas também voltadas para a explicação da estrutura eletrônica de PCs de estruturas químicas diferentes do PA⁵⁻⁷. Descreve-se abaixo, qualitativamente, a estrutura de bandas de modo geral para PCs reais, ressaltando os pontos essenciais para o entendimento de suas propriedades ópticas.

1.1 Estrutura de Bandas

Ao longo de uma cadeia polimérica, defeitos conformacionais, providos por dobras ou pela agitação térmica, delimitam espacialmente a superposição de orbitais π . Deste modo, o movimento dos elétrons π restringe-se a determinadas regiões da cadeia. As extensões da cadeia em que não existe interrupção da conjugação chamam-se de segmentos conjugados (extensões conjugadas delimitadas por 2 defeitos na cadeia). O grau de conjugação **n** de um segmento conjugado define-se pelo número (**n**) de monômeros que o formam. Em um segmento conjugado encontram-se elétrons confinados semelhantemente a elétrons não-correlacionados presos em uma caixa unidimensional. Neste problema, o tratamento quântico chega a energias quantizadas que dependem inversamente do comprimento da caixa. Com base nesta analogia, faz-se a associação: quanto menor o segmento conjugado, maior serão a energia do estado ligante e sua energia de gap. Com isso, idealiza-se a cadeia de um PC como um fio quântico contendo, ao longo de sua extensão, uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes tamanhos e específicas E_g 's. O diagrama de energias correspondente desta cadeia polimérica com segmentos conjugados de comprimentos estatísticos está na Figura 1.



Figura 1 a) Estrutura de bandas referente à cadeia polimérica mostrada em b). b) Cadeia polimérica mostrando os segmentos conjugados n1, n2 e n3 cuja ordem de comprimentos é n1 > n2 > n3.

A estrutura de bandas da Figura 1 a), além dos níveis de energia comentados, contém: o Potencial de Ionização (PI) - correspondente à energia necessária para retirar um elétron do HOMO; a Afinidade Eletrônica (AE) que é a diferença de energia entre o nível de vácuo e o LUMO; a função trabalho (ϕ) que é a diferença entre o nível de Fermi (E_F) e o nível de vácuo. A discussão acima, fundamentada na estrutura de bandas de PCs, constitui as bases

para o entendimento das transições eletrônicas que ocorrem nos processos de absorbância óptica e luminescência, descritos na sequência do texto.

1.2 Absorbância Óptica

A AO consiste basicamente na transição de um elétron, pertencente à banda π de um segmento conjugado, para a banda π^* , mediante absorção de um fóton cuja energia é, no mínimo, igual à E_g do segmento conjugado¹⁰. Com isso forma-se um par elétron (π^*) – buraco (π). É extremamente importante ressaltar que esta transição induz relaxação da posição de equilíbrio dos átomos cadeia.

A transição π - π * ocorre com maior probabilidade entre estados singletos (S₀-S_n). Entretanto, existem trabalhos, com oligômeros de derivados de poli (para fenilenovileno) (PPV)⁸ e de politiofeno (PT)⁹, que relatam transições referentes a estados localizados entre um estado singleto da banda π e o tripleto da banda π * (S₀-T₁), que são muito mais fracas pois dependem do (fraco) acoplamento spin-órbita nesses materiais.

De modo geral as formas de linha do espectro de AO definem-se por bandas associadas aos estados eletrônicos deslocalizados e localizados, por sua vez, referentes a determinados grupos químicos da molécula de PC. Por exemplo, cálculos teóricos para o AO de oligômeros de PPV¹⁰, em estreita concordância com resultados experimentais, acusam a presença de 4 bandas correspondentes a diferentes estados eletrônicos. A banda de menor energia atribui-se às transições entre o HOMO e o LUMO, portanto, envolvem apenas estados deslocalizados. A segunda banda menos energética refere-se a transições de várias configurações de estados deslocalizados. Enquanto que as outras 2 bandas correspondem a transições envolvendo estados localizados, sendo a banda mais energética vinculada a estados localizados do anel fenilênico.

No processo de AO, transições vibracionais acoplam-se às transições eletrônicas $(\pi - \pi^*)$ devido à relaxação da configuração molecular do estado excitado. Se a configuração de equilíbrio do estado fundamental se mantivesse para o estado excitado, a ortogonalidade das funções de onda vibracionais permitiria apenas a transição $\pi - \pi^*$ entre os níveis vibracionais fundamentais de cada banda, resultando em bandas de AO com apenas uma transição (sem estrutura vibracional). Entretanto a formação do par elétron-buraco, também chamado de

éxciton, modifica a disposição dos átomos da molécula no estado excitado. O que torna possíveis transições do nível vibracional fundamental da banda π a diferentes níveis vibracionais do estado excitado (Figura 2). Vale comentar que a ligação elétron-buraco descreve-se em termos do acoplamento com a rede, similarmente a um pólaron neutro, e da correlação elétron-elétron¹¹.

Um modo de ilustrar o acoplamento entre estados eletrônicos e vibracionais é através do diagrama de energia em função das coordenadas generalizadas, mostrado na Figura 2. As energias dos estados vibracionais das bandas π e π * da Figura 2 derivam-se a partir do tratamento quântico considerando o potencial de Morse². É relevante notar o deslocamento da banda π * em relação à banda π (Δ q), devido às suas diferentes distâncias interatômicas de equilíbrio e disposição da nuvem eletrônica.

Para entender a forma de linha da AO de PCs, basta considerar uma amostra composta por um único segmento isolado de comprimento de conjugação L, energia de gap EgL, tomando apenas transições entre estados singletos permitidas. Neste caso, despreza-se população térmica dos estados vibracionais excitados da banda π , deste modo o HOMO corresponde ao nível vibracional fundamental da banda π . A transição π - π^* (S₀-S_n) pode ocorrer entre o nível vibracional fundamental do estado S_0 e um dos **m** níveis vibracionais de um estado singleto excitado. Sendo que E_{gL} é a energia da transição do HOMO para o estado vibracional fundamental da banda π^* , o LUMO. A Figura 2 exemplifica isto, considerando uma transição S₀-S₁. Através desta figura, vê-se que é a energia de excitação (E_e), necessária para acessar o nível vibracional ε'_m , deve ser igual à $\mathbf{E}_{\mathbf{gL}} + \Delta \varepsilon'_{m,0}$ ($\Delta \varepsilon'_{m,0} = \varepsilon'_m - \varepsilon'_0$). É importante notar que $\Delta \varepsilon'_{m,0} = 0$ se m = 0. Assim fica claro que o espectro de AO corresponderá a uma progressão de linhas posicionadas em $\mathbf{E}_{gL} + \Delta \varepsilon'_{m,0}$. Esta é a progressão vibracional do segmento L na AO. O tratamento usando o potencial de Morse deriva $\Delta \epsilon_m$ constante quando se toma a aproximação de vibrações de pequena amplitude em torno do ponto de equilíbrio¹³. Com isso o espectro de energias ε dos estados vibracionais é igual ao de um oscilador harmônico onde $\varepsilon_{vib,k} = (k + 1/2)\varepsilon_0$ e $\Delta \varepsilon = \varepsilon_0$. Deste modo, o espectro de AO desta amostra (constituída apenas de segmentos de comprimento de conjugação L) assemelhase ao mostrado na Figura 3. Deve-se notar, nesta figura, que a modulação da distribuição de linhas depende de características intrínsecas da molécula que podem privilegiar certas transições. Isso faz com que a AO posicione-se em uma energia média do segmento conjugado que não é exatamente EgL.



q, Coordenadas generalizadas

Figura 2- Diagrama de energia das bandas π e π^* mostrando os níveis vibracionais de energia (linhas pontilhadas).



Energia (uni. arb.)

Figura 3- Espectro de AO de um único segmento conjugado. Esta figura representa a progressão vibracional considerando apenas 7 níveis vibracionais do estado excitado.

Considera-se agora uma amostra contendo uma distribuição gaussiana de segmentos cada um com comprimento de conjugação n_i e energia média de ϵ_i . A curva do espectro de AO desta amostra corresponde à soma dos espectros, semelhantes ao da Figura 3, de cada segmento n_i posicionado em ϵ_i . O espaçamento entre estes espectros é a diferença entre a energia média cada segmento. A Figura 4 ilustra a AO, para transição eletrônica S₀-S₁, de uma distribuição gaussiana de comprimentos de conjugação das cadeias de PC. No entanto, em uma amostra real, as cadeias têm uma distribuição de comprimentos bastante larga. Cada cadeia por sua vez, ao longo de sua extensão, tem segmentos conjugados de comprimentos variados, ou seja, uma própria distribuição de comprimentos de segmentos conjugados. A distribuição de tamanhos de cadeias e de segmentos, na maioria dos casos, depende das condições de síntese da molécula e processamento do filme polimérico. Isto leva ao desaparecimento das progressões vibracionais e à formação de uma banda larga no espectro de AO de uma amostra real de PC, Figura 4. Toda essa discussão sobre a formação das bandas de AO caracteriza o alargamento não-homogêneo dos estados eletrônicos de PCs¹².

É valido comentar que existem distribuições (funções) adequadas para modelar a distribuição de energias da AO (chamada de alargamento não-homogêneo). Assim como se devem considerar efeitos conformacionais e de interação eletrônica inter e intramolecular em amostras reais de PC para a modelagem da AO experimentalmente obtida.



Figura 4 - AO de uma amostra hipotética contendo apenas segmentos com 7 graus de conjugação diferentes. Sendo que os segmentos, com energia ϵ_4 , aparecem em maior número.

Conforme comentado, geralmente estudam-se amostras de PCs na forma de solução ou de filmes finos com geometrias bem definidas. Tais amostras apresentam a intensidade de AO dependente do comprimento da sua dimensão atravessada pela radiação.

Este efeito de espessura designa um decréscimo da intensidade da radiação (Equação 1) enquanto esta (dentro do intervalo espectral da AO) propaga-se no material. Na Equação 1, α é o coeficiente de absorção, d é a espessura atravessada pela radiação alinhada ao longo do eixo z e I é a intensidade da radiação em um ponto z dentro do material. A integração da Equação 1- considerando os limites i) para a intensidade: inicial I_0 (intensidade da radiação incidente) e final I_s (intensidade da radiação que sai da amostra); e ii) para a espessura da amostra: inicial 0 e final z - resulta na lei de Lambert-Beer (Equação 2) que aponta um decaimento exponencial da intensidade em função da espessura da amostra percorrida pela radiação.

$$dI = -\alpha I dz \tag{1}$$

$$I_s = I_0 e^{-\alpha d} \tag{2}$$

O processo de AO que de modo geral é a transição de um elétron da banda π à π^* (transição π - π^*), atrelado à criação de um buraco na banda π , inicia uma complexa sequência de eventos relacionados à dinâmica do estado excitado. Dentre eles, por exemplo, está a probabilidade de recombinação elétron-buraco com emissão de um fóton que é a luminescência. Este e outros processos possíveis descrevem-se na seção imediata porque constituem importante matéria desta Tese.

1.3 Dinâmica do estado excitado

A excitação de um elétron gera um buraco na banda π , que por sua vez é um portador de carga positiva. O par elétron (π^*) - buraco (π) correlaciona-se por meio de atração eletrostática e relaxação da configuração geométrica (alteração das posições relativas entre os átomos). Desta forma, cria-se a entidade do estado excitado chamada de éxciton. Portanto a dinâmica do estado excitado ocorre com respeito ao éxciton. Ou seja, o par elétron-buraco é que efetivamente participa de toda a relaxação energética em que concorrem processos radiativos e não-radiativos, internos ao segmento conjugado excitado.

Um elétron excitado, ocupando um estado Sn, relaxa, não radiativamente, em tempos extremamente rápidos (0,1 ps), até o estado singleto (S_1) de menor energia da banda π^* , o LUMO. Este processo recebe o nome de conversão interna (CI). Neste ponto, acontece transição π^* - π que pode ser radiativa ou não radiativa. Se o elétron S₁ decai para o estado fundamental S₀, a recombinação elétron-buraco ocorre com emissão de um fóton de energia igual à Eg do segmento conjugado. Este processo radiativo é a fluorescência. No entanto, estes portadores de carga podem recombinar não radiativamente por meio do acoplamento com a rede e emissão de fônons, em um processo não radiativo. Ainda no LUMO, pode haver o acoplamento entre o estado singleto S₁ e um estado tripleto excitado T_m o que caracteriza o cruzamento intersistema (CIS). O elétron no estado T_m da banda π^* relaxa ao nível tripleto antiligante mais interno T_1 (menor energia), então pode decair radiativamente com a recombinação de portadores e emissão de luz através de fosforescência. Este processo radiativo é pouco eficiente porque, devido ao seu longo tempo de vida, tomam lugar processos não radiativos, mais rápidos, como acoplamento com a rede e emissão de fônons ou transferências a centros supressores (impurezas ou grupos químicos da própria cadeia)¹¹¹. Toda esta discriminação de processos possíveis do estado excitado ilustra-se no diagrama de Jablonski, mostrado na Figura 5.



Figura 5- Diagrama de Jablonski que mostra a excitação de um elétron do nível singleto S_0 fundamental da banda π , mediante AO, para um nível singleto S_n da banda π^* . A partir disso, tomam lugar fenômenos competitivos relacionados ao estado excitado.

Enquanto perdura o estado excitado de um segmento conjugado e acontecem os processos intrínsecos detalhados há pouco e ilustrados no diagrama de Jablonsk (Figura 5),

aparecem processos competitivos, envolvendo segmentos conjugados distintos, e que participam significativamente da relaxação energética. Isto se dá devido à forma condensada como se arranjam as cadeias de PC no estado sólido. É importante relatar que a recombinação elétron-buraco induz relaxação geométrica da rede. Por isso, aparecem modulações na forma de linha da PL que são as progressões vibrônicas derivadas da recombinação excitônica¹³, de forma análoga ao descrito na seção anterior para a AO. Em solução, a natureza hidrofóbica da maior extensão das cadeias poliméricas leva à formação de agregados o que, por sua vez, depende da natureza do solvente. Nos agregados as cadeias encontram-se muito próximas analogamente ao estado sólido por isso a transferência de energia (TE) entre cadeias é notável. O processo de TE ocorre sempre de um segmento de maior energia para um de menor energia e é mais efetivo quanto maior a proximidade entre eles. No caso de PCs, portanto, a TE acontece de um segmento de menor para um de maior conjugação e é mais presente em filmes (estado sólido) do que em soluções. Devido à TE, a PL tem energia sempre menor do que a energia de excitação. A TE pode ocorrer também por tunelamento ou hopping. Portanto, para o entendimento da dinâmica energética do estado excitado, devem-se levar em conta todos os outros processos mostrados no diagrama de Jablonski Figura 5 juntamente à probabilidade de TE.

1.4 Objetivos e motivação deste trabalho

Nesta Tese, apresentam-se dois estudos voltados a áreas distintas de aplicações de PCs: i) estudo da interação entre polieletrólitos conjugados (PEC) e surfactantes em solução aquosa, por exemplo, para a aplicação em biosensores, e ii) estudo da interface entre PC e metais – interface PC/metal,- presente em dispositivos de Eletrônica Orgânica. Embora ambos iniciem novos campos de pesquisa no Grupo de Polímeros Bernhard Gross (GPBG) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP), eles adéquam-se perfeitamente às atividades atualmente desenvolvidas no mesmo. Haja vista que os biosensores se tornaram uma vertente de estudos a que muitos pesquisadores do GPBG se dedicam. As aplicações de filmes ultrafinos (incluindo polímeros) para a detecção agentes biológicos são a principal proposta da rede de pesquisa NanoBio financiada pela CAPES. A NanoBio é formada por esforços

conjuntos de diversos grupos de pesquisa de várias universidades, incluindo vários pesquisadores do IFSC/USP. A interface PC/metal relaciona-se à grande área da Eletrônica Orgânica, que é tradicionalmente uma forte linha de pesquisa do GPBG. Neste caso, os trabalhos estão integrados ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Eletrônica Orgânica – INEO, que é uma rede de colaboração entre diversos grupos de pesquisa do Brasil.

Os estudos desta Tese têm o objetivo de contribuir para o entendimento da organização molecular dos PCs nos dois tópicos investigados ((i) e (ii) acima), que pode ter importantes implicações para as aplicações dos PCs nas respectivas áreas. Na pesquisa sobre detecção de biomoléculas associadas a doenças de grande importância, como por exemplo o mal de Alzheimer¹⁴, as propriedades ópticas (PO) de polieletrólitos conjugados (PEC) constituem um instrumento de sonda do reconhecimento dos agentes causadores. Existem sensores de DNA e de moléculas relacionadas ao material genético¹⁴⁻²⁹ construídos à base de PEC. Nestes casos, as interações ocorrem em solução aquosa e principalmente causam modificações no estado de agregação das cadeias de PECs. Isto gera alterações, nas POs dos PECs, caracterizando o mecanismo de funcionamento do sensor. Resumidamente, os biosensores, que têm as POs de PEC como instrumento de sonda, correlacionam seu funcionamento ao estado de agregação do PEC que, por sua vez, influencia as POs do PEC. Deste modo, o controle sobre o estado de agregação do PEC pode ampliar o limite de detecção dos sensores bem como permitir a construção de novos sistemas. Insere-se neste ponto o estudo das POs de complexos de PEC e surfactantes. Este estudo visa controlar o estado de agregação de PECs, por meio das propriedades interfaciais dos surfactantes, e, com isso, possibilitar a modulação das POs dos PEC para aplicação em biosensores.

Nos dispositivos orgânico-eletrônicos, a interface metal/orgânico tem papel essencial, haja vista que é o local em que se dá a injeção e a coleta dos portadores de carga. Assim sendo, fica simples demonstrar que o entendimento da interface metal/orgânico é fundamental para o desenvolvimento e melhoramento destes dispositvos. Entretanto, em vista da interface encontrar-se muitas vezes nas camadas internas do dispositivo, seu estudo apresenta sérias dificuldades. Por exemplo, como as mesmas moléculas estão presentes na interface e no volume dos materiais, são necessárias ferramentas de análise específicas, capazes de distintiguir as propriedades interfaciais das volumétricas. Por isso, existem poucos estudos na literatura direcionados para este problema. Exatamente neste ponto, o trabalho desta Tese é inovador porque se baseia na espectrocopia vibracional SFG, que é específica à análise de interfaces, aplicada aos contatos PC/metal de dispositivos orgânico-eletrônicos. Este estudo, pela primeira vez na literatura, busca informações sobre a interação entre as partes conjugadas do PC e o metal, devido serem estas as estruturas moleculares ativas no funcionamento dos disposistos. Portanto, esperam-se obter informações sobre a organização e a interação das moléculas na interface, e correlacioná-las aos fenômenos de transferência de carga de dispositivos em funcionamento.

2 Surfactantes e sua interação com PECs

A história reporta, em documentos do século passado, a síntese de moléculas com atividade superficial usadas, para prolongar a duração de mantimentos, no período da primeira guerra mundial . Outras fontes, com data da mesma época, noticiam o uso destes materiais na indústria têxtil ¹⁵. No entanto, relatos, sobre o uso de sabões alcalinos principalmente na limpeza, datam de milênios ¹⁵. Estes últimos resultam da reação entre ácidos graxos, insolúveis em água, e um metal ou base alcalina, produzindo um sal de ácido carboxílico. Não obstante a síntese comum de sabões envolva procedimentos químicos simplificados, em relação às refinadas técnicas atuais de fabricação de surfactantes, é fato que a humanidade estabelece contato há muito tempo com surfactantes sintéticos. O avanço tecnológico, aliado a inovadores métodos de síntese e ao descobrimento de novos surfactantes sintéticos, ampliou os campos de atuação destas moléculas. Na indústria, encontram-se aplicações em óleos de motor e outros lubrificantes, detergentes, produtos de higiene pessoal, em cosméticos, como aditivos em alimentos, em fármacos, etc. Na pesquisa básica, conforme apresentado, relata-se a incorporação de surfactantes em biosensores, estuda-se a interação de surfactantes com

Devido ao caráter distinto das extremidades de sua estrutura química - de um lado prolonga-se uma cadeia hidrofóbica e de outro um grupo hidrofílico – (Figura 6) surfactantes se classificam como moléculas anfifílicas cuja principal propriedade é a atividade interfacial. Basicamente, o mecanismo de interação nas interfaces baseia-se na auto-adsorção do surfactante de forma específica, modificando as tensões interfaciais. Em função do caráter da extremidade hidrofílica, estabelece-se a seguinte classificação para estas moléculas:

- Surfactante catiônico: a extremidade hidrofílica é um íon positivo.
- Surfactante aniônico: a extremidade hidrofílica é um íon negativo.
- Surfactante zwiteriônico: a extremidade hidrofílica contém um íon positivo e outro negativo, formando um dipolo elétrico globalmente neutro.
- Surfactante não-iônico: a molécula é eletricamente neutra, mas a uma de suas extremidades apresenta caráter hidrofílico.



Figura 6 - Estrutura química generalizada de um surfactante ressaltando as extremidades hidrofóbica e hidrofílica que apresentam atividade superficial.

Um importante ponto é o comportamento de surfactantes em soluções aquosas em que se destacam suas propriedades de auto-associação. Em uma solução diluída, as moléculas apresentam-se isoladas (monômeros) e adsorvem em todas as interfaces disponíveis. Então, com incremento da concentração do surfactante em solução, a concentração interfacial dos monômeros atinge saturação e surgem aglomerações com muitos monômeros. Esses agregados auto-organizados podem ter diferentes formas geométricas (esferas, cilindros, planos) dependendo de fatores como a estrutura molecular do surfactante e sua interação com o solvente. O mais simples deles é o agregado esférico, conhecido como micela, que expõe, na superfície externa, as extremidades das moléculas com afinidade pelo solvente e previne, no núcleo, os grupos químicos antagônicos ao solvente. A Figura 7 ilustra de modo geral as duas estruturas micelares existentes: a) se o solvente é polar, os grupos hidrofílicos ficam expostos na superfície externa e b) se o solvente é apolar, os grupos químicos externos são as cadeias hidrofóbicas. Vale ressaltar que a formação de micelas é altamente dependente de fatores termodinâmicos, bem como do ambiente químico da solução. Extensa gama de estudos versa sobre a dinâmica, a conformação, sob diferentes condições, e propriedades de interfaces de surfactantes e micelas, aqui se faz referência a uma pequena parte de tais trabalhos 16-20. A concentração em que se inicia a formação de micelas correlaciona-se especificamente à estrutura química e é um ponto característico de uma solução de surfactante. Uma vez atingido o valor singular de concentração requerido para formação de micelas (critical micelle concentration, cmc, em inglês), coexistem em solução monômeros e micelas. A partir da cmc, o aumento da concentração não altera a concentração de monômeros em solução, apenas acresce o número de micelas. Em concentrações muito acima da cmc, surgem fases líquido-cristalinas, mas que não constituem objeto de estudo desta tese.



Figura 7 – Estrutura esquemática de uma micela em solução cujo solvente é em a) polar e b) apolar.
 Fica evidente que a organização molecular micelar é dependente do solvente porque a extremidade em contato com o meio é determinada pela natureza do solvente assim como o núcleo irá conter as partes moleculares sem afinidade às moléculas do meio.

Neste trabalho, estudam-se soluções aquosas contendo surfactantes e PECs, portanto é relevante descrever pontos fundamentais da interação entre estes materiais. PECs são solúveis em água devido à presença de grupos químicos carregados ao longo de sua cadeia e que impedem o colapso completo da mesma. Contudo marcadamente persistem forças hidrofóbicas induzindo certo enovelamento das cadeias bem como a formação de agregados de PEC organizados com a exposição dos grupos hidrofílicos e prevenção das interações das extensões hidrofóbicas com a água, semelhantemente às micelas (Figura 8). De modo geral, a conformação de agregados de PEC em água estabelece significativa tensão interfacial com o solvente ²¹⁻²⁸.

A partir dessa concisa introdução sobre surfactantes e PEC em solução, estabeleceram-se os fundamentos necessários para discutir a interação entre eles. Ao adicionar-se moléculas de surfactante a uma solução de PEC, ocorre complexa interação entre PEC e surfactante, mediada pela água, haja vista a natureza hidrofóbica da cadeia principal do PEC e da cauda do surfactante bem como o caráter hidrofílico dos grupos iônicos do PEC e da cabeça polar do surfactante. No entanto, cabe acrescentar a importante dependência da natureza iônica do surfactante na interação em vista das cargas elétricas do PEC. Deste modo descrevem-se os casos que podem ocorrer na seguinte ordem: i) surfactante não-iônico e PEC; ii) surfactante iônico e PEC, com cargas de sinais opostos; e iii) surfactante iônico e PEC, com cargas de sinais opostos; e iii) surfactante iônico e PEC, com cargas de mesmos sinais.

2.1 PEC + Surfactante não-iônico

Monômeros de surfactante não-iônico interagem com os agregados de PEC, via forças hidrofóbicas e interações de dipolo, de modo a atenuar as tensões interfaciais com a água ^{15, 21, 22}. Forma-se assim o complexo surfactante + PEC cuja conformação molecular tem os grupos polares de cada molécula, na superfície externa, constituindo a interface com a água e, no núcleo, as porções apolares. Estas estruturas binárias de PEC + surfactante promovem modificações na conformação da cadeia polimérica como as mostradas na Figura 9. A adsorção do surfactante rompe os agregados poliméricos, separando as cadeias e formando o complexo PEC+surfactante em que se atenuam as interações intracadeias (Figura 9). A cadeia polimérica não se alonga necessariamente devido à adsorção de moléculas de surfactante, pois isto depende da sua rigidez intrínseca²². Na solução contendo o complexo PEC+surfactante não iônico, o aumento da concentração de surfactante, de modo a atingir sua cmc, pode induzir regiões, ao longo da cadeia polimérica, com maior concentração de surfactante. Isto equivale à formação de micelas mistas, ou seja, que contêm parte da cadeia apolar do polímero em seu núcleo. No caso de PEC mais flexíveis, a cadeia pode assumir muitas conformações possíveis e a literatura especializada chama a cadeia de PEC com micelas anexadas de colar de pérolas (do inglês, "pearl-necklace") (Figura 9). Neste caso, a distância entre cadeias poliméricas aumenta porque o volume da estrutura é maior.



Figura 8 – Estrutura esquemática de um agregado com 2 cadeias de PEC: uma azul e uma preta. As bolinhas preenchidas de verde representam os grupos iônicos anexados.



Figura 9 – Formação de complexos de PEC+surfactante não iônico para 2 casos cujas concentrações de surfactante são diferentes: i) Seta 1 – complexo surfactante nãoiônico + PEC; ii) Seta 2 – complexo com micelas anexadas devido ao aumento da concentração de surfactante (conformação Colar de Pérolas).

2.2 PEC + surfactante iônico com cargas de sinais opostos

A conformação do complexo PEC + surfactante iônico, sendo o sinal da carga de um contrário ao do outro, estabelece atração eletrostática, mas forças hidrofóbicas são ainda relevantes nesta interação. Existe notável dependência da estequiometria entre as cargas de cada material. No caso de agregados de PEC, a quase completa ou total neutralização das cargas de um agregado leva a maior condensação entre as cadeias que o compõem, significando o colapso do agregado – etapa 1 da Figura 10. No entanto, a adição de mais moléculas de surfactante, devido às interações hidrofóbicas, leva à ruptura do agregado via repulsão eletrostática entre as cadeias de PEC recobertas pelo surfactante adsorvido. Isto

constitui a formação do complexo PEC+surfactante representado pela etapa 2 da Figura 10. Ao exemplo do que ocorre na interação entre surfactante não iônico e PEC, o aumento da concentração de surfactante, até a cmc onde coexistem monômeros e micelas dispersos no volume, forma um complexo com micelas anexadas, o Colar de Pérolas (seta 3 da Figura 10). Entretanto, nesta última conformação, regiões a cadeia de PEC, pouco recobertas por monômeros de surfactante, por atração eletrostática, podem dobrar-se contornando a superfície de sinal contrário de uma micela.



Figura 10 - Formação do complexo surfactante iônico + PEC, em que as cargas de cada material têm sinais contrários. A seta 1 mostra o complexo colapsado de um agregado devido neutralização das cargas. A seta 2 mostra a reorganização do complexo, devido ao aumento da adsorção de moléculas de surfactantes, resultando em ruptura eletrostática dos agregados de PEC e cadeias poliméricas mais estendidas. A seta 3 ilustra o complexo PEC+surfactante com micelas anexadas (Colar de Pérolas).

2.3 PEC+surfactante iônico com cargas de mesmo sinal

Não existem muitos relatos sobre a interação entre PEC e surfactantes iônicos com cargas de mesmo sinal. Por isso, a discussão que segue baseia-se em comparações com as outras modalidades de interação descritas e nos resultados deste trabalho (Cap 7). Conquanto a repulsão eletrostática dificulte tal interação, as forças hidrofóbicas devem induzir a adsorção das moléculas de surfactante sobre regiões apolares dos agregados de PEC.

Se esta interação supera a repulsão eletrostática, acontece a ruptura do agregado e formam-se complexos PEC+surfactante em que monômeros de surfactante recobrem as extensões hidrofóbicas das cadeias poliméricas. Assim diminui-se a tensão interfacial entre as estruturas poliméricas e a água devido ao revestimento hidrofílico adquirido na formação do complexo, ver Figura 11. Esta estrutura incrementa a densidade linear de carga total ao longo do complexo PEC+surfactante, aumentando a repulsão entre segmentos da cadeia do PEC, que adota então uma conformação mais estendida na presença do surfactante. Admite-se que na cmc possa formar complexos PEC+surfactante com micelas anexadas e posicionadas preferencialmente nas regiões mais apolares do complexo.



Figura 11 - A seta 1 mostra a ruptura do agregado e formação do complexo PEC+surfactante ambos com cargas de mesmo sinal. A seta 2 indica a evolução do complexo PEC+surfactante, a partir do aumento da concentração de surfactante, e mostra o complexo com micelas anexas (Colar de Pérolas).

3 Interfaces PC-metal e Espectroscopia SFG

Atualmente direciona-se muita atenção à aplicação de PCs em dispositivos eletrônicos, inserindo na vanguarda da Eletrônica Orgânica. Em essência, PCs são materiais que combinam as propriedades elétricas e ópticas de semicondutores, com as propriedades químicas e mecânicas de polímeros. Por isso, possuem elevado potencial tecnológico, como dispositivos optoeletrônicos (diodos poliméricos emissores de luz – PLED³⁰ transistores por efeito de campo - FET³¹) e, portanto, figuram centralmente na pesquisa mundial em materiais de alto desempenho. Por exemplo, as células fotovoltaicas de polímeros conjugados devem receber um merecido destaque. Nestes dispositivos, os materiais em questão absorvem energia eletromagnética e convertem-na em energia elétrica o que consiste em um processo de geração de energia limpa. Contudo esta funcionalidade dos PCs ainda encontra grande disparidade se comparada à maior eficiência de células fotovoltaicas de materiais inorgânicos ³²⁻³⁴. Os dispositivos eletrônicos de alta complexidade construídos à base de compostos de PCs emissores de luz (como mostradores de televisores e celulares, por exemplo), não obstante tenham alcançado avanços expressivos, apresentam pontos de restrição que se contrapõem à sua produção em escala industrial, por exemplo, seu o tempo de vida do dispositivo de funcionamento e eficiência ³⁵. As causas desses efeitos limitantes à eficiência dos dispositivos requerem ser investigadas, em essência, para a melhoria dos seus desempenhos. O que se transforma em trabalho da ciência básica porque através de ferramentas científicas específicas podem-se sondar os processos físicos e químicos da estrutura interna dos mesmos.

Na estrutura de um dispositivo invariavelmente existe a interface metal/orgânico (Al, Au, Ca / polímero conjugado), onde efetivamente ocorre a injeção de portadores de carga essenciais para o seu funcionamento. Por isso a evolução do conhecimento em Eletrônica Orgânica está estritamente relacionada aos fenômenos físicos, estrutura química e morfologia, presentes na interface metal/PC (encontradas em todos os dispositivos fotovoltaicos de PCs e em PLEDS). Entretanto, até o momento, estudos na literatura ³³⁻³⁹ que descrevem fenômenos fundamentais na interface, como recombinação e injeção de portadores, ainda não o fizeram, com a clareza necessária principalmente devido à pouca, ou mesmo inexistente, especificidade das técnicas de investigação empregadas, aos fenômenos de interface. Como

ferramenta central de investigação da interface, frequentemente aparecem técnicas de espectroscopia de fotoelétrons, como X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) e Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) ^{35,36}. Estes resultados apontam desde reações químicas com formação de ligações covalentes entre metal/polímero como fenômenos de dopagem do polímero. Contudo algumas características destas técnicas restringem-nas para a análise de interfaces e empobrecem ou mesmo desqualificam suas respostas. Por exemplo, desde que a interface é o encontro de dois meios de espessura determinada, o fotoelétron, vindo de um grupo interfacial, percorre a espessura de um dos meios, no caso dispositivos a camada poderia ser metal ou polímero, até chegar ao detector. Para que isso não atenue significativamente o feixe de fotoelétrons, requer-se que a espessura da camada atravessada, quer seja de metal ou de polímero, seja da ordem de no máximo dezenas de Angstrons. Isso dificulta sobremaneira a fabricação da amostra, cuja estrutura pode diferir daquela presente em um dispositivo real (por exemplo, um filme metálico ultrafino pode ser composto de ilhas metálicas e regiões vazias). Outro ponto desfavorável ao uso de XPS e UPS para o problema em questão, é que as duas técnicas mencionadas usam radiações de altas energias que facilmente danificam as interfaces com materiais orgânicos. Também existem estudos, em que filmes finos de polímeros conjugados cobertos por poucas camadas de metal são analisados via Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), e que, embora exista a impossibilidade de separar o sinal da interface do sinal do volume, apontam evidências de reações químicas na interface metal/orgânico³⁷. Encontra-se a mesma indicação de reação química em estudos através da técnica Surface-Enhanced Ramam Scattering (SERS)³⁸. Entretanto, para SERS, novamente a requisição de finas camadas poliméricas é fator restritivo. Existem ainda estudos teóricos que afirmam sobrevir somente fenômenos de dopagem e de difusão do metal na interface ³⁹. Por outro lado, relatam-se cálculos baseados na ligação química entre PC e Al⁴⁹. Deste modo, tanto as restrições experimentais descritas como as divergências entre reação química ou dopagem na interface metal/orgânico, juntamente à falta de informação estrutural no nível molecular, mostram que estudos mais direcionados e específicos são necessários. Neste contexto, propõe-se investigar a interface metal/PC, em escala molecular, por meio da espectroscopia SFG, o que é sobremaneira relevante visto que reações químicas ou fenômenos de dopagem modificariam espectros vibracionais de grupos moleculares interfaciais de forma distinta e específica, possibilitando suas identificações. No caso de reações químicas interfaciais, esperam-se mudanças dramáticas dos modos vibracionais que facilmente se reconhece via SFG. Além disso, a espectroscopia SFG permite obter informações sobre a orientação molecular do PC nas interfaces metálicas dos dispositivos. Tal caracterização

permitirá a construção de dispositivos com um refinado e diferenciado controle da arquitetura molecular.

Na próxima seção, uma breve introdução versa sobre pontos fundamentais da estrutura e funcionamento de dispositivos eletrônicos à base de PCs. Em sequência, uma está uma seção sobre a teoria da espectroscopia SFG, ressaltando apenas os pontos principais, estabelecem-se os fundamentos para o entendimento dos resultados e conclusões do trabalho sobre as interfaces PC/metal.

3.1 Aspectos da estrutura de dispositivos poliméricos

A estrutura simplificada de um dispositivo polimérico está na Figura 12. A arquitetura de construção consiste na sobreposição, a partir de um substrato transparente, de camadas de: i) um óxido condutor transparente, geralmente ITO ou FTO, que será um dos eletrodos; ii) uma ou mais camadas de PC e iii) o eletrodo metálico. A aplicação de uma DDP (ΔV , na Figura 12) entre os eletrodos estabelece um campo elétrico entre eles que, por sua vez, atravessa todas as camadas poliméricas.



Figura 12 – Estrutura de um dispositivo considerando a forma mais simples de construção. À esquerda, estão as camadas compostas de diferentes materiais, cada uma com espedífica função, e que, na estrutura do dispositivo, formam algumas das interfaces de interesse neste trabalho.

A face que contém a o substrato recoberto com o óxido condutor transparente é a que recebe energia eletromagnética, quando o dispositivo é fotovoltaico, ou que permite a passagem de luz gerada por processos de recombinação de portadores no PC, no caso de

dispositivos poliméricos emissores de luz (em inglês, Polymeric Light Emitting Device - PLED).

Em dispositivos poliméricos fotovoltaicos 44-48, em linhas gerais, a dinâmica energética ocorre quando um portador da banda π , em hipótese, no HOMO, adquire, via estímulo radiativo, a energia no mínimo igual à Eg, e faz a transição para algum nível da banda π^* . Como conseqüência, cria-se um buraco na banda π . Mediante a ação de um campo elétrico interno ao dispositivo (built-in field), elétron e buraco deslocam-se no segmento conjugado em sentidos opostos. Ao encontrarem a interface coletora de elétrons e de buracos, geralmente formadas por um metal e um óxido condutor transparente, respectivamente, originam a corrente elétrica a partir de energia eletromagnética absorvida. Cabe comentar que na condução de portadores em dispositivos fotovoltaicos existem processos mais complexos que limitam sua eficiência de conversão, como a recombinação elétron-buraco e perdas resistivas durante o transporte de cargas. Já em dispositivos que usam PCs como meio emissor de luz⁴⁴⁻⁴⁷, portadores de natureza distinta (elétrons ou buracos) são injetados, por meio da interface metal/PC, diretamente na banda π^* e na banda π . Da recombinação destes portadores, por exemplo, de um elétron no LUMO com um buraco no HOMO, deriva a emissão de radiação cuja energia é igual à Eg. Neste caso, vale ressaltar que existe a competição entre os processos de recombinação radiativa e de relaxação não radiativa (por exemplo, presença de impurezas, como centros de extinção de energia, ou mesmo, estados de agregação) cujas ocorrências respeitam às taxas de probabilidade de cada um. Esta é a dinâmica de relaxação que ocorre em dispositivos poliméricos emissores de luz (como PLED's). É notável que a interface metal/PC é de extrema importância em dispositivos orgânicos, pois nela ocorrem a injeção ou captura de portadores, conforme o tipo de dispositivo. Por isso investigam-se também interfaces em que a face metálica forma-se por mais de um material ou mesmo interfaces $PC/orgânico^{48}$.

Na interface metal/PC⁴⁴, o nível de Fermi de cada material tende a se igualar implicando em alteração na estrutura energética do dispositivo. Para tanto, portadores transferem-se de um material para outro e acumulam-se proximamente à interface. Existem alguns modelos da interface que, de modo bastante simplificado, levam em conta a natureza dos materiais, neste caso metal ou polímero, e que descrevem a formação de dois diferentes tipos de contados: i) o Contato Bloqueador, se a função trabalho do PC é maior do que a do metal, assim, elétrons do metal são injetados no PC, onde se acumulam criando uma região de alta densidade eletrônica, e consequentemente formando uma barreira para injeção adicional de elétrons do metal para o PC; e ii) o Contato Ôhmico, se a função trabalho do metal é maior

do que a do PC, então, injetam-se elétrons do PC no metal, o que gera uma região de alta densidade de portadores positivos no PC, de modo que a injeção de elétrons do metal para o PC ocorre sem barreira. Os dois processos levam ao estabelecimento de um campo elétrico, interno ao dispositivo (*built-in field*), presente na região interfacial, ver Figura 13.

Devido ao acúmulo de carga em determinada região da interface, chamada de região de depleção, a dinâmica de relaxação e condução de portadores pode ter comportamento diverso daquele apresentado pelos materiais isolados. A formação de estados superficiais, armadilhas de interface e impurezas próximas à interface são agentes, por exemplo, que influenciam os processos físicos envolvidos. Fica estabelecido, portanto, o crucial papel da interface metal/PC para quaisquer dispositivos.



Figura 13 - Transferência de carga e tipos de contatos formados pela junção metal/PC.

3.2 Fundamentos Teóricos de SFG

A interface separa e conecta dois meios distintos e, por isso, invariavelmente, envolve-se em quaisquer interações que demandem transferência de massa e/ou energia entre eles. Neste estudo, o problema da interface relaciona-se às propriedades estruturais que, por exemplo, são composição química, orientação molecular, ligações de hidrogênio e outras forças de interação.

É provável que a natureza assimétrica do arranjo molecular da interface lhe confira um comportamento próprio e diferenciado do apresentado pelas moléculas no volume. Propriedades de interface que se correlacionam diretamente com transferência de energia, como gap de energia, e que dirigem o movimento de massa, como potenciais de superfície, têm valor diferente daqueles assumidos no volume. Deste modo, uma ferramenta específica capaz de sondar isoladamente a interface destaca-se como de particular relevância, tanto para o avanço do conhecimento de ciência básica como também para a evolução tecnológica. Neste contexto, introduz-se a técnica de Espectroscopia por Geração de Soma de Frequências (ou simplesmente Espectroscopia SFG, do inglês Sum-Frequency Generation) que se fundamenta na resposta não linear de segunda ordem da matéria sob interação com radiações de alta intensidade. Esta resposta advém da susceptibilidade não linear de segunda ordem $(\chi^{(2)})$ do material, cujas propriedades de simetria tornam $\chi^{(2)}$ não nulo apenas em meios com quebra de simetria de inversão, o que necessariamente acontece nas interfaces. Líquidos, gases, sólidos amorfos (como polímeros e vidros) e diversos cristais apresentam as moléculas do volume dispostas de modo centrossimétrico e/ou isotrópico, o que permite simetria de inversão e fazem nula a susceptibilidade não linear de segunda ordem. Entretanto, a descontinuidade do arranjo molecular nas interfaces, quebra a simetria de inversão e habilita $\chi^{(2)}$. Deste modo, a propriedade $\chi^{(2)}$ destes materiais localiza-se nas suas interfaces, de onde provém o sinal SFG, sem contribuições do volume.

A técnica de espectroscopia SFG aqui usada trata-se de uma espectroscopia vibracional porque se excitam as ressonâncias vibracionais de $\chi^{(2)}$. Por isso a configuração SFG basicamente usa um feixe laser sintonizável no infravermelho médio (2300 – 10000 nm) - região em que se concentram a maior parte dos modos vibracionais de interesse das moléculas orgânicas estudadas - juntamente a outro feixe laser de frequência fixa no visível (neste caso, em 532 nm) que promove excitação eletrônica a um estado virtual. Estas duas radiações, ao interagirem simultaneamente com a matéria, provam a susceptibilidade não-

linear de segunda ordem. A partir da variação espectral do feixe infravermelho, obtém-se o espectro SFG, em que picos, ou mesmo bandas, atribuem-se às ressonâncias de modos vibracionais encontrados naquela faixa de varredura. Geralmente a estrutura de uma molécula compõe-se de diferentes grupos químicos, cada um com assinaturas vibracionais bem definidas. As identificações destes modos no espectro SFG permitem concluir, qualitativamente, quais grupos químicos apresentam orientações preferenciais na interface. Adicionalmente, se conhecidas as propriedades não lineares destes grupos químicos assinalados, pode-se determinar via espectroscopia SFG, o ordenamento molecular de modo quantitativo.

Na próxima seção, descrevem-se brevemente os fundamentos teóricos da susceptibilidade não linear de segunda ordem. Discutem-se suas propriedades de simetria dependendo da estrutura do material em que ocorre a interação radiação-matéria. E, de modo geral, detalha-se a descrição teórica que deriva a forma vibracional-ressonante de $\chi^{(2)}$,

3.3 A Susceptibilidade Não-linear de Segunda Ordem

A incidência das duas radiações de freqüências diferentes provoca a excitação molecular que se representa pelo diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 14. No caso de SFG⁵⁰, a excitação com energia no infravermelho provoca a transição do estado vibracional fundamental para um estado vibracional excitado. Dependendo da densidade de estados eletrônicos da molécula, pode-se alcançar estados eletrônicos excitados ressonantes, em que a configuração eletrônica é diferente; ou podem-se acessar estados virtuais, em que a não ocorre absorção para um estado eletrônico bem definido.

A excitação no infravermelho leva ao movimento relativo dos núcleos, o que pode gerar variação no dipolo molecular. A excitação com energia no visível provoca uma mudança na configuração eletrônica do estado fundamental para uma geometria que pode caracteriza um estado eletrônico excitado ressonante ou virtual (dependendo da molécula, conforme comentado). Esta alteração na configuração eletrônica corresponde ao efeito da polarizabilidade molecular. A relaxação energética do estado virtual para o estado fundamental se dá com a emissão de um fóton de frequência igual à soma das duas freqüências de excitação.



Figura 14 - O diagrama de níveis de energia mostra o aperecimento dos estados vibracionais que são um dos fatores que diferenciam átomos e moléculas. À direita, representa-se a interação dos feixes infravermelho e visível promovendo a molécula a um estado eletrônico virtual excitado. Este último estado, ao decair radiativamente, emite um fóton com frequência (ou energia) igual à soma dos fótons dos feixes incidentes.

As modificações na configuração eletrônica, devido às duas excitações, geram a polarização da molécula (Equação 3[•]) cujo efeito de segunda ordem (Equação 4) relaciona-se à geração de soma de frequências. A susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$, que acompanha a potência quadrática do campo elétrico, representa a resposta da matéria ⁵¹.

^{*} As equações estão sistema gaussiano.

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \overleftarrow{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E}^2 + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \dots$$
(3)

$$\vec{P}^{(2)} = \overleftarrow{\chi}^{(2)} : \vec{E}^2 \tag{4}$$

$$\vec{E}(r,t) = \vec{\varepsilon}_1(r)e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_1 t)} + \vec{\varepsilon}_2(r)e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_2 t)} + c.c.$$
⁽⁵⁾

Na Equação 4, o campo elétrico \vec{E} (Equação 5) é o resultante da soma dos vetores campos elétricos das radiações eletromagnéticas incidentes de frequências respectivamente localizadas no visível (ω_1 e no infravermelho médio (ω_2). A potência quadrática de \vec{E} induz 4 diferentes termos com específicas freqüências na polarização de segunda ordem. Cada um deles, por sua vez, relacionado a específicas transições eletrônicas ^{50,51}, é na verdade um fenômeno de óptica não linear. A seguir constam seus nomes e frequências:

- Geração de Segundos Harmônicos Second Harmonic Generation (SHG) – em que a polarização oscila com o dobro das freqüências incidentes;
- ii) Geração de Diferença de Freqüências Difference Frequency Generation (DFG) – em que a polarização oscila em uma freqüência igual a diferença entre as freqüências incidentes;
- iii) Retificação Óptica Optical Retification (OR) em que a polarização é constante; e
- iv) Geração de Soma de Freqüências Sum-Frequency Generation (SFG) em que a polarização oscila em uma freqüência igual a soma das as freqüências incidentes.

As expressões das polarizações SHG, DFG, OR e SFG estão no conjunto de (Equações 6 a - d).

$$\vec{P}_{SHG}^{(2)} = \overleftarrow{\chi}^{(2)} : \left(\varepsilon_1^2(r) e^{i2(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega_1 t)} + \varepsilon_2^2(r) e^{i2(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega_2 t)} + c \cdot c \right)$$

$$\vec{P}_{DFG}^{(2)} = \overleftarrow{\chi}^{(2)} : \left(\varepsilon_1(r) \varepsilon_2^*(r) e^{i[(\vec{k}_1 - \vec{k}_2).\vec{r} - i(\omega_1 - \omega_2)t]} + cc \right)$$
(6b)

$$\vec{P}_{OR}^{(2)} = 2\overleftarrow{\chi}^{(2)}: \left(\varepsilon_1(r)\varepsilon_1^*(r) + \varepsilon_2(r)\varepsilon_2^*(r)\right)$$
(6c)

$$\vec{P}_{SFG}^{(2)} = \vec{\chi}^{(2)} : (\varepsilon_1(r)\varepsilon_2(r)e^{i[(\vec{k}_1 + \vec{k}_2).\vec{r} - i(\omega_1 + \omega_2)t]} + cc)$$
(6d)

As componentes cartesianas da polarização de segunda ordem representativa de SFG, em acordo com o sistema de coordenadas da Figura 16, determinam-se pela Equação 7, em que os campos elétricos têm a mesma dependência temporal e espacial da Equação 5. A Equação 7 mostra que $\tilde{\chi}^{(2)}$ é um tensor de posto 3, cujos 27 elementos obedecem a específicas propriedades de simetria, discutidas a seguir na seção 3.4.

$$\vec{P}_{SFG,i}^{(2)} = \sum_{i}^{x,y,z} \sum_{j}^{x,y,z} \sum_{k}^{x,y,z} \chi_{ijk}^{(2)} (\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) : E_{j,1} E_{k,2}$$
(7)

O formalismo que descreve a expressão de $\beta_{r,lmn}^{(2)}$ em escala microscópica baseiase na teoria da matriz de densidade de estados com abordagem de teoria da perturbação dependente do tempo em segunda ordem ^{50,52 - 55}. No presente trabalho, devem-se considerar as ressonâncias vibracionais com a radiação infravermelha. Isto torna possíveis importantes aproximações ^{50, 52 - 56} que simplificam sobremaneira a expressão de $\beta_{r,lmn}^{(2)}$ dada pela Equação 8. Esta equação demonstra a dependência de $\beta_{r,lmn}^{(2)}$ com os modos vibracionais da molécula $\omega_{g1g0}^{(s)}$. Em $\beta_{r,lmn}^{(2)}$, os índices l,m e n são as coordenadas (eixos) moleculares. É importante notar a dependência de $\beta_{r,lmn}^{(2)}$ com a derivada do operador dipolo infravermelho μ com respeito à coordenada generalizado Q_s , $\frac{\partial \mu_{gg}(n)}{\partial Q_s}$. Este operador atua entre um estado vibracional excitado, **g1**, e o estado vibracional fundamental, **g0**. Outro termo importante da Equação 8 é a derivada da polarizabilidade com respeito à Q_s , $\frac{\partial \alpha_g(lm)}{\partial Q_s}$. A mudança da configuração eletrônica devido à excitação visível contabiliza-se na expressão da polarizabilidade mostrada na Equação 9. Nesta equação, o operador μ atua nas transições entre o estado eletrônico fundamental **g** e os estados eletrônicos excitados **e**'s.

$$\beta_{r,lmn}^{(2)} = \frac{2}{\hbar} \sum_{s} \frac{\left[\frac{\partial \alpha_g(lm)}{\partial Q_s}\right]_0 \left[\frac{\partial \mu_{gg}(n)}{\partial Q_s}\right]_0 \left|\langle \Theta_{g_0} | Q_l | \Theta_{g_1} \rangle\right|^2}{\left[\omega_{g_1g_0}^{(s)} - \omega_{Ir} - i\Gamma_{g_1g_0}^{(s)}\right]}$$
(8)

$$\alpha_g(l,m) = \frac{1}{\hbar} \sum_e \frac{\mu_{ge}(m)\mu_{eg}(l)}{\omega_{eg} - \omega_{Ir} - \omega_{vis}} + \frac{\mu_{ge}(l)\mu_{eg}(m)}{\omega_{eg} + \omega_{Ir} + \omega_{vis}}$$
(9)

A absorção da radiação infravermelha e o espalhamento Raman têm suas intensidades respectiva e diretamente proporcionais ao módulo quadrado de $\frac{\partial \mu_{gg}(n)}{\partial Q_s} e \frac{\partial \alpha_g(lm)}{\partial Q_s}$. O produto destes dois últimos termos, que aparece na expressão para $\beta_{r,lmn}^{(2)}$ (Equação 8), implica que ambos devem ser não nulos para que exista atividade SFG. Ou seja, um modo vibracional somente é ressonante (ativo) em SFG se simultaneamente também se pronuncie nos espectros de absorção de infravermelho e espalhamento Raman.

O índice **r**, na propriedade microscópica $\beta_{r,lmn}^{(2)}$, indica a parcela ressonante, porque, na espectroscopia SFG, outras contribuições, como ressonâncias de outros modos fora da região de interesse e interferências do substrato, constituem a parcela não ressonante, $\beta_{nr,lmn}^{(2)}$ que, em muitos casos, é significante. Por exemplo, em amostras de substratos metálicos, $\beta_{nr,lmn}^{(2)}$ pode ser complexo o que causa relevantes interferências no espectro de SFG (maiores detalhes mostram-se na seção 75). Portanto se estabelece a Equação (10) em que constam estas 2 parcelas.

$$\beta_{lmn}^{(2)} = \beta_{r,lmn}^{(2)} + \beta_{nr,lmn}^{(2)} \tag{10}$$

A correspondência entre a susceptibilidade não linear de segunda ordem macroscópica e a microscópica faz-se por meio da transformação das coordenadas

moleculares (l, m, n) para as coordenadas do laboratório (i, j, k). Assim obtém-se a expressão de $\chi_{ijk}^{(2)}$ (Equação 11) em que aparece a densidade superficial de moléculas N e o termo entre kets que é exatamente a matriz de transformação de coordenadas. Aqui vale ressaltar uma importante propriedade da espectroscopia SFG: uma vez conhecidas as não linearidades do grupo molecular ressonante, $\beta_{lmn}^{(2)}$, a aquisição do $\chi_{ijk}^{(2)}$ via sinal SFG possibilita a determinação da orientação molecular. O procedimento para a análise quantitativa do ordenamento é mais complexo e descreve-se mais detalhadamente na seção de resultados.

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \sum_{lmn} < (\hat{\iota}.\,\hat{l})(\hat{j}.\,\hat{m})(\hat{k}.\,\hat{n})) > \beta_{lmn}^{(2)}$$
(11)

3.4 Implicações de Simetria para a Susceptibilidade Não Linear de Segunda Ordem

Em um meio centrossimétrico e isotrópico, o valor de $\chi_{ijk}^{(2)}$ deve ser invariante mediante simetria de inversão ^{50,52 - 54}, ou seja:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{-i-j-k}^{(2)} \tag{12}$$

Contudo, por ser um tensor de posto 3, $\chi_{ijk}^{(2)}$ tem a propriedade de inversão do sinal dos eixos conforme a Equação 13 (que é um caso particular da Equação 11):

$$-\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{-i-j-k}^{(2)} \tag{13}$$

Somente existe concordância entre as Equações 12 e 13 quando $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$. Assim, em meios centrossimétricos e/ou isotrópicos, em outras palavras, meios com simetria de inversão, a espectroscopia SFG tem intensidade nula. Contudo na interface, onde obrigatoriamente ocorre quebra de simetria de inversão, pode existir sinal SFG não nulo. Vale destacar que, se a molécula apresenta simetria de inversão, $\chi_{lmn}^{(2)} = 0$ e portanto a intensidade SFG é nula, mesmo na interface.

Particularmente, moléculas poliméricas acomodam-se em específicas orientações nas interfaces. Por exemplo, em um filme polimérico que forma interface com o ar, em média as moléculas arranjam-se isotropicamente no plano **xy** (Figura 15). Assim, de acordo com as Equações 12 e 13, são nulos todos os $\chi_{ijk}^{(2)}$'s com simetria ao longo de x e y, ou seja, todos $\chi_{ijk}^{(2)}$'s escritos somente com os índices x e y. Isto quer dizer que as operações de simetria de inversão dos eixos x \rightarrow -x e y \rightarrow -y resultam, simultaneamente, em invariância e troca de sinal dos $\chi_{ijk}^{(2)}$'s da interface, em que os índices i, j e k somente representam as coordenadas x e y, assim como acontece em meios centrossimétricos (Equações 12 e 13). Entretanto, a organização de moléculas desta interface, ao longo do eixo z, contém evidente descontinuidade, a fronteira entre um meio e outro, que impede a completa simetria de inversão. Por isso interfaces isotrópicas recebem classificação no grupo de simetria C_∞. Neste caso, a operação de simetria z \rightarrow -z gera modificações nos $\chi_{ijk}^{(2)}$'s, e faz com que sejam não nulos. No entanto, é essencial acrescentar que a isotropia do plano xy e a propriedade de que um tensor torna-se invariante, através da troca simultânea do sinal de 2 de seus índices ^{50,52 -⁵⁶, reduzem os 27 termos da soma:}

$$\sum_{i}^{xyz} \sum_{j}^{xyz} \sum_{k}^{xyz} \chi_{ijk}^{(2)}$$

aos 7 termos que seguem:

$$\chi_{zxx}^{(2)}, \ \chi_{zyy}^{(2)}, \ \chi_{xzx}^{(2)}, \ \chi_{yzy}^{(2)}, \ \chi_{xxz}^{(2)}, \ \chi_{yyz}^{(2)} e \ \chi_{zzz}^{(2)}$$
(14)

A isotropia do plano xy ainda implica que o eixo x é equivalente ao y, levando o tensor $\chi_{ijk}^{(2)}$ a apenas 4 elementos independentes:

$$\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}, \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} e \chi_{zzz}^{(2)}$$
(15)



Figura 15- Representação esquemática da orientação de um filme polimérico no sistema de eixos do laboratório. Grupo de simetria C_{∞} . A ilustração da esquerda é uma perspectiva macroscópica da interface. A figura da direita representa uma ampliação de uma região, no nível molecular, mostrando que, no plano XY, existe um arranjo molecular isotrópico, mas que, ao longo do eixo z, existe quebra da simetria de inversão.

3.5 Generalização das Equações de Onda em um Meio Não-Linear

Em um contexto mais generalizado, a interação de radiações eletromagnéticas coerentes com a matéria induz a polarização do material, Equação 3. As ordens relevantes da polarização apreciam-se em função da intensidade das radiações de excitação. Por exemplo, se o campo elétrico resultante, que é a soma dos campos elétricos de cada radiação, é muito menor que o campo elétrico experimentado pelos elétrons nas moléculas, tornam-se significativos apenas os fenômenos ópticos lineares usuais (absorção e refração). Entretanto, quando a intensidade do campo elétrico da radiação torna-se próximo do campo elétrico intramolecular, os fenômenos ópticos não lineares podem passar a ser significativos. Do ponto de vista do eletromagnetismo clássico, a equação de onda, Equação 16, deriva as radiações emitidas pela oscilação da polarização do material. Considerando cada ordem de polarização, aparece um termo de acoplamento entre as radiações emitidas e as incidentes. Ele é resposta da matéria à interação com a radiação e que se traduz na susceptibilidade não linear daquela
ordem. Por exemplo, as expressões do campo elétrico SFG contêm explicitamente a susceptibilidade não linear de segunda ordem, conforme previamente comentado. Deste ponto em diante, discute-se sucintamente os pontos principais que levam à intensidade SFG, a partir da contribuição de segunda ordem para a polarização não linear.

$$\left[\nabla \mathbf{x}(\nabla \mathbf{x}) + \frac{\mathbf{n}(\omega)}{\mathbf{c}^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right] \vec{E}(r,t) = \frac{-4\pi}{\mathbf{c}^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}(r,t)$$
(16)

No caso de SFG, a polarização do material irradia 3 ondas eletromagnéticas de freqüências: i) infravermelha (mesma freqüência do feixe infravermelho incidente); ii) visível (mesma freqüência do feixe visível incidente) e iii) soma (freqüência igual à soma das freqüências incidentes). Portanto, ao substituir-se a Equação 17 na Equação 16, com w = 3, considerando as polarizações de primeira e segunda ordens, Equação 18a, juntamente à expressão de $\chi^{(1)}(\omega_l)$ da Equação 18b, obtém-se o conjunto de Equações 19a - 19c.

$$\vec{E}(r,t) = \sum_{l=1}^{W} \varepsilon_l(r) e^{i(\vec{k}_l \cdot \vec{r} - \omega_l t)} + c.c.$$
⁽¹⁷⁾

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}; \vec{E}^2$$
(18a)

$$\chi^{(1)}(\omega_l) = \frac{(\epsilon(\omega_l) - 1)}{4\pi}$$
(18b)

$$\left[\nabla \mathbf{x}(\nabla \mathbf{x}) - \frac{\epsilon(\omega_1)\omega_1^2}{c^2}\right]\vec{\varepsilon}_1 = \frac{4\pi}{c^2}\vec{P}^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2)\vec{\varepsilon}_1$$

(sendo: $\vec{P}^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2) = \overleftarrow{\chi}^{(2)}: E_2^*E_3$) (19a)

$$\left[\nabla \mathbf{x}(\nabla \mathbf{x}) - \frac{\epsilon(\omega_2)\omega_2^2}{c^2}\right]\vec{\varepsilon}_2 = \frac{4\pi}{c^2}\vec{P}^{(2)}(\omega_2 = \omega - \omega_1)\vec{\varepsilon}_2$$

(sendo: $\vec{P}^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2) = \overleftarrow{\chi}^{(2)}: E_1^*E_3$) (19b)

$$\left[\nabla x(\nabla x) - \frac{\epsilon(\omega_{3})\omega_{3}^{2}}{c^{2}}\right]\vec{\varepsilon}_{3} = \frac{4\pi}{c^{2}}\vec{P}^{(2)}(\omega_{3} = \omega_{1} + \omega_{2})\vec{\varepsilon}_{3}$$
(sendo: $\vec{P}^{(2)}(\omega = \omega_{1} + \omega_{2}) = \overleftarrow{\chi}^{(2)}: E_{1}E_{2}$) (19c)

As Equações 19a – 19c referem-se respectivamente ao campo elétrico emitido pela oscilação da polarização na freqüência: i) visível (índice 1), ii) infravermelha (índice 2) e iii) soma (índice 3). A solução do conjunto de equações acima, tomadas condições de contorno para os feixes emitidos por reflexão, leva às expressões dos campos elétricos E_1 , E_2 e E_3 . A direção de propagação da radiação na frequência soma ω_3 tem uma direção bem definida, dada pela lei de Snell não-linear (Equação 20), que resulta da condição de casamento de fases ao longo do plano da interface. A intensidade SFG (Equação 21) é proporcional ao módulo quadrado do campo E_3 que oscila na freqüência soma.

$$n_1\omega_1\sin\beta_1 + n_2\omega_2\sin\beta_2 = n_3\omega_3\sin\beta \tag{20}$$

$$I_{SFG}(\omega_{3} = \omega_{1} + \omega_{2}) = \frac{8\pi^{3}\omega_{3}^{2}sec^{2}(\beta)}{c^{3}n_{1}(\omega_{3})n_{1}(\omega_{1})n_{1}(\omega_{2})} \left|\chi_{ef}^{(2)}\right|^{2} I_{1}(\omega_{1})I_{2}(\omega_{2})$$
(21)

É essencial notar que I_{SFG} é diretamente proporcional ao módulo quadrado de $\chi_{ef}^{(2)}$ (Equação 22). O novo subíndice "ef", que significa susceptibilidade efetiva não linear de segunda ordem, aparece porque $\chi_{ef}^{(2)}$ inclui: (i) $\chi_{ijk}^{(2)}$ da Equação 11; (ii) as correções dos campos elétricos incidentes para campos na interface, que são os fatores de Fresnel $\vec{L}(\omega_l)$ (seção 3.7) e (**iii**) as relações trigonométricas, dadas em função das direções dos campos elétricos $\hat{e}_u(\omega_l)$ com u = i, j ou k, que aparecem devido às polarizações s ou p dos campos incidentes. Nesta mesma seção, explica-se melhor as relações entre as polarizações s e p e os $\chi_{ijk}^{(2)}$. Aparecem também ω_3 , β , $I_1(\omega_1) e I_2(\omega_2)$ que são, nesta ordem, a freqüência soma, o ângulo entre a normal a direção de propagação do feixe soma, as intensidades dos campos incidentes \vec{E}_1 (infravermelho) e do campo \vec{E}_2 (visível).

Na Figura 16, ilustra-se a propagação dessas radiações incidindo na matéria e gerando a radiação SFG. O arranjo experimental usado neste trabalho segue este esquema. Determinando que o plano de incidência coincida com o plano xz, definem-se os versores \hat{p} e \hat{s} que respectivamente se orientam paralelamente (\hat{p}) e perpendicularmente (\hat{s}) ao plano de incidência. Por meio de um conjunto de polarizadores (melhor detalhado na seção de Materiais e Métodos), decompõem-se os campos de incidência e de soma em termos de \hat{p} e \hat{s} . Assim preparam-se específicos arranjos de polarização dos 3 feixes, ajustados de modo a obter o conjunto de susceptibilidades efetivas (Equações 23a – d)) que contêm todos os elementos não nulos de $\chi_{ijk}^{(2)}$. A espectroscopia SFG, em interfaces isotrópicas cujo volume apresenta simetria de inversão, estabelece os 4 diferentes conjuntos de polarizações das Equações 23 como padrão.

$$\chi_{ef}^{(2)} = [\hat{e}(\omega_3).L(\omega_3)]\chi_{ijk}^{(2)} : [L(\omega_1).\hat{e}_1(\omega_1)].[L(\omega_2).\hat{e}_2(\omega_2)]$$
(22)



Figura 16 - Arranjo geométrico dos feixes de incidência (visível e infravermelho) e do feixe SFG.

$$\chi_{ef,ssp}^{(2)} = L_{yy}(\omega)L_{yy}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\sin\beta_2\,\chi_{yyz}^{(2)}$$
(23a)

$$\chi_{ef,sps}^{(2)} = L_{yy}(\omega) L_{zz}(\omega_1) L_{yy}(\omega_2) \sin \beta_1 \chi_{yzy}^{(2)}$$
(23b)

$$\chi_{ef,pss}^{(2)} = L_{zz}(\omega)L_{yy}(\omega_1)L_{yy}(\omega_2)\sin\beta\,\chi_{zyy}^{(2)}$$
(23c)

$$\chi_{ef,ppp}^{(2)} = -L_{xx}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\cos\beta\cos\beta_1\sin\beta_2\chi_{xxz}^{(2)}$$
$$-L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\cos\beta\sin\beta_1\cos\beta_2\chi_{xzx}^{(2)}$$
$$+L_{zz}(\omega)L_{xx}(\omega_1)L_{xx}(\omega_2)\sin\beta\cos\beta_1\cos\beta_2\chi_{zxx}^{(2)}$$
$$+L_{zz}(\omega)L_{zz}(\omega_1)L_{zz}(\omega_2)\sin\beta\sin\beta_1\sin\beta_2\chi_{zzz}^{(2)}$$
(23d)

Os índices que rotulam as Equações 23, com das letras s e p, na ordem de leitura da esquerda para a direita, referem-se respectivamente às polarizações dos campos \vec{E}_3 (com frequência soma), \vec{E}_1 (com frequência no visível) e \vec{E}_2 (com frequência no infravermelho). Por exemplo, $\chi_{ef,sps}^{(2)}$ indica as polarizações: \hat{s} do feixe soma (primeiro s da esquerda para a direita), \hat{p} do visível e \hat{s} do infravermelho (último s da esquerda para a direita). Desta

maneira, obtêm-se espectros SFG cujas características básicas, necessárias para razoável compreensão, descrevem-se no texto a seguir.

3.6 O espectro SFG

A intensidade do sinal de SFG (Equação 21) contém a resposta não linear da molécula no módulo quadrado de $\chi_{ef}^{(2)}$ em dado arranjo de polarização (Equações 23). Os espectros SFG, aqui apresentados, correspondem à razão da intensidade espectral SFG (Equação 21) pelas intensidades espectrais do feixe infravermelho e visível. Ou seja, os espectros são proporcionais a $|\chi_{ef}^{(2)}|^2$ em determinada combinação de polarizações.

Levando em conta a transformação de coordenadas e a correção de campo local (os fatores de Fresnel L_{ii}(Ω)), explicitadas na Equação 22, a susceptibilidade não linear efetiva passa a apresentar dois termos efetivos: $\chi_{r,ef}^{(2)}$, o ressonante, e $\chi_{nr,ef}^{(2)}$, o não-ressonante, conforme a Equação 24. É necessário ressaltar que, de acordo com as Equações 10 e 24, $\left|\chi_{ef}^{(2)}\right|^2$ contém um termo de interferência (termo cruzado) entre a parcela ressonante e a não-ressonante.

$$\chi_{ef}^{(2)} = \chi_{r,ef}^{(2)} + \chi_{nr,ef}^{(2)}$$
⁽²⁴⁾

A substituição da Equação 8 na Equação 11 leva à expressão da parcela ressonante, Equação 25, em que A_s condensa o fator de mudança de coordenadas e a correção do campo local. Isto também ocorre para $\chi^{(2)}_{nr,ef}$ dado na Equação 26.

$$\chi_{r,ef}^{(2)} = \frac{A_s}{(\omega_s - \omega_{Ir} - i\Gamma_s)}$$
(25)

Para a parcela não-ressonante

$$\chi_{nr,ef}^{(2)} = [\hat{e}(\omega).L(\omega)]\chi_{nr,ee_{1}e_{2}}^{(2)}:$$

$$[L(\omega_{1}).\hat{e}_{1}(\omega_{1})].[L(\omega_{2}).\hat{e}_{2}(\omega_{2})] = \chi_{nr}^{(2)}$$
(26)

Deste modo, a expressão que descreve as curvas SFG experimentais, para determinado conjunto de polarização dos feixes, é:

$$\left|\chi_{ef}^{(2)}\right|^{2} = \left|\sum_{s} \frac{A_{s}}{(\omega_{s} - \omega_{Ir} - i\Gamma_{s})} + \chi_{nr,ef}^{(2)}\right|^{2}$$
⁽²⁷⁾

É de grande relevância notar que A_s e $\chi_{nr,ef}^{(2)}$, determinados experimentalmente, são, na realidade, a multiplicação do termo de transformação de coordenadas pelas suas respectivas amplitudes moleculares.

Na equação 27, **s** corresponde ao número de modos observados no espectro SFG. Deve-se atentar que, se $\chi_{nr,eff}^{(2)}$ é complexo, o termo cruzado do módulo quadrado implica em importantes alterações na forma de linha da Equação 27. A seguir mostram-se possíveis formas de linha do sinal SFG, levando em conta $\chi_{nr,eff}^{(2)} = h(\cos f + i \sin f)$, para os casos da fase *f*, relativa à contribuição ressonante, estar entre 0 e 2π rad. Em todos os gráficos: considera-se apenas um modo (**s** = 1) ressonante $\omega_1 = 1600$ cm⁻¹, A₁ = 10 (uni. arb.), $\Gamma_1 = 5$ cm⁻¹ e a h = 2 (uni. arb)/cm⁻¹.



Figura 17- Intensidade SFG para fase relativa f = 0 rad



Figura 18 - Intensidade SFG para fase relativa $f = \pi/6$ rad.



Figura 19 - Intensidade SFG para $f = \pi/2$ rad.



Figura 20 - Intensidade SFG para $f = 5\pi/6$ rad.



Figura 21- Intensidade SFG para $f = \pi$ rad.



Figura 22 - Intensidade SFG para f = $7\pi/6$ rad.



Figura 23 - Intensidade SFG para $f = 3\pi/2$.



Figura 24 - Intensidade SFG para $f = 11\pi/6$ rad.

3.7 Cálculo dos Fatores de Fresnel

Os cálculos dos fatores de Fresnel, que aparecem nas Equações 23, efetivam-se através do modelo de uma fina camada interfacial ⁵⁶ (monocamada) de índice de refração n'(Ω). Esta camanda separa o meio 1 de índice de refração n₁(Ω), onde caminham os feixes de incidência (ver Figura 25), do meio 2 de índice de refração n₂(Ω). Os símbolos relacionados às equações do modelo, Ω , $\eta \in \theta$ representam respectivamente a freqüência, o ângulo de incidência e o ângulo de refração de um feixe. De acordo com o feixe em questão Figura 20, η assume os valores dos ângulos de incidência β , $\beta_1 e \beta_2$ (respectivamente associados ao feixe soma, visível e infravermelho). Encontram-se os valores de θ , para cada um dos feixes, por meio da lei de Snell, $n_1 \sin \eta = n_2 \sin \theta$. No caso dos metais, os índices de refração são complexos e geram funções trigonométricas complexas derivadas da Lei de Snell. Estes fatores substituídos nas Equações 28, produzem L_{ii}(Ω)'s também complexos. A camada interfacial do modelo de fina camada, n', é sempre o polímero e o valor do seu índice de refração, a princípio, deve-se determinar independentemente. Embora, neste trabalho, diferentes polímeros ocupem a camada interfacial, considera-se sempre n' = n_{polímero} = 1,69⁵⁷.

$$L_{\chi\chi}(\Omega) = \frac{2n_1(\Omega)\cos\theta}{n_1(\Omega)\cos\theta + n_2(\Omega)\cos\eta}$$
(28a)

$$L_{yy}(\Omega) = \frac{2n_1(\Omega)\cos\eta}{n_1(\Omega)\cos\eta + n_2(\Omega)\cos\theta}$$
(28b)

$$L_{ZZ}(\Omega) = \frac{2n_2(\Omega)\cos\eta}{n_1(\Omega)\cos\theta + n_2(\Omega)\cos\eta} \left(\frac{n_1(\Omega)}{n'(\Omega)}\right)^2$$
(28c)



Figura 25 – Incidência dos feixes visível (verde) e infravermelho (vermelho) gerando o feixe soma (azul). Na figura, o plano de incidência contém os 3 feixes e o versor de polarização \hat{p} , sendo o versor \hat{s} perpendicular a tal plano. Os feixes partem do meio 1 (cinza claro), com índice de refração n₁, e incidem na interface que o separa do meio de índice de refração n' que representa o filme fino de polímero. Após interagirem na interface, os feixes refratam do PC para o meio 2 com índice de refração n₂. Conforme mostrado, não se contabiliza a interferência causada reflexão na interface n'/n₂. Isso se deve ao Modelo de Fina Camada Interfacial adotado para os cálculos dos fatores de Fresnell.

É importante comentar que, para um filme *spin-coating*, a espessura do filme induz efeitos de interferência que modificam a forma como interagem os 3 feixes envolvidos em SFG. Isso, por exemplo, implica em um específico modelo para os $L_{ii}(\Omega)$'s diferente do descrito para a fina camada interfacial. Tais cálculos, além de introduzirem mais parâmetros, são bastante complexos. Assim sendo, o modelo de fina camada interfacial é uma aproximação no limite inferior de espessura. Para comparar, calcularam-se os $L_{ii}(\Omega)$'s, em uma aproximação no limite de filme espesso (espessura da ordem de milimetros), e as diferenças nos $L_{ii}(\Omega)$'s, para cada aproximação, não são significativas a ponto de alterarem as conclusões para os cálculos de ordenamento molecular (descritos na seção 5.1.9). Assim justifica-se a escolha do modelo de fina camada interfacial para os cálculos desta Tese, haja vista que incluir os efeitos de interferência, levando em conta a espessura do filme, introduziria mais parâmetros (espessura e índice de refração dos filmes) com incertezas que provavelmente levariam a erros maiores do que aqueles obtidos ao desprezar a interferência.

4 **Parte experimental**

Primeiramente detalham-se os materiais, procedimentos e equipamentos usados no estudo das propriedades ópticas dos complexos PEC/surfactante. Então se descrevem os procedimentos para o preparo das amostras de PCs, para estudo das suas interfaces com metais. Neste ponto, destacam-se algumas características diferenciais das amostras e pontos importantes da técnica de espectroscopia SFG, ambos necessários para a discussão e entendimento dos resultados. Em seguida, em linhas gerais, mostra-se o aparato usado para os experimentos de espectroscopia SFG.

4.1 Interação CPE+surfactante

Este estudo divide-se em 2 sistemas que diferem quanto ao CPE: i) poli [5 - metoxi 2 – (3 sulfopropoxi) – 1,4 fenilenovinileno] (MPSPPV), um poliânion conjugado derivado do PPV (polifenilenovinileno); e ii) poli [2,5 – bis (2 – (n, n –dietilamônio brometo) etoxi) - 1, 4 – alt – 1, 4 – fenileno] (DAB), um policátion conjugado derivado do PPP (poliparafenileno), cujas estruturas químicas estão na Figura 26. No entanto, a estratégia experimental, a mesma para os dois polieletrólitos, consiste no preparo de uma solução aquosa do PEC sempre na concentração de 58 μ M a que se adicionam quantidades de um surfactante. Para tanto, usaram-se 4 surfactantes: (i) dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), t – octil – fenoxi – polietoxi – etanol (TX100) e dodeciltrimetil brometo de amônia (DTAB). Em relação às suas estruturas químicas, as diferenças principais são: (i) presença do anel aromático no DBS e TX100 V, enquanto nos demais existem somente ligações C-C simples, e (ii) a carga elétrica de cada molécula. Esta última característica deriva a classificação em: i) surfactante não-iônico: TX100; ii) surfactante aniônico: SDS e DBS; e iii) surfactante catiônico: DTAB.



Figura 26 - Estrutura química dos materiais usados no estudo da interação PEC + surfactante.

Constituem os complexos PEC+surfactante estudados:

- Com MPSPPV: MPSPPV+TX100; MPSPPV+SDS; MPSPPV+DBS e MPSPPV+DTAB.
- Com DAB: DAB+TX100; DAB+SDS; DAB+DBS e DAB+DTAB.

Após a formação de cada complexo, obteve-se sua AO e PL através de um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu Hitachi U-2001 e de um Espectrofluorímetro, respectivamente. Para cada complexo, construía-se um conjunto de soluções, cada uma contendo a mesma concentração de PEC e diferentes concentrações de surfactante. Adquiriram-se as POs de cada série de amostras sempre em uma única rotina experimental, para manter as mesmas condições dos equipamentos. Usaram-se todos os materiais em suas formas comerciais, sem quaisquer outros procedimentos adicionais. A não ser o SDS que passou por purificação através de recristalização a fim de remover eventual contaminação por dodecanol, proveniente da degradação do surfactante (hidrólise do grupo polar). Neste procedimento, coletaram-se cristais de SDS formados a partir uma solução de SDS diluído em etanol.

Por meio de um trabalho em colaboração com o professor Luis Henrique Mendes da Silva, da Universidade Federal de Viçosa - MG, efetuaram-se medidas de Calorimetria Isotérmica por Titulação⁵⁸, em inglês, *Isothermal Titration Calorimetry* (ITC), para o sistema MPSPPV + surfactante. Como esta técnica não é de nossa especialidade e foi utilizada apenas como caracterização complementar às técnicas ópticas para investigar a interação PECsurfactante, sua descrição experimental é bastante sucinta. Maiores detalhes podem ser encontrados na referência 58.

A ITC é sensível à variação da entalpia (ΔH) de uma reação à medida que se titula um dos reagentes. É bom lembrar que ΔH positivo significa um processo endotérmico e ΔH negativo indica um processo exotérmico. Em um experimento, antes de iniciar a titulação, estabelece-se a diferença de temperatura entre a cela da amostra (neste caso a solução polimérica) e a cela de referência. O princípio de operação consiste em manter constante tal diferença de temperatura, daí a classificação como Isotérmica. Em seguida, vem o processo de titulação com a injeção de pequenas alíquotas de uma solução de surfactante, em regime micelar, na cela da amostra. Isso causa variação da entalpia e, por consequência, variação da temperatura. Para que se mantenha a diferença de temperatura constante, deve-se fornecer (ou retirar) calor à cela da amostra o que se faz por meio de uma fonte de potência. O sistema de aquisição correlaciona a corrente elétrica da fonte à mudança de entalpia por titulação. O resultado é uma curva de ΔH em função da quantidade de surfactante adicionada. A curva de análise de um sistema PEC+surfactante constrói-se por meio da subtração: (curva de ITC do sistema PEC + surfactante) – (curva de ITC do surfactante puro), ou seja, $\Delta H_{ap} = \Delta H_{PEC + surf}$ – ΔH_{surf} . ΔH_{ap} positivo na curva de análise indica ligação desfavorável, por exemplo, arranjo do complexo PEC + surfactante com grupos apolares mais expostos à água. Enquanto que ΔH_{ap} negativo significa energeticamente ligação favorável, por exemplo, formação de um agregado estruturado com núcleo hidrofóbico e casca externa hidrofílica em contato com a água. Por meio de medidas de ITC, determina-se, por exemplo, a concentração de agregação crítica (cac) de um sistema, que é a concentração de surfactante em que há significativa adsorção do mesmo às cadeias de PEC 59. Como exemplo, mostra-se a inflexão de uma curva de ITC (Figura 27) extraída da referência 59, para um sistema polímero+surfactante, que indica a cac. Além disso, a partir de uma análise quantitativa das medidas de ITC determinam-se vários

parâmetros termodinâmicos importantes na interação^{58, 59}. O equipamento usado para estas medidas foi o microcalorímetro CSC-4200 (Calorimeter Science Corp) com célula de reação de volume 1,75 mL, para amostra e referência, e software de controle ItcRun. Para garantir confiabilidade, efetuaram-se todas as medidas em triplicata. Por convenção, indicam-se as medidas de microcalorimetria pelas suas inciais MIC.



and (\Box) dilution in water at 25 °C.

Figura 27 – Curva ilustrativa de MIC extraída da referência 59.

4.3 Polímero/Metal

A análise das interfaces PC/metal, através da técnica de SFG, compreendeu os seguintes polímeros conjugados: i) poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular, ii) poli(9,9' dioctilfluoreno) (PF8), iii) poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodiilvinileno-alt-2,5 tiofeno) (L29) e iv) poli(9,9'-di-hexilfluorenodiilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (L16). O P3HT e o PF8 foram adquiridos comercialmente, enquanto que uma colaboração com a professora Leni Akcelrud, do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da UFPR, forneceu o L29 e o L16.

As amostras analisadas consistiram em filmes finos dos PCs depositados via *spincoating*, no ambiente controlado de uma glove-box com gás N₂, sobre os substratos: vidro (do tipo BK7), CaF₂, alumínio (Al) e ouro (Au). Em linhas gerais, esta técnica de construção de filmes consiste em depositar uma solução de PC sobre um substrato que então inicia movimento de rotação em torno de um eixo fixo. A solução espalha-se sobre a superfície do substrato devido à força centrífuga e, ao mesmo tempo, a maior parte do solvente evapora. Assim forma-se um filme cujas características morfológicas dependem da interação PC/substrato, da velocidade de rotação e da concentração da solução. Nos filmes construídos para este trabalho, o solvente foi clorofórmio anidro, a concentração das soluções usadas foi: (i) 2 g/L para o L29 e o L16, (ii) ~ 1g/L para o PF8 e (iii) ~ 0,2 g/L para o P3HT. Estes valores de concetração permitiram manter a mesma espessura média para cada amostra. A velocidade de rotação foi de 1000 rpm em todas as amostras.

Para todos os PCs, preparou-se uma série de amostras em que a ordem de deposição dos materiais propiciou as 5 diferentes arquiteturas de construção:

- i) PC sobre vidro nome da amostra: vidro/PC.
- ii) PC sobre Al PC depositado sobre um filme fino de Al, previamente metalizado em substrato de vidro por evaporação térmica^{*}, nome da amostra: vidro/Al/PC.
- iii) PC sobre Au PC depositado sobre um filme fino de Au, previamente metalizado em substrato de vidro por evaporação térmica, nome da amostra: vidro/Au/PC.

A estrutura das próximas duas amostras diferencia-se porque a metalização recobre o filme polimérico previamente depositado no substrato de CaF₂, enquanto que, nas amostras vidro/Al/PC e vidro/Au/PC, o PC é depositado sobre a superfície metálica já preparada. Com isso pretende-se investigar o efeito do método de preparação da interface PC/metal nas suas propriedades estruturais/eletrônicas.

- iv) Al sobre um filme de PC em CaF_2 metalização de uma camada de Al sobre um filme de PC previamente depositado sobre CaF_2 , nome da amostra: $CaF_2/PC/Al$.
- iv) Au sobre um filme de PC em CaF_2 metalização de uma camada de Au sobre um filme de PC previamente depositado sobre CaF_2 , nome da amostra: $CaF_2/PC/Au$.

No caso das amostras i), ii) e iii), o PC forma interfaces com o ar e com o substrato, sendo esta última - a interface de interesse - facilmente acessível às freqüências dos

^{*} Pressão de evaporação igual a 10⁻⁶ mbar

feixes SFG pela incidência através do ar e do filme fino polimérico (espessura da ordem de ~ 100 nm) (Figura 28). Nas amostras iv) e v), o PC forma interfaces com o CaF_2 e com o metal, sendo de interesse a interface PC/metal, acessível aos feixes SFG pela incidência através do substrato de CaF_2 e filme polimérico (Figura 28).



Figura 28 - Estruturas dos filmes estudados mostrando a incidência dos feixes SFG nas interfaces de interesse e os meios considerados nos cálculos dos $L_{ii}(\Omega)$'s (seção 3.7).

Para cada tipo de amostra (Figura 28), os meios 1 (ou 2) correspondem a um determinado material, com índice de refração peculiar e dependente da freqüência do feixe de incidência, dado na Tabela 1. A partir dos ângulos de incidência $\beta = 60.5^{\circ}$, $\beta_1 = 61.4^{\circ}$ e $\beta_2 = 54.8^{\circ}$ (Figura 25) e dos valores dos índices de refração da Tabela 1, determinam-se os $L_{ii}(\Omega)$'s, cujas expressões conforme a descrição do modelo de fina camada ⁵⁶ são as Equações 28. Com estes ângulos de incidência, calculam-se também os termos trigonométricos que aparecem nas expressões dos $\chi_{of}^{(2)}$, Equações 23.

	Alumínio	Ouro	Vidro	CaF ₂
ω (480nm)	n = 0.7 + 5.8i	n = 1.242 + 1.796i	n =1.52	n =1.44
$\omega_1(532nm)$	n = 0.87 + 6.42i	n = 0.402 + 2.540i	n = 1.52	n =1.44
$\omega_2(6250 \text{nm})$	n = 11.7 + 59.4i	n = 5.423 + 37.5i	$n=1.239+6.25.10^{-3}$	n = 1.38

Tabela 1 - Índices de refração dos materiais em função da freqüência da radiação⁶¹.

4.4 Arranjo experimental de SFG

Um laser pulsado e amplificado de Nd⁺³: YAG (λ =1064nm, duração de pulso ~30 ps, energia do pulso ~ 30 mJ, taxa de repetição 20 Hz) bombeia uma unidade geradora de harmônicos (UGH) e um Gerador/Amplificador Paramétrico Óptico (OPA), e geram-se os feixes visível e infravermelho com energia suficiente para excitar os processos não-lineares de interface, mesmo com $\tilde{\chi}^{(2)}$ muito pequeno.

Mais detalhadamente, o laser de bombeio passa pela UGH, onde incide em dois cristais, cada relacionado a um tipo de processo não-linear: i) cristal dobrador de frequência gera o feixe visível ($\lambda = 532$ nm), e ii) cristal triplicador de frequência gera um feixe ultravioleta ($\lambda = 355$ nm) através da soma do segundo-harmônico do laser com seu feixe fundamental remanescente. Parte do feixe visível é redirecionado para a amostra e constitui o feixe $\omega_{1,vis}$. O feixe ultravioleta e uma parcela do feixe infravermelho de bombeio propagamse para o OPA, onde processos não-lineares misturam as duas frequências incidentes e geram pulsos de alta intensidade em um intervalo de comprimentos de onda que vai de desde 420nm, no visível, a 10 µm (infravermelho médio). Para a espectroscopia vibracional SFG aproveitam-se os comprimentos de onda no intervalo de 2,7 a 10 µm, ou seja, usa-se o feixe infravermelho médio ($\omega_{2,Ir}$).

A superposição dos feixes de incidência, $\omega_{1,vis}$ e $\omega_{2,Ir}$, na amostra gera o feixe SFG, previamente descrito. Cada feixe de incidência atravessa um polarizador a fim de estabelecer a polarização \hat{s} ou \hat{p} . Do mesmo modo polariza-se o feixe soma ao passar por um polarizador localizado no caminho entre a amostra e a detecção. O feixe SFG atravessa uma sequência de filtros ópticos, que bloqueiam porções espalhadas dos feixes incidentes, e chega ao estágio de detecção equipado com um monocromador e uma fotomultiplicadora. Cada ponto do espectro SFG corresponde a uma média feita com 100 pulsos dos feixes de excitação. A Figura 29 ilustra esquematicamente todo o aparato e processo descritos nesta seção.

Deve-se relatar que, nas medidas SFG, ajustou-se o foco de cada um dos feixes de incidência^{\otimes} na amostra para diâmetros entre 1 e 1,5 mm. As energias dos feixes infravermelho e visível permaneceram respectivamente abaixo de 30 e 20 μ J. Com estas condições,

 $[\]otimes$ Os ângulos de incidência dos feixes SFG listaram-se no último parágrafo da seção anterior.

obtiveram-se os 3 espectros SFG (ssp, ppp e sps) sempre dos mesmo ponto de cada amostra. Ou seja, a intensidade dos feixes não causou fotooxidação do spot amostra.



Figura 29 - Aparato experimental de SFG.

A intensidade do sinal SFG, além dos fatores apresentados, depende da sobreposição espacial dos feixes infravermelho e visível na amostra. No entanto, para se conseguir a sintonia do feixe infravermelho nos comprimentos de onda do intervalo espectral desejado, um conjunto de elementos ópticos do OPA deve ajustar sua orientação gradualmente. Isto causa uma pequena mudança de direção do feixe infravermelho e consequentemente reduz sua sobreposição ao feixe visível (Figura 30). Assim, o espectro SFG apresenta quedas de intensidade que não correspondem ao sinal da amostra, mas sim ao artefato experimental relatado. Para corrigi-lo, faz-se uma normalização, dividindo o espectro da amostra pelo espectro de um filme de ZnS, ambos já normalizados pelas intensidades

espectrais do feixe infravermelho e visível. O espectro SFG do ZnS apresenta somente sinal não ressonante, com intensidade pronunciável e constante no intervalo de trabalho. As modulações de intensidade no espectro de ZnS retratam exatamente as modificações relativas devido à variação da sobreposição dos feixes de excitação à medida que ocorre a sintonização do feixe infravermelho. A normalização pelo espectro de ZnS também elimina variações na eficiência do sistema de detecção em função da frequência soma. Assim efetuando-se a razão do espectro SFG da amostra pelo espectro SFG do ZnS, corrigem-se variações do sinal provenientes do arranjo experimental.



Figura 30- Incidência dos feixes de excitação na amostra, a seta verde representa o feixe visível e a vermelha representa feixe o infravermelho. Nesta situação, mostra-se o feixe soma (seta azul) gerado na restrita região em que os feixes de excitação se sobrepõem. Neste caso, as condições experimentais levam à diminuição da intensidade SFG, o que se corrige através da normalização pelo espectro SFG de um filme fino de ZnS.

5 Estudo de interfaces PC-metal via espectroscopia SFG

Neste capítulo, apresentam-se e discutem-se os resultados dos experimentos de espectroscopia SFG das diversas interfaces PC/metal relacionadas a dispositivos poliméricos conforme discutido na seção 3.1. O uso dos metais alumínio (Al) e ouro (Au) deve-se às suas aplicações em contatos metálicos de dispositivos poliméricos, e também por serem estáveis em condições ambiente usuais. Investigaram-se os polímeros conjugados derivados do polifluoreno (PF8) e politiofeno (P3HT), ambos amplamente utilizados em arquiteturas de PLEDs e dispositivos fotovoltaicos. Além deles, resultados obtidos com dois copolímeros de tiofeno, fluoreno e vinileno (L16 e L29) permitiram investigar-se o efeito da composição química do polímero na sua interação com os metais.

A exposição dos resultados estrutura-se primeiramente com a descrição da interface vidro/PC, em que se discriminam os modos vibracionais que aparecem dentro do intervalo espectral de trabalho; na continuação, discutem-se as interfaces PC/Al e PC/Au para as duas modalidades de amostras fabricadas. É importante comentar que as interfaces PC/metal das amostras vidro/metal/PC e CaF₂/PC/metal são diferentes quanto ao processo de fabricação. Na primeira amostra citada, o PC deposita-se sobre a superfície metálica previamente fabricada e submetida às condições ambientes; já na segunda amostra, o metal deposita-se, no ambiente inerte da metalizadora, sobre o filme polimérico. Portanto, de agora em diante, a discussão adota a seguinte nomenclatura: a interface metal/PC refere-se às interfaces das amostras vidro/metal/PC, e a interface PC/metal às amostras CaF₂/PC/metal. E a indicação PC-metal se refere às duas interfaces. Além disso, nestas amostras existem duas interfaces PC/ar e metal/PC; ii) no caso da amostra CaF₂/PC/metal, as interfaces CaF₂/PC e PC/metal.

Como ficará evidente após a apresentação de todos os resultados, pode-se agrupar os espectros SFG das diferentes combinações PC-metal em duas categorias: (i) combinações em que os espectros apresentam a mesma estrutura de modos vibracionais, independente da interface estudada; e (ii) sistemas em que o espectro vibracional da interface PC-metal é significativamente alterado em relação a uma interface inerte (vidro/PC). O argumento para este agrupamento é que os casos (i) e (ii) correspondem a interfaces onde não ocorre e ocorre transferência de carga, respectivamente.

Inicia-se a discussão pelas interfaces do caso (i) apresentando os espectros SFG de interfaces PC-metal sem transferência de carga, com ênfase nas características espectrais qualitativas e na atribuição dos modos vibracionais observados. Na seção seguinte, apresentase um modelo quantitativo para o ordenamento molecular nas diferentes interfaces. Nesta modelagem, estudam - se o PF8 e o P3HT por terem unidades monoméricas de estrutura simples e espectros vibracionais conhecidos, o que aumenta a confiabilidade na análise dos resultados experimentais.

Passa-se então para os resultados das interfaces do caso (ii) que apresentam transferência de carga. De forma qualitativa, discute-se o ordenamento molecular a partir de comparações com os resultados da modelagem para o PF8 e para o P3HT. Para explicar a transferência de carga nas interfaces, propõe-se um modelo qualitativo, com base nos níveis de energia de cada material e como estes se alinham para formar o contato. Com isso torna-se possível a compreensão dos fenômenos associados à transferência de carga entre metal e polímero.

5.1 Interfaces sem Evidência de Dopagem

5.1.1 Amostra vidro/PF8

A banda de AO do PF8, Figura 31, mostra que não existem estados eletrônicos perfeitamente ressonantes com os feixes visível (532 nm) e soma (489 – 497 nm) nos experimentos de espectroscopia SFG. Entretanto, no caso desta interface e das outras que seguem, as intensidades dos modos ativos são muito maiores do que em espectros de moléculas cuja AO esteja mais distante dos feixes de excitação ($\lambda < 300$ nm). Vale informar

que, para a obtenção dos espectros de PC deste trabalho, reduziu-se energia do feixe visível cerca de 20 vezes em relação ao usado em amostras transparentes (moléculas nãoconjugadas). Por isso, acredita-se que a ressonância eletrônica, mesmo que parcialmente, seja um dos fatores responsáveis pelas elevadas intensidades dos espectros SFG desses PCs. Os espectros SFG da amostra vidro/PF8, para os 3 conjuntos de polarizações, estão na Figura 32.



Figura 31- AO do PF8. Em detalhe, apresenta-se a estrutura molecular do PC.



Figura 32 – Espectros dos 3 conjuntos de polarização da amostra vidro/PF8. A linha sólida de maior espessura corresponde ao ajuste teórico, feito com a Equação 27, da curva experimental representada pelos círculos vazios que são os pontos experimentais. A linha que conecta os círculos vazios é meramente um guia dos pontos sucessivos. Mostra-se, junto ao espectro ssp, a estrutura química do PF8. A apresentação dos demais espectros SFG deste trabalho seguem o mesmo padrão de apresentação descrito para esta amostra.

O ajuste dos espectros através da Equação 27 (linhas sólidas) evidencia 3 modos vibracionais posicionados em 1427, 1436, 1458 cm⁻¹, que se atribuem a estiramentos C-C +CH bending no plano dos anéis do monômero 60-67. Em especial aparece um estiramento simétrico da dupla ligação C=C^{60-70, 83,84}, em 1611 cm⁻¹, no plano dos anéis do monômero e perpendicular ao eixo c (ao longo de a, ver Figura 33). Vale à pena comentar que o procedimento do ajuste leva em conta, globalmente, os três espectros. Assim garante-se que as estruturas de modos de cada espectro correspondam ao mesmo conjunto de modos, ficando as diferenças a cargo das intensidades dos modos em cada polarização e que, como discutido no decorrer do texto, devem-se ao específico arranjo molecular da interface em estudo. . Por isso, a linha teórica de ajuste aponta picos no espectro sps, que não são óbvios nos pontos experimentais, como resultado do melhor ajuste dos dados, assumindo a existência dos mesmos picos presentes nos espectros ssp e ppp. É de se esperar que apenas os modos com momento de dipolo ao longo de a sejam ativos no espectro SFG, visto que a cadeia tem simetria de inversão ao longo de c. Entretanto, se o ângulo de torção entre os monômeros consecutivos for exatamente 180°, haverá também um cancelamento das vibrações com momento de dipolo ao longo do eixo **a**. Portanto, a forte atividade SFG do modo em 1611 cm⁻

¹ sugere que o ângulo de torção entre monômeros consecutivos não é 180° e que a cadeia na interface não é planar. Cabe explicar que, para uma mesma amostra, intensidades relativas diferentes entre espectros de polarizações distintas devem-se essencialmente ao ordenamento molecular e a diferenças nos fatores de Fresnel $L_{ii}(\Omega)$ para as diferentes combinações de polarização. Para cada conjunto de polarizações, privilegiam-se os grupos moleculares cujo momento de dipolo infravermelho tenha orientação mais próxima ao campo elétrico do feixe infravermelho de excitação. Deste modo, obtém-se modulação da intensidade espectral em função da alteração do conjunto de polarizações, e tal variação de intensidades relativas depende da orientação molecular média na interface.

Entretanto, diferenças significativas nas frequências dos modos vibracionais entre espectros de uma mesma amostra ou mesmo quando se comparam amostras distintas, podem indicar fenômenos como transferência de carga (dopagem) ou reações químicas.



Figura 33 - Eixos moleculares **a**, **b**, **c** para um monômero do PF8. É importante notar que a cadeia tem continuidade ao longo do eixo **c** e que o plano **ac** contém o plano dos anéis aromáticos. Além disso, verifica-se que o eixo **b** é perpendicular ao plano dos anéis.

5.1.2 Amostra vidro/Al/PF8

Na Figura 34, a comparação entre as intensidades dos espectros das 3 polarizações para a amostra vidro/Al/PF8 deixa claro que intensidade da polarização ssp é dominante,

sendo a polarização ppp de intensidade intermediária, e que as intensidades dos modos do espectro sps apresentam-se bem mais fracas. Os modos vibracionais presentes são os mesmos da amostra vidro/PF8, apenas com intensidades relativas diferentes entre si. Isso sugere que a estrutura eletrônica da cadeia polimérica é a mesma que na amostra vidro/PF8, ou seja, sem transferência de carga ou reação química entre o Al e o PF8 (mudanças na densidade eletrônica da cadeia resultariam em alterações das frequências de vibração dos modos C-C).

A partir da simples comparação entre as intensidades dos espectros da amostra vidro/PF8 (Figura 32) com os espectros da amostra vidro/Al/PF8 (Figura 34), nota-se que a interface Al/PF8 domina os espectros SFG. Embora ambas as amostras contenham a interface PC/ar, os espectros da amostra vidro/Al/PF8 geram intensidades cerca de 10 a 20 vezes maiores (Figura 34) do que os espectros da interface vidro/PF8, o que somente se pode atribuir à interface com metal.



Figura 34 - Espectros da amostra Vidro/Al/PF8. Neste caso, a interface de interesse é Al/PF8 formada mediante a deposição do PC sobre a superfície metálica.

No caso da amostra CaF₂/PF8/A1, em que a superfície do filme de PF8 recebe a camada de metal, Figura 35, o espectro sps apresenta se bastante fraco semelhantemente ao da amostra Al/PF8. Contudo as intensidades de ssp e ppp da interface PF8/A1 são comparáveis. Os modos vibracionais novamente são os mesmos descritos para a interface PF8/vidro, exceto pelo aparecimento de um pico em 1477 cm⁻¹ também atribuído a estiramentos C-C+CH ⁶⁰⁻⁷⁰. Comparando as intensidades obtidas nos espectros das amostras vidro/PF8 e CaF₂/PF8/A1, nota-se que a interface PF8/A1 tem contribuição dominante na amostra CaF₂/PF8/A1. As interfaces CaF₂/PF8 e vidro/PF8 (amostra vidro/PF8) são similares porque tanto o vidro quanto o CaF₂ são quimicamente inertes em relação ao PF8. Portanto as intensidades da amostra CaF₂/PF8/A1 (Figura 35) maiores do que aquelas da amostra PF8/vidro são suficientes evidências de que a interface com metal é novamente dominante. Estas mesmas comparações também valem para o caso em que o metal das amostras é Au (seção 5.2.1).



Figura 35 - Espectros da amostra CaF₂/PF8/Al. Neste caso, a interface de interesse é PF8/Al formada mediante a evaporação do metal sobre a superfície polimérica.

Um ponto de destaque é o enfraquecimento do modo simétrico, na região de 1600 cm⁻¹ para as polarizações ssp e ppp, em relação à amostra vidro/Al/PF8. Portanto, de uma simples análise qualitativas dos espectros SFG, surgem importantes diferenças entre as

estruturas das duas interfaces PC-metal obtidas por diferentes métodos de construção (Al/PF8 e PF8/Al), o que a princípio pode ser o indicativo de: i) mudança de ordenamento molecular da interface vidro/PF8 para cada uma das interfaces com metal, e/ou ii) algum tipo de reação, quer seja por transferência de carga – dopagem – ou mesmo por ligação química entre o metal e o polímero que, por exemplo, altere a distribuição eletrônica e a estrutura da molécula. É fato conhecido que a dopagem deforma a estrutura de modos vibracionais ¹⁰¹, porém isto não se observa nos espectros da interface PF8/Al ou Al/PF8. Assim sendo, é pouco provável a ocorrência de transferência de carga nestas interfaces em virtude da conservação dos modos vibracionais. Isto se constata por meio da comparação entre os espectros da amostra vidro/PF8, cujo substrato é quimicamente inerte, e os das amostras que contêm a interface PF8/Al. Por isso esta interface, juntamente às interfaces vidro/PF8 e Al/PF8, será matéria de estudo quantitativo do ordenamento molecular.

5.1.4 Amostra: vidro/P3HT

A AO do P3HT, Figura 36, mostra que existem estados eletrônicos ressonantes tanto com o feixe visível (532 nm) quanto com o soma (489 – 497 nm). Isto leva a um fortalecimento da hiperpolarizabilidade molecular que se reflete no aumento da intensidade dos modos SFG^{55} . Esta discussão é análoga à feita no início da seção vidro/PF8.



Figura 36 - AO do P3HT. Em detalhe, mostra-se a estrutura química do PC.

Os espectros da interface P3HT/vidro não apresentam significativas alterações ao se compararem os 3 conjuntos de polarizações entre si. Por exemplo, aparecem pequenas mudanças na forma de linha do espectro sps em relação ao ssp e ppp, contudo o padrão de modos vibracionais mantém-se nos 3 espectros da Figura 39. A atribuição desses modos vibracionais, neste trabalho, fundamenta-se em analogias a espectros de politiofeno e de oligômeros de tiofeno encontrados na literatura, assim como em trabalhos sobre P3HT. Segue a discriminação e atribuição dos modos encontrados no intervalo espectral considerado:

- i) O modo vibracional na região de 1370 cm⁻¹ atribui-se ao estiramento C_β- C_β (Figura 37) do anel tiofênico do polímero ⁷¹⁻⁷⁶;
 ii) Os modos em 1417 e 1434 cm⁻¹, segundo a referência 71, atribuem-se a modos simétricos de oligômeros de tiofeno. Nas referências 74, 75 e 77, em função do aumento de dopagem de politiofenos e polialquiltiofenos, eles apresentam aumento de intensidade.
- iii) O modo na região de 1450 cm⁻¹ é consensualmente atribuído ao estiramento simétrico dos grupos $C_{\alpha} = C_{\beta}$ do anel tiofênico do polímero ⁷¹⁻⁷⁶;

iv) O modo em 1460 cm⁻¹, na referência 75, atribui-se à vibração simétrica do anel tiofênico e, na referência 72, é descrito como $CH_3 + CH_2$ *bending*, porém devido à ressonância entre os estados eletrônicos do P3HT e as frequências de excitação, é mais razoável descrevê-lo em termos do estiramento dos átomos de carbono do anel⁷⁵, já que as vibrações CH saturadas seriam muito fracas com as intensidades utilizadas no experimento;

O modo em 1480 cm⁻¹ é a vibração anti-simétrica dos grupos C=C do anel tiofênico do polímero $^{71,72 e 75}$.



Figura 37- A figura, na parte superior, mostra que a substituição de um H do politiofeno por uma cadeia alquila (R) gera o P3HT. A figura a) mostra uma cadeia regioregular de P3HT e a figura b) mostra uma cadeia regioaleatória de P3HT, ambas com 4 monômeros.

Estabelecendo o sistema de eixos como o da Figura 38, claramente se observa que o monômero de P3HT não é simétrico ao longo do eixo **a** (assim como no monômero de PT).

v)

Por isso, o modo simétrico do P3HT (~ 1450 cm⁻¹), cujo momento de dipolo infravermelho μ_{si} (o subíndice s refere-se ao modo simétrico) tem uma componente sobre o eixo **a**_i, apresenta atividade SFG. A inclinação de μ_{si} , em relação a **a**_i, deve-se à substituição da cadeia alquila R cuja massa (6 átomos de C e mais 13 átomos de H) confere maior inércia e, por conseqüência, menor amplitude de vibração ao carbono da substituição. Novamente, no entanto, se o ângulo de torção entre os monômeros consecutivos for exatamente 180°, como indicado na Figura 27, haverá um cancelamento das vibrações com momento de dipolo ao longo do eixo **a**. Portanto, a forte atividade SFG do modo em 1450 cm⁻¹ sugere que i) o ângulo de torção entre monômeros consecutivos não é 180° e a cadeia na interface não é planar, ou ii) a componente do modo ao longo de c é responsável pela quebra de simetria do mesmo no P3HT regioregular.



Figura 38 - Eixos moleculares a_i, b_i e c_i de 2 monômeros constituintes da cadeia de P3HT. Ao longo do eixo c prolonga-se a cadeia polimérica. O plano formado pelos eixos a_ic_i, em cada monômero, contém o respectivo anel tiofênico. Deve-se notar que os eixos moleculares são a_i, b_i e c_i perpendiculares entre si. Portanto, b_i é perpendicular ao plano do anel em cada monômero.

A estrutura regioregular da cadeia de P3HT (Figura 37 a) quebra a simetria da molécula ao longo do eixo **c** (Figura 38) o que permite atividade SFG para os modos de vibração sobre o eixo **c**. No caso da estrutura randômica (Figura 37 b), a substituição R alterna-se aleatoriamente entre os carbonos $C_{\beta 1}$ e $C_{\beta 2}$, fazendo com que a cadeia seja isotrópica, ao longo do eixo **c**, o que inibe a atividade SFG dos modos ao longo de **c**. Por este motivo, o momento de dipolo infravermelho μ_{ai} (o subíndice **a** refere-se a um modo assimétrico) da vibração anti-simétrica $C_{\alpha} = C_{\beta}$, com simetria ao longo do eixo c, aparece no espectro SFG das interfaces com P3HT. É bom comentar que a substituição R também provoca ligeira inclinação de μ_{ai} em relação ao eixo c. A quebra de simetria, ao longo do eixo **c**, também habilita a atividade SFG do estiramento $C_{\beta} - C_{\beta}$. Em resumo, a maior complexidade do espectro SFG do P3HT em relação ao PF8 pode ser resultado de sua regioregularidade, que quebra a simetria ao longo da cadeia.



Figura 39 - Espectros da interface vidro/P3HT.

A sequência do texto apresenta os resultados das interfaces P3HT/Al e P3HT/Au para as duas modalidades de amostras já descritas. Os modos vibracionais da interface P3HT/vidro repetem-se, salvaguardas modificações de intensidades, nos espectros das interfaces P3HT-Al e P3HT-Au.

No entanto, nestas interfaces, existe o fortalecimento do modo na região de 1510 cm⁻¹ atribuído ao estiramento anti-simétrico do grupo $C_{\alpha}=C_{\beta}$ do anel no P3HT regioregular. Na interface P3HT/vidro, atividade de tal modo é bastante fraca.

5.1.5 Vidro/Al/P3HT

Não há modificações notáveis nos espectros da amostra vidro/Al/P3HT (Figura 40) em relação aos da interface vidro/P3HT (Figura 39). As intensidades de ambos os espectros são comparáveis, sugerindo que a interface P3HT/ar é predominante sobre a

interface com o substrato (metal ou vidro). No entanto, nos espectros das amostras CaF₂/P3HT/Al (Figura 41, na seção seguinte), que não contêm a interface P3HT/ar, constatase grande semelhança aos espectros das outras duas amostras. Por isso, em analogia ao que ficou demonstrado para o PF8, considera-se desprezível a contribuição da interface P3HT/ar e conclui-se que os espectros SFG têm sua contribuição dominante da interface metal-PC ou vidro-PC.

Conforme discutido, devem-se investigar as características dos espectros a fim de indentificar a existência de reação química e/ou dopagem nestas interfaces. A dopagem causa a alteração da estrutura dos modos vibracionais de PCs^{100,101}. Contudo, a similaridade entre os espectros das amostras vidro/P3HT, cujo substrato é quimicamente inerte, e os da amostra vidro/Al/P3HT descarta a existência de transferência de carga entre o metal e PC, haja que vista a estrutura dos modos da interface com o vidro se reproduz na interface com metal, à despeito de modificações na intensidade dos modos. Esta discussão é análoga àquela efetuada para a interface PF8-Al e se valida para todas as interfaces P3HT-metal.

Ao ligar-se quimicamente um átomo metálico à molécula de P3HT, mudanças dramáticas tomam lugar, no espectro vibracional, provocando surgimento de novos picos. Isto se vê na referência 37, em que, por meio de simulação computacional, os autores comparam espectros vibracionais de oligômeros de tiofeno com oligômeros de tiofeno quimicamente ligados a átomos de Al e observam grandes diferenças entre eles. No entanto, em nenhum dos espectros das interfaces P3HT-metal aparecem modificações de tal ordem, por isso desconsidera-se possibilidade de reação química.

Conforme relatado, as modificações nas intensidades relativas dos espectros de cada conjunto de polarizações das amostras de P3HT podem indicar reorientação das cadeias nas diferentes interfaces, o que se analisará quantitativamente na seção 5.1.9 - f).

O sutil aumento, embora com pequena intensidade, do modo em 1510 cm⁻¹, que praticamente não aparece interface vidro/P3HT (Figura 39), pode indicar que o ordenamento molecular nas interfaces com metal favoreça sua atividade SFG.



Figura 40 - Espectros da amostra Vidro/Al/P3HT. Neste caso, a interface de interesse é Al/P3HT formada pela deposição do PC sobre a superfície metálica.

5.1.6 CaF2/P3HT/Al

Os espectros da interface P3HT/Al, Figura 41, formada pela metalização sobre o filme polimérico, não apresentam relevantes modificações em relação àqueles das interfaces das amostras vidro/Al/P3HT exceto pelas mudanças nas intensidades relativas das diferentes polarizações. Isto pode indicar rearranjo das moléculas de P3HT, em relação à interface Al/P3HT, devido à deposição dos átomos de Al com elevada energia térmica (investigado na seção 5.1.9 - f)).


Figura 41 - Espectros da interface P3HT/Al para a amostra CaF₂/P3HT/Al. A construção da interface sob estudo faz-se via evaporação do metal sobre o PC.

5.1.7 Vidro/Au/P3HT

Nos espectros da interface Au/P3HT (Figura 42), não se registram modificações radicais em relação às interfaces já descritas. Portanto, novamente não se verificam indícios de transferência de carga. Como a orientação molecular influencia especificamente cada modo vibracional da uma combinação de polarizações, o rearranjo molecular explicaria as mudanças nas intensidades relativas dos diversos picos no espectro SFG. Por isso, a seção 5.1.9 apresenta uma investigação quantitativa baseada em um modelo de orientação molecular



Figura 42 - Interface Au/P3HT da amostra vidro/Au/P3HT. Neste caso, a interface de interesse é Au/P3HT formada pela deposição do PC sobre a superfície metálica.

5.1.8 CaF2/P3HT/Au

Assim como comentado para a interface Au/P3HT, no caso da interface P3HT/Au cujos espectros estão na Figura 43, espera-se particular ordenamento das cadeias devido à possível interação entre Au e S⁹¹. Conforme descrito no processo de construção desta amostra, a elevada energia térmica dos átomos de Au pode favorecer a interação entre Au e S, bem como atuar como energia de ativação para eventuais interações menos favoráveis. Ademais, a intensidade do espectro ppp é consideravelmente menor se comparadas às dos outros espectros apresentados, o que pode indicar rearranjo molecular.



Figura 43 - Interface P3HT/Au da amostra CaF₂/P3HT/Au. A construção da interface sob estudo faz-se via evaporação do metal sobre o PC.

5.1.9 Modelo de ordenamento das cadeias

Com o intuito de obter informações quantitativas a respeito do ordenamento molecular das cadeias poliméricas nas interfaces, derivou-se um modelo para simular a dependência da intensidade de determinado modo SFG com a distribuição de orientações das cadeias. Para tanto as diferenças entre as intensidades do modo escolhido, em cada combinação de polarizações, é um ponto fundamental. O modelo baseia-se de modo geral na teoria de SFG e na orientação dos eixos moleculares em relação aos eixos do laboratório (Figura 44, Figura 45 e Figura 46). Contudo, aparecem particularidades nas equações devido à simetria de cada molécula. A introdução a seguir constitui a base do modelo. Nesta, descrevem-se as implicações para molécula de PF8 de simetria c_{2v} , e também para a molécula de P3HT de simetria c_s , em que a substituição da cadeia alquila no anel tiofênico impõe significativas modificações.

5.1.9 - a) Introdução aos fundamentos da modelagem

O fator que relaciona a susceptibilidade molecular macroscópica, obtida via SFG, é à orientação molecular 0 da termo entre kets expressão $\overleftarrow{\chi}_{r,ijk}^{(2)} = N \sum_{lmn} \langle (\hat{\iota}, \hat{l}) (\hat{j}, \hat{m}) (\hat{k}, \hat{n}) \rangle \rangle \beta_{lmn}^{(2)}$. Este termo é a matriz de transformação das coordenadas moleculares para as coordenadas do laboratório. Na somatória, cada um dos índices l, m e n assumem os eixos moleculares a, b e c para um conjunto (i, j e k) fixo e dado em função das coordenadas do laboratório x, y e z. Deste modo, cada $\beta_{lmn}^{(2)}$ acompanha-se de uma função angular que resulta de 3 produtos escalares.

Assim, conhecendo a simetria molecular, ou seja, o conjunto das hiperpolarizabilidades $\beta_{lmn}^{(2)}$'s não-nulas, e a orientação relativa entre os eixos moleculares e os eixos do laboratório (Figura 46), escreve-se $\chi_{r,ijk}^{(2)}$ como uma soma de funções angulares multiplicadas pelos correspondentes $\beta_{lmn}^{(2)}$'s. No entanto, são as particularidades de $\beta_{lmn}^{(2)}$, com respeito à simetria molecular e à sua dependência com $\alpha'_{lm}^{(1)}$ e μ'_n , que permitem a obtenção de funções angulares simplificadas e bem definidas, conforme se mostrará na seqüência do texto.

Uma vez determinado o grupo de simetria de certa molécula, encontram-se seus $\alpha'_{lm}^{(1)}$ não nulos. $\beta_{lmn}^{(2)}$ é o produto destes $\alpha'_{lm}^{(1)}$'s pelo momento de dipolo infravermelho, μ'_n , de certo modo vibracional. Desta forma, conhecendo a direção de μ'_n em relação aos eixos moleculares, juntamente ao conjunto de $\alpha'_{lm}^{(1)}$'s não-nulos, determina-se a dependência angular de $\overline{\chi}_{r,ijk}^{(2)}$. Através do ajuste teórico do espectro SFG, obtêm-se os valores experimentais das amplitudes de $\overline{\chi}_{ef}^{(2)}$'s de cada modo ativo em determinada combinação de polarizações (listadas nas Equações 23). Neste ponto está a essência da análise, porque a comparação destes valores experimentais com a expressão teórica (do modelo) de $\overline{\chi}_{ef}^{(2)}$, que contém as funções de dependência angular para cada $\overline{\chi}_{r,ijk}^{(2)}$ e os fatores L_{ii}(Ω), permite encontrar a orientação molecular.



Figura 44 – a) Eixos moleculares a, b e c respectivamente alinhados aos eixos do laboratório x, y e z, antes da rimeira rotação. Mostram-se também os planos de referência XY e XZ. b) Eixos moleculares após a primeira rotação em torno do eixo y.

A orientação do sistema de eixos moleculares, em relação ao sistema de eixos do laboratório, dá-se em função dos ângulos de Euller θ , $\phi \in \psi$. As expressões que relacionam ambos os eixos estão nas Equações 29.

$$\hat{a} = (-\sin\psi\sin\phi + \cos\psi\cos\theta\cos\phi)\hat{x} + (\sin\psi\cos\phi + \cos\psi\cos\theta\sin\phi)\hat{y} + \cos\psi\sin\theta\hat{z}$$
(29a)

$$\hat{b} = (-\cos\psi\sin\phi - \sin\psi\cos\theta\cos\phi)\hat{x} + (\cos\psi\cos\phi - \sin\psi\cos\theta\sin\phi)\hat{y} -\sin\psi\sin\theta\hat{z}$$
(29b)

$$\hat{c} = -\sin\theta\cos\phi\,\hat{x} - \sin\theta\sin\phi\,\hat{y} + \cos\theta\,\hat{z} \tag{29c}$$

Vale lembrar que o eixo **c** representa o eixo da cadeia polimérica, sendo perpendicular aos eixos **a** e **b**. O eixo **a** está ao longo do plano dos anéis e o eixo **b** é perpendicular ao plano dos anéis e ao eixo **a**, conforme mostram a Figura 33, para o PF8, e a Figura 38 para o P3HT. Para se definirem as expressões de **a**, **b** e **c** nas direções **x**, **y** e **z** (Equações 29), consideram-se 3 rotações do sistema de eixos moleculares em relação ao sistema de eixos do laboratório. Estas rotações formam os ângulos de Euller. A primeira rotação mostrada, na Figura 44, é a formação do ângulo θ . Ela ocorre em torno do eixo **b**, que

permanece fixo sobre o eixo y, e provoca uma inclinação de θ , feita no sentido horário, para o eixo **a** em relação ao eixo **x**. Assim o eixo **c** apresenta a mesma rotação, mas inclina-se de θ em relação ao eixo **z**, ver Figura 44.



Figura 45 - 2^{a} rotação que indica o ângulo azimutal ϕ .

Para se efetuar a 2^a rotação, é necessário girar o eixo b da Figura 45 de um ângulo ϕ , no sentido antihorário, em relação ao eixo **y**. Com isso, o eixo **a**, agora fora dos planos XZ e XY, adquire uma componente **a**_{xy} inclinada de ϕ em relação ao eixo **x**. Neste ponto, é importante notar que o eixo **c** posiciona-se atrás do plano XZ e, pela perspectiva mostrada na Figura 45, mostra-se o arco que ele descreve nesta rotação. O eixo **b** continua no plano XY.



Figura 46 - 3 ^a rotação que gera o ângulo de torção ψ .

Em seguida, toma-se como referência o plano vertical formado pelos eixos **c** e **z** e verifica-se que a 2^a rotação posiciona o eixo **a** em tal plano. A 3^a rotação é exatamente a torção de um ângulo ψ que o eixo **a** executa, em relação ao plano vertical, e que ocorre em torno do eixo **c**, como mostrado na Figura 46. Isso submente o eixo **b** uma torção do mesmo ângulo ψ em relação ao plano XY. Na Figura 46, está a construção desta rotação e, como referências, mostram-se a **a**₂, que é a posição de **a** até a 2^a rotação sobre o plano vertical, e **b**_{xy} que é a projeção do eixo **b** sobre o plano XY. Observadas estas rotações, determinam-se **a**, **b** e **c**, em função dos ângulos θ , $\phi \in \psi$, nas direções de **x**, **y** e **z** (Equações 29). A partir deste ponto, inicia-se a construção dos modelos para a molécula de PF8 e, em seguida, para a molécula de P3HT, levando em conta as propriedades de simetria particulares a cada molécula.

5.1.9 - b) O modelo da molécula de PF8

Para o cálculo do ordenamento das cadeias de PF8, conforme descreve a teoria de SFG, é necessário recorrer às propriedades do seu grupo de simetria $c_{2\nu}$ ⁶⁴ que é o mesmo da

molécula de fluoreno. O monômero da molécula de PF8 diferencia-se do fluoreno devido à substituição de cadeias alquilas como apresentado na Figura 47. Entretanto, esta modificação estrutural praticamente não perturba os modos vibracionais associados à estrutura aromática 83-84 o que permite atribuir os modos do anel aromático do PF8 por meio da identificação dos modos do fluoreno. Por isso, e por conveniência, suprimem-se as cadeias alquilas nas ilustrações da molécula de PF8. Os modos vibracionais da molécula de fluoreno dividem-se nos grupos de simetria de vibração a₁, a₂, b₁ e b₂, de acordo com os autores das referências 63 e 64. Os modos classificados no grupo a_1 têm simetria de vibração ao longo do eixo **a** da Figura 33, portanto com momento de dipolo infravermelho μ ' alinhado ao longo de **a** e pertencente ao plano dos anéis. De acordo com 63, este é o caso do modo de vibração que, na região de 1610 cm⁻¹ dos espectros SFG de PF8, atribui-se ao estiramento simétrico a₁ do grupo C=C. Outros trabalhos concordam com esta atribuição 62, 65 - 69. O conhecimento da orientação deste modo em relação aos eixos moleculares, bem como sua grande intensidade nos espectros SFG, torna-o uma boa escolha para a aplicação do modelo. Embora as atribuições feitas baseiem-se em comparações entre o fluoreno - uma molécula pequena - e o PF8 - uma molécula de cadeia longa -, elas são razoáveis porque o polímero apresenta pequena dispersão das frequências de vibração com o aumento da cadeia ⁶⁵, ou seja, os modos C=C de monômeros vizinhos são muito fracamente acoplados.





Vale comentar que os autores das referências 63 e 64 discordam na atribuição do modo simétrico na região de 1600 cm⁻¹ quanto à sua simetria de vibração: i) 63 classifica-o como um estiramento simétrico a_1 dos grupos C=C + CCC, no plano do monômero e ii) 64 indica-o como um estiramento simétrico C=C de simetria b_2 também no plano dos anéis (ver Figura 48). Entretanto e em virtude das implicações de simetria requeridas para a atividade

SFG, não se constataria tal modo nos espectros SFG se a classificação da referência 64 estivesse correta. Isto porque a simetria b_2 corresponde a vibrações ao longo do eixo **c** da Figura 48. Sobre este eixo, a cadeia carbônica é simétrica gerando $\chi^{(2)} = 0$. Vale lembrar que o modo em 1610 cm⁻¹ apresenta grandes intensidades SFG, por exemplo, nos espectros da interface Al/PF8, Figura 34. Portanto, os cálculos baseiam-se na atribuição da referência 63.



Figura 48 - Orientação dos momentos de dipolo infravermelho do modo em 1600 cm⁻¹ da molécula de **PF8**

A simetria $c_{2\nu}$ contém apenas α'_{aa} , α'_{bb} e α'_{cc} não nulos ⁶⁰. Entretanto, devido aos cálculos levarem em conta o modo simétrico paralelo ao plano dos anéis, despreza-se a polarizabilidade α'_{aa} porque representa a variação da polarizabilidade perpendicular ao referido plano. Desta forma, chamando de μ_a o momento de dipolo infravermelho orientado ao longo do eixo **a**, para o modo em 1610 cm⁻¹, os únicos elementos não nulos da hiperpolarizabilidade são β_{aaa} e β_{cca} . Com isso, usa-se a Equação 11 para calcular $\chi'_{yyz}^{(2)} =$ $\chi'_{xxz}^{(2)}$, $\chi'_{yzy}^{(2)} = \chi'_{xzx}^{(2)}$ e $\chi'_{zzz}^{(2)}$. Como exemplo, descrevem-se detalhadamente os passos para a obtenção da expressão de $\chi'_{yyz}^{(2)}$ são:

$$\vec{\chi}_{yyz}^{(2)} = (\hat{y}\hat{c})(\hat{y}\hat{c})(\hat{z}\hat{a})\beta_{cca} + (\hat{y}\hat{a})(\hat{y}\hat{a})(\hat{z}\hat{a})\beta_{aaa}$$

De acordo com as Equações 29:

$$\vec{\chi}_{yyz}^{(2)} = (-\sin\theta\sin\phi)^2\cos\psi\sin\theta\beta_{cca} + (\sin\psi\cos\phi + \cos\psi\cos\theta\sin\phi)^2\cos\psi\sin\theta\beta_{aaa}$$

Toma-se então a média no ângulo ϕ , porque se esperam cadeias poliméricas isotropicamente ordenadas no plano **xy** do laboratório coincidente com o plano da amostra. É importante dizer que a os filmes de PF8 não apresentam birrefringência no plano, o que se verificou experimentalmente através de imagens obtidas com microscópio polarizado. Isto indica que a distribuição de cadeias, ao longo do plano da amostra não tem regiões ou domínios com orientação preferencial, justificando a média sobre o ângulo azimutal ϕ . Por fim as expressões ficam:

$$\vec{\chi}_{yyz}^{(2)}(\theta,\psi) = \frac{\sin\theta\cos\psi}{2} [\sin\theta^2\beta_{cca} + (1-\sin\theta^2\cos\psi^2)\beta_{aaa}]$$
(30a)

$$\vec{\chi}_{yzy}^{(2)}(\theta,\psi) = \frac{\sin\theta\cos\psi}{2} \left[-\cos\theta^2 \beta_{cca} + (1-\sin\theta^2\cos\psi^2)\beta_{aaa} \right]$$
(30b)

$$\overleftarrow{\chi}_{zzz}^{(2)}(\theta,\psi) = \sin\theta\cos\psi\left[\cos\theta^2\beta_{cca} + \sin\theta^2\cos\psi^2\beta_{aaa}\right]$$
(30c)

Vale lembrar que somente os $\beta_{lmn}^{(2)}$'s, correspondentes aos α'_{lm} não nulos e ao $\mu'_{n=a}$ (na direção do modo de vibração), entram nas Equações 30.



Figura 49 - Conformação da cadeia de PF8 assumida para o modelo, levando em conta o ângulo de torção δ formado pelos planos dos monômeros consecutivos.

Segundo a literatura sobre a conformação molecular do PF8^{80 - 82}, visto que as amostras não receberam tratamento térmico, é mais razoável admitir a existência de 2 classes de cadeias, chamadas de C_{α} e C_{β} , que se diferenciam, respectivamente, através dos ângulos de torção $\delta_{\alpha} = 135^{\circ}$ e $\delta_{\beta} = 165^{\circ}$ formados entre os planos de monômeros adjacentes ao longo cadeia. A estrutura global dessas cadeias, tomando δ como um ângulo de passo entre monômeros consecutivos, tem a forma helicoidal. Entretanto, uma cadeia helicoidal tem os eixos a's de seus monômeros, sobre os quais se alinham os momentos de dipolo infravermelho do modo em 1610 cm⁻¹ de cada monômero, distribuídos isotropicamente no intervalo de 0 a 360°, o que não gera sinal SFG. Visto que existe a atividade SFG de tal modo, supõe-se, na interface, a cadeia formada por monômeros dispostos alternadamente em 2 planos, inclinados entre si de δ_{α} , para C_{α} , e de δ_{β} , para C_{β} (Figura 49). Sobre a reta de intersecção destes planos, fica o eixo c da cadeia. Em relação ao sistema de eixos moleculares de um dímero de PF8, esta conformação corresponde aos planos ac e a_1c (de monômeros consecutivos), conforme ilustrado na Figura 50, inclinados de $\delta_{\alpha} = 135^{\circ}$, na conformação C_a, e $\delta_{\beta} = 165^{\circ}$ na conformação C_{β}. Para as Equações 30a – c adequarem-se às 2 configurações previstas, propõe-se que os $\chi_{i,j,k}^{(2)}$'s componham-se da soma de um dímero C_{α} e de um dímero C_{β} . O que contabiliza 4 termos cada um com mesmo peso de contribuição para o sinal SFG. Assim as Equações 30a - c, tendo C_{α} e C_{β} 2 monômeros cada, alteram suas expressões dadas nas Equações 31:

$$\begin{split} \tilde{\chi}_{yyz}^{(2)} &= \tilde{\chi}_{yyz,\alpha}^{(2)} + \tilde{\chi}_{yyz,\beta}^{(2)} = \left(0,25 \frac{\sin\theta\cos\psi}{2} [\sin\theta^2 \beta_{cca} + (1-\sin\theta^2\cos\psi^2)\beta_{aaa}] + 0,25 \frac{\sin\theta\cos(\psi+\delta_{\alpha})}{2} [\sin\theta^2 \beta_{cca} + (1-\sin\theta^2\cos(\psi+\delta_{\alpha})^2)\beta_{aaa}] \right) + \left(0,25 \frac{\sin\theta\cos\psi}{2} [\sin\theta^2 \beta_{cca} + (1-\sin\theta^2\cos(\psi+\delta_{\beta})^2)\beta_{aaa}] + 0,25 \frac{\sin\theta\cos(\psi+\delta_{\beta})}{2} [\sin\theta^2 \beta_{cca} + (1-\sin\theta^2\cos(\psi+\delta_{\beta})^2)\beta_{aaa}] \right) \end{split}$$

$$(31a)$$

$$\begin{aligned} \overleftarrow{\chi}_{yzy}^{(2)} &= \overleftarrow{\chi}_{yzy,\alpha}^{(2)} + \overleftarrow{\chi}_{yzy,\beta}^{(2)} = \left(0.25 \frac{\sin\theta\cos\psi}{2} \left[\cos\theta^2\beta_{cca} + (1-\sin\theta^2\cos\psi^2)\beta_{aaa}\right] + 0.25 \frac{\sin\theta\cos(\psi+\delta_{\alpha})}{2} \left[\cos\theta^2\beta_{cca} + (1-\cos\psi^2)\beta_{cca}\right] \end{aligned}$$

$$\sin\theta^{2}\cos(\psi+\delta_{\alpha})^{2})\beta_{aaa}] + \left(0,25\frac{\sin\theta\cos\psi}{2}\left[\cos\theta^{2}\beta_{cca} + (1-\sin\theta^{2}\cos\psi^{2})\beta_{aaa}\right] + 0,25\frac{\sin\theta\cos(\psi+\delta_{\beta})}{2}\left[\cos\theta^{2}\beta_{cca} + (1-\sin\theta^{2}\cos(\psi+\delta_{\beta})^{2})\beta_{aaa}\right]\right)$$
(31b)

$$\begin{aligned} \dot{\chi}_{zzz}^{(2)} &= \dot{\chi}_{zzz,\alpha}^{(2)} + \dot{\chi}_{zzz,\beta}^{(2)} = (0,25\sin\theta\cos\psi[\cos\theta^{2}\beta_{cca} + \sin\theta^{2}\cos\psi^{2}\beta_{aaa}] + 0,25\sin\theta\cos(\psi + \delta_{\alpha})[\cos\theta^{2}\beta_{cca} + \sin\theta^{2}\cos(\psi + \delta_{\alpha})^{2}\beta_{aaa}]) + (0,25\sin\theta\cos\psi[\cos\theta^{2}\beta_{cca} + \sin\theta^{2}\cos\psi^{2}\beta_{aaa}] + 0,25\sin\theta\cos(\psi + \delta_{\beta})\left[\cos\theta^{2}\beta_{cca} + \sin\theta^{2}\cos(\psi + \delta_{\beta})^{2}\beta_{aaa}\right]) \end{aligned}$$
(31c)

É interessante ver que, para δ =180°, o sinal SFG do modo em questão anula-se, porque μ_s 's de monômeros adjacentes posicionam-se em direções opostas (Figura 50). Por isso é razoável admitir as conformações C_a e C_b. Além disso, se $\delta \rightarrow 180^\circ$ (para ambas as configurações), vê-se que as Equações 31 têm dependência em sin δ e, portanto, o valor exato de δ não afeta seus comportamentos angulares.

Para descrever a orientação das cadeias, é mais conveniente definir a direção média de torção, entre anéis, determinada pelo versor $\hat{\tau}$ que forma o ângulo $\Upsilon = \psi + \frac{\delta}{2}$ a partir do plano vertical ZC (Figura 50). A direção de $\hat{\tau}$ indica a orientação média entre os eixos b's da cadeia de PF8. Fazendo $\psi = \Upsilon - \frac{\delta}{2}$ (com δ_{α} para $C_{\alpha} = \delta_{\beta}$ para C_{β}) nas Equações 31, estas assumem as dependências expressas nas Equações 32. Os novos $\chi_{i,j,k}^{(2)}$'s recebem o índice T para denotar que o modelo admite a torção entre monômeros.



Figura 50 - a) Eixos moleculares de dois monômeros consecutivos de PF8. b) Ângulo de torção δ entre monômeros consecutivos. A ilustração representa a visão paralela ao plano vertical ZC.

$$\chi_{yyz}^{T}\left(\theta,\Upsilon,\delta_{\alpha},\delta_{\beta}\right) = \frac{1}{4} \left(\overleftarrow{\chi}_{yyz}^{(2)}\left(\theta,\Upsilon-\delta_{\alpha}/2\right) + \overleftarrow{\chi}_{yyz}^{(2)}\left(\theta,\Upsilon+\delta_{\alpha}/2\right) + \overleftarrow{\chi}_{yyz}^{(2)}\left(\theta,\Upsilon-\delta_{\beta}/2\right) + \overleftarrow{\chi}_{yyz}^{(2)}\left(\theta,\Upsilon-\delta_{\beta}/2\right) + \overleftarrow{\chi}_{yyz}^{(2)}\left(\theta,\Upsilon+\delta_{\beta}/2\right) \right)$$
(32a)

$$\begin{split} \tilde{\chi}_{yzy}^{(2)T}(\theta, \Upsilon, \delta_{\alpha}, \delta_{\beta}) &= \frac{1}{4} \left(\tilde{\chi}_{yzy}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon - \frac{\delta_{\alpha}}{2} \right) + \tilde{\chi}_{yzy}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon + \frac{\delta_{\alpha}}{2} \right) + \tilde{\chi}_{yzy}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon - \frac{\delta_{\beta}}{2} \right) + \tilde{\chi}_{yzy}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon - \frac{\delta_{\beta}}{2} \right) + \tilde{\chi}_{yzy}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon + \frac{\delta_{\beta}}{2} \right) \end{split}$$
(32b)

$$\vec{\chi}_{zzz}^{(2)T}(\theta, \Upsilon, \delta_{\alpha}, \delta_{\beta}) = \frac{1}{4} \left(\vec{\chi}_{zzz}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon - \frac{\delta_{\alpha}}{2}\right) + \vec{\chi}_{zzz}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon + \frac{\delta_{\alpha}}{2}\right) + \vec{\chi}_{zzz}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon - \frac{\delta_{\beta}}{2}\right) + \vec{\chi}_{zzz}^{(2)}\left(\theta, \Upsilon - \frac{\delta_{\beta}}{2}\right) \right)$$
(32c)

O ajuste teórico dos espectros SFG ssp, ppp e sps, através da Equação 27, permite a obtenção das amplitudes experimentais de $\chi_{ssp,ef}^{(2)}, \chi_{ppp,ef}^{(2)} e \chi_{sps,ef}^{(2)}$, em módulo, dos modos vibracionais presentes. De acordo com as Equações 15, faz-se a associação entre estes valores experimentais e as suas funções angulares definidas pelos $\overline{\chi}_{ijk}^{(2)T}$'s e pelos fatores de Fresnel, que aparecem nas Equações 23. Deste modo, resumidamente, determinam-se 3 equações, igualando o valor experimental de $\chi_{ssp,ef}^{(2)}, \chi_{ppp,ef}^{(2)} e \chi_{sps,ef}^{(2)}$ às suas respectivas funções angulares. Para exemplificar, segue a equação completa de $\chi_{ssp,ef}^{(2)}$ do modo simétrico em 1610 cm⁻¹, para a interface Al/PF8, usada no modelo:

$$\left|\chi_{ssp,ef}^{(2)}\right| = 39 \pm 3 = \frac{1}{4} \left| \left(-0.012 - 0.006i\right) \left(\left(\frac{\sin\theta\cos\left(\Upsilon - \frac{\delta\alpha}{2}\right)}{2} \left[\sin\theta^{2}\beta_{cca} + \left(1 - \sin\theta^{2}\cos\Upsilon - \frac{\delta\alpha}{2}\right)^{2}\right)\beta_{aaa}\right] + \frac{\sin\theta\cos\left(\Upsilon + \frac{\delta\alpha}{2}\right)}{2} \left[\sin\theta^{2}\beta_{cca} + \left(1 - \sin\theta^{2}\cos\left(\Upsilon + \frac{\delta\alpha}{2}\right)^{2}\right)\beta_{aaa}\right] \right) + \left(\frac{\sin\theta\cos\left(\Upsilon - \frac{\delta\beta}{2}\right)}{2} \left[\sin\theta^{2}\beta_{cca} + \left(1 - \sin\theta^{2}\cos\left(\Upsilon - \frac{\delta\beta}{2}\right)^{2}\right)\beta_{aaa}\right] + \frac{\sin\theta\cos\left(\Upsilon + \frac{\delta\beta}{2}\right)}{2} \left[\sin\theta^{2}\beta_{cca} + \left(1 - \sin\theta^{2}\cos\left(\Upsilon - \frac{\delta\beta}{2}\right)^{2}\right)\beta_{aaa}\right] + \frac{\sin\theta\cos\left(\Upsilon + \frac{\delta\beta}{2}\right)}{2} \left[\sin\theta^{2}\beta_{cca} + \left(1 - \sin\theta^{2}\cos\left(\Upsilon - \frac{\delta\beta}{2}\right)^{2}\right)\beta_{aaa}\right] + \frac{\sin\theta\cos\left(\Upsilon + \frac{\delta\beta}{2}\right)}{2} \left[\sin\theta^{2}\beta_{cca} + \left(1 - \sin\theta^{2}\cos\left(\Upsilon + \frac{\delta\beta}{2}\right)^{2}\right)\beta_{aaa}\right] \right) \right|$$
(33)

Semelhantemente à Equação 33, obtêm-se as equações para $\chi_{ppp,ef}^{(2)} e \chi_{sps,ef}^{(2)}$. Estas equações, no entanto, somente apresentam soluções se conhecidos os valores das hiperpolarizabilidades moleculares $\beta_{cca} e \beta_{aaa}$, Para o caso do PF8, contudo, tais valores não se encontram disponíveis na literatura. No entanto, sabe-se o valor experimental da razão de despolarização Raman (DP do inglês, depolarization ratio), cuja definição tem estreita relação com a razão β_{aaa}/β_{cca} , medida em filmes de PF8 ^{83, 84}. Para o entendimento de DP, descreve-

se a seguir um experimento de espalhamento Raman^{60,78}, em que se obtem tal medida. É importante dizer que a definição de DP, aqui descrita, relaciona-se a um experimento Raman feito com excitação laser porque se baseia em feixes linearmente polarizados. Considera-se

que z seja o eixo de propagação do feixe de excitação incidente, sendo o plano xy perpendicular a z e y a direção de detecção do feixe espalhado a 90°. A DP é definida como a razão da intensidade de espalhamento Raman perpendicular (I_{\perp}) ao plano xy, pela intensidade de espalhamento Raman (I_{\parallel}), paralela ao mesmo plano. Entretanto, se o arranjo molecular do meio é isotrópico, pode-se expressar DP em termos de $\bar{\alpha}$ (Equação 34a), chamada de componente isotrópica, e de γ que é a componente anisotrópica do tensor de polarizabilidade Raman, conforme mostram as Equações 34. Como se pode notar, as expressões de $\bar{\alpha}$ e γ dependem diretamente das polarizabilidades α'_{lm} 's, consequentemente, DP adquire essa mesma dependência. A simetria $c_{2\nu}$ da molécula de PF8 e o modo simétrico em 1610 cm⁻¹, paralelo ao plano dos anéis, tornam relevantes para o modelo somente α'_{aa} e α'_{cc} . Para simplificar, substitui-se razão de α'_{aa} por α'_{cc} (Equação 35) na expressão de DP (Equação 34c) que fica em função do único parâmetro t (Equação 36). Deste modo, o valor experimental de DP determina os valores de t devido à dependência quadrática de DP em t.

$$\overline{\alpha} = \frac{1}{3} \left(\alpha'_{aa} + \alpha'_{bb} + \alpha'_{cc} \right)$$
(34a)

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[(\alpha'_{aa} - \alpha'_{bb})^2 + (\alpha'_{bb} - \alpha'_{cc})^2 + (\alpha'_{cc} - \alpha'_{aa})^2 + (\alpha'_{cc} - \alpha'_{ac})^2 + (\alpha'_{cc} - \alpha'_{cc})^2 + (\alpha'_{cc} - \alpha'$$

$$6(\alpha'^{2}_{ab} + \alpha'^{2}_{ac} + \alpha'^{2}_{bc})]$$
(34b)

$$DP = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{3\gamma^2}{45\overline{\alpha}^2 + 4\gamma^2}$$
(34c)

$$t = \frac{\beta_{aaa}}{\beta_{cca}} = \frac{\left(\frac{\partial \alpha_{aa}\partial \mu_{a}}{\partial Q \ \partial Q}\right)}{\left(\frac{\partial \alpha_{cc}\partial \mu_{a}}{\partial Q \ \partial Q}\right)} = \frac{\frac{\partial \alpha_{aa}}{\partial Q}}{\frac{\partial \alpha_{cc}}{\partial Q}}$$
(35)

$$DP = \frac{t^2 - t + 1}{3t^2 + 2t + 3} \tag{36}$$

Medidas de DP, em filmes spin-cast de PF8^{83, 84}, resultam valores entre 0.73 e 0.75. DP = 0.75 corresponde à $\bar{\alpha} = 0$ o que significa t = -1, ou seja, $\frac{\partial \alpha_{cc}}{\partial Q} = -\frac{\partial \alpha_{aa}}{\partial Q}$. O sinal negativo indica que à medida que a distribuição eletrônica induza o aumento da polarizabilidade $\frac{\partial \alpha_{cc}}{\partial Q}$ ao longo do eixo **c**, ocorre diminuição de $\frac{\partial \alpha_{aa}}{\partial Q}$. Entretanto, t = - 1 não é razoável haja vista que se espera maior variação da polarizabilidade ao longo do eixo da cadeia carbônica (eixo c, Figura 33). O valor médio DP = 0,74 leva à t₁ = - 0,83 e t₂ = -1,2. Conforme discutido, t₁ é fisicamente mais aceitável para os cálculos do modelo.

A igualdade $\beta_{aaa} = \beta_{cca}t$, substituída nas expressões de $\chi^{(2)}_{ssp,ef}, \chi^{(2)}_{ppp,ef} \, e^{2} \chi^{(2)}_{sps,ef}$, permite escrevê-las de modo que o único parâmetro desconhecido β_{cca} fique em evidência como um fator multiplicativo. Para eliminar o parâmetro β_{cca} , tomam-se as razões $|\chi^{(2)}| / |\chi^{(2)}| / |\chi^{(2)}| / |\chi^{(2)}|$

$$q_1 = \frac{|\chi_{sps,ef}|}{|\chi_{ssp,ef}^{(2)}|} e q_2 = \frac{|\chi_{ssp,ef}|}{|\chi_{ppp,ef}^{(2)}|} em \text{ que se podem inverter o numerador e o}$$

denominador apropriadamente, para se evitarem divergências, checando os valores das amplitudes experimentais. Com isso, obtém-se duas equações que relacionam o quociente numérico, proveniente das amplitudes experimentais, à expressão do modelo semi-teórico que dependem somente de θ e Y. Determina-se então a orientação molecular pelo rastreamento e identificação das regiões angulares comuns aos gráficos 3D das duas razões. Para exemplificar, faz-se a seguir a análise completa do ordenamento molecular da interface Al/PF8.

5.1.9 - c) Interface Al/PF8

O comportamento de
$$|\chi_{ssp,ef}|/|\beta_{cca}|$$
, $|\chi_{ppp,ef}|/|\beta_{cca}|$ e $|\chi_{ppp,ef}|/|\beta_{cca}|$ da

interface Al/PF8 está nos gráficos 3D da Figura 51.





Continuação



Figura 51 - Gráficos 3D de $|\chi_{ssp,ef}|/|\beta_{cca}|$ em a), $|\chi_{sps,ef}|/|\beta_{cca}|$ em b), $e^{|\chi_{ppp,ef}|/|\beta_{cca}|}$ em c) para a interface Al/PF8. Estas figuras mostram a dependência dos módulos das susceptibilidades em função da orientação molecular.

Deve-se notar que todos os gráficos são simétricos em relação aos planos posicionados em $\theta = \pi/2$ e Y = $\pi/2$, visto que $\chi_{ef}^{(2)}(\pi - \theta) = -\chi_{ef}^{(2)}(\theta)$ e, $\chi_{ef}^{(2)}(\pi - Y) = -\chi_{ef}^{(2)}(Y)$ o que corresponde a cadeias (ou planos médios das cadeias) apontando "para cima" ou "para baixo" da interface. Nos gráficos da Figura 51, vale destacar as regiões i) $\theta = 0$ com qualquer valor de Y, que significam cadeias verticais, e ii) Y = 90° com qualquer valor de θ , que significam plano médio dos anéis na vertical. Tanto i) quanto ii) correspondem a amostras com $\hat{\tau}$ isotrópico e não dectado por SFG. Por isso é bom ressaltar a possibilidade de tais orientações existirem, mas não serem detectada na espectroscopia SFG.

De acordo com as amplitudes experimentais dadas na Tabela 2, as razões podem

assumir valores nos intervalos
$$q_1 = \frac{\chi_{sps,ef}^{(2)}}{\chi_{ssp,ef}^{(2)}} = 0.23 \pm 0.03$$
 e

$$1/q_2 = \frac{\chi_{ppp,ef}^{(2)}}{\chi_{ssp,ef}^{(2)}} = 0.55 \pm 0.55.$$
 Os gráficos 3D das razões q_1 e $1/q_2$ estão

respectivamente nas Figura 52 a) e b).



Continuação



interface Al/PF8.

Delimitando-se o intervalo válido de $q_1 e^{1/q_2}$ seus os gráficos 3D ficam como nas Figura 53 a) e b) respectivamente. Assim chega-se à região de possíveis orientações θ = $60^{\circ} \pm 30^{\circ}$ e $\Upsilon = 45^{\circ} \pm 45^{\circ}$. No entanto, com as seguintes restrições: (i) à medida que Υ aproxima-se de 0°, θ aproxima-se 90° e (ii) à medida que Y segue para 90°, θ tende a 30°. Deve-se ressaltar que, dentre os possíveis arranjos, a região $\Upsilon \rightarrow 0^{\circ}$ e $\theta \rightarrow 90^{\circ}$ apresenta maiores intensidades nos gráficos da Figura 51. Neste caso, infere-se que cadeias de PF8 praticamente paralelas à superfície de alumínio ($\theta \rightarrow 90^{\circ}$) possuem plano dos anéis também paralelo à mesma superfície ($\Upsilon \rightarrow 0^{\circ}$), o que indica um favorecimento do acoplamento entre os orbitais π do polímero com os orbitais do metal. Cadeias assim arranjadas sugerem maior facilitação para transferência de carga. No entanto, na interface Al/PF8, o alinhamento entre os níveis energéticos do PF8 e do Al (visto com maiores detalhes na seção 5.2) previne a dopagem. Por outro lado, à medida que θ gradualmente diminui de 90° até 30°, em relação ao eixo z, o plano dos anéis tende a ficar gradualmente paralelo ao plano vertical ($\Upsilon \rightarrow 90^{\circ}$). Neste caso, as cadeias ficam bastante afastadas do plano da amostra e com plano dos anéis perpendicular ao mesmo plano o que subentende uma barreira para ocorrer dopagem. Deve-se ainda lembrar que cadeias com $\Upsilon = 90^{\circ}$ e $\theta = 30^{\circ}$ geram sinal de SFG nulo o que não exclui a possibilidade deste arranjo existir. A seguir discute-se o ordenamento das cadeias nas demais interfaces das amostras com PF8 sem evidência de dopagem.



Figura 53 - Gráficos 3D das razões: a) $q_1 = \frac{\chi_{sps,ef}^{(2)}}{\chi_{ssp,ef}^{(2)}}$ e b) $1/q_2 = \frac{\chi_{ssp,ef}^{(2)}}{\chi_{ppp,ef}^{(2)}}$ da

interface Al/PF8, considerando os intervalos permitidos e mostrando as regiões angulares coincidentes.

	Amplitude Experimental
$\overleftarrow{\chi}^{(2)}_{ssp,ef}$	39 ± 3
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{ppp,ef}^{(2)} \right $	9 ± 0.4
$\left \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}_{sps,ef} \right $	2 ± 2

Tabela 2 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1610 cm-1 para a interface vidro/Al/PF8.

5.1.9 - d) Interface vidro/PF8

A análise das 2 razões, obtidas a partir das amplitudes experimentais dadas na Tabela 3, para a interface vidro/PF8 determina cadeias com o arranjo de orientação $\theta = 70^{\circ} \pm 20^{\circ}$ e $\Upsilon = 65^{\circ} \pm 25^{\circ}$. A orientação de θ significa cadeias, em média, não muito próximas ao plano da amostra. A orientação de Υ indica o plano dos anéis, em média, afastado do plano da amostra e mais próximos do plano vertical. Esse arranjo molecular justifica-se porque não existem interações específicas entre o vidro e o PF8, por isso encontra-se grande liberdade de orientações das cadeias.

Susceptibilidade Efetiva	Amplitude Experimental
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{ssp,ef}^{(2)} \right $	2.6 ± 0.2
$\overrightarrow{\chi}^{(2)}_{ppp,ef}$	4.5 ± 0.3
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{sps,ef}^{(2)} \right $	0.4 ± 0.4

Tabela 3 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1610 cm⁻¹ para a interface vidro/PF8.

De acordo com as razões das amplitudes experimentais (Tabela 4), chega-se a dois possíveis arranjos moleculares para esta interface:

- 1. $\theta = 22,5^{\circ} \pm 22,5^{\circ} \text{ e } \Upsilon = 45^{\circ} \pm 45^{\circ} \text{ e}$
- 2. $\theta = 60^{\circ} \pm 30^{\circ} \text{ e } \Upsilon = 45^{\circ} \pm 45^{\circ}.$

No arranjo 1, as cadeias podem assumir praticamente todos os valores delimitados nos intervalos de θ e Y definidos. Essa relativa liberdade assemelha-se à encontrada na interface vidro/PF8. Já no arranjo 2, (i) cadeias em que Y aproxima-se de 0°, θ deve assumir valores em torno de 90° e (ii) cadeias em que Y gradualmente tende à 90°, devem apresentar θ gradualmente tendendo a 30°, assim como no caso da interface Al/PF8. A existência de ambos os arranjos é razoável considerando o processo de construção da amostra CaF₂/PF8/Al e em virtude da espessura do filme de PF8 estimada da ordem de 70 nm (vide Figura 31). O substrato de CaF₂, em que se acomodam as cadeias depositadas, é quimicamente inerte assim como o vidro, o que determina a semelhança do arranjo 1 à interface vidro/PF8. No caso do arranjo 2, a formação da superfície metálica, embora aconteça sob condições termodinâmicas especiais, reordena as cadeias superficiais de modo a orientarem-se conforme a interface Al/PF8. É importante notar que nem evidências de reação química, devido às altas temperaturas dos átomos de Al que adsorvem ao filme polimérico, nem vestígios de dopagem se verificam nesta interface.

Susceptibilidade Efetiva	Amplitude Experimental
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{ssp,ef}^{(2)} \right $	6 ± 1
$\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}_{ppp,ef}$	1.5 ± 1.3
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{sps,ef}^{(2)} \right $	2.3 ± 0.7

Tabela 4 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1610 cm⁻¹ para a interface PF8/Al.

5.1.9 - f) O modelo da molécula de P3HT

A estrutura da molécula de politiofeno (PT) de simetria $c_{2\nu}$, com o H do carbono β_1 substituído pela cadeia alquila ($\mathbf{R} = C_6 H_{13}$), reproduz a estrutura molecular do P3HT, ver Figura 54. Nesta última molécula, o átomo da cadeia alquila mais próximo às nuvens eletrônicas do anel tiofênico é um carbono, cuja natureza eletrônica é a mesma dos principais átomos da estrutura aromática. Além disso, a cadeia R (não conjugada) faz uma ligação σ com o anel. Conforme a discussão sobre a estrutura eletrônica de polímeros conjugados, elétrons σ não têm mobilidade e por isso não se esperam relevantes alterações na configuração eletrônica do anel aromático devido à substituição da cadeia aquila. Consequentemente, não se justificam relevantes modificações na distribuição eletrônica dos orbitais π que são fatores de grande significância no cálculo das polarizabilidades eletrônicas. Assim, consideram-se as polarizabilidades eletrônicas do PT α_{aa} , α_{bb} e α_{cc} , de simetria $c_{2\nu}$, as mesmas para o P3HT.

É importante relatar que o P3HT tem simetria c_s em que polarizabilidades nãonulas são α_{aa} , α_{bb} , α_{cc} e α_{bc} , contudo o modelo despreza esta última devido a argumentação apresentada que se baseia nas semelhanças entre as distribuições eletrônicas do PT e do P3HT.



Figura 54 – Mostra-se que o P3HT é um derivado do politiofeno a partir de uma substituição de um H neste por uma cadeia alquila representada por R naquele.

O modelo, no caso do P3HT, leva em conta o modo de estiramento simétrico C=C (~ 1450 cm⁻¹). Para o PT, o momento de dipolo infravermelho encontra-se no plano do anel tiofênico, ao longo do eixo **a** (perpendicular ao eixo **c** da cadeia). Entretanto, para o P3HT espera-se que o momento de dipolo μ ' tenha certa inclinação, em relação ao eixo **a**, devido à presença da cadeia alquila conferir maior inércia ao carbono β_1 . A Figura 55 traz melhor visualização disto.



Figura 55 - Eixos moleculares a, b e c de um mômero do P3HT, assim como no PF8, a cadeia tem continuidade ao longo do eixo **c** e o plano **ac** contém o plano do anel tiofênico. A seta vermelha representa o momento de dipolo infravermelho do modo simétrico C=C, inclinado de ξ em relação ao eixo **a**, portanto, com componentes ao logo do eixo b e do eixo **c**. Esta inclinação deve-se à maior inércia do carbono do anel ligado à cadeia alquila.

Deste modo, μ ' compõe-se de $\mu'_{a} = \mu \cos(\xi)$ ao longo do eixo **a** e de $\mu'_{c} = -\mu \sin(\xi)$ ao longo do eixo **c**, sendo ξ a inclinação de μ ' em relação ao eixo **a**. Em virtude da substituição da cadeia alquila não alterar a distribuição eletrônica, essa inclinação ξ resulta apenas de um efeito do acoplamento dinâmico do C_{β2} com o C da cadeia alquila, aumentando sua inércia efetiva e reduzindo sua amplitude de vibração no modo normal de estiramento simétrico. Supõe-se, portanto, que a componente ao longo do eixo **a** seja bem maior do que a componente **c**. O modelo assume simplesmente $\xi \sim 5^{\circ}$ porque um cálculo rigoroso do ângulo ξ envolveria, por exemplo, uma comparação entre a simulação dos modos normais de vibração do PT e P3HT. Cabe ainda relatar que entram no modelo as seguintes hiperpolarizabilidades:

• Com momento de dipolo infravermelho ao longo de a:

$$\beta_{aaa} = \alpha_{aa}\mu_{a}; \ \beta_{bba} = \alpha_{bb}\mu_{a}; \ \beta_{cca} = \alpha_{cc}\mu_{a}$$

• Com momento de dipolo infravermelho ao longo de **c**:

$$\beta_{aac} = \alpha_{aa}\mu_{c}; \ \beta_{bbc} = \alpha_{bb}\mu_{c}; \ \beta_{ccc} = \alpha_{cc}\mu_{c}$$

Firmadas estas considerações, as expressões dos $\chi^{(2)}_{xyz}$'s ficam (Equações 37c):

$$\vec{\chi}_{yyz}^{(2)}(\theta,\psi) = \frac{\mu\cos\xi\sin\theta\cos\psi}{2} [(1-\sin\theta^2\cos\psi^2)\alpha_{aa} + (\cos\psi^2 + \sin\psi^2\cos\theta^2)\alpha_{bb} + \sin\theta^2\alpha_{cc}] - \frac{\mu\sin\xi\cos\theta}{2} [(1-\sin\theta^2\cos\psi^2)\alpha_{aa} + (\cos\psi^2 + \sin\psi^2\cos\theta^2)\alpha_{bb} + \sin\theta^2\alpha_{cc}]$$

$$(37a)$$

$$\begin{split} \overline{\chi}_{yzy}^{(2)}(\theta,\psi) &= \frac{\mu\cos\xi\sin\theta\cos\psi}{2} \left[(1 \\ &-\sin\theta^2\cos\psi^2)\alpha_{aa} - \sin\theta^2\sin\psi^2\alpha_{bb} - \cos\theta^2\alpha_{cc} \right] \\ &- \frac{\mu\sin\xi\cos\theta\sin\theta^2}{2} \left[-\cos\psi^2\alpha_{aa} - \sin\psi^2\alpha_{bb} + \alpha_{cc} \right] \end{split}$$
(37b)

$$\begin{aligned} &\overleftarrow{\chi}_{zzz}^{(2)}(\theta,\psi) = \\ &\mu(\cos\xi\sin\theta\cos\psi - \sin\xi\cos\theta)[\sin\theta^2\cos\psi^2\alpha_{aa} + \\ &\sin\theta^2\sin\psi^2\alpha_{bb} + \cos\theta^2\alpha_{cc}] \end{aligned}$$
(37c)

De maneira análoga ao modelo descrito para o PF8, definem-se o ângulo de torção entre os anéis dos monômeros δ , e o versor de torção $\hat{\tau}$, perpendicular ao plano médio de dois monômeros consecutivos, que faz um ângulo $\Upsilon = \psi + \frac{\delta}{2}$ em relação ao plano vertical definido pelos eixos **z** e **c**, ver Figura 56 e Figura 57. O modelo do P3HT, analogamente ao do PF8, assume que a conformação da cadeia corresponde a dois planos com inclinação relativa de δ e considera que cada um dos planos contenha metade dos monômeros, conforme ilustra a Figura 56. Assim, redefinem-se as Equações 37 que passam a conter o índice adicional T para indicar a torção entre os anéis tiofênicos de monômeros adjacentes. Os novos $\overleftarrow{\chi}_{ijk}^{(2)T}$ são as Equações 38.

$$\overline{\chi}_{yyz}^{(2)T}(\theta,\Upsilon,\delta,\xi) = \frac{1}{2} \left(\overline{\chi}_{yyz}^{(2)}(\theta,\Upsilon-\delta/2,\xi) + \overline{\chi}_{yyz}^{(2)}(\theta,\Upsilon+\delta/2,\xi) \right)$$
(38a)

$$\vec{\chi}_{yzy}^{(2)T}(\theta,\Upsilon,\delta,\xi) = \frac{1}{2} \left(\vec{\chi}_{yzy}^{(2)}(\theta,\Upsilon-\delta/2,\xi) + \vec{\chi}_{yzy}^{(2)}(\theta,\Upsilon+\delta/2,\xi) \right)$$
(38b)

$$\vec{\chi}_{zzz}^{(2)T}(\theta,\Upsilon,\delta,\xi) = \frac{1}{2} \left(\vec{\chi}_{zzz}^{(2)}(\theta,\Upsilon-\delta/2,\xi) + \vec{\chi}_{zzz}^{(2)}(\theta,\Upsilon+\delta/2,\xi) \right)$$
(38c)



Figura 56 - Modelo de conformação adotado para a cadeia de P3HT. Analogamente ao PF8, monômeros consecutivos de P3HT permanecem em dois planos distintos com inclinação relativa de δ que é o ângulo de torção da cadeia.



Figura 57 - Ângulo de torção δ entre monômeros imediatamente consecutivos no P3HT. A ilustração representa a visão paralela ao plano vertical **ZC**.

O modelo admite δ próximo a 170°⁸⁵ e leva em conta os valores das polarizabilidades $\alpha_{aa} = 363.09$ uni. arb., $\alpha_{bb} = 108.07$ uni. arb e $\alpha_{cc} = 948.92$ calculadas para oligômeros de tiofeno com 7 monômeros na referência 92. Assim como no modelo para o PF8, as expressões dos $\hat{\chi}_{ijk}^{(2)T}$'s ficam apenas com um parâmetro desconhecido, neste caso μ ', que atua como um fator multiplicativo. Do mesmo que o modelo do PF8, tomam-se as razões

$$q_1 = \frac{\left|\chi_{sps,ef}^{(2)}\right|}{\left|\chi_{ssp,ef}^{(2)}\right|} e q_2 = \frac{\left|\chi_{ssp,ef}^{(2)}\right|}{\left|\chi_{ppp,ef}^{(2)}\right|} \text{ para eliminar o parâmetro momento de}$$

dipolo desconhecido. Vale lembrar que estas razões relacionam valores experimentais às funções angulares obtidas no modelo (Equações 38). Ou seja, a análise das orientações para o P3HT executa-se da mesma maneira que a feita para o PF8. Para ilustrar, apresentam-se as funções angulares (gráficos 3D) de $|\chi_{ssp,ef}|/|\mu|$, $|\chi_{sps,ef}|/|\mu|$ e $|\chi_{ppp,ef}|/|\mu|$ da interface Al/P3HT (Figura 58).



Continuação



Figura 58 - Gráficos 3D de $|\chi_{ssp,ef}| / |\beta_{ccb}|$ em a), $|\chi_{sps,ef}| / |\beta_{ccb}|$ em b), e $|\chi_{ppp,ef}| / |\beta_{ccb}|$ em c) da interface Al/P3HT.

É importante comentar que $|\chi_{ppp,ef}|/|\beta_{ccb}|$ apresenta regiões com intensidades

muito maiores do que $|\chi_{ssp,ef}|/|\beta_{ccb}|$ e $|\chi_{sps,ef}|/|\beta_{ccb}|$. Este padrão se repete para as demais interfaces com P3HT. No entanto, as amplitudes experimentais de $|\chi_{ssp,ef}|/|\beta_{ccb}|$,

$$|\chi_{ppp,ef}|/|\beta_{ccb}| e^{|\chi_{sps,ef}|}/|\beta_{ccb}|$$
, em todas estas interfaces, têm valores similares. O que

restringe a orientação das cadeias às regiões angulares em que os gráficos 3D (como os da Figura 58 da interface Al/P3HT) mostram intensidades parecidas. Nota-se também que a dependência angular dos gráficos de χ_{ef} é bem mais complicada, além de menos simétrica do que no caso do PF8, visto que agora há mais β 's não nulos. Em particular, a regioregularidade quebra a simetria ao longo da cadeia, tornando $\beta_{ccc} \neq 0$ e fazendo com que cadeias perfeitamente verticais ($\theta = 0^{\circ}$ ou $\theta = 180^{\circ}$) ou cadeias inclinadas e com plano dos anéis vertical ($\theta \neq 90^{\circ}$, $\Upsilon = 90^{\circ}$) produzam sinal SFG. Na continuação do texto, está a análise do arranjo molecular das interfaces vidro/P3HT, Al/P3HT, P3HT/Al, Au/P3HT e P3HT/Au de acordo com a amostra a que pertencem.

As amplitudes experimentais dos espectros desta interface estão na Tabela 5. Com isto, encontram-se cadeias na faixa $\theta = 68^\circ \pm 22^\circ$ e $\Upsilon = 74^\circ \pm 16^\circ$. No entanto, estas devem obedecer às restrições de que se Υ gradualmente tende a diminuir de 90° a 57°, com $\hat{\tau}$ ficando menos paralelo à superfície do vidro (ou seja, plano dos anéis gradualmente distancia-se do plano vertical), a correlação com o eixo c gradualmente induz θ a assumir valores em torno de 46°. Nesta situação, as intensidades dos gráficos 3D dos χ_{ef} 's são maiores, inferindo maior sinal SFG. Por outro lado, também existe o arranjo $\theta \rightarrow 90^\circ$ e $\Upsilon \rightarrow 90^\circ$. Esta região possui pequenas intensidades nos gráficos 3D dos χ_{ef} 's do modelo, portanto, infere-se que produza menor sinal SFG. Cabe salientar, não se detectam cadeias exatamente em $\theta = 90^{\circ}$ e $\Upsilon = 90^{\circ}$, via SFG, devido constituírem um arranjo isotrópico. Porém, pequenos desvios, em torno de tais valores, levam a arranjos anisotrópicos com sinal SFG. Estas orientações são diferentes das relatadas na referência 86, em que os autores determinam qualitativamente, para filme spincoating de P3HT em substrato de LiF, que o eixo das cadeias de P3HT (eixo c no modelo desta Tese) e o plano dos anéis tiofênicos praticamente coincidem com o plano do substrato. Mas, de maneira geral, existem grande concordância entre as orientações determinadas via SFG e o estudo da referência 87 em que se simula o ordenamento de oligômeros de tiofeno na interface com TiO₂.

Assim sendo, analogamente ao que se vê na interface vidro/PF8, existe certa liberdade para cadeias de P3HT sobre vidro, devido não existirem interações específicas. No entanto, deve-se enfatizar a tendência, para o plano dos anéis, de permanecer próximo ao plano vertical. Isto sugere empilhamento π com os orbitais do polímero alinhados ao longo do plano da amostra e as cadeias laterais do P3HT mais voltadas para o vidro.

Tabela 5 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1450 cm⁻¹ para a interface vidro/P3HT.

Susceptibilidade Efetiva	Amplitude Experimental
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{ssp,ef}^{(2)} \right $	13 ± 4
$\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}_{ppp,ef}$	17 ± 5
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{sps,ef}^{(2)} \right $	14 ± 4

5.1.9 - h) Interfaces Al/P3HT e P3HT/Al

De acordo com os gráficos das amplitudes experimentais desta interface (Tabela 6), encontram-se cadeias em $\theta \sim 85^\circ$ e Y ~ 85°. É importante notar a inexistente liberdade de orientação diferentemente do que se observa na interface vidro/P3HT. Nas referências 88 e 90, relata-se uma orientação de cadeias de P3HT bastante parecida. Neste arranjo, portanto, o eixo **c** indica cadeias praticamente paralelas à interface metálica e constata-se que o plano dos anéis é praticamente coincidente com o plano vertical (Figura 59). Com isto, o contato com a superfície metálica se dá por meio das cadeias laterais, formando uma barreira para ocorrer transferência de carga, e possibilita-se a interação entre os orbitais π do PC – empilhamento π - ao longo do plano da amostra. Este resultado certamente é importante no que se refere às propriedades de condução deste material porque deve privilegiar a passagem de corrente no plano XY.



Figura 59 - Ilustração do arranjo das cadeias de P3HT na interface Al/P3HT. Devido $\hat{\tau}$ ser quase perpendicular ao plano vertical, os planos dos anéis tiofênicos ficam paralelos ao mesmo plano. Ou seja, os planos dos anéis são quase perpendiculares à superfície metálica, sugerindo o empilhamento π .

Susceptibilidade Efetiva	Amplitude Experimental
$\left \overleftrightarrow{\chi}_{ssp,ef}^{(2)} \right $	19 ± 7
$\overrightarrow{\chi}^{(2)}_{ppp,ef}$	30 ± 12
$\left \overrightarrow{\chi}_{sps,ef}^{(2)} \right $	19 ± 6

Tabela 6 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1450 cm-1 para a interface Al/P3HT.

A interface P3HT/Al, cujas amplitudes experimentais estão na Tabela 7, diferencia-se de Al/P3HT quanto aos processos de fabricação das amostras (já descritos). Isto possivelmente define a orientação das cadeias $\theta \sim 50^\circ$ e Y ~ 38° naquela interface. Este arranjo é diferente dos vistos para as interfaces vidro/P3HT e Al/P3HT, sugerindo que as condições termodinâmicas, associadas à construção da amostra CaF2/P3HT/Al, determinam o específico ordenamento das cadeias. Y ~ 38° direciona o plano dos anéis no plano médio entre a superfície da amostra (superfície de CaF₂). O que não corresponde a um arranjo com empilhamento π ao longo do plano XY, como se vê na interface Al/P3HT. Além disso, o eixo **c** com $\theta \sim 50^\circ$ constitui uma barreira para a transferência de carga porque indica, em média, cadeias com relativa distância da superfície metálica.

Tabela 7 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1450 cm⁻¹ para a interface P3HT/Al.

Susceptibilidade Efetiva	Amplitude Experimental
$\overleftarrow{\chi}^{(2)}_{ssp,ef}$	32 ± 6
$\overrightarrow{\chi}^{(2)}_{ppp,ef}$	12 ± 2
$\overleftarrow{\chi}^{(2)}_{sps,ef}$	24 ± 4

5.1.9 - i) Interfaces Au/P3HT e P3HT/Au

A interface Au/P3HT, cujas amplitudes SFG constam na Tabela 8, tem ampla faixa de orientações possíveis: $\theta = 68^\circ \pm 22^\circ$ e Y = 50° ± 40°. Entretanto, θ e Y correlacionamse da seguinte maneira: se Y aproxima-se de 11°, θ tende à 46°; à medida que que Y aumenta, até atingir 90°, levando o plano dos anéis cada vez mais próximo ao plano vertical, gradualmente θ aumenta, posicionando o eixo c da cadeia praticamente paralelo à superfície de Au. Tomadas estas restrições, é clara a existência de barreiras para a transferência de carga em todas as orientações possíveis. Por outro lado, verfica-se a existência de um arranjo contendo o empilhamento analogamente ao observado para a interface Al/P3HT. O arranjo desta interface, assim como a correlação entre θ e Y, é semelhante ao relatado para a interface vidro/P3HT, o que pode indicar ausência de interações específicas entre Au e P3HT. Este arranjo é diferente do encontrado em filmes formados pela evaporação e deposição de cadeias de P3HT sobre Au⁸⁹. Neste caso, observam-se tanto o eixo da cadeia como o plano dos anéis de P3HT paralelos à superfície metálica. Esta comparação indica que a construção da interface, bem como os fatores termodinâmicos envolvidos, tem papel fundamental na acomodação molecular.

Tabela 8 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1450 cm⁻¹ para a interface Au/P3HT.

Susceptibilidade Efetiva	Amplitude Experimental
$\overleftarrow{\chi}^{(2)}_{ssp,ef}$	24 ± 7
$ec{\chi}^{(2)}_{ppp,ef}$	13 ± 7
$\overleftarrow{\chi}^{(2)}_{sps,ef}$	14 ± 4

As amplitudes experimentais dos espectros de P3HT/Au estão na Tabela 9. Nesta interface, os gráficos das razões não apresentam regiões coincidentes o que inabilita a análise de ordenamento molecular por meio do modelo proposto. Isto pode indicar que a interação entre o átomo de S da cadeia de P3HT e o Au⁹¹ modifica a estrutura eletrônica do anel tiofênico alterando as polarizabilidades moleculares, sendo tais interações dirigidas pelas condições termodinâmicas de construção da amostra CaF₂/P3HT/Au (conforme relatado). Com isto, os parâmetros usados no modelo não correspondem aos valores corretos inviabilizando a análise.

Susceptibilidade Efetiva	Amplitude Experimental
$\left \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}_{ssp,ef} \right $	6 ± 2
$\overrightarrow{\chi}^{(2)}_{ppp,ef}$	3 ± 1
$\left \begin{array}{c} ^{(2)} \\ \chi_{sps,ef} \end{array} \right $	5 ± 1

Tabela 9 - Amplitudes experimentais do modo simétrico em 1450 cm⁻¹ para a interface P3HT/Au.

5.2 Interfaces com evidências de dopagem

Com base nos fundamentos apresentados, nas seções 3.1 e 3.2, sobre o transferência de carga e alinhamento dos níveis de energia nas interfaces de dispositivos orgânico-eletrônicos, discutem-se os espectros SFG de interfaces PC-metal em que há indícios de dopagem do polímero. O conceito de transferência de carga, baseado no alinhamento dos níveis de Fermi dos materiais formadores da interface, aplica-se tanto às interfaces dopadas quanto àquelas em que não existem sinais de dopagem, isto a fim de comprovar sua abrangência e legitimidade.

5.2.1 Interfaces: Au/PF8 e PF8/Au

Os espectros das amostras Vidro/Au/PF8 (Figura 60) e CaF2/PF8/Au (Figura 61) não apresentam estrutura definida de modos vibracionais e não se identificam, sob nenhum aspecto, com os espectros das interfaces com Al e com vidro.

O espectro ssp da interface Au/PF8 (Figura 60) tem os modos vibracionais visualmente mal definidos. Contudo, via ajuste teórico, encontram-se os modos em 1427, 1436, 1458 e 1610 cm⁻¹ cuja atribuição consta na seção 5.1.1 . No espectro ppp desta interface, é evidente a predominância de $\chi_{nr,ppp}^{(2)}$. Esta última constatação também é verdadeira para a polarização sps, não obstante $\chi_{nr,ppp}^{(2)}$ seja maior do que $\chi_{nr,sps}^{(2)}$.

As discrepâncias espectrais, quando se comparam os espectros das amostras contendo Al aos casos com Au, são fortes indícios de que a acomodação das cadeias poliméricas, na superfície de Au, acompanha-se de dopagem⁷⁷ cujo principal efeito é a descaracterização da estrutura de modos vibracionais. A dopagem explica-se pelo alinhamento dos níveis de Fermi entre PF8 e Au, ver esquema da Figura 62. Devido à função trabalho do polímero, $\phi_{PF8} = 4.64$ eV ⁹⁵ (o valor da função trabalho do PF8 vem medidas de UPS/XPS), ser menor do que função do metal, $\phi_{Au} = 5.1$ eV ⁹³, elétrons do PF8 vão para o Au, caracterizando a dopagem tipo p do polímero. Isso ocorre para que os níveis de Fermi alinhem-se na interface. A indefinição dos modos das interfaces Au/PF8 e PF8/Au não permite extraírem-se os valores das amplitudes experimentais, ver Figura 60 e Figura 61. Por consequência, não se pode empregar a análise de ordenamento molecular porque, para isso, necessita-se justamente da comparação entre amplitudes experimentais (conforme discutido nos modelos para o PF8 e P3HT). Entretanto, em vista de PF8 e Au não apresentarem interações químicas específicas, esperam-se cadeias nas interfaces Au/PF8 e PF8/Au arranjadas semelhante às das interfaces Al/PF8 e PF8/Al. Em que se existem cadeias poliméricas bem próximas e com plano dos anéis quase paralelos às superfície metálica. Esta orientação facilita a ocorrência de dopagem principalmente porque posiciona o eixo da cadeia e o plano dos anéis praticamente paralelos ao plano da amostra ($\Upsilon \sim 0^{\circ}$ ou 180°). Assim se favorecem o acoplamento entre os orbitais do Au e os orbitais π do PF8 e, por consequência, a transferência de carga. Em vista disso, deve-se notar que, nos espectros sps e ppp, a componente do campo elétrico do visível, na direção do plano vertical, interage fortemente com os orbitais em acoplamento, perturbando o balanço de carga e afetando a estrutura de modos vibracionais. No caso da polarização ssp, as componentes dos campos de excitação paralelas são à superfície metálica por isso verfica-se menor interação com os orbitais π do PC perpendiculares à tal superfície. Provavelmente o feixe visível (e sinal SFG) deve estar ressonante com uma banda de transferência de carga polarizada ao longo de z. O feixe infravermelho não é ressonante com a banda de transferência de carga e, portanto, sua polarização não afeta significativamente a amplitude de $\chi_{nr,ppp}^{(2)}$ e $\chi_{nr,sps}^{(2)}$. Por isso as alterações, na estrutura de modos do espectro ssp das interfaces Au/PF8 e PF8/Au, têm menor amplitude.

A ausência de dopagem nas interfaces entre PF8 e Al, embora exista o ordenamento com o eixo das cadeias e plano dos anéis bem próximo à superfície de Al, devese às suas funções trabalho serem iguais. Em relação ao alinhamento de níveis energéticos, o
esquema b) da Figura 62 mostra o impedimento para a transferência espontânea de carga entre estes materiais. Para corroborar com esta conclusão, vale acrescentar que a estrutura de modos das interfaces entre Al e PF8 se assemelha à da interface vidro/PF8, inerte do ponto de vista de transferência de carga (ver Figura 32, Figura 34 e Figura 35).



Figura 60 - Espectros da amostra Vidro/Au/PF8. A interface de interesse é Au/PF8 formada pela deposição do PC sobre a superfície metálica.



Figura 61- Espectros da amostra CaF₂/PF8/Au. A construção da interface PF8/Au sob estudo faz-se via evaporação do metal sobre o PC.



Figura 62 - Alinhamento dos níveis de energia das interfaces: a) PF8/Au e b)PF8/Al.

5.2.2 Interfaces P3HT/Au e P3HT/Al

Conforme previamente comentado, devido aos espectros das interfaces formadas entre P3HT e Au (Figura 42 e Figura 43), P3HT e Al (Figura 40 e Figura 41) e a interface vidro/P3HT (Figura 39) terem a mesma estrutura dos modos vibracionais, nestas interfaces, não se pode inferir a ocorrência de dopagem apenas com base na análise qualitativa dos espectros SFG. Por isso é necessário checar com se alinham os níveis energéticos dos materiais em cada uma delas. Posto que as funções trabalho do P3HT ⁹⁴ (obtidas, na referência 94, por meio da microscopia de sonda Kelvin) e dos metais sejam diferentes, como mostrado na Figura 63, deveria haver dopagem tipo p nas interfaces P3HT- Au e dopagem tipo n para a interface P3HT-Al. Entretanto, conforme discutido na análise dos os ordenamentos moleculares, em todas estas interfaces a orientação molecular constitui um barreira impedindo a ocorrência de dopagem.



Figura 63 - Alinhamento dos níveis de energia das interfaces: a) P3HT/Au e b)P3HT/Al.

5.2.3 Interfaces L29-Al e L29-Au

A estrutura química do monômero da molécula L29 (Figura 64 a)) compõe-se basicamente de um fluoreno, dois grupos vinilenos e um tiofeno. Destes grupos, a assinatura vibracional do fluoreno, na região de 1600 cm^{-1 97 - 99}, e a do tiofeno, na região de 1450 cm⁻¹, aparecem claramente nos espectros SFG das interfaces vidro/L29 (Figura 65, em todas as polarizações), L29-Al (Figura 66 e Figura 67, nas polarizações ssp e ppp) e L29-Au (Figura 68 e Figura 69, principalmente nas polarizações ssp e pp). (A comparação entre estes espectros deixa claro que há relevante diferença entre interfaces com metal e a interface com vidro. Para explicar tais alterações, no parágrafo sequinte, sugere-se a ocorrência de dopagem) O estiramento C=C do vinileno, na região de 1630 cm⁻¹, apresenta-se com pequena intensidade. Os grupos vinilenos, cujo modo de vibração (estiramento) tem simetria sobre o

eixo **c**, ligam-se de um lado a um fluoreno e de outro a um tiofeno o que confere quebra de simetria e permite sua atividade SFG. Entretanto, os grupos vinileno alternados apresentam um arranjo centrosimétrico, que deveria resultar em cancelamento de sua atividade SFG. Verifica-se que, ao longo do eixo **c** da molécula L29 (Figura 64), o fluoreno e o tiofeno são simétricos, o que inabilita seus modos vibracionais nessa direção. Ao longo do eixo **a**, somente existe simetria molecular se a cadeia assume conformação helicoidal ou se as estruturas aromáticas de monômeros adjacentes orientam-se em direções exatamente opostas. No entanto, devido à presença dos modos com simetria ao longo de **a** (modos do tiofeno e do fluoreno), supõe-se, em analogia aos modelos do PF8 e do P3HT, que a conformação da cadeia assemelhe-se à representação de dois planos relativamente inclinados de um ângulo de torção.



Figura 64 - a) Estrutura química da molécula L29. b) Dímero de L29 em um sistema de eixos moleculares (a, b e c) perpendiculares entre si.

Conforme comentado, evidenciam-se importantes modificações espectrais quando se comparam os espectros da interface vidro/L29 (Figura 65) e os de interface L29-metal (Figura 66 à Figura 69). Este fato pode decorrer de dois fenômenos: i) diferenças no ordenamento molecular e/ou ii) transferência de carga. Na região abaixo de 1500 cm⁻¹, todos os espectros ssp e ppp das interfaces L29-metal tendem a aumentar a intensidade no sentido de maiores para menores frequências (maior tendência nos espectros ppp). Este comportamento induz o surgimento de uma larga banda análoga à banda característica que aparece em espectros Ramam e infravermelho de polialquiltiofenos (e derivados) submetidos à dopagem^{71-77, 96 e 100}. Por isso, embora não se conheça a função trabalho do L29 para a verificação do alinhamento entre os níveis energéticos com o Au e o Al, sugere-se a ocorrência de dopagem. Do ponto de vista do ordenamento molecular, deve-se destacar que a parcial descaracterização estruturas das vibracionais dos espectros ssp e sps nas interfaces com metal, em relação à interface vidro/L29, são evidências de diferenças no arranjo molecular. Com isto e a ocorrência de dopagem, propõem-se orientações de cadeias que privilegiem o acoplamento entre os orbitais metálicos e os orbitais π do PC. Ou seja, cadeias próximas à superfície metálica e com plano dos anéis aromáticos com tendência a posicionarem-se paralelos à mesma superfície, assim como visto nas interfaces PF8-Au.



Figura 65 - Espectros SFG da interface vidro/L29.



Figura 66 - Espectros SFG da Interface vidro/Al/L29.



Figura 67 - Espectros SFG da interface $CaF_2/L29/Al$.



Figura 68 - Espectros SFG da interface vidro/Au/L29.



Figura 69 - Espectros SFG da interface CaF₂/L29/Au.

5.2.4 Interfaces L16-Al e L16-Au

A estrutura química do monômero L16 (Figura 70 a) contém um fluoreno, um fenileno e dois grupos vinileno. É fácil constatar que somente o fluoreno apresenta quebra de simetria ao longo do eixo **a** (Figura 70 b) e que, ao longo dos demais eixos, a molécula é

simétrica. Por isso, atribui-se o modo de vibração SFG da molécula de L16, que aparece na região de 1580 cm⁻¹ da Figura 43, ao estiramento C=C aromático do fluoreno⁶³ com simetria ao longo de **a**.

No caso das intefaces com metal, o L16 é análogo ao PF8. As interfaces Au/L16 (Figura 72) e L16/Au (Figura 73), a exemplo do que se vê no caso do PF8, apresentam descaracterizada estrutura dos modos vibracionais, quando comparada à interface inerte vidro/L16 (Figura 71), sugerindo transferência de carga. Novamente como acontece com PF8, as interfaces Al/L16 (Figura 74) e L16/A1 (Figura 75) têm a estrutura de modos semelhante a dos espectros da interface vidro/L16 indicando apenas possível reordenamento molecular. No entanto, a região espectral das interfaces com Al, acima de 1750 cm⁻¹, principalmente para as polarizações ssp e ppp, mostra tendência de aumento gradual de intensidade, no sentido crescente das freqüências, o que não se nota na interface vidro/L16. Pode se atribuir este fenômeno à transferência de carga devido à sua similaridade ao modo IRAV que aparece no poliacetileno dopado ¹⁰¹. Cabe relatar notar que as características dos espectros das interfaces L29-metal e L16-metal são diferentes, contudo ambas indicam transferência de carga. Isto se deve às diferenças entres os modos IRAV ativados pela dopagem tipo p e os da dopagem tipo n. Ou seja, o alinhamento energético específico de cada interface define a modalidade de transferência de carga que, por sua vez, determina particularidades no espectro SFG.

Embora as dramáticas modificações espectrais dos espectros PF8-Au e L16-Au, não se observem com as mesmas intensidades nos espectros L29-metal e L16-Al, em todas interfaces propõe-se a existência de transferência de carga. No entanto, é possível explicaremse, de uma forma alternativa, o que ocorre nas interfaces L29-metal e L16-Al. Propõe-se a hipótese de reação química, nas interfaces L29-Au, L29-Al e L16-Al, levando à formação de um novo modo vibracional. Neste caso, cabe dizer que necessariamente acontece um reordenamento molecular em relação às interfaces inertes. Além disso, qualquer reação química sempre envolverá parcial transferência de carga entre o metal e o PC. A verificação desta hipótese demandaria simulação teórica da molécula de L16 ligada a átomos de Al o que se prevê como perspectiva para trabalhos futuros.



Figura 70 - a) Estrutura química da molécula L16. b) Dímero da molécula L16 em um sistema de eixos moleculares (a, b e c) perpendiculares entre si.



Figura 71 - Espectros SFG da interface vidro/L16.



Figura 72 - Espectros SFG da interface Au/L16.



Figura 73 - Espectros SFG da interface L16/Au.



Figura 74 - Espectros SFG da interface Al/L16.



Figura 75 - Espectros SFG da interface L16/Al.

5.3 Síntese das orientações em todas as interfaces

<u>Amostra</u>	Ordenamento Molecular	Dopagem ou
		<u>Reação Química</u>
Vidro/PF8	$\theta = 70^{\circ} \pm 20^{\circ} \text{ e } \Upsilon = 65^{\circ} \pm 25^{\circ}$	Não ocorrem
Vidro/Al/PF8	$\theta = 60^{\circ} \pm 30^{\circ} \text{ e } \Upsilon = 45^{\circ} \pm 45^{\circ}$	Não ocorrem
CaF ₂ /PF8/Al	 θ = 22,5° ± 22,5° e Y = 45° ± 45° θ= 60° ± 30° e Y = 45° ± 45° 	Não ocorrem
Vidro/Au/PF8	$\theta \sim 90^{\circ} \text{ e } \Upsilon \sim 0^{\circ} \text{ (qualitativo)}$	Dopagem tipo p
CaF ₂ /PF8/Au	$\theta \sim 90^{\circ} e \Upsilon \sim 0^{\circ} (qualitativo)$	Dopagem tipo p

Quadro-Resumo 1 - Conclusões para as interfaces com PF8.

Amostra	Ordenamento Molecular	Dopagem ou Reação
		<u>Química</u>
Vidro/P3HT	$\theta = 68^{\circ} \pm 22^{\circ} \text{ e } \Upsilon = 74^{\circ} \pm 16^{\circ}$	Não ocorrem
Vidro/Al/P3HT	$\theta \sim 85^{\circ} e \Upsilon \sim 85^{\circ}$	Não ocorrem
CaF2/P3HT/Al	<i>θ</i> ~ 50° e Υ ~ 38°	Não ocorrem
Vidro/Au/P3HT	$\theta = 68^{\circ} \pm 22^{\circ} \text{ e } \Upsilon = 50^{\circ} \pm 40^{\circ}$	Não ocorrem
CaF2/P3HT/Au	Não determinado	Supõe-se ocorrer reação química

Quadro-Resumo 2 - Conclusões para as interfaces com P3HT.

<u>Amostra</u>	Ordenamento Molecular	Dopagem ou Reação Química
Vidro/Al/L29	$\theta \sim 90^{\circ} e \Upsilon \sim 0^{\circ} (qualitativo)$	Ambas podem ocorrer
CaF ₂ /L29/Al	$\theta \sim 90^{\circ} \text{ e } \Upsilon \sim 0^{\circ} \text{ (qualitativo)}$	Ambas podem ocorrer
Vidro/Au/L29	$\theta \sim 90^{\circ} \text{ e } \Upsilon \sim 0^{\circ} \text{ (qualitativo)}$	Ambas podem ocorrer
CaF ₂ /L29/Au	$\theta \sim 90^{\circ} \text{ e } \Upsilon \sim 0^{\circ} \text{ (qualitativo)}$	Ambas podem ocorrer
Vidro/Al/L16	$\theta \sim 90^{\circ} e \Upsilon \sim 0^{\circ} (qualitativo)$	Ambas podem ocorrer
CaF ₂ /L16/Al	$\theta \sim 90^{\circ} \text{ e } \Upsilon \sim 0^{\circ} \text{ (qualitativo)}$	Ambas podem ocorrer
Vidro/Au/L16	$\theta \sim 90^{\circ} \text{ e } \Upsilon \sim 0^{\circ} \text{ (qualitativo)}$	Dopagem
CaF2/L16/Au	$\theta \sim 90^{\circ} e \Upsilon \sim 0^{\circ} (qualitativo)$	Dopagem

Quadro-Resumo 3 – Conclusões para as interfaces L9-metal e L16-metal.

É de grande relevância enfatizar que as conclusões obtidas só foram possíveis devido à especificidade a interfaces da espectroscopia SFG. O uso técnicas como Ramam e FTIR, para analises deste gênero, apresentam limitações porque a medida contém informações também do volume. A análise via difração de Raio-X (grazing angle) também seria específica a interfaces, mas requer um arranjo cristalino para as moléculas da interface, o que nem sempre se encontra em PCs.

6 Propriedades Ópticas de Complexos PEC+surfactantes

A discussão dos textos abaixo descreve como as propriedades ópticas (PO) de polieletrólitos conjugados (PEC) se modificam mediante sua interação com diferentes surfactantes. Os materiais entram em contato sempre em solução, onde o solvente é a água, portanto interações eletrostáticas e hidrofóbicas exercem papéis fundamentais no processo de organização dessas moléculas orgânicas, conforme visto no capítulo 2. A associação especifica, entre PEC e surfactante, preservando a estrutura molecular dos componentes, faz surgirem POs originalmente não pertencentes a nenhum dos materiais.

A estratégia experimental consiste em manter constante a concentração do PEC (58 μ M em monômero do PEC) e, em função da variação da quantidade de surfactante em solução, observar como se alteram a absorbância óptica (AO) e a fotoluminescência (aqui se usa muitas vezes a sigla PL do inglês *photoluminescence*). A estrutura de apresentação dos resultados mostra, em primeira etapa, a interação do poliânion conjugado poli [5 - metoxi 2 – (3 sulfopropoxi) – 1,4 fenilenovinileno] (MPSSPPV) com: i) o surfactante aniônico (SDS), ii) o surfactante catiônico (DTAB), iii) o surfactante aromático e não-iônico (TX100) e iv) o surfactante aromático e aniônico (DBS). Ao final desta, discutem-se as propriedades ópticas do complexo (MPSPPV+DBS) com base em um modelo qualitativo que leva em conta forças eletrostáticas e hidrofóbicas e interações eletrônicas. Esta estrutura de discussão repete-se então para a análise de como se dá a interação do policátion poli [2,5 – bis (2 – (n, n – dietilamônio brometo) etoxi) - 1, 4 – alt – 1, 4 – fenileno] (DAB) com os mesmos surfactantes.

6.1 Interação entre o polieletrólito aniônico MPSPPV e surfactantes

6.1.1 MPSPPV + SDS

A Figura 76 mostra as AOs dos complexos MPSPPV+SDS para diferentes concentrações do surfactante. Não se observam importantes modificações destas curvas à medida que a concentração de SDS aumenta, excetuando a região de 2,1 a 2.7 eV (ampliada no anexo superior da Figura 76), em que existe a tendência de estreitamento das curvas de AOs em função do aumento da concentração de SDS. Isto se atribiu à eliminação de agregados de PECs com menor energia por meio da interação com surfactante. Na região de maiores energias, não ocorrem relevantes modificações.



Figura 76 - AO dos complexos MPSPPV+SDS para diferentes concentrações de SDS. Como referências, mostram-se as AO do MPSPPV puro e do SDS puro (20 mM). Do lado direito, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.

A Figura 77 mostra a PL das soluções contendo MPS-PPV e SDS em várias concentrações. O SDS não tem estados absorcivos na região de energia de trabalho e, portanto, não contribui para a PL dos complexos. É importante destacar apenas um pequeno deslocamento para o azul, em torno de 0,06 eV, considerando a PL do MPSPPV e a PL do MPSPPV+SDS 20 mM. Destaca-se certo aumento de intensidades da PL do complexo, ver Figura 77 b), à medida que a concentração do surfactante aumenta. Não obstante as cargas do MPSPPV e do SDS sejam de mesmo sinal, a repulsão eletrostática, entre eles, não é suficiente para inibir que interajam. Haja vista à clara intervenção das interações hidrofóbicas que se denuncia através dos aumentos da intensidade da PL²⁴⁻²⁸, (que se constata nas Figura 77 a) e b)). Além disso, deve-se levar em conta que a repulsão eletrostática é parcialmente blindada pelo efeito dos contra íons em solução. As cadeias de PECs, em água, formam aglomerados (agregados) devido à atração hidrofóbica entre as extensões apolares de suas estruturas (segmentos conjugados)¹¹¹⁻¹¹⁴. Nestes agregados, a interação intra e intercadeias, a curtas distâncias, geram sítios não radiativos e deslocam para o vermelho os estados radiativos¹¹¹⁻¹¹⁵. A desativação de tais centros supressores de energia leva ao ganho de intensidade da PLe pequeno deslocamento do seu espectro para maiores energias. Por isso relaciona-se a ruptura de agregados ao aumento da PL¹¹¹. A partir da cmc^{41, 103}, o aumento da intensidade, em função do aumento da concentração de SDS, atinge a saturação (Figura 77 b)). Isto significa que não se detecta a interação com as micelas através de modificações nas POs.

Entende-se assim que a interação com o SDS não afeta diretamente os estados eletrônicos do PEC, por exemplo, com modificações bruscas na AO, mas sim indiretamente via mudanças na conformação/agregação do polímero. Tais alterações aparecem nos pequenos deslocamentos da AO para o azul na região de menores energias, o que se relaciona à ruptura de agregados, e à supressão de sítios não radioativos, resultando no aumento da intensidade da PL.



Figura 77 - a) PL dos complexos MPSPPV+SDS para diferentes concentrações do surfactante. Como referência, mostra-se a PL do MPSPPV puro. b) Aumento relativo da Intensidade da PL normalizada na maior intensidade.

6.1.2 MPSPPV + DTAB

Embora as cargas elétricas do MPSPPV, opostas às do DTAB, resultem em atração eletrostática, as POs do complexo formado surpreendentemente são similares àquelas relatadas para o sistema MPSPPV+SDS em que existe repulsão eletrostática. Similarmente ao que acontece no MPSPPV+SDS, na região de menores energias (2,1 - 2,8 eV) mostrada em detalhe no anexo superior da Figura 78 a, constata-se desaparecimento de estados de baixa energia relacionados a agregados de PEC. Indicando os mesmos fenômenos de ruptura de agregados já descritos, mas, neste caso, devido às interações hidrofóbicas entre a parte apolar da molécula de DTAB e a cadeia principal (hidrofóbica) do MPSPPV.



Figura 78 - a) AO e b) PL dos complexos MPSPPV+DTAB para diferentes concentrações de DTAB. Como referências, mostram-se em a) a AO do MPSPPV puro e do DTAB puro (16 mM), e em b) a PL do MPSPPV puro. Abaixo das figuras a e b, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.

O comportamento da PL dos complexos MPSPPV+DTAB (Figura 78 b), em função da concentração de DTAB, mostra um padrão de aumento de intensidade similar ao do complexo MPSPPV+SDS. Contudo, praticamente dentro da mesma faixa de variação do surfactante, vale destacar o ganho de aproximadamente 12 vezes, segundo a Figura 79, para o máximo de emissão do complexo MPSPPV+DTAB 16 mM em relação ao máximo de emissão do MPSPPV. Isto se deve certamente ao favorecimento que a atração eletrostática presta à interação do complexo MPSPPV+DTAB. Enquanto que, na mesma forma de comparação, o complexo MPSPPV+SDS 20 mM tem um ganho de apenas 2 vezes na PL

à repulsão eletrostática dificultar a interação. Soluções de complexos devido MPSPPV+DTAB, em concentrações acima de 16 mM, são metaestáveis porque, para intervalos de tempo em torno de 1h, apresentam precipitação dos complexos neutros. Por isso relata-se que todas as medidas realizaram-se imediatamente à preparação da solução e que todos os resultados mostrados são reprodutíveis. Esta última informação se valida em todos os sistemas estudados. É importante salientar que a saturação do aumento da intensidade da PL acontece na faixa de concentração próxima à cmc do DTAB (11,0 mM a 15,5 mM)⁴⁰⁻⁴¹, de forma semelhante aos complexos com SDS. Indicando que a interação com micelas não determina modficações nas POs. Observam-se, nos espectros da Figura 78 b), a forma de linha praticamente inalterada e pequenos deslocamentos, para maiores energias (~0,06 eV), à medida que a quantidade de surfactante aumenta. Na PL dos complexos MPSPPV+DTAB 3 mM e 6mM (Figura 78 b)), é clara a presença de uma banda, na região de 2,0 a 2,1 eV, atribuida a estados de agregados que desaparecem em maiores concentrações de DTAB. As características das PLs dos complexos MPSPPV+DTAB relacionam-se diretamente às alterações vistas nas AOs, ambas se explicam pela ruptura de agregados²⁴⁻²⁸. Com a discussão feita até o momento, é importante notar que natureza das forças eletrostáticas, na interação PEC+surfactante, somente intensifica (atração) ou dificulta (repulsão) as modificações conformacionais e que estas, por suas vezes, guiam-se através de forças hidrofóbicas induzindo a destruição de estados agregados de baixa energia (AO) e não radiativos (PL).



Figura 79 - Aumento relativo da Intensidade da PL do complexo MPSPPV+DTAB em função da concentração do surfactante. Normalizaram-se as intensidades em relação à maior intensidade máxima encontrada no complexo MPSPPV+DTAB 16 mM.

É relevante notar que existe marcada tendência de saturação do aumento da PL nas concentrações próximas a e maiores do que a cmc (Figura 78 b) e Figura 79). No entanto, não se pode atribuir tal efeito à ausência de interação com as micelas. O que possivelmente acontece é que, a partir da formação de complexos com micelas – Colar de Pérolas –, no caso de MPSPPV+DTAB, a cadeia de PEC, livre do agregado, encontra-se totalmente recoberta por surfactante. Assim interações adicionais não fazem diferenças nas POs.

6.1.3 MPSPPV + TX100

A Figura 80 mostra como se modificam as AOs do complexo MPSPPV/TX100 para diferentes concentrações do surfactante tendo como referências a AO do MPSPPV puro e a AO de uma solução apenas com TX100 (50mM). As alterações que se evidenciam, na região acima de 3,0 eV, tratam-se da simples adição da AO do TX100 à AO do MPSPPV na

correspondente concentração, como se pode ver comparando as AOs dos materiais separadamente. Isto se atribui, portanto, às propriedades intrínsecas de cada material sem qualquer outra perturbação derivada, por exemplo, da interferência entre eles. Entretanto à medida que a concentração de surfactante aumenta, nota-se, na região de 2,0 a 2,75 eV (região "inicial" da AO - Figura 80), um estreitamento e um deslocamento das curvas para maiores energias (0,07 eV). De acordo com o discutido para os complexos MPSPPV+SDS e MPSPPV+DTAB, este efeito é a manifestação da ruptura de agregados, na AO dos complexos MPSPPV+TX100, à medida que aumenta a concentração do surfactante (Figura 80). Entretanto, para maiores concentrações de TX100, ocorre um significativo deslocamento para maiores energias do primeiro pico de absorção. Esta característica fica mais clara com a análise da curva de círculos vazios da Figura 81, que representa o deslocamento energético do pico da AO em função da concentração de TX100. Nota-se que o deslocamento é mais significativo para concentrações de TX100 bem acima de 1 mM, enquanto que o estreitamento do pico de AO (deslocamento da borda de absorção) já é evidente com 0,7 mM de TX100.



Figura 80 - AO de soluções do complexo MPSPPV/TX100 para diferentes concentrações do surfactante. Mostram-se a AO do MPSPPV e a AO do TX100 ([c]=50mM) para comparação. Do lado direito, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.



Figura 81- Deslocamento espectral do pico de AO (curva com círculos vazios) e intensidade do máximo da PL (curva com quadrados preenchidos) em função da concentração de TX100. A linha pontilhada que cruza o eixo da concentração de TX100 indica a cmc (0,25mM) do TX100.

Em virtude de que o TX100, em altas concentrações, apresente pequena absorção óptica (Figura 81) na energia de excitação da PL (3.19 eV), sua contribuição para a PL do complexo (Figura 82) é desprezível frente a PL do MPSPPV e dos complexos. A Figura 82, com estes fins de comparação, traz a PL do TX100 puro (50 mM) cuja intensidade, mesmo em alta concentração, é cerca de 10 vezes menor do que a PL do MPSPPV. Existe um grande salto de intensidade da PL, na faixa de concentração de 0,1 a 0,7 mM de TX100 o que se observa facilmente por meio da curva de quadrados preenchidos da Figura 81. Isto acontece devido ao surfactante interagir fortemente com o PEC²¹ justamente neste intervalo de concentração. Vale comentar que neste intervalo de concentração ocorre a cmc do TX100^{20, 103, 104}. O ganho de intensidade da PL do complexo MPSPPV + TX100 0.7 mM, por exemplo, é de aproximadamente 10 vezes enquanto se desloca para o azul por volta de 0.1 eV, em relação à PL do poliânion puro. A principal via de interação do TX100 com o MPSPPV se estabelece através das cadeias de hidrofóbicas de ambos. Nessa interação, moléculas de surfactante envolvem as cadeias poliméricas afastando-as umas das outras, causando,

portanto, a ruptura dos agregados e consequente desativação dos centros não radiativos e de baixa energia ²⁴⁻²⁸, conforme a discussão anterior com os surfactantes SDS e DTAB. Formamse complexos em que a cadeia polimérica fica envolta por moléculas de surfactante, cujas estruturas contêm o núcleo hidrofóbico, com partes apolares de cada molécula, e a face externa apresenta as extremidades hidrofílicas. Entretanto, o expressivo deslocamento para o azul da AO, bem maiores de que os vistos nos complexos MPSPPV+SDS e MPSPPV+DTAB, por suas vezes, muito parecidos aos vistos na literatura ²¹⁻²⁸, indicam que a interação com o TX100 perturba ligeiramente os níveis eletrônicos do MPSPPV. Por isso, deve-se chamar a atenção para a estrutura do complexo que confere novas POs que não são exatamente as de uma cadeia isolada de PEC.

A cmc do TX100^{20, 103, 104} estabelece-se em 0,25 mM. Em torno desta concentração, portanto, verifica-se a maior variação das POs do PEC. Contudo notam-se as saturações das mudanças na AO e do aumento da intensidade da PL somente em torno da concentração de 20 mM de TX100, indicando possivelmente que, neste ponto, houve a ruptura de todos agregados poliméricos e limite máximo de interação do surfactante com o PEC.



Figura 82 - PL dos complexos MPSPPV+TX100 para diferentes concentrações do surfactante. A PL do MPSPPV puro e do TX100 (50 mM) constam como referências.

As AOs dos complexos formados pela interação do poliânion MPSPPV com o surfactante aniônico DBS, Figura 83, diferenciam-se significantemente da AO do polímero puro, principalmente quando as concentrações de DBS são maiores do que 1 mM. Em função do aumento da quantidade de surfactante na solução, são visíveis o deslocamento para o azul e a radical alteração da forma de linha principalmente na região do primeiro pico de absorção (2,0 a 3,0 eV). O efeito que ocorre, na região acima de 3,0 eV, descreve-se melhor, na Figura 84, em que se subtraem as contribuições do surfactante puro (0,1mM) e do PEC puro $(58\mu\text{M})$ da AO do complexo (MPSPPV+DBS 0,1mM). Ou seja, excluem-se as POs originárias de cada material a fim de se observarem os efeitos da interação entre eles. Principalmente na região acima de 5,0 eV desta curva (verde com triângulos invertidos), encontram-se estados absortivos – banda entre 5,2 e 6,0 eV – que parecem ser os picos do DBS, mas significativamente fortalecidos pela sua interação com o PEC. Concentrações maiores do que 0,1 mM de DBS ultrapassam o limite superior do espectrômetro usado para medidas de AO, o que torna impossível a análise, como a da Figura 84, nesta faixa de energia. É preciso ressaltar a extrema diferença entre as POs dos complexos MPSPPV+SDS e MPSPPV+DBS. Estes surfactantes apresentam a mesma carga negativa, no entanto, a molécula de DBS contém em sua estrutura química um anel aromático, a que possivelmente se devem atribuir as dramáticas modificações. Em particular, as expressivas mudanças no espectro AO indicam uma interação eletrônica entre as duas moléculas.



Figura 83 - AO de soluções aquosas do complexo (MPSPPV + DBS) para diferentes concentrações de DBS. A figura também contém as AOs dos componentes em soluções separadas para servirem como referências. Do lado direito, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.

A presença do anel aromático confere ao DBS significativos valores de AO na região da energia de excitação da PL (2,96 eV), principalmente em altas concentrações, ver Figura 83. Assim a contribuição para a PL das soluções vinda apenas do surfactante pode ser relevante. Por isso, as curvas de eficiência da PL de cada complexo, mostradas na Figura 85, descontam a parcela de luz correspondente ao DBS puro. Por exemplo, a curva (PPV+DBS 216 mM) corresponde à eficiência da PL do complexo menos a PL do DBS 216 mM (curva pontilhada). Em função do aumento da concentração de DBS, as curvas da Figura 85 deslocam-se para altas energias (~ 0,5 eV) e mostram um aumento de intensidade. É bom relatar que o pronunciável deslocamento para altas energias tanto na PL quanto na AO sempre são precisamente reprodutíveis. Contudo, as intensidades relativas da PL apresentaram pequenas variações em duas diferentes séries de amostras. Este deslocamento na PL é cerca de 10 vezes maior do que o verificado no complexo MPSPPV+SDS. Notam-se ainda claras diferenças entre a forma de linha da PL do PEC e dos complexos. Não se encontram efeitos similares na literatura a respeito da interação entre polímeros conjugados e surfactantes. Os

comportamentos da AO e da PL dos complexos MPSPPV+DBS são radicalmente deferentes do que se observa com os outros surfactantes não aromáticos, e as alterações são ainda muito maiores que as observadas nos complexos MPSPPV+TX100. Além disso, não se observa a saturação das modificações da AO e da PL para valores de concentração de DBS próximos à cmc (em torno de 1,3 - 2,8 mM ¹⁰⁴⁻¹⁰⁷). Isto provavelmente deve se à estrutura molecular da micela de DBS. O pequeno grupo polar da superfície da micela não promove a completa blindagem do núcleo em relação à água, conferindo-lhe certo caráter hidrofóbico. Assim, mesmo com a concentração de monômeros constante acima da cmc, tal caráter hidrofóbico da micela de DBS contrabalança sua própria repulsão eletrostática ao MPSPPV, viabilizando a continuação da interação. Deste modo, em linhas gerais, a discussão apenas baseada na ruptura de agregados poliméricos, por meio de interações hidrofóbicas, não explica as POs do complexo MPSPPV+DBS. Por isso, propõe-se na seção 6.1.6 um modelo de interação baseado na perturbação que o anel aromático do DBS causa aos estados eletrônicos do MPSPPV quando estas moléculas interagem de modo específico a curtas distâncias. Apesar da molécula de TX100 também conter o anel aromático, sua parte hidrofílica é volumosa o suficiente para prevenir sua grande aproximação à cadeia do PEC, reduzindo assim a interação eletrônica entre eles. É importante dizer que as POs do complexo MPSPPV+DBS não apresentam alterações mediante diluição, a não ser pelas diferenças óbvias nas intensidades. Para ilustrar as radicais modificações nas POs deste complexo, a Figura 86 compara qualitativamente a luz emitida pelo complexo MPSPPV+DBS 20 mM, que tende praticamente verde, e a luz vermelha do MPSPPV puro.



Figura 84 - Mostram-se espectros de AO do MPSPPV, do DBS a 0,1mM, do complexo (MPSPPV+DBS 0,1mM) e da subtração da AO deste complexo menos a AO do MPSPPV somada à AO do DBS (0,1 mM). Apresentam-se a PL do MPSPPV e do complexo.



Figura 85- Efciência da PL da solução de MPSPPV (circulos abertos). Curvas coloridas são as eficiências da PL dos complexos MPSPPV+DBS para diferentes concentrações do

surfactante. Cada curva corresponda à PL da solução mista de MPSPPV e DBS, menos a PL do DBS, descontada a AO na correspondente concentração



Figura 86 - Comparação entre uma solução de MPSPPV na concentração de 56 μ M (fotografia da esquerda) e uma solução de MPSPPV+DBS 20 mM (fotografia da direita) ambas sob excitação em 3,42 eV (as faixas violetas, que aparecem transversais nas fotos, são meramente a imagem das lâmpadas de excitação).

6.1.5 MIC da interação entre MPSPPV e surfactante

6.1.5 - a) **MPSPPV+SDS**

As curvas de MIC do SDS puro e do sistema MPSPPV+SDS estão na Figura 87. Verifica-se a cmc do SDS pela mudança na inclinação das curvas em ~ 7 mM. Não se detecta a concentração de agregação crítica (cac)^{58, 108} para este sistema provavelmente devido à pouca interação. Nota-se que tais curvas são praticamente coincidentes, por isso a variação de entalpia aparente (ΔH_{ap}), mostrada na Figura 88, é aproximadamente constante, com $\Delta H_{ap} \sim$ 0, mas ligeiramente positivo. Nesta figura, é relevante observar que as flutuações representam o reduzido ruído experimental. Isto indica que não se detecta, via calorimetria, interação significativa no sistema MPSPPV+SDS. O que é consistente com as pequenas alterações das propriedades ópticas desse sistema. Deste modo, as medidas de calorimetria isotérmica corroboram com a interpretação de que a repulsão eletrostática entre MPSPPV e SDS (ambos carregados negativamente) constitui uma barreira energética que diminui a interação entre as partes apolares de cada molécula. Entretanto, ainda se podem observar alterações nas POs do sistema, indicando que tal interação não é nula.



Figura 87 - MIC do sistema MPSPPV+SDS



Figura 88 - ΔH_{ap} do sistema MPSPPV+SDS

A curva de MIC do sistema MPSPPV+DTAB (Figura 89) não permite a detecção da cac58, 108, principalmente devido à atração eletrostática que propicia a interação a baixas concentrações. Provavelmente a cac é menor do que a concentração mínima investigada. Na faixa de 0 à 12 mM de surfactante, ambas as curvas apresentam uma comportamento endotérmico crescente e, na faixa de 12 à 15 mM, região em que ocorre a cmc do DTAB (12 ~ 15 mM), existe queda exotérmica. Até 12 mM, as curvas representam a energia necessária para dissociar as micelas da solução concentrada ao ser diluída. Próximo à cmc, inicia-se a formação de micelas, e o comportamento endotérmico diminui pois menos micelas da solução adicionada são dissociadas. Na curva do complexo, o comportamento geral é semelhante ao do surfactante puro, mas aparecem pronunciáveis diferenças que implicam em 2 picos exotérmicos para o ΔH_{ap} desse sistema, ver Figura 90. Cabe dizer que a atração eletrostática, em sistemas de interação entre polieletrólitos e surfactantes de cargas opostas, gera picos endotérmicos de grande magnitude em medidas de calorimetria isotérmica por titulação¹⁰⁸. Por isso, deve-se enfatizar que os picos da Figura 90, de pequena intensidade, indicam principalmente a interação entre as partes hidrofóbicas de cada molécula. Não se pode afirmar que não exista atração eletrostática, mas sim muito atenuada devido à solvatação e a blindagem dos grupos iônicos pelos contra-íons. O comportamento exotérmico em ΔH_{ap} tem início praticamente com a adição da primeira alíquota de surfactante, indicando que já há interação entre monômeros de surfactante e as cadeias do PEC a concentrações muito baixas, e portanto a cac está novamente abaixo da menor concentração investigada. O segundo pico exotérmico, na faixa de concentração que contém a cmc do surfactante, refere-se à formação de cadeias "decoradas" com micelas, o chamado colar de pérolas. As demais inflexões na curva de ΔH_{ap} (Figura 90) sugerem mudanças na interação do surfactante com o polímero, devido a mudanças conformacionais. É importante observar que as mudanças nas POs do MPSPPV ocorrem gradualmente até a cmc do surfactante, e portanto na região do primeiro pico exotérmico, indicando que a desagregação das cadeias do polímero ocorre pela sua interação com monômeros de DTAB. A comparação entre os complexos MPSPPV+DTAB e MPSPPV+SDS deixa claro que neste a repulsão eletrostática constitui uma barreira energética, que diminui significativamente a interação, enquanto que naquele a atração eletrostática facilita a interação, embora o maior efeito provenha das forças hidrofóbicas.



Figura 89 - MIC do sistema MPSPPV+DTAB

Tendo em vista que uma cadeia de hidrocarboneto não estabelece qualquer tipo de ligação com a água, é conhecido que cadeias apolares, em meios aquosos, ocupam cavidades cuja parede de revestimento compõe-se de uma rede organizada de moléculas de água (água de solvatação),⁵⁸ o que é entropicamente desfavorável. Por isso, a formação do agregado de MPSPPV+DTAB, cuja estrutura diminui a exposição das partes hidrofóbicas e mantém a solvatação dos grupos hidrofílicos, ocorre com liberação de energia – picos exotérmicos como os que aparecem na Figura 90 – e dirige-se também por meio do aumento da entropia do sistema (via entropia da água de solvatação).



Figura 90 - ΔH_{ap} do sistema MPSPPV+DTAB

Neste sistema, novamente não se detectou a cac, o que é evidência de forte interação^{58, 108}. Devido à molécula de TX100 ser neutra, não existem interações eletrostáticas no complexo MPSPPV+TX100. Por isso o comportamento exotérmico das curvas de MIC para TX100 e para o complexo MPSPPV+TX100, marcadamente exotérmicas, resulta de interações hidrofóbicas¹⁰⁸. Na curva de MIC de TX100, ocorre um aumento abrupto da energia de interação em torno da concentração de 0,25 mM de TX100, muito próximo à cmc, indicando que a formação de micelas de TX100 é um processo energeticamente desfavorável em relação aos monômeros dissolvidos na água. Isso ocorre porque o ganho energético pela interação van der Waals entre as caudas hidrofóbicas do surfactante não é tão grande quanto a perda de energia de hidratação da sua cadeia polar, ao ocorrer a agregação do surfactante.



Figura 91 - MIC para o sistema MPSPPV+TX100.

Ao subtraírem-se os efeitos do surfactante da curva de MIC do complexo MPSPPV+TX100 obtém-se a curva de ΔH_{ap} (Figura 92), onde se reconhece que a interação entre o PEC e o surfactante é sempre exotérmica. Ou seja, a formação do agregado, com um núcleo hidrofóbico e uma superfície hidrofílica, assim como no caso do complexo MPSPPV+DTAB é energeticamente favorável. Além disso, a energia total de interação (integral da curva em todo o intervalo de concentração de surfactante) do MPSPPV+TX100 é maior do que a energia do complexo MPSPPV+DTAB, fato consistente com as medidas ópticas em que se observam maiores alterações das POs daquele complexo do que neste. Deste modo, os resultados das medidas de calorimetria são sólidos suportes para o modelo proposto, baseado nas medidas ópticas, em que se atribuem as expressivas modificações à presença do anel aromático.



Figura 92 - ΔH_{ap} do sistema MPSPPV+TX100.

6.1.5 - d) MPSPPV+DBS

A curva de MIC do DBS (Figura 93), em água, corresponde a um processo endotérmico com queda abrupta em concentrações muito próximas à cmc. Isso indica que a formação de micelas é energeticamente favorável. Esta curva é bastante diferente da curva do complexo MPSPPV+DBS (Figura 93) o que se atribui às fortes interações, por sinal, existentes mesmo nas baixas concentrações de DBS. Isso fica óbvio na curva de ΔH_{ap} , Figura 96, onde a magnitude da interação exotérmica com o polímero durante a agregação é a maior dentre todos os sistemas investigados. Devido às cargas de DBS e SDS serem iguais, é essencial estabelecer comparação entre os complexos que eles formam com MPSPPV. Assim como ocorre no complexo MPSPPV+SDS, a interação entre MPSPPV e DBS deveria ser dificultada pela barreira de repulsão eletrostática. No entanto, o que se observa é uma forte interação energeticamente favorável, ao menos na faixa de concentração de 0 à 5 mM, devido às características exotérmicas do ΔH_{ap} para este sistema (Figura 94). É justamente nesse intervalo de concentrações que ocorre a maior alteração no espectro de AO do sistema (Figura



Figura 93 - MIC do sistema MPSPPV+DBS

Conforme o modelo proposto para explicar as modificações das POs deste sistema, a explicação, para a magnitude da interação no complexo MPSPPV+DBS ser maior do que a do complexo MPSPPV+SDS, fundamenta-se no papel exercido pela estrutura aromática diferencial da cadeia de DBS. O anel benzênico apresenta interação hidrofóbica mais intensa do que a verificada para cadeias apolares de hidrocarbonetos lineares¹⁰⁸. E, no caso do complexo MPSPPV+DBS, tal interação hidrofóbica é forte o bastante para suplantar a barreira eletrostática e formar agregados que induzem marcantes alterações na estrutura eletrônica do sistema, e correspondentemente nas POs.



Figura 94 - ΔH_{ap} do sistema MPSPPV+DBS.

6.1.6 Modelo de interação eletrônica para o complexo MPSPPV+DBS

Vale lembrar que, no complexo MPSPPV + DBS, as forças hidrofóbicas induzem uma agregação similar às descritas para a interação PEC + surfactante iônico ambos com carga de mesmo sinal. Nestes as moléculas de DBS envolvem as cadeias poliméricas, constituindo um complexo cuja organização molecular admite internamente as partes hidrofóbicas e, na superfície externa, os grupos hidrofílicos de cada molécula. Entretanto, as drásticas alterações das propriedades ópticas do PEC quando interagindo com o DBS sugerem uma interação entre as nuvens eletrônicas do PEC e do grupo aromático do surfactante, com consequente alteração dos níveis e transições eletrônicas permitidas. A Figura 95 ilustra um modelo esquemático de como poderia ser o arranjo molecular no complexo MPSPPV + DBS que levaria a tais alterações espectroscópicas. A repulsão eletrostática (DBS e MPSPPV com carga de mesmo sinal) deve direcionar o grupamento sulfonato do DBS em sentido oposto ao grupamento sulfonato do MPSPPV, e posicionar a molécula de DBS, entre dois anéis fenilênicos adjacentes do polímero, ou seja, próximo ao grupo vinileno. Com isso, pode-se maximizar a interação hidrofóbica e favorecer uma interação entre os orbitais π do MPSPPV e do DBS quando os planos dos anéis aromáticos de cada molécula estejam cofaciais. É obvio que não se descartam diferentes conformações devido à desordem termodinâmica, por
exemplo, com torções entre os planos dos anéis e desalinhamentos entre a posição do anel do DBS sobre o vinileno: a figura deve ser entendida apenas como um arranjo esquemático. Entretanto a maximização das interações hidrofóbicas e simultânea redução da repulsão eletrostática não permitem configurações muito diferentes, e por isso sugerimos que o ordenamento das moléculas interagentes se mantém em média como o ilustrado na Figura 95.

As implicações, para os níveis eletrônicos, geradas pelo arranjo cofacial entre anel aromático e grupo vinileno, podem ser estimadas de estudos teóricos sobre estrutura eletrônica de pequenas moléculas conjugadas interagentes. Para um dímero de estilbeno com anéis exatamente sobrepostos e com os planos dos anéis separados por distâncias da ordem de 4 a 7 Ângstrons, tem-se um regime de forte acoplamento eletrônico ^{109,110}. Neste caso, ocorre principalmente a sobreposição entre os orbitais π perpendiculares ao plano dos anéis de cada estilbeno. Assim, a estrutura eletrônica do dímero divide-se em dois níveis desdobrados energeticamente acima e abaixo de cada um dos níveis fundamental e excitado de um único estilbeno, conforme mostra o diagrama da Figura 96. A AO do dímero experimenta deslocamento para maiores energias. A transição permitida por simetria e que domina a AO, em regime de forte acoplamento, é H \rightarrow L+1. Como conseqüência direta, a AO do dímero de estilbeno, na conformação cofacial, desloca-se para maiores energias em relação à AO do monômero isolado. No entanto, a PL é sensivelmente suprimida devido ao mais baixo estado excitado não se acoplar ao nível fundamental ^{109, 110}.



Figura 95 - Estrutura idealizada da conformação do complexo MPSPPV+DBS



Figura 96 - O diagrama mostra com se dividem os níveis de energia de uma molécula de estilbeno (à esquerda) quando se forma um dímero (à direita). As flechas sólidas nos níveis de energia à direita referem-se às transições ópticas permitidas, enquanto que a flecha tracejada (PL) é uma transição proibida.



Figura 97 - Arranjo específico com 3 moléculas de estilbeno.

Entretanto, se três moléculas de estilbeno ordenam-se como no arranjo da Figura 97, observa-se a mesma divisão de níveis de energia do dímero, com os mesmos níveis acessíveis para a AO, mas com o nível excitado mais baixo acoplado ao nível fundamental o que torna a PL permitida. O modelo proposto para o agregado de MPSPPV e DBS (Figura 95) sugere um acoplamento eletrônico análogo ao descrito para 3 estilbenos. Entretanto, o desdobramento de níveis, na interação do trímero de estilbenos, obedece à interferência entre estruturas eletrônicas de moléculas iguais. No caso do complexo MPSPPV+DBS, supõe-se o alinhamento entre os níveis de energia do DBS e do MPSPPV seja como mostrado na Figura 98 devido ao gap do anel aromático ser maior do que o do PPV¹⁰. Sob regime de forte

acoplamento, os níveis energéticos do complexo se dividem em: i) dois níveis fundamentais: $F'_{MPSPPV+DBS}$ (mais baixo) e $F_{MPSPPV+DBS}$ (mais alto) correspondentes, respectivamente, ao levantamento do nível fundamental do DBS e ao abaixamento no nível fundamental do MPSPPV, ver Figura 98; e ii) dois níveis excitados: $E'_{MPSPPV+DBS}$ (mais alto) e $E_{MPSPPV+DBS}$ (mais baixo), correspondentes. ao abaixamento do nível excitado do DBS e ao levantamento do nível excitado do MPSPPV. Assim explica-se, a partir deste modelo qualitativo, o deslocamento da AO no visível (~ 2,8 eV) dos complexos MPSPPV+DBS para maiores energias, correspondente à transição F \rightarrow E' de maior enegia em relação ao gap HOMO-LUMO do MPSPPV, e a nova banda de AO do complexo MPSPPV+DBS na região de 5,2 a 6,0 eV (Figura 84), que é atribuída às transições entre níveis mais distantes (F' \rightarrow E, na Figura 98). O blue-shift da PL dos complexos, em relação à PL do MPSPPV puro, deve-se à diferença $E_{MPSPPV+DBS}$ - F_{MPSPPV} ser maior do que o gap do polímero. Deve-se lembrar que, na hipótese do modelo, a interação do HOMO e do LUMO do MPSPPV com o DBS de maior gap, faz com o gap do complexo MPSPPV+DBS seja maior que do polímero puro.



Figura 98 - Diagrama de níveis de energia da interação MPSPPV+DBS.

6.2 Interação entre o polieletrólito catiônico DAB e surfactantes

O MPSPPV é um poliânion e de cadeia não muito rígida²² o que, de acordo com os resultados apresentados, tem influência direta sobre suas POs e sobre as POs de seus complexos MPSPPV/surfactantes. Por este motivo, estudam-se sistemas análogos de interação com os mesmos surfactantes, mas com o polieletrólito conjugado DAB. Este PEC é catiônico e possui cadeia mais rígida^{22,23} do que o poliânion derivado do PPV. Com isso, as alterações conformacionais do DAB ao interagir com os surfactantes podem ser possivelmente menores. Ao mesmo tempo, a maior rigidez da cadeia pode induzir uma maior agregação do polieletrólito conjugado em solução. Além disso, sua estrutura conjugada não contém o grupo vinileno. Portanto, as POs dos complexos DAB/surfactantes servirão para testar a generalidade das explicações dadas para as POs dos complexos com MPSPPV.

6.2.1 DAB + SDS

Em relação às propriedades ópticas do DAB puro, a AO dos complexos DAB + SDS (Figura 99 a) apresenta pequenos deslocamentos para menores energias (em torno de 0,15 eV), enquanto que se constatam importantes aumentos da intensidade da PL (intensidade do complexo com 12 mM de SDS é por volta de de 3 vezes maior do que a PL do DAB puro, vide Figura 99 b). Vale lembrar que a principal diferença entre a molécula de SDS e a de DBS é a presença do anel aromático na estrutura desta última. Portanto, não existe, no complexo DAB + SDS, a interação entre anel aromático e a conjugação do polímero. Assim as interações fundamentadas nas forças hidrofóbicas e na atração eletrostática, que provocam a ruptura de agregados poliméricos e constroem estruturas binárias de núcleo hidrofóbico e superfície hidrofílica, satisfatoriamente explicam os aumentos da intensidade da PL devido à desativação dos centros de extinção da luminescência existentes nas interações eletrônicas dos agregados. O pequeno deslocamento da AO dos complexos para o vermelho deve-se à rigidez intrínseca da cadeia de DAB^{22,23} que, ao separar-se do agregado (que deve ter conformação parcialmente enovelada), recupera uma conformação mais estendida, que é favorecida pela solvatação com surfactante, fomando uma cadeia externamente hidrofílica que suprime o

enovelamento devido ao efeito hidrofóbico. Isto faz com que seu comprimento de conjugação médio aumente e consequentemente absorva em energias menores¹¹¹. No caso da interação análoga MPSPPV/DTAB (materiais com cargas de sinais opostos), não existe deslocamento da AO para o vermelho, mas sim para o azul por que a cadeia desse polímero é menos rígida e seu complexo com DTAB pode assumir diversas conformações. Não ocorre, portanto, o aumento da conjugação que, em média, se mantém a mesma de antes da interação com o surfactante. Neste caso, o efeito mais importante é o aumento da PL (~10x) devido à desativação de centros supressores promovida pela ruptura de agregados.



Figura 99 - a) AO e b) PL do complexo DAB + SDS para diferentes concentrações de SDS. Como referência, mostram-se em a) a AO do DAB puro e do SDS 1 mM puro e em b) a PL do DAB puro. Abaixo das figuras a e b, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.

Um exemplo similar discutiu-se na seção 6.1.1 , para o complexo MPSPPV+SDS com cargas de mesmo sinal (ambos aniônicos), em que a repulsão eletrostática entre os componentes não impede a interação hidrofóbica, causando ruptura de agregados poliméricos e consequentemente modificação das propriedades ópticas do complexo em relação ao polímero puro. No caso da interação do policátion DAB com surfactante catiônico DTAB, notam-se pequenos deslocamentos na AO para menores energias - da ordem de 0,08 eV - (Figura 100 a)). No entanto, estas mudanças na AO não causa alterações importantes na PL (Figura 100 b)) dos complexos DAB + DTAB, em relação às propriedades ópticas do DAB puro. Cabe comentar que comportamento das POs do complexo DAB/DTAB não se parece com o que mostram das POs do complexo análogo MPSPPV/SDS. Em virtude da ausência de modificações na PL, possivelmente o DTAB as forças hidrofóbicas do DTAB não superaram a repulsão eletrostática dos agregados de DAB que mantiveram sua coesão. De fato, é até mesmo possível que a agregação aumente divido ao aumento da concentração de contra-íons, que resulta em maior blindagem da repulsão entre os monômeros de DAB, com conseqüente aumento da agregação. O deslocamento da AO para o vermelho pode ser indicativo de maior condensação do agregado também devido à repulsão eletrostática. As cadeias mais rígidas de DAB devem agregar-se de forma mais planar o que favorece o empilhamento π caracterizado pela supressão da PL e deslocamento da AO para o vermelho.





Figura 100 - a) AO e b) PL do complexo DAB + DTAB para diferentes concentrações de DTAB. Como referência, mostra-se em a) a AO em b) a PL do DAB puro. Abaixo das figuras **a** e **b**, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.

6.2.3 DAB + TX100

As AOs dos complexos DAB + TX100, em função do aumento da concentração do surfactante, demonstram sutis modificações em relação à AO do DAB puro (Figura 101 a). Ocorre apenas um estreitamento do pico de absorção, mostrado em detalhe no anexo superior da Figura 101 a). Esta característica relaciona-se à ruptura de agregados²⁴⁻²⁸ devido às

interações hidrofóbicas entre DAB e TX100. As forças hidrofóbicas induzem a formação de estruturas binárias, em que moléculas de surfactante envolvem a cadeia polimérica. Estas conformações organizam-se, na parte interna, com estruturas apolares e, na superfície em contato com a água, com os grupos catiônicos do DAB e a extremidade polar do TX100. Não existem evidências de interação eletrônica reveladas pelas AOs do complexo DAB+TX100. O grande volume da cadeia apolar do TX100 possivelmente impede, a exemplo do que ocorre no complexo MPSPPV+TX100, o posicionamento do anel aromático do TX100 à curtas distâncias dos anéis conjugados do DAB. Deste modo explica-se satisfatoriamente o aumento da PL dos complexos (Figura 101 b) uma vez que a quebra de agregados representa a desativação de sítios não radiativos.



Figura 101 - a) AO e b) PL do complexo DAB+TX100 para duas diferentes concentrações de TX100.
 Como referência, mostram-se, em a) a AO e em b) a PL, do DAB puro e do TX100 1 mM puro. Abaixo das figuras a e b, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.

6.2.4 DAB + **DBS**

Ao contrário do que ocorre com MPSPPV+DBS, a interação do DAB com o DBS apresenta deslocamento da AO dos complexos DAB + DBS, em torno de 0,2 eV para menores energias, em função do aumento da concentração do surfactante (Figura 102 a)). Além disso, ocorre a redução na intensidade da PL (Figura 102 b) com a formação do complexo. Ambos os fenômenos não se explicam através da ruptura de agregados, como nas discussões anteriores, mas apontam no sentido de uma maior agregação e concentração de sítios não-radiativos.

Em analogia ao que ocorre com MPSPPV+DBS, sugere-se que o anel aromático do DBS interage eletronicamente perturbando os níveis eletrônicos do DAB. A fim de elucidar a natureza desta interação, propõe-se um modelo que se fundamenta no empilhamento π entre estruturas aromáticas e conjugação polimérica bem como na elongação da cadeia de DAB.



Figura 102 - a) AO e b) PL do complexo DAB+DBS para duas diferentes concentrações de DBS.
Como referência, mostram-se em a) a AO do DAB puro e do DBS 1 mM puro e em b) a
PL do DAB puro. Abaixo das figuras a e b, estão as estruturas químicas das moléculas sob interação.

O modelo supõe que a geometria de interação das moléculas de DAB e DBS seja semelhante à da Figura 103. No núcleo hidrofóbico da conformação do complexo DAB + DBS, o anel aromático do DBS, por interação hidrofóbica, aproxima-se aos anéis da conjugação polimérica (Figura 103). A interação eletrostática tende a atrair os grupos opostamente carregados, favorecendo a conformação da Figura 103. Assim os planos dos anéis aromáticos do DBS e do DAB sobrepõem-se quase paralelamente. Esta conformação, em regime de forte acoplamento, favorece a interação entre os orbitais π do DAB e do DBS. O arranjo de estruturas aromáticas sobrepostas chama-se de empilhamento π . As interações eletrônicas, no empilhamento π , causam deslocamento da AO para o vermelho e supressão da PL em relação às moléculas isoladas. Estas características das POs são as mesmas que claramente aparecem na AO e PL do complexo DAB/DBS (Figura 102 a) e b)). Deste modo, os resultados experimentais sugerem que as interações eletrônicas do complexo DAB/DBS são semelhantes àquelas existentes em sistemas com empilhamento π . Além disso, do ponto de vista do arranjo molecular, o modelos é bastante razoável porque satisfaz energeticamente as interações hidrofóbicas e eletrostáticas além de permitir as considerações sobre as interações eletrônicas.

🗕 🗕 Interação eletrostática

– Interação Eletrônica e Hidrofóbica



Figura 103 - Organização molecular do complexo DAB + DBS.

Finamente, comparação entre sitemas MPSPPV+surfactantes а os e DAB+surfactantes deixa interações **PEC-surfactante** claro que as dependem consideravelmente dos detalhes da estrutura molecular de cada componente, através de um balanço sutil entre interações eletrostáticas, dispersivas (vdW) e hidrofóbicas, bem como da rigidez conformacional do PEC. Deve-se enfatizar que os resultados discutidos neste fornecem a primeira evidência experimental de interação eletrônica do polieletrólito conjugado e de surfactantes aromáticos em solução, com profundas alterações das suas propriedades ópticas. Tal fenômeno abre a possibilidade de se utilizarem surfactantes aromáticos para controlar amplamente as propriedades ópticas de complexos de PECsurfactantes, com possíveis aplicações em biossensores.

6.3 Síntese dos sistemas PEC+surfactante

Sistema	Modificação na AO em relação ao PEC	Modificação na PL em relação ao PEC	Entalpia de interação	Interpretação
MSPPV+SDS	Pequeno estreitamento da curva em baixa energia	 Aumento de intensidade (~2x) Ausência de deslocamento 	Praticamente inexistente	Mudança no estado de agregação do PEC
MPSPPV+DTAB	Pequeno estreitamento da curva em baixa energia	 Aumento de intensidade (~12x) Ausência de deslocamento 	Exotérmica (favorável)	Mudança no estado de agregação do PEC
MPSPPV+TX100	Deslocamento para altas energias (0,07eV) - evidência de interação eletrônica	 Aumento de intensidade (~13x) Deslocamento para altas energias (~0,1eV) 	Exotérmica (favorável)	Mudança no estado de agregação do PEC - evidência de interação eletrônica -
MPPPV+DBS	Mudanças dramáticas	 Deslocamento para altas energias (~0,5eV) 	Exotérmica (favorável)	Interação eletrônica
DAB+SDS	Deslocamento para menores energias (~ 0,15 eV)	• Aumento de intensidade (~10x)	Não medida	Mudança no estado de agregação do PEC
DAB+DTAB	Deslocamento para menores energias (0,08 eV)	• Sem modificação	Não medida	Interação praticamente inexistente
DAB+TX100	Pequeno estreitamento da curva em baixa energia	• Aumento de intensidade (~3x)	Não medida	Mudança no estado de agregação do PEC
DAB+DBS	Deslocamento para menores energias (- 0,2 eV)	 Redução da intensidade (~2x) 	Não medida	Mudança no estado de agregação do PEC - evidência de interação eletrônica -

7 Conclusões

Uma parte desta Tese, por meio da espectroscopia vibracional SFG, avalia a interação de moléculas de polímeros semicondutores (polímeros conjugados - PC) em interfaces metálicas comumente encontradas na eletrônica orgânica. Este estudo leva ao entendimento de como se estabelece o equilíbrio energético à custa de transferência de carga na interface PC-metal. Chega-se a pronunciáveis conclusões sobre dopagem de PCs. Além disso, através de um modelo baseado na simetria molecular para a resposta óptica não-linear de alguns PCs, determina-se a orientação molecular, em interfaces com Al e Au, para dois importantes PCs: o poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular e o poli(9,9' dioctilfluoreno) (PF8). Alterando a estrutura das amostras, em que se depositava a camada orgânica por spincoanting, puderam-se investigar as interfaces: vidro/PF8, Al/PF8 (PC depositado sobre o metal), PF8/Al (metal evaporado sobre o PC), vidro/P3HT, Al/P3HT, P3HT/Al e Au/P3HT. Ambos PCs têm amplo uso como camada ativa em células fotovoltaicas e dispositivos optoeletrônicos. As conclusões de orientação molecular levam à compreensão da inexistência de transferência de carga em interfaces cujo alinhamento energético prevê dopagem. Deste modo, um ponto diferencial do trabalho é que os estudos acadêmicos, contidos na Tese, geram importantes conclusões para aplicações tecnológicas. Por exemplo, verifica-se que a interface PF8/Au apresenta dopagem tipo p devido às funções trabalho de cada material serem diferentes. No entanto, não existe evidência de transferência de carga nas interfaces Al/PF8 e PF8/Al, embora em seus arranjos moleculares existam cadeias alinhadas à superfície metálica e com plano dos anéis paralelo à mesma superfície o que facilita a interação entre os orbitais metálicos e os orbitais π do PC. Isto acontece porque as funções trabalho do PF8 e do Al são iguais. No caso do P3HT, tendo em vista as funções trabalho dos materiais, há a previsão de dopagem em ambas as interfaces com Au e Al. Entretanto, a orientação específica, praticamente a mesma em todas as interfaces, cria uma barreira física dificultando a transferência de carga. Um ponto relevante da orientação encontrada pelo modelo para as moléculas de P3HT é o empacotamento π ao longo da interface, que a literatura prevê, facultando a condução bidimensional de carga ao longo do plano do substrato. A fim de generalizar a análise da ocorrência de dopagem, mostra-se que em 2 copolímeros há traços concretos de dopagem nas interfaces com Au e Al.

Estudam-se também as interações interfaciais entre polieletrólitos conjugados (PEC) e surfactantes, em solução aquosa, por meio de Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (PL) e Calorimetria Isotérmica por Titulação (MIC). Investigam-se precisamente as propriedades ópticas (PO) dos complexos formados entre PEC aniônico o poli [5 - metoxi 2 - (3 sulfoproxi) - 1,4 fenilenovinileno] (MPSPPV) e cada um dos 4 surfactantes: (i) dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), toctil - fenoxi - polietoxi - etanol (TX100) e dodeciltrimetil brometo de amônia (DTAB). Assim como se verificam também os complexos formados entre o PEC catiônico poli [2,5 bis (2 - (n, n - dietilamônio brometo) etoxi) - 1, 4 - alt - 1, 4 - fenileno] (DAB) e os mesmossurfactantes. Com isso, chega-se ao entendimento de como a interação entre os PECs e os surfactantes, principalmente interações hidrofóbicas e hidrofílicas, dirigidas por fatores termodinâmicos (comprovados pelas medidas de MIC), alteram o estado de agregação dos PEC levando a modificações nas POs. Relata-se pela primeira vez a ocorrência de interação eletrônica em complexos PEC+surfactante: o complexo MPSPPV+DBS que apresenta novos estados eletrônicos em relação ao PEC e ao surfactante isolados. Neste complexo, a dramática modificação na AO e deslocamentos da PL, em torno de 0,5 eV para o azul, são resultados inéditos em sistemas PEC+surfactante. Além disso, é possível, por exemplo, sintonizar o pico da PL do complexo em função da concentração de DBS. Vale ressaltar que, neste caso, a interação se dá principalmente entre as partes hidrofóbicas de suas cadeias e que o efeito também aparece em filmes Layer by Layer (LbL). Além disso, medidas de MIC comprovam que tal interação é energeticamente favorável, embora ambas as moléculas sejam ânions. Através de um modelo qualitativo, explica-se como a interação entre o anel aromático do DBS e a conjugação do MPSPPV: sob arranjo molecular/geométrico específico, aparecem interferências entre os níveis energéticos de cada molécula. Assim sendo, a Tese além de descrever profundamente a interação PEC+surfactante, apresenta o novo sistema MPSPPV+DBS com amplo e grande potencial de aplicabilidade em biosensores, neste caso, opticamente sintonizáveis.

8 Perspectivas para a continuação dos estudos

- I. Interfaces PC-metal:
 - i) Estudar interfaces PC-metal construídas através de outras técnicas de deposição de filmes (por exemplo, *casting*, LbL, Langmuir e por evaporação da parte orgânica);
 - ii) Investigarem-se, via SFG, interfaces PC-metal de dispositivos orgânico-eletrônicos em funcionamento bem como interfaces PC-metal submetidas à campos elétricos; e
 - iii) Investigar, via SFG, interfaces orgânico-orgânico presentes na tecnologia atual de dispositivos fotovoltaicos.
- II. Sistemas PEC+surfactante:
 - i) Estudar as propriedades ópticas de filmes LbL ou Langmuir de complexos PEC+surfactante, principalmente, o complexo MPSPPV+DBS.
 - ii) Fabricarem-se filmes LbL do policátion PTHT (precursor do PPV) e tendo SDS como contraíon, promover sua conversão térmica para obter PPV+SDS. Comparar as PO de filmes PPV+SDS com filmes PPV+DBS, a fim de verificar a ocorrência de interação eletrônica.
 - iii) Aplicar o sistema MPSPPV+DBS como biosensor em solução e em filmes.

Referências

1 SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; BRÉDAS, J. L. Electron structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. **Physics Reports**, v. 319, n. 6, p. 231 – 251, 1999.

2 ATKINS, P. W. Physical chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1990.

3 SU, W.P; SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Solitons excitations in polyacetylene. . **Physical Review B**, v. 22, n.4, p. 2099 – 2111, 1980.

4 SU, W.P; SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. **Physical Review Letters**., v. 42, n. 25, p. 1698 - 1701, 1979.

5 RICE, M. J.; GARTSTEIN, Y., N. Excitons and interband excitations in conducting polymers based on phenylene. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 18, p. 2504 – 2507, 1994.

6 GARNSTEIN, Y. N.; RICE, M. J.; CONWELL, E. M. Electron-hole interactions effects in the absorption spectra of phenylene-based conjugated polymers. **Physical Review B**, v. 52, n. 3, p. 1683 – 1682, 1995.

7 KIROVA, N.; BRAZOVSKII, S.; BISHOP, A. R. A sistematic theory for optical properties of phenylene-based polymers. **Synthetic Metals**, v. 100, n. 29, p. 29 – 53, 1999.

8 SANTOS, D. A.; BELJONE, D.; CORNIL, J.; BRÉDAS, J. L. Electronic structure of the lowest singlet and triplet excited states in cyano-substituted oligo(phenylene vinylene)s. **Chemical Physics**, v. 227, n. 1, p. 1 – 10, 1998.

9 BELJONE, D.; CORNIL, J.; FRIEND, R. H.; JANSSEN, R. A. J.; BRÉDAS, J. L. Influence of chain length and derivatization on the lowest singlet and triplet states and intersystem crossing in oligothiophenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 27, p. 6453 – 6461, 1996.

10 SKOTHEIN, T. A.; ELSENBAUER, R. L.; REYNOLDS, J. R. Handbook of conducting polymers. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1998.

11 BRÉDAS, J. L.; CORNIL, J.; HEEGER, A. J. The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers. Advanced Materials, v. 8, n. 5, p. 447 – 452, 1996.

12 SALANECK W. R., STAFSTROM S., BREDAS J. -L. Conjugated polymer surfaces and interfaces. New York: Cambridge University Press, 1996.

13 MARLETTA, A. **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. 2001. 184p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

14 KLINGSTEDT, T. ; NILSSON, K. P. R. Conjugated polymers for enhanced bioimaging. **Biochimica et Biphysica Acta**, v. 1810, n. 3, p. 286 – 296, 2011.

15 MYERS, D. Surfactant science and technology.2nd ed. New York: VHC Publishers, Inc., 1992.

16 WASSERMAN, A. M. et al. Molecular organization and dynamics of micellar phase of polyelectrolyte–surfactant complexes: ESR spin probe study. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 58, n. 6, p. 1241–1255, 2002.

17 DANOV, K. D.; KRALCHEVSKY, P. A.; DENKOV, N. D.; ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; LIPS, A. Mass transport in micellar surfactant solutions: 2. Theoretical modeling of adsorption at a quiescent interface. Advances in Colloid and Interface Science, v. 119, n.1, p. 17 – 33, 2006.

18 LANZI, L.; CARLÀ, M.; LANZI, L.; GAMBI, C. M. C. A new insight on the dynamics of sodium dodecyl sulfate aqueous micellar solutions by dielectric spectroscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 1, p. 156–162, 2009.

19 CHAUDHURI, A.; HALDAR, S.; CHATTOPADHYAY, A. Organization and dynamics in micellar structural transition monitored by pyrene fluorescence. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 390, n. 3, p. 728–732, 2009.

20 FAINERMAN, V. B. Adsorption layer characteristics of triton surfactants 4. dynamic surface tension and dilational visco-elasticity of micellar solutions. Colloids and Surfaces A, v. 334, n. 1 - 3, p. 22–27, 2009.

21 MYA, K. Y.; JAMIESON, A. M.; SIRIVAT, A. Interactions between the nonionic surfactant and polyacrylamide studied by light scattering and viscometry. **Polymer**, v. 40, n. 21, p. 5741 – 5749, 1999.

22 BURROWS, H. D. et al. Interactions between surfactants and $\{1,4 - \text{phenylene-}[9,9-\text{bis-}(4-\text{phenoxy-butylsulfonate})]$ fluorine-2,7-diyl $\}$. Colloids and Surfaces A, v. 270 – 271, p. 61 – 66, 2005.

23 YUE, H. et. al. Evolution in the supramolecular complex between poly(phenylene ethylene)-based polyelectrolytes and octadecyltrimethylammonium bromide as revealed fluorescence correlation spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 28, p. 8218 – 8226, 2008.

24 AL ATTAR, H. A.; MONKMAN, A. P. Effect of surfactant on water soluble conjugated polymer used in biosensor. Journal of Physical Chemistry B, v. 111, n. 43, p. 12418 – 12426, 2007.

25 TREGER, J. S.; MA, V. Y.; GAO, Y.; WANG, C.; WANG, H.; JOHAL, M. S. Tuning the optical properties of a water-soluble cationic poly(p-phenylenevinylene): surfactant complexation with a conjugated polyelectrolyte. **Journal of Physical Chemistry B.** v. 112, n. 3, p. 760 – 763, 2008.

26 LAVIGNE, J. J.; BROUGHTON, D. L.; WILSON, J. N.; ERDOGAN, B.; BUNZ, U. H. F. "Surfactochromic" conjugated polymers: surfactant effects on sugar-substituted ppes. **Macromolecules**, v. 36, n. 20, p. 7409 – 7412, 2003.

27 BURROWS, H. D. et al. Fluorescence enhancement of water-soluble poly $\{1,4$ -phenylene-[9,9-bis-(4-phenoxybutylsulfonate)]fluorine-2,7-dyl $\}$ copolymer in dodecylpentaoxyetylene glycol ether micelles. **Macromolecules**. v. 37, n. 20, p. 7425 – 7427, 2004.

28 LAURENTI, M.; RUBIO-RETAMA, J.; GARCIA-BLANCO, F.; LOPEZ-CABARCOS, E. Influence of the surfactant chain length on the fluorescence properties of a water-soluble conjugated polymer. **Langmuir**, v. 24, n.23, p. 13321 – 13327, 2008.

29 TAPIA, M. J.; MONTSERÍN, M.; VALENTE, A. J. M.; BURROWS, H. D.; MALLAVIA, R. Binding of polynucleotides to conjugated polyelectrolytes and its applications in sensing. Advances in Colloids and Interface Science, v. 158, n. 1, p. 94 – 107, 2010.

30 DUGGAL, A. R.; HELLER, C. M.; SHIANG, J. J.; LIU, J.; LEWIS, L. N.; Solution-processed organic light-emitting diodes for lighting. **Journal of Display Technology**. v. 3, n. 2, p. 184 - 192, 2007.

31 LIU, J. Y.; ZHANG, R.; OSAKA, I.; MISHA, S.; JAVIER, A. E.; SMIGLIES, D. M.; KOWALEWSKI, T.; MCCULLOUGH. R. D. Transistor paint: environmentally stable N-alkyldithienopyrrole and bithiazole copolymer thin-film transistors show reprocible high mobilities without annealing. Advanced Functional Materials, v. 19, n. 21 p. 3427 - 3434, 2009.

32 BRABEC. C. J. Organic photovoltaics: technology and market. Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 83, n. 2 - 3, p. 273 - 292, 2004.

33 CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Reviews Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.

34 BRABEC, C. J.; DYAKONOV, V.; PARISI, J.; SARICIFIT, N. S. **Organic photovoltaic**: concepts and realization. Berlin: Springer-Verlag, 2003.

35 STEFAN, S.; RUGEN-PENKALLA, N.; NEUHOLD, A.; SCHUH, S.; ZOJER, E.; LIST, W. J. E.; MÜLLEN, K. Efficient blue-light-emitting polymer heterostructure device: the fabrication of multilayer structures form orthogonal solvents. **Advanced Materials**, v. 22, n. 18, p. 2087, 2010.

36 TRAN, V. H.; MASSARDIER, V.; GUYOT, A.; NGUYEN, T. P. Interactions in metal-polymer-metal interfaces. **Polymer**, v. 34, n. 36, p. 3179, 1993.

37 PARENTE, V. et al. The vibrational signature of the aluminum/polythiophene interface. Advanced Materials, v. 10, n. 4, p. 319 – 324, 1998.

38 XUE, G.; Lu, Y.; SHI, G. Surface-enhanced raman scattering used as an method for studies of polymer-metal interfaces. **Polymer**, v.35, n. 12, p. 2488 – 2494,1994.

39 GIRO, R.; CALDAS, M. J. Atomistic molecular dynamics study of interface formation: al on poly(p-phenylene vinylene). **Physical Review. B : Condensed Matter and Materials Physics**, v. 78, n. 15, p. 155312, 2008.

40 TANAKA, A.; IKEDA, S. Adsorption of dodecyltrimmethyammonium bromide on aqueous surfaces of sodium bromide solutions. Colloids and Surfaces, v. 56, p. 217 - 228, 1991.

41 RODRIGUES-PEREZ, M. et al. A comparative study of the determination of the critical micelle concentration by conductivity and dielectric constant measurements. Langmuir, v. 14, n. 16, p. 4422 – 4426, 1998.

42 LIU, X.; FAN, Q.; HUANG, W. DNA biosensors based on water-soluble conjugated polymers. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 5, p. 2154 – 2164, 2011.

43 GU, Z.; CHEN, X.; SHEN, Q.; GE, H.; XU, H. Hybride nanocomposites of semiconductor nanoparticles and conjugated polyelectrolytes and their application as fluorescence biosensor. **Polymer**, v. 51, n. 4, 902 – 907, 2010.

44 YAKUPHANOGLU, F. Controlling of the silicon-insultor-metal junction by organic semiconductor polymer thin film. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 13 – 14, p. 1551 – 1555, 2010.

45 REEJA-JAYAN, B.; MANTHIRAM, A. Influence of polymer-metal interface on the photovoltaic properties and long-term stability of nc-TiO2-P3HT hybrid solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 94, n. 5, p. 907 – 914, 2010.

46 BROWN, T.; LAZZERINI, G. M.; PARROT, L. J.; BRODOZIC, V.; BÜRGI, L.; CACIALLI, F. Time dependence and freezing-in of the electrode oxygen plasma-induced work function enhancement in polymer semiconductor heterostructures. **Organic Electronics**, v. 12, n. 4, p. 623 – 633, 2011.

47 GAO, Y. Surface analytical studies of interface in organic semiconductor devices. Material Science and Engineering R, v. 68, n. 1, p. 39 - 87, 2010.

48 FOSTIROPOULOS, K.; RUSU, M. Engineering of hybrid interfaces in organic photovoltaic cells. **Solar Energy Material and Solar Cells**, 2011. In press.

49 LAZZARONI, R.; BRÉDAS, J. L.; DANNETUN, P.; FREDRIKSSON, C.; STATSTÖM, S.; SALANECK, W. R. The chemical and electronic structure of the interface between aluminum and conjugated polymers. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 2, p. 235 – 244, 1994.

50 SHEN, Y. R. The principles of non-linear optics. New York: Wiley-Interscience, 1984.

51 BOYD, R. W. Nonlinear optics. New York: Academic Press, 1992.

52 SUPERFINE, R.; HUANG, J. Y.; SHEN, Y. R. Experimental determination of the sign of molecular dipole moment derivatives: an infrared—visible sum frequency generation absolute phase measurement study. **Chemical Physics Letters**, v. 172, n. 3 - 4, p. 303 - 306, 1990.

53 LAMBERT, A. G.; DAVIES, P.B.; NEIVANDT, D. J. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. 1, p. 103 – 145, 2005.

54 VIDAL, F.; TADJEDDINE, A. Sum-frequency generation spectroscopy of interfaces. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 5, p. 1095 – 1127, 2005.

55 LIN, S. H.; VILLAEYS, A. A. Theoretical description of stead-state sum frequency generation in molecular adsorbates. **Physical Review A**, v. 50, n. 6, p. 5134 – 5144, 1994.

56 ZUANG, X; MIRANDA, P. B.; KIM, D.; SHEN, Y. R. Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. **Physical Review B**,v. 59, n. 19, p. 12632-12640, 1999.

57 SOLIS, J. C.; De La ROSA, E.; CABRERA, E. P. Absorption and refractive index changes of poly(octyl-thiophene) under NO_2 gas exposure. **Optical Materials**, v. 29, n. 2-3, p. 167 – 172, 2006.

58 TAM, K.; WYN-JONES, E. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. **Chemical Society Review**, v. 35, n. 8, p. 603-709, 2006.

59 BARBOSA, A. M.; SANTOS, I. J. B.; FERREIRA, G. M. D.; SILVA, M. C. H.; TEIXEIRA, A. V. N.; SILVA, L. H. M. Microcalorimetric and saxs determination of peo-sds interactions: the effect of cosolutes formed by ions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 37, p. 11967 – 11974, 2010.

60 COLTHUP, N. B.; WIBERLEY, S. E.; DALY, L. H. Introduction to infrared and raman spectroscopy. 3rd ed. San Diego: Academic Press, Inc., 1990.

61 PALIK, E. D. Handbook of optical constants of solids. New York: Academic Press, 1985.

62 BREE, A.; ZWARICH, R. Vibrational assignment of fluorene from the infrared and raman spectra. **Journal of Chemical Physics**. v. 51, n. 3, p. 912 - 920, 1969.

63 BOO, H. B.; LEE, Y. S, Density functional theory study of vibrational spectra of fluorene. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 21, p. 8782-8785, 1996.

64 THORMANN, T.; ROGOJEROV, M.; JORDANOV, B.; THULSTRUP, E. W. Vibrational polarization spectroscopy of fluorene: allignment in stretched polymers and nematic liquid crystals. **Journal of Molecular Structure**, v. 509, n. 1, p. 93 - 94, 1999.

65 ARIU, M.; LIDZEY, D. G.; LAVRENTIEV, M.; BRADLEY, D. D. C.; JANDKE, M.; STROHRIEGL, P. A study of the different structural phases of the polymer. **Synthetic Metals**, v. 116, n. 1 - 3, p. 217 - 221, 2001

66 WITT, K. Vibrational analysis of fluorene. **Spectrochimica Acta**. v. 24A, p. 1115 – 1123, 1968.

67 VOLZ, C; ARIF, M.; GUHA, S. Conformations in dioctyl substituted polyfluorene: a combined theoretical and experimental Raman scattering study. Journal of Chemical Physics. v. 126, n. 6, p. 064905 (1 - 8), 2007

68 CUFF, L.; KERTESZ, M. Theoretical prediction of the vibrational spectrum of fluorene and planarized poly p-phenylene. **Journal of Physical Chemistry**. v. 98, n. 47, p. 12223-12231, 1994.

69 GUPTA, R. K.; GHOSH, K.; KAHOL, P. K.; YOON, J.; GUHA, S. Pulsed laser thin film growth of di-octyl substituted polyfluorene and its co-polymers. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 21, p. 7069–7073, 2008

70 LIU, L.; QIU, S.; WANG, B.; ZHANG, W.; LU, P.; XIE, Z.; HANIF, M.; MA, Y.; SHEN, J. Study on the formation of the ketonic defects in the thermal degradation of ladder-type poly(p-phenylenes) by vibrational spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 109, n. 49, p. 23366 - 23370, 2005.

71 AKIMOTO, M.; FURUKAWA, Y.; TAKEUCHI, H.; HARADA, I.; SOMA, Y.; SOMA, M. Correlation between vibrational spectra and conductivity of polythiophene. **Synthetic Metals.** v. 15, n. 4, p. 353 – 360, 1986.

72 LOUARN, G.; MEVELLEC, J. Y.; BUISSON, J. P.; LEFRANT, S. Comparison of the vibrational properties of polythiophene and polyalkylthiophene. **Synthetic Metals**. v. 55 - 57, n. 1, p. 587 – 592, 1993.

73 LOUARN, G.; TRZNADEL, M.; BUISSON, J. P.; LASKA, J.; PRON, A.; LAPKOWSKI, M.; LEFRANT, S. Raman spectroscopy studies of regioregular poly(3-alkylthiophene). **Journal of Physical Chemistry**. v. 100, n. 1, p. 12532 – 12539, 1996.

74 BAIBARAC, M.; LAPKOWSKI, M.; PRON, A.; LEFRANT, S.; BALTOG, I. SERS spectra of poly(3-hexylthiophene) in oxidized and unoxidized states. Journal of Raman Spectroscopy. v. 29, n. 9, p. 825 – 832, 1998.

75 BAZZAOUI, E. A.; BAZZAOUI, M.; AUBARD, J.; LORNAS, J. S.; FÉLIDJ, N.; LÉVI, G. Surface-enhanced Raman scattering study of polyalkylthiophenes on gold electrodes and in silver colloids. **Synthetic Metals**. v. 123, n. 2, p. 299 – 309, 2001.

76 KOBAYASHI, T.; WANG, H.; WANG, Z.; OTSUBO, T. Sub-5-fs spectroscopy of a thiophene derivative with a quinoid structure. **Chemical Physics Letters**. v. 426, n. 1- 3, p. 105 – 110, 2006.

77 BAZZAOUI, A. E.; AUBARD, J.; BAZZAOUI, M.; LÉVI, G. Application of surfaceenhanced raman scattering for *ex Situ* and *in Situ* investigation of polythiophene derivatives. **Spectroscopy Letters**. v. 40, n. 5, p. 723 – 740, 2007.

78 CYVIN, S. J.; RAUCH, J. E.; DECIUS, J. C. Theory of hyper-raman effects (nonlinear inelastic light scattering): selection rules and depolarization ratios for the second-order polarizability. **Journal of Chemical Physics**. v. 43, n. 11, p. 4083 – 4095, 1965.

79 BRIGGMAN, K. A.; STEPHENSON, J. C.; WALLACE, W. E.; RICHTER, I. J. Absolute molecular orientational distribution of polystyrene surface. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 105, n. 14, p. 2785-2791, 2001.

80 HONG, S. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y.; HOFFMAN, R. Origin of broken conjugation in m-phenylene linked conjugated polymers. **Macromolecules**, v. 34, n. 18, p. 6474 – 6481, 2001.

81 CHUNWASCHIRASIRI, W.; TANTO, B.; HUBER, D. L.; WINOKUR, M. J. Chain conformations and photoluminescence of poly(di-n-octylfluorene). **Physial Review Letters**, v. 94, n. 10, p. 107402, 2005.

82 ARIF, M.; VOLZ, C.; GUHA, S. Chain morphologies in semicrystalline polyfluorene: evidence from Raman scattering. **Physcal Review Letters**, v. 96, n. 2, p. 025503, 2006.

83 LIEM, H.; ETCHEGOIN, P.; BRADLEY, D. D. C. Anomalous Raman scattering from the surface of conjugated polymer melts. **Physical Review B**, v. 64, n. 14, p. 144209, 2001.

84 LIEM, H.; ETCHEGOIN, P.; WHITEHEAD, K. S.; BRADLEY, D. D. C. Raman scattering as a probe of morphology in conjugated polymer thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 2, p. 1154 – 1161, 2002.

85 WIDGE, A. S.; MATSUOKA, Y.; KURNIKOVA, M. Development and initial testing of an empirical forcefield for simulation of poly(alkylthiophenes). Journal of Molecular Graphics and Modelling, v. 27, n. 1, p. 34 – 44, 2008.

86 KREBS, F.; HOFFMANN, S. V.; J ϕ RGENSEN, M. Orientation effects in self-organized, highly conducting poly(3-hexylthiophene) determined by vaccum ultraviolet spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 3, p. 471 – 474, 2003.

87 SANTOS, M. A. Estudo atomístico da formação de interfaces orgânico-inorgânico: tiofenos sobre óxido de titânio. 2008. 176 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

88 WATANABE, S.; TANAKA, H.; KURODA, S.; TODA, A.; NAGANO, S.; SEKI, T.; KIMOTO,A.; ABE, J. Electron spin resonance observation of field-induced charge carriers in ultra-film transistors of regioregular poly(3-hexylthiophene) with controlled in-plain chain orientation. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 17, p. 173302, 2010.

89 YAMAMOTO, K.; OCHIAI, S.; WANG, X.; UCHIDA, Y.; KOJIMA, K.; OHASHI, A.; MIZUTANI, T. Evaluation of molecular orientation and alignment of poly(3-hexylthiophene) on Au (111) and on poly(4-vinylphenol) surfaces. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 9, p. 2695 – 2699, 2008.

90 PORZIO, W.; SCAVIA, G.; BARBA, L.; ARRIGHETTI, G.; MILITA, S. Depth-resolved molecular structure and orientation of polymer thin films by synchrotron X-ray diffraction. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 273 – 283, 2011.

91 JIRSAK, T.; HRBERK, J.; DVORAK, J.; RODRIGUEZ, J. A, LIU, G. Chemistry of sulfur-containing molecules on Au(111): thiophene, sulfur dioxide, and methanethiol adsorption. **Surface Science**, v. 505, p. 295 - 307, 2002.

92 CHAMPAGNE, B.; MOSLEY, D. H.; ANDRE, J. M. Theoretical ab initio investigation of the dipole polarizabilities of oligothiophenes and polythiophenes. **Journal of Chemical Physics**, v. 100, n.3, p. 2034 – 2043, 1994.

93 GE, Y.; WHITTEN, J. E. Energy level alignment between sexithiophene and buckminsterfullerene films. **Chemical Physics Letters**, v. 448, n. 1, p. 65 – 69, 2007.

94 WU, MING-CHUNG et al. Enhancing light absorption and carrier transport of p3ht by doping multi-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 468, n. 1, p. 64–68, 2009.

95 GRECZYNSKI, G.; FAHLMAN, M.; SALANECK, W. R. An experimental study of poly 9,9-dioctyl-fluorene and its interfaces with Li, Al anf LiF. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 6, p. 2407 – 2412, 2000.

96 KVARNSTRÖM, C.; NEUGEBAUER, H.; IVASKA, A.; SARICIFTCI, N. S. Vibrational signatures of electrochemical p and n-doping of poly(3,4-ehtylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflection fourier transform infrared (ATR-FTIR) study. **Journal of Molecular Structure**. v. 521, n. 1 - 3, p. 271 - 277, 2000.

97 BRADLEY, D. D. C.; FRIEND, R. H.; LINDENBERGER, H.; ROTH, S. Infra-red characterization of oriented poly(phenylene vinylene). **Polymer**, v. 27, n. 11, p. 1709 – 1713, 1986.

98 ZERBI, G. et al. Phonon, π -electron localization and size of the charge carrier in paraphenylenevinylene oligomers and polymer: a spectroscopic study. **Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 6, p. 2509 – 2515, 1996.

99 HONDA, K.; FURUKAWA, Y.; NISHIDE, H. DFR oligomer approach to vibrational spectra of poly(p-phenylenevinylene). **Vibrational Spectroscopy**, v. 40, n. 2, p. 149 – 154, 2006.

100 TASHIRO, K.; KOBAYASHI, M.; KAWAI, T.; YOSHINO, K. Crystal structure change in poly(3-alkyl thiophene)s induced by iodine doping as studied by an organized combination of X-ray diffraction, infrared/Raman spectroscpy and computer simulation techniques. **Polymer**, v. 38, n. 12, p. 2867 – 2879, 1997.

101 CASTIGLIONI, C.; NAVARRETE, J. T. L.; GUSSONI, M.; ZERBI, G. Interpretation of vibrational spectra of pristine, doped and photoinduced polyacetylene. **Journal of Molecular Structure**, v. 174, p. 375 – 388, 1988.

102 SOMITSCH, D. et al. The Raman spectra of methy substituted ladder type poly(p-phenylene) theoretical and experimental investigations. **Synthetic Metals**, v. 138, n. 1, p. 39 – 42, 2003.

103 ZHANG, X.; JACKSON, J. K.; BURT, H. M. Determination of surfactant critical micelle concentration by a novel fluoresecence depolarization technique. **Journal of Biochemical and Biophysics**, v. 31, n. 1, p. 145 – 150, 1996.

104 PARIA, S.; MANOHAR, C.; KHILAR, K. C. Adsorption of anionic and nonionic surfactants on a cellulosic surface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 252, n. 2 - 3, p. 221 - 229, 2005.

105 FACHINI, A.; JOEKES, I. Interaction of sodium dodecylbenzenesulfonate with chrysotile fibers. adsorption or catalysis? Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 201, n. 1 - 3, p. 151 - 160, 2002.

106 RAY, G. B.; CHAKRABOTY, I.; MOULIK, S. P. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity; **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 294, n. 1, p. 248 – 254, 2006.

107 ISOBE, H. et al. Measurements of critical micelle concentration (CMC) using optical fiber covered with porous sol-gel-cladding. **Applied Surface Science**, v. 244, n. 1 - 4, p. 199 – 202, 2005.

108 WANG, H.; WANG, Y. Studies on interaction of poly (Sodium acrylate) and poly (sodium styrenesulfonate) with cationic surfactants: effects of polyelectrolyte molar mass, chain flexibility, and surfactant architecture. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 32, p. 10409 – 10416, 2010.

109 CORNIL, J.; HEEGER, A. J.; BRÉDAS, J. L. Effects of intermolecular interactions on the lowest excited state in luminescent conjugated polymers and oligomers. **Chemical Physics Letters**, v. 272, n. 5 - 6, p. 463 - 470, 1997.

110 CORNIL, J.; BELJONNE, D.; DOS SANTOS, D. A.; CALBERTH, J. Ph.; BRÉDAS, J. L. Intermolecular interactions in electroluminescent conjugated material. **Thin Solid Films**, v. 363, n. 1, p. 72 – 75, 2000.

111 NGUYEN, T.; DOAN, V.; SCHWARTZ, B. J. Conjugated polymers aggregates in solution: control of interchain interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 8, p. 4068 – 4078, 1999.

112 AMRUTHA, S. R.; JAYAKANNAN; M. Probing the π -stacking induced molecular aggregation in π -conjugated polymers, oligomers and their blends of phenylenevinylenes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 4, p. 1119 – 1129, 2008.

113 MENONA, A.; GALVIN, M.; WALZ, K. A.; ROTHBERG, L. Structural basis for the spectroscopy and photophysics of solution-aggregated conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v. 141, n. 1 - 2, p. 197 – 202, 2004.

114 HAUGENEDER, A.; LEMMER, U.; SCHERF, U. Exciton dissociation dynamics in conjugated polymer containing aggregate states. **Chemical Physics Letters**, v. 351, n. 5 - 6, p. 354 - 358, 2002.

115 YAMAMOTO, T. et al. Extensive studies on π -stacking of poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s and poly(4-alkylthiazole-2,5-diyl)s by optical spectroscopy, NMR analysis, light scattering analysis, and X-ray cristallography. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 9, p. 2047 – 2058, 1998.

Publicações

1 AMIM JUNIOR, J.; MOSAKA, P. M.; PETRI, D.; MAIA, F. C. B.; MIRANDA, P. B. Stability and interface properties of thin cellulose ester from acetone and ethyl acetate solutions. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 32, p. 447 – 483, 2009.

2 AMIM JUNIOR, J.; PETRI, D.; MAIA, F. C. B.; MIRANDA, P. B.Solution behavior and surface properties of carboxymethylcellulose acetate butyrate. **Cellulose**, v. 16, p. 773 – 782, 2009.

Artigos em Preparação

- Artigo com os resultados da análise PC-metal.
- Artigo com os resultados do sistema PEC+surfactante.