UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Estudo da Morfologia e Dinâmica Molecular de filmes de MEH-PPV via Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo e Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido

ANDRÉ ALVES DE SOUZA

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Tito José Bonagamba

São Carlos
2007

Souza, André Alves de

Estudo da morfologia e dinâmica molecular de filmes de MEH-PPV via Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo e Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido. - São Carlos, 2007.

Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2007.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Tito José Bonagamba.

1. MEH-PPV. 2. RMN. 3. Fotoluminescência. 4. WAXS. 5. Morfologia. I. Título.

À minha mãe *Clarice*, à minha irmã *Ana* e à
minha tia *Lúcia*, pelo apoio, carinho e compreensão.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Tito José Bonagamba pela orientação, amizade e apoio incondicional.

Ao Professor Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo pela ajuda vital para a realização dessa dissertação e pela amizade.

Ao Dr. Gerson Luiz Mantovani pelo apoio em todas as etapas desse trabalho e pela amizade.

À Professora Dra. Íris Torriani e ao doutorando Tomás Plivelic pelo apoio com as medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

À Professora Dra. Teresa D. Z. Atvars e ao doutorando Rafael Di Falco Cossiello pelo apoio com as medidas de fotoluminescência.

À Dra. Débora T. Balogh pela atenção e ajuda inestimável.

Aos professores do IFSC José Fábian Schneider, Antonio Carlos Hernandez, José Pedro Donoso e Waldek Wladimir Bose Filho, pelas disciplinas cursadas e que muito me ensinaram.

Aos técnicos do grupo de RMN Aparecido D.F. de Amorim, Odir Adolfo Canevarollo, João Gomes da Silva Filho, José Carlos Gazziro e Edson Luiz G. Vidoto pelo apoio.

Às secretárias Wladerez A.G. Caiado, Isabel A. P. de Oliveira e Nilzelí A. Nery , pelo apoio.

Aos amigos que fiz nestes dois anos de trabalho: Ruben Auccaise, André “Cabelo Davi” Gaviana, Gregório Couto Faria, João Teles de Carvalho Neto, Carlos Alexandre Brasil, Alvicler Magalhães, André Luiz Bathista, José Roberto Tozoni, Leandro Lopes e Ronny Rocha Ribeiro.

Aos meus amigos Renata do Prado Lima, Michael Aage Asmussen e Renato Abrahão de Almeida Mello, pelos momentos de descontração que ajudaram a me equilibrar nesses dois anos de trabalho.

Às mulheres da minha vida: minha mãe Clarice, minha irmã Ana, minha sobrinha Beatriz, minhas tias Lúcia, Ignês, Ana, Alice e Rosa, que de várias formas contribuíram para que meu caminho tivesse um rumo melhor e que por fim me trouxesse até aqui.

Aos meus avós João e Arminda, alicerces da minha família, que eternamente estarão em meus pensamentos e no meu coração.

Ao Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos pelo apoio financeiro.

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS	<i>iv</i>
RESUMO	<i>v</i>
ABSTRACT	<i>vi</i>
INTRODUÇÃO	<i>1</i>
OBJETIVOS	<i>2</i>
1. POLÍMEROS CONJUGADOS.....	<i>4</i>
1.1. Poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno) (MEH-PPV)	8
2. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X DE ALTO ÂNGULO	<i>11</i>
2.1. Princípios Físicos	12
2.2. Espalhamento Coerente de Raios-X	15
2.2.1. Determinação do Tamanho Médio do Cristalito	18
2.3. A Radiação Síncrotron	20
3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	<i>23</i>
3.1. Descrição Clássica	24
3.1.1. Efeito dos Pulsos de Radiofrequência (rf)	31
3.1.2. Os sinais FID e Eco de Spin	34
3.2. O Formalismo da Matriz Densidade	37
3.2.1. Interações de Spin Nuclear	41
3.2.2. Teoria da Hamiltoniana Média	48
3.3. Alta-Resolução em RMN do Estado Sólido	49
3.3.1. Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico (MAS)	51
3.3.2. Desacoplamento Dipolar (DD) Hetero e Homonuclear	53
3.3.3. Polarização Cruzada (CP)	55
3.4. Técnicas de RMN de Exchange	58
3.4.1. Difusão de Spins	59
3.4.2. Centerband-Only Detection of Exchange (CODEX)	64
3.5. Dipolar-Chemical Shift Correlation (1D-DIPSHIFT)	67
4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MEH-PPV	<i>70</i>
4.1. Preparação dos Filmes Poliméricos	70
4.2. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	<i>75</i>
5.1. Estudos de Morfologia	75
5.2. Estudos de Dinâmica Molecular	87
5.2.1. Espectros de ^{13}C e ^1H	87
5.2.2. Difusão de Spins	90

5.2.3. ^{13}C 1D-DIPSHIFT	93
5.2.4. ^{13}C CODEX.....	97
5.3. <i>Correlação entre os Estudos de Morfologia e Dinâmica Molecular</i>	99
5.4. <i>Correlação com a Fotoluminescência</i>	102
CONCLUSÕES	108
REFERÊNCIAS	110
APÊNDICE A. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS COMPONENTES PRINCIPAIS DO TENSOR DESLOCAMENTO QUÍMICO	113
ANEXO A. MAPA DE CONTORNO DE $\frac{I_{\pm 1}}{I_0}$ PARA DETERMINAÇÃO DAS COMPONENTES PRINCIPAIS DO TENSOR DESLOCAMENTO QUÍMICO	119

Lista de Figuras

Figura 1.1. Pólaron (par sólito/antisólito) da cadeia conjugada do PPV.	5
Figura 1.2. Bandas de energia representando pólarons positivos, negativos e neutros (éxciton singleto), bem como bipólarons positivos e negativos.	5
Figura 1.3. Transições energéticas envolvidas nos processos de absorção e emissão de um polímero fotoluminescente, e seus respectivos espectros.	7
Figura 1.4. Fórmula estrutural do polímero conjugado MEH-PPV.	9
Figura 2.1. Esquema experimental dos experimentos de WAXS realizados no LNLS.	12
Figura 2.2. Esquema detalhado da incidência de raios-X em uma rede cristalina.	13
Figura 2.3. Ilustração da interação dos espalhamentos devida a dois elétrons.	16
Figura 3.1. Representação vetorial da quantização do momento angular de spin.	26
Figura 3.2. Representação ilustrativa dos níveis de energia Zeeman.	28
Figura 3.3. Representação vetorial do movimento de precessão.	29
Figura 3.4. Representação do cone de precessão.	30
Figura 3.5. Representação vetorial da magnetização resultante M_0	31
Figura 3.6. Efeito, na magnetização, da aplicação do pulso de rf, representado em sua componente B_1	33
Figura 3.7. (a) Sinal FID; e (b) sua respectiva transformada de Fourier.	34
Figura 3.8. Tratamento do sinal para cálculo do espectro de RMN.	35
Figura 3.9. Experimento Eco de Spin, mostrando a formação do eco em 2τ	37
Figura 3.10. Interação de spin nuclear entre dois núcleos, I e S.	46
Figura 3.11. Orientação do tensor blindagem em relação à orientação do rotor e do campo magnético B_0	52
Figura 3.12. Espectros de RMN do núcleo ^{31}P : (a) estático, onde se vê o padrão de pó; (b) rotação de frequência 0,94 kHz, onde há forte presença de bandas laterais; (c) e (d) apresentam considerável diminuição de bandas laterais devido ao aumento de rotação, 2,06 kHz e 2,92 kHz, respectivamente ^[25]	53
Figura 3.13. Seqüência de pulsos para o experimento <i>CP</i> entre ^1H e ^{13}C	56
Figura 3.14. Esquema da seqüência <i>CP</i> com rampa.	57
Figura 3.15. Esquema geral de um experimento de <i>Exchange</i> , utilizado para detecção de reorientação molecular em materiais.	58
Figura 3.16. Experimento de Difusão de Spins: (a) seqüência de pulsos; e (b) esquema representando as etapas de seleção, difusão e equilíbrio envolvidos no processo.	61
Figura 3.17. Curvas que descrevem a difusão de spins: (a) espectro mostrando as componentes móvel e rígida; e (b) decaimento da fase móvel com o tempo de mistura t_m	62

Figura 3.18. Seqüência de pulsos do experimento CODEX.....	64
Figura 3.19. Curva CODEX simulada para vários ângulos de reorientação do tensor deslocamento químico.	67
Figura 3.20. Experimento ^{13}C 1D-DIPSHIFT: (a) seqüência de pulsos; e (b) curvas típicas que descrevem a mobilidade específica de cada carbono.	69
Figura 4.1. Gráfico de HPSEC para o polímero MEH-PPV, feito a partir de solução em THF.	74
Figura 5.1. Direções de incidência do feixe com relação à superfície dos filmes: (a) incidência normal; e (b) incidência paralela.	76
Figura 5.2. Esquema experimental das medidas de WAXS: (a) configuração normal (alto) e paralela (baixo) dos filmes com relação ao feixe incidente; e (b) aparato já posicionado na linha de luz.	78
Figura 5.3. Padrão 2D de espalhamento para as duas direções de incidência do feixe no filme de MEH-PPV feito a partir do solvente clorofórmio: (a) incidência normal; e (b) incidência paralela.	79
Figura 5.4. Esquema da estrutura agregada do MEH-PPV. Os parâmetros a , b e c da cela unitária são definidos da maneira mostrada, sendo cada cela unitária ortorrômbica composta por dois monômeros do polímero.	80
Figura 5.5. Ajuste Gaussiano para as curvas 1D de espalhamento dos filmes de MEH-PPV feitos a partir do solvente clorofórmio: (a) incidência normal para filme não tratado; (b) incidência paralela para filme não tratado; (c) incidência normal para filme tratado a 90°C por 12 h; e (d) incidência paralela para filme tratado a 90°C por 12 h.	81
Figura 5.6. Ajuste Gaussiano para as curvas 1D de espalhamento dos filmes de MEH-PPV feitos a partir do solvente tolueno: (a) incidência normal para filme não tratado; (b) incidência paralela para filme não tratado; (c) incidência normal para filme tratado a 90°C por 12 h; e (d) incidência paralela para filme tratado a 90°C por 12 h.	82
Figura 5.7. Curvas unidimensionais para o espalhamento do filme de MEH-PPV feito a partir de clorofórmio, considerando-se várias temperaturas, um tratamento térmico a 150°C por uma hora e novas medidas à 150 °C e à temperatura ambiente, após o tratamento térmico (TT): (a) incidência normal; e (b) incidência paralela.	84
Figura 5.8. Variação dos parâmetros de cela a , b e c com a temperatura para: (a) e (b) filme feitos com clorofórmio e tolueno, respectivamente; as curvas (c) e (d) mostram a variação somente do parâmetro b para os filmes de clorofórmio e o tolueno, respectivamente. O tratamento térmico neste caso foi realizado <i>in situ</i> a 150°C por uma hora.	85
Figura 5.9. Variação do tamanho médio da estrutura agregada com a temperatura, calculada pela fórmula de Scherrer.	86
Figura 5.10. Espectros CP-MAS de ^{13}C à temperatura ambiente: (a) solvente clorofórmio, e (b) solvente tolueno, ambos sem tratamento térmico; (c) solvente clorofórmio e (d) solvente tolueno, ambos tratados termicamente a 90°C por 12 horas.	88
Figura 5.11. Esquema da unidade repetitiva do MEH-PPV, com o respectivo assinalamento dos carbonos obtido através do espectro CP-MAS do ^{13}C	89
Figura 5.12. Espectros de ^1H : (a) filme feito com o solvente clorofórmio; e (b) filme feito com o solvente tolueno. Em ambos se vê diferenças com o tratamento dos filmes a 90°C por 12 horas.	89
Figura 5.13. Estudos de difusão de spins: (a) polarização cruzada da magnetização de ^{13}C pelos núcleos de ^1H , mostrando que o filtro dipolar é capaz de selecionar uma região essencialmente móvel (cadeia lateral); (b) contraste dos espectros de ^1H para a temperatura escolhida de 45°C; (c) e (d) deconvolução dos espectros de ^1H para o experimento de Difusão de Spins para $t_m=100\mu\text{s}$ e $t_m=300\text{ms}$, respectivamente.	91

Figura 5.14. Decaimento do sinal da componente móvel deconvoluída do espectro de ^1H : (a) filme de MEH-PPV feito com o solvente clorofórmio; e (b) filme de MEH-PPV feito com o solvente tolueno.	92
Figura 5.15. Curvas típicas do experimento 1D-DIPSHIFT, mostrando que os movimentos nos carbonos: (a) 3 e 6; (b) 10; (c) 9; e (d) 15 e 17, se encontram fora da escala de tempo detectada pelo experimento.	94
Figura 5.16. Curvas 1D-DIPSHIFT para os grupos CH e CH_2 da cadeia lateral dos filmes de MEH-PPV.	95
Figura 5.17. Parâmetro de ordem S que descreve a dependência da mobilidade dos grupos CH e CH_2 , da cadeia lateral, com a temperatura, para os filmes feitos com clorofórmio e tolueno, antes e após o tratamento térmico a 90°C por 12 horas.	96
Figura 5.18. Orientação do tensor deslocamento químico dos carbonos 1 e 4 (posição <i>para</i>).	97
Figura 5.19. Curvas CODEX para os diferentes filmes feitos a partir dos solventes clorofórmio e tolueno, considerando-se o tratamento térmico a 90°C por 12 horas.	98
Figura 5.20. Comparações entre os espectros de fluorescência dos filmes de MEH-PPV: (a) solvente clorofórmio; (b) solvente tolueno; (c) filmes não tratados; e (d) filmes tratados termicamente a 90°C por 12 horas.	103
Figura 5.21. Espectros de fluorescência deconvoluídos para o filme feito a partir do solvente tolueno: (a) filme não tratado; e (b) filme tratado termicamente a 90°C por 12 horas.	104
Figura 5.22. Espectros de fluorescência para o filme feito com o solvente clorofórmio e utilizado nas medidas <i>in situ</i> de raios-X realizadas no LNLS, com tratamento térmico final a 150°C por uma hora.	106
Figura A.1. Espectros ^{13}C CPMAS a $T = -60^\circ\text{C}$, de filmes de MEH-PPV preparados a partir do solvente tolueno, para cálculo das componentes principais do tensor deslocamento químico: (a) rotação a 3,85 kHz; e (b) rotação a 4,65 kHz.	117

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Relação número quântico de spin e números atômico e de massa.	24
Tabela 3.2. Constante giromagnética e abundância natural de alguns núcleos estudados em RMN. Estes fatores são de extrema importância para a determinação da sensibilidade do experimento.	27
Tabela 5.1. Parâmetros de cela calculados para os filmes de MEH-PPV, considerando-se o solvente utilizado e o tratamento térmico a 90°C por 12 horas.	83
Tabela 5.2. Posição e intensidades relativas, I_1/I_2 , dos espectros de fluorescência medidos.	104

Resumo

A morfologia e dinâmica e filmes de MEH-PPV preparados pela técnica *casting* com os solventes tolueno e clorofórmio foram estudados utilizando Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS) e técnicas de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido (RMN), respectivamente. Evidências do aumento da agregação foram obtidas por WAXS, que revelou uma tendência de aumento na ordem molecular sob tratamento térmico. Essas tendências foram suportadas pelas medidas de RMN que mostrou uma diminuição da mobilidade das cadeias laterais do MEH-PPV sob tratamento térmico, principalmente para os filmes feitos com o solvente tolueno. Ainda, a dependência das medidas de WAXS e RMN com a temperatura revelou que as mudanças na fotoluminescência dos filmes de MEH-PPV estão relacionadas às mudanças no ambiente molecular induzidas pelas dinâmicas dos segmentos.

As medidas de espectroscopia de fluorescência (PL) com os dois tratamentos térmicos, 90 °C por 12 horas e 150 °C por uma hora, revelou que a banda da segunda emissão, relacionada ao aumento na agregação dos filmes, é aumentada sob os tratamentos térmicos, com forte dependência com as temperaturas dos tratamentos térmicos. Ambas as temperaturas foram escolhidas por estarem acima da temperatura de transição vítrea do MEH-PPV ($T_g = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$), assim promovendo total relaxação das cadeias que constituem o polímero.

Abstract

The morphology and dynamic of MEH-PPV films prepared by casting from toluene and chloroform were studied using Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) and Solid-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques, respectively. Evidences of the increase in the aggregation were obtained by WAXS, which revealed a tendency of increasing in the molecular ordering upon thermal treatment. This tendency was supported by NMR measurements that showed the decrease in the mobility of the MEH-PPV side-chains upon thermal treatment, mainly from films cast from toluene. Moreover, the temperature dependence of the WAXS and NMR signals revealed that the changes in the MEH-PPV photoluminescence films are related to the changes in the molecular environment induced by the segmental dynamics.

The Fluorescence Spectroscopy (PL) measured at two different thermal treatments, 90 °C by 12 hours and 150 °C by one hour, revealed that the second emission band, related to the increase in the aggregation of the films, is increased upon thermal treatments, with strong dependency with the thermal treatment temperatures. All the temperatures were away from the glass transition temperature of the MEH-PPV ($T_g = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$), thus providing total relaxation stages to the polymer chains.

Introdução

Inúmeros materiais poliméricos foram desenvolvidos nas últimas décadas para apresentar propriedades elétricas e/ou ópticas que lhes conferem o caráter de materiais tecnologicamente ativos. Dentre os polímeros que apresentam fotoluminescência e eletroluminescência, o poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) é sem dúvida um dos mais famosos devido ao grande sucesso obtido na confecção de dispositivos eletrônicos, tais como diodos emissores de luz e transistores^[1]. Ainda, dentre seus derivados, o poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno) (MEH-PPV) é um dos mais estudados e aplicados na moderna indústria de componentes eletrônicos orgânicos.

No entanto, a presença de cadeias aromáticas nesses polímeros usualmente induz a formação de estruturas agregadas ou a formação de excímeros, aumentando as chamadas interações intercadeias, que por sua vez afetam a eficiência dos processos de fotoluminescência desses materiais^[2]. Tais processos são fortemente dependentes das condições de processamento dos polímeros, tais como solvente, concentração da solução, técnica de preparação dos filmes e tratamento térmico^[3-6]. Sendo assim, torna-se importante entender os detalhes morfológicos e dinâmicos ao nível molecular desses polímeros, com relação às condições de processamento descritas.

De fato, é conhecido que polímeros com grupos laterais longos, nos quais existe uma diferença de mobilidade e polaridade apreciável entre os grupos laterais e a cadeia principal, têm uma tendência em exibir empacotamento. Isto se dá devido à incompatibilidade entre os grupos laterais flexíveis e a cadeia principal rígida, fazendo com que suas cadeias se

organizem de modo a formarem domínios organizados de extensões nanométricas. Vários trabalhos, utilizando principalmente espalhamento de raios-x de baixo e alto ângulos^[7,8], já foram publicados, e indicam que mudanças no perfil das curvas de fotoluminescência em filmes poliméricos de MEH-PPV preparados com diferentes solventes se devem, provavelmente, a esse fenômeno.

No entanto, a maioria das técnicas utilizadas naqueles estudos, tais como microscopia de força atômica, microscopia eletrônica e espalhamento de raios-x, não são capazes de prover informações acerca da dinâmica local dos segmentos moleculares que compõem os polímeros. Nesse contexto, a ressonância magnética nuclear do estado sólido possui várias técnicas que atendem a esse requisito com grande sucesso^[9].

Mais especificamente, experimentos utilizando as técnicas *1D Dipolar-Chemical Shift correlation* (1D-DIPSHIFT) e Difusão de Spins são capazes de detectar e mapear dinâmicas maiores ou iguais a 100 kHz, típicas de cadeias laterais, as quais já foram realizadas com sucesso para esse fim^[10-12]. Experimentos utilizando a técnica *Centerband-Only Detection of Exchange* (CODEX) são capazes de detectar movimentos com taxas da ordem de Hz a 10 kHz, típicos da cadeia principal, também bastante relatados na literatura^[13].

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar as características morfológicas e dinâmicas das cadeias principal e lateral de filmes poliméricos de MEH-PPV, feitos pela técnica *casting* e a partir dos solventes tolueno e clorofórmio, em função da temperatura e de tratamentos térmicos específicos. Para isso, utilizaram-se técnicas avançadas de RMN, tais como *1D Dipolar-Chemical Shift Correlation* (1D-DIPSHIFT), *Centerband-Only Detection of Exchange* (CODEX) e Difusão de Spins. Sua estrutura morfológica foi estudada

utilizando-se Espalhamento de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS) utilizando radiação Síncrotron. Esta técnica tem sido cada vez mais empregada para esse fim^[7,8] em materiais poliméricos, devido à alta sensibilidade proporcionada pela alta energia dos fótons incidentes. Com isso, a fotoluminescência (PL) dos filmes é discutida e, em certo aspecto, entendida com o auxílio das demais técnicas empregadas.

Capítulo 1

POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímero conjugado é o nome dado à classe de polímeros cuja cadeia principal é caracterizada pela alternância de ligações simples e duplas. Dessa maneira, cada carbono forma três ligações σ , sendo que a quarta ligação, que completa a dupla ligação, forma uma ligação π superposta às demais através do orbital p_z , originando elétrons deslocalizados.

Devido à diferença no comprimento dessas duas ligações, um *gap* de energia se origina, criando bandas de energia de uma forma bastante parecida àquelas que constituem os materiais semicondutores inorgânicos. Esse fenômeno, chamado de *instabilidade de Peierls*, origina duas novas bandas: uma sub-banda preenchida π , ligante, e outra sub-banda desocupada π^* , antiligante. Ao orbital de menor energia formado é dado o nome de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e, ao de maior, o nome de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Para o MEH-PPV, através de ciclovoltametria e de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, foi encontrado um *gap* de energia igual a 2,2 eV. No entanto, é a presença de defeitos estruturais nas cadeias (defeitos na alternância das ligações simples e duplas, ou o surgimento aleatório de torções entre as unidades monoméricas adjacentes, diminuindo o comprimento da conjugação) que origina tal *gap*, através da introdução de barreiras que separam regiões de energias diferentes. Esses defeitos são chamados de sólitons e são acompanhados por uma segunda espécie, chamada de antisóliton (de constituição

inversa ao defeito que originou o sóliton). Pode-se pensar nesses dois defeitos como análogos ao par elétron-buraco dos semicondutores inorgânicos. À formação de pares sólitons/antisólitons dá-se o nome de pólarons, mostrado na figura 1.1 para a molécula do PPV.

Figura 1.1. Pólon (par sóliton/antisólon) da cadeia conjugada do PPV.

Pode-se gerar pólarons de várias configurações: neutros, de cargas negativas ou positivas e possuindo ou não momento de spin. Isto se deve ao tipo de sóliton que os originou, visto que o tipo de defeito sempre envolve uma deformação estrutural e a presença ou ausência de elétrons. Na figura 1.1 acima vê-se que o defeito foi causado por um sóliton de carga negativa (-) e outro neutro (•). Ainda, bipólarons podem ser formados, através da junção de dois pólarons, cujo defeito resultante pode possuir carga positiva, negativa ou neutra, e também momentos de spins variados. A figura 1.2 mostra um esquema das bandas de energia para os pólarons (p) e bipólarons (bp) possíveis.

Figura 1.2. Bandas de energia representando pólarons positivos, negativos e neutros (éxciton singleto), bem como bipólarons positivos e negativos.

O estado chamado de éxciton singleto, mostrado na figura 1.2, foi formado a partir da junção de dois sólitons de cargas opostas e com momento de spin da forma mostrada na mesma. Este tipo de defeito, quando formado, se propaga na rede, podendo decair

radiativamente. Este é o processo envolvido na luminescência do material, cuja radiação, para fins práticos, deverá estar centrada na região do visível.

O processo físico conhecido como eletroluminescência caracteriza-se pela emissão de luz visível quando da aplicação de um potencial elétrico, fenômeno esse explorado na construção de dispositivos eletrônicos. No entanto, ele é bastante semelhante ao processo de decaimento utilizando-se a excitação por radiação eletromagnética, conhecido por fluorescência ou fotoluminescência. Portanto, uma boa maneira de se avaliar o potencial de um material eletroluminescente se faz através do estudo de suas propriedades fotoluminescentes.

O fenômeno de fotoluminescência pode ser dividido em três etapas: fotoexcitação do polímero, formação do éxciton singleto e relaxação/emissão, sendo suas características determinadas pelas energias dos níveis envolvidos nas transições. Na figura 1.3, estes níveis são representados por potenciais chamados de S_0 e S_1 para a excitação, e S_0^* e S_1^* para a emissão. Dentro deles, pode-se ver também suas progressões devidas aos estados vibracionais das moléculas e da rede. Transições são possíveis entre todos estes níveis, caracterizando vários estados que podem decair tanto radiativamente, quanto não-radiativamente. Na figura, também, pode-se ver os espectros de absorção e de emissão radiativa características de um polímero fotoluminescente.

Figura 1.3. Transições energéticas envolvidas nos processos de absorção e emissão de um polímero fotoluminescente, e seus respectivos espectros.

O estado simbolizado pelo número “0” é o estado fundamental, enquanto o de número “1” é o primeiro estado excitado. Os máximos nas curvas de absorção e emissão representam as máximas probabilidades de transição possíveis que podem ocorrer entre os estados $S_0 \rightarrow S_1$ (absorção) e $S_1^* \rightarrow S_0^*$ (emissão), cuja radiação terá comprimento de onda definido pelos valores dessas transições. A diferença observada entre os comprimentos das ondas absorvidas e emitidas é devida a um fenômeno chamado de *deslocamento de Stokes*. Este fenômeno se deve a perdas não-radiativas ocorridas durante o processo de relaxação.

Dentre os processos radiativos, o de maior importância é o chamado de fluorescência. Ele se caracteriza pela ocorrência de transições a partir do primeiro estado vibracional do primeiro estado excitado, decaindo aos demais estados vibracionais do estado fundamental.

A transição radiativa de emissão de maior energia, devida a processos intracadeias, é chamada de transição 0-0 (pico de maior intensidade na figura 1.3), sendo a transição 0-1 (segundo pico de maior energia) devida, além de processos intracadeias, também a processos intercadeias. Em geral, os processos intercadeias causam um deslocamento espectral de emissão para regiões de comprimento de onda de menor energia (chamado de *red-shift*) e

decorrem da agregação e formação de excímeros (estrutura formada por duas moléculas ligadas, uma no estado fundamental e outra no estado excitado).

A forma como os filmes são preparados influencia fortemente suas propriedades fotoluminescentes e eletroluminescentes. O solvente possui um papel muito importante, induzindo distorções no comprimento médio da conjugação e alterando sua morfologia. As diferentes técnicas de preparação de filmes, tais como *spin-coating*, *casting* e *Langmuir-Blodgett (LB)*, também alteram a conformação do polímero, alterando fatores como o rendimento quântico da fotoluminescência através da promoção dos processos intercadeias ou então alterando o comprimento de conjugação^[14,15].

1.1. Poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-p-fenilenovinileno) (MEH-PPV)

O Poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) foi um dos primeiros polímeros eletroluminescentes aplicados na fabricação de dispositivos poliméricos^[1] e, devido à sua estrutura química simples, é até hoje um dos polímeros mais estudados. O PPV tem a desvantagem de apresentar baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns e, portanto, menor versatilidade de processamento, principalmente na forma de filmes finos. Para solucionar este problema, e assim facilitar a construção de dispositivos orgânicos, grupos laterais foram adicionados ao PPV, dando origem a uma vasta família de polímeros conhecidos como derivados do PPV. Dentre eles, o poli(2-metoxi-5-(2'-etil-hexiloxi)-*p*-fenilenovinileno) (MEH-PPV) é um dos mais famosos e aplicados na indústria de dispositivos, apresentando boa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos^[14].

Este polímero, assim como o PPV, possui cadeia principal conjugada, alternância de ligações simples e duplas, o que confere suas ótimas propriedades fotoluminescentes e eletroluminescentes. A figura 1.4 mostra a fórmula estrutural do MEH-PPV.

Figura 1.4. Fórmula estrutural do polímero conjugado MEH-PPV.

De uma forma geral, o MEH-PPV é considerado um polímero amorfo^[16], uma vez que nenhum estudo utilizando raios-X apresentou picos de difração característicos de cristalinidade. No entanto, Yang et al.^[17], utilizando técnicas de raios-X, sugeriu a presença de nanodomínios ordenados, chamados de estruturas agregadas ou simplesmente agregados, caracterizados por uma cela unitária ortorrômbica com parâmetros $a = 6,3$, $b = 24$ Å e $c = 7,1$ Å, com alcance de 50-70 Å. Também, nesse mesmo estudo, as medidas indicaram que as cadeias principais, devido à presença dos anéis aromáticos, se posicionavam paralelamente à superfície do filme. A formação de agregados se dá através do grupo metoxi, que por ser pequeno, proporciona uma grande interação entre os anéis aromáticos. Dessa forma, uma maior interação também se observa entre os grupos alifáticos (cadeias laterais), através de forças de van der Waals. Considerando-se essas interações, uma estrutura mesomórfica é formada, sendo constituída por fronteiras alifático-aromáticas consecutivas no plano do filme^[17,18].

Nguyen et al.^[19] realizou um estudo para determinar a dependência da morfologia do MEH-PPV com o solvente, mostrando que solventes aromáticos, tais como o tolueno e o clorobenzeno tendem a solvatar a cadeia principal, através da interação entre seus anéis benzênicos. Já os solventes alifáticos, como o clorofórmio, solvatam a cadeia lateral.

Jeng et al.^[8], estudou o efeito do tratamento térmico, através de técnicas de raios-X utilizando radiação Síncrotron, em filmes *casting* de MEH-PPV preparados com o solvente tolueno. Os resultados indicaram que a relaxação do sistema com o tratamento térmico à temperatura de 210°C proporcionou uma diminuição acentuada na anisotropia dos nanodomínios do filme.

Um estudo mais aprofundado do efeito do tratamento térmico na fotoluminescência e na eletroluminescência de filmes e dispositivos de MEH-PPV foi realizado por Liu et al.^[20]. Nesse estudo, filmes foram tratados a temperaturas abaixo, próximas e acima da T_g (75°C), enquanto a eficiência tanto da fotoluminescência quanto da eletroluminescência dos filmes era medida. Com relação aos filmes, tratamentos com temperaturas acima da T_g levaram a uma maior eficiência tanto na emissão quanto na eletroluminescência dos dispositivos eletrônicos poliméricos^[20].

Todos esses estudos confirmam que parâmetros de processamento e tratamento de filmes poliméricos afetam decisivamente suas características foto e eletroluminescentes, justificando os estudos aqui realizados.

Capítulo 2

ESPALHAMENTO DE RAIOS-X DE ALTO ÂNGULO

Estudos de espalhamento de raios-X de alto ângulo foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Esta poderosa técnica constitui uma das mais importantes na determinação morfológica de materiais, devido ao fato de ela ser capaz de prover informações nas escalas atômica, molecular e supramolecular. Em particular, o uso de radiação Síncrotron no estudo de materiais predominantemente desordenados, tal como polímeros amorfos é, de fato, imprescindível. A intensa radiação emitida por essas fontes permite a realização de experimentos de difração ou espectroscopia com altas resoluções temporal, espacial, angular e/ou em energia, que não poderiam ser feitas utilizando fontes clássicas de radiação eletromagnética^[21].

A técnica de alto ângulo visa coletar informações a partir do espalhamento em ângulos compreendidos entre 2° e 40°, aproximadamente. A figura 2.1 mostra um esquema do aparato experimental montado no LNLS, onde se vê tanto o posicionamento da placa foto-sensível para WAXS quanto a definição de 2θ .

Figura 2.1. Esquema experimental dos experimentos de WAXS realizados no LNLS.

Devido à dependência que o ângulo de espalhamento possui com o vetor espalhamento, $\vec{q}$, da maneira explicada na próxima seção, e sendo a intensidade do espalhamento descrita pela transformada de Fourier relacionada às distâncias interplanares, grandes variações nos vetores de onda dos feixes antes e após espalhamento representam variações de pequenas distâncias interatômicas ou intermoleculares, nas redes constituídas por esses átomos ou moléculas. Dessa forma, a única maneira de se estudar tais características é através dos espalhamentos ocorridos a altos ângulos.

Adiante será discutida a teoria básica que descreve o fenômeno do espalhamento em materiais^[21-23], bem como uma breve explicação sobre a radiação Síncrotron e suas características principais^[21,24].

2.1. Princípios Físicos

Em 1895, enquanto fazia experimentos com tubos de raios catódicos, Wilhelm Konrad Röntgen acabou encontrando raios misteriosos, gerados pelo choque dos raios catódicos com anteparos sólidos, e que por isso foram batizados de raios-X. Por esta descoberta, ele ganhou o primeiro prêmio Nobel de física, em 1901. A partir de então, vários cientistas começaram a se interessar por aqueles raios, que eram notadamente muito energéticos. Dentre eles, Max

von Laue se destacou ao perceber que uma fonte natural de difração para os raios-X, cujo comprimento de onda é da ordem dos espaçamentos atômicos, poderia ser um cristal, o que culminou no primeiro experimento de difração realizado pelos cientistas W. Friedrich e P. Knipping, em 1912, e na sua laureação com o prêmio Nobel de física em 1914.

Uma descrição bastante simples, derivada de conceitos puramente geométricos e que possui forte comprovação experimental, foi desenvolvida pelo cientista William Henry Bragg e seu filho, William Lawrence Bragg, pela qual ambos receberam o prêmio Nobel de física em 1915.

Considerando o espalhamento dos raios-X por um cristal regular, cuja estrutura pode ser dividida em planos cristalográficos reflexivos com índices hkl (chamados índices de Miller), a chamada *condição de Bragg* será dada por:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda, \quad (2.1)$$

onde $n=1,2,3,\dots$ (número inteiro positivo) determina a ordem da interferência das ondas refletidas, d_{hkl} é a distância interplanar entre planos reflexivos sucessivos, θ é o ângulo de espalhamento, com a condição de que somente haverá interferência construtiva das ondas espalhadas se a diferença de caminho percorrida por elas for igual a um número inteiro do comprimento de onda, $n\lambda$. A figura 2.2 mostra um desenho ilustrativo do esquema pensado por Bragg sobre o fenômeno de difração.

Figura 2.2. Esquema detalhado da incidência de raios-X em uma rede cristalina.

Quando um feixe de raios-X é espalhado por uma rede regular de átomos, somente sua direção será alterada, não havendo alteração em seu módulo. Esse módulo é determinado pela energia do fóton, mas comumente descrita por seu comprimento de onda. Com isso, torna-se bastante útil se definir uma entidade chamada de vetor de espalhamento ($\vec{q}$), que representa a diferença no caminho entre os vetores incidente e espalhado. Dessa forma:

$$\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_i, \quad (2.2)$$

onde k_i é o vetor de onda dos fótons incidentes e k_e é o vetor de onda dos fótons espalhados. O módulo dessa subtração vetorial (módulo do vetor de espalhamento), é dado por $q = 2k_i \sin(\theta)$, que juntamente com a condição de Bragg e lembrando que $k = 2\pi/\lambda$, resulta:

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}. \quad (2.3)$$

Esta expressão é a preferida pelos usuários das técnicas de espalhamento, pois com ela se elimina a dependência com o comprimento de onda, tornando as curvas de espalhamento mais facilmente comparáveis.

Com tudo isso então, através da curva da intensidade do espalhamento versus vetor de espalhamento (I vs. q), pode-se derivar uma relação para se determinar os parâmetros de cela da rede cristalina, dada pela equação:

$$d_{hkl}^2 = (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) \times \left[\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \dots \right. \\ \left. + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right]. \quad (2.4)$$

Sabendo-se quais os ângulos α , β e γ que caracterizam a cela unitária e tendo as distâncias dos planos reflexivos, é possível se determinar os parâmetros a , b e c que determinam as distâncias interatômicas ou intermoleculares da amostra estudada. Para o caso da cela ortorrômbica, por exemplo, tem-se que $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, o que resulta em:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (2.5)$$

Como um exemplo, supondo que uma das reflexões envolvidas seja a caracterizada pelos índices de Miller $h=0$, $k=1$ e $l=0$, a aplicação desses valores na equação acima permitirá que se determine o parâmetro de cela b , através da simples relação:

$$\frac{1}{d_{010}^2} = \frac{1}{b^2} \rightarrow b = d_{010}.$$

No entanto, se não há prévio conhecimento do tipo de cela que constitui a rede, outros experimentos devem ser feitos, utilizando-se monocristais com padrão de difração que apresente reflexões nítidas de ordens superiores.

2.2. Espalhamento Coerente de Raios-X

O espalhamento de raios-X por sólidos se deve aos elétrons dos átomos que compõem o sólido. Cada fração da distribuição eletrônica atua como um centro espalhador. O espalhamento total é dado pela combinação das ondas espalhadas por cada um desses centros espalhadores. Com isso, vê-se que na verdade o espalhamento se dá entre distâncias com diferentes distribuições eletrônicas, sendo possível relacioná-las a distâncias interatômicas lembrando que os elétrons espalhadores pertencem a átomos diferentes presentes na rede.

A onda incidente irá interagir com as densidades eletrônicas dos átomos via seu campo elétrico, que é dado por:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_i^0 \exp[i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)]. \quad (2.6)$$

A fração da distribuição eletrônica ocupando um determinado volume e a uma distância $\vec{r}$ é dada por $\rho_e(\vec{r})d^3\vec{r}$. Assim, a determinação da função espalhamento, cuja intensidade tem um interesse particular nesse estudo, será feita considerando-se o

espalhamento da onda por um elemento da distribuição eletrônica, para com isso então se somar a todos os demais.

Partindo do espalhamento de um único elétron e considerando-se o campo elétrico de um fóton incidente, encontra-se um parâmetro chamado de seção de espalhamento ou constante de espalhamento, definido como sendo o número de fótons espalhados em uma dada direção por unidade de tempo, por ângulo sólido e por unidade de intensidade incidente. Assim, a seção de espalhamento é dada por:

$$\sigma_e = \left(\frac{e^2}{m_0^2 c^2} \right)^2 \xi^2, \quad (2.7)$$

onde $e^2/m_0 c^2$ é o raio do elétron e $\xi = \hat{E}_i \cdot \hat{E}_e$ é o fator de polarização, dado pelo produto interno dos vetores polarização das ondas incidente e espalhada, respectivamente. As direções de polarização das ondas são, portanto, perpendiculares à direção do movimento e estão relacionadas ao ângulo θ do espalhamento. A partir disso, considera-se a interação dos espalhamentos de dois elétrons, separados por uma distância $\vec{r}$, estando um deles localizado na origem do sistema de coordenadas adotado, para simplificação dos cálculos.

Nesta configuração, as ondas espalhadas pelos dois elétrons irão percorrer caminhos diferentes, ocorrendo com isso uma diferença de fase entre elas. Um esquema ilustrativo desta interação está mostrado na figura 2.3 abaixo.

Figura 2.3. Ilustração da interação dos espalhamentos devida a dois elétrons.

Essa diferença pode ser calculada pela soma das projeções do vetor $\vec{r}$ no espaço dos k , antes e depois do espalhamento, resultando em:

$$\phi = (-\vec{k}_i) \cdot \vec{r} + \vec{k}_s \cdot \vec{r} = (\vec{k}_s - \vec{k}_i) \cdot \vec{r} = \vec{q} \cdot \vec{r}. \quad (2.8)$$

Dessa maneira, a onda espalhada total será dada pela soma da onda relacionada a um elétron isolado, que não sofrerá defasagem, com a defasagem da onda do outro elétron:

$$\vec{E}_s = (\sigma_e)^{1/2} \hat{E}_s [1 + \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})] \exp(-i\omega t), \quad (2.9)$$

e cuja amplitude é dada pela mesma expressão, descontadas as dependências temporal e direcional:

$$A_s = (\sigma_e)^{1/2} [1 + \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})]. \quad (2.10)$$

Combinando todos os elementos da distribuição eletrônica, encontra-se a expressão total para a amplitude do espalhamento de um átomo:

$$A_s = (\sigma_e)^{1/2} \int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \rho_e(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.11)$$

A equação acima nada mais é do que a transformada de Fourier da distribuição eletrônica.

No entanto, espera-se que o espalhamento de uma estrutura cristalina em três dimensões dependa de vários fatores, tais como a sua estrutura cristalina, a posição de cada átomo dentro da cela unitária e do número de celas presentes, além da distribuição eletrônica dentro de cada átomo. Todas essas dependências não estão contidas na expressão (2.11) acima, visto que o modelo adotado para derivá-la possuía apenas dois elétrons. Com isto em mente, algumas considerações devem ser feitas.

A condição de periodicidade da rede cristalina permite que se determine um vetor translação, denominado $\vec{L}$, cuja característica é a de manter invariantes as propriedades da rede quando da sua aplicação. Nestes termos, ele deve ser escrito em termos das componentes que definem a rede, ou seja, as que definem sua cela unitária, da seguinte maneira:

$$\vec{L} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \quad (2.12)$$

sendo n_1 , n_2 e n_3 números inteiros positivos. Com este vetor é possível localizar o elemento de distribuição eletrônica de um átomo dentro da cela unitária, através da relação:

$$\vec{r} = \vec{L} + \vec{r}_c, \quad (2.13)$$

onde $\vec{r}_c$ define a posição do elemento de distribuição dentro da cela unitária. Então, unindo as equações (2.11), (2.12) e (2.13), e considerando-se que a rede é constituída por N celas unitárias, obtém-se:

$$A_s = (\sigma_e)^{1/2} \left[\sum_n^N \exp(i\vec{q} \cdot (n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c})) \right] \int \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_c) \rho_e(\vec{r}_c) d^3 \vec{r}_c. \quad (2.14)$$

Nesta equação, o último termo do lado direito é chamado de fator de estrutura cristalina. Por fim, outras correções ainda são necessárias à expressão, uma vez que fenômenos, tal como a vibração dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio, não são previstos. Este fenômeno causa, obviamente, diminuição na amplitude e intensidade do espalhamento, e diversas técnicas de correção, muitas das quais computacionais, são realizadas com bastante sucesso.

2.2.1. Determinação do Tamanho Médio do Cristalito

Com base na amplitude de espalhamento derivada na seção anterior, o tamanho médio dos cristalitos (estrutura com algum grau de organização), para uma dada direção cristalográfica hkl , que compõem a fase cristalina (organizada) de diversos materiais pode ser calculado. Ele é encontrado através do cálculo da largura à meia altura dos picos de difração, sendo sua intensidade dada por:

$$I_{pico} = \sigma_e \cdot I_0 \cdot F_{hkl}^2 \cdot N^2 \cdot \exp \left[-\frac{\pi}{\lambda^2} (\beta \cdot D \cdot \cos \theta)^2 \right], \quad (2.15)$$

onde σ_e é a seção de espalhamento, I_0 a intensidade do feixe incidente, F_{hkl} o fator de estrutura cristalina, β a largura do pico e $\langle D \rangle$ o tamanho médio dos cristalitos.

Dessa maneira, a medição experimental do parâmetro chamado *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*), que representa a largura à meia altura, permite que $\langle D \rangle$ seja calculado, considerando o máximo para $\beta=0$:

$$\frac{I(\beta_{=1/2})}{I(\beta_{=0})} = \frac{1}{2},$$

$$\frac{1}{2} = \frac{\sigma_e \cdot I_0 \cdot F_{hkl}^2 \cdot N^2 \cdot \exp\left[-\frac{\pi}{\lambda^2} \cdot (\beta \cdot \langle D \rangle \cdot \cos \theta)^2\right]}{\sigma_e I_0 F_{hkl}^2 N^2},$$

$$FWHM = 2\beta = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\langle D \rangle \cdot \cos \theta},$$

$$\langle D \rangle = 2 \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (2.16)$$

onde $2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} = k$ é uma constante cujo valor se encontra entre 0,9 e 1. Seu valor não pode ser calculado teoricamente devido a problemas experimentais não considerados na equação original. β é o *FWHM* do pico de difração, $FWHM_{hkl}$, corrigido pela largura instrumental, $FWHM_p$. Seu valor é calculado descontando-se a largura do pico devido ao desvio instrumental (medida que é feita com a utilização de uma amostra padrão), do pico medido. Dessa forma, seu valor é (para picos gaussianos):

$$\beta = \sqrt{(FWHM_{hkl}^2 - FWHM_p^2)} \quad (2.17)$$

2.3. A Radiação Síncrotron

Radiação Síncrotron é a radiação emitida por elétrons que se movem a velocidades relativísticas ao longo de uma trajetória circular. Tal tipo de radiação somente é gerada em aceleradores de partículas, cujos raios vão de metros a quilômetros.

Uma das características mais interessantes desse tipo de radiação é a alta distribuição de energias que seus feixes podem apresentar, indo do ultravioleta até raios gama. No entanto, várias outras características são também muito importantes, como a alta intensidade dos feixes, cujos elétrons possuem de 500MeV até 7GeV. Também, a pequena seção transversal dos feixes é muito interessante para estudos que necessitem de alta resolução espacial, bem como sua especial polarização.

A primeira experiência bem sucedida com radiação síncrotron foi realizada no ano de 1946, nos laboratórios da empresa americana General Electric. A idéia já possuía alguns anos de vida, porém, o difícil tratamento relativístico requerido foi o responsável pelo defasamento entre a teoria e a prática.

Em geral, as fontes geradoras da radiação são projetadas em forma de anel. Esse anel é utilizado para armazenar e manter correntes pulsadas de elétrons, sendo que para acelerá-los a velocidades próximas à da luz são utilizados aceleradores específicos. Os elétrons adquirem essa energia inicial num acelerador linear (LINAC) subterrâneo ou num microtron, para depois passar a um acelerador circular intermediário (*booster*), onde os elétrons ganham energia adicional antes de serem injetados no anel. No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, cujas operações se iniciaram em 1996, os elétrons são acelerados em um LINAC, de onde são enviados a um *booster*, para então serem armazenados no anel de 1,37 GeV.

Em pontos retos estratégicos do anel existem cavidades de radiofrequência com a função de acelerar os elétrons injetados a baixa energia até a energia final e fornecer a eles,

em cada passagem pela cavidade, a energia perdida em cada volta devido à emissão de radiação. No anel do LNLS utiliza-se uma cavidade de 476 MHz e de 60 kW de potência. Tudo isso precisa ser feito em ambiente de ultra-alto vácuo (no anel a pressão é da ordem de 10^{-9} - 10^{-10} Torr), pois qualquer colisão experimentada pelos elétrons em sua trajetória é altamente prejudicial à resolução espectral e espacial da radiação coletada. A trajetória circular é mantida por ímãs defletores posicionados nas partes curvas do anel, cuja intensidade é de alguns Teslas. No caso do anel do LNLS, os ímãs defletores são 12 e, conseqüentemente, o ângulo de deflexão é de 30 graus por ímã.

Com a emissão constante característica desses anéis, é necessária se fazer nova injeção de elétrons no anel, sendo que atualmente, no LNLS, isso é feito a cada 12 horas, delimitando assim a vida útil do feixe.

Formalmente, a emissão Síncrotron é devida, como já foi dito, ao movimento circular a que são submetidos os elétrons no anel de armazenamento, uma vez que nessas trajetórias os mesmos estão sofrendo alterações em sua velocidade. Durante esse movimento, se a energia dos elétrons é bastante superior à sua energia em repouso ($E \gg m_0 c^2$), a emissão de radiação se torna muito intensa e se concentra dentro de um cone muito estreito ao redor da direção do vetor velocidade.

A coleta da radiação, então, é feita pelas linhas de luz, que são trajetórias retas tangentes aos pontos curvos do anel, também com ambiente de ultra-alto vácuo. Nas linhas, os feixes, inicialmente brancos e de pequena divergência vertical, são preparados para serem utilizados nas estações experimentais de trabalho. O feixe incidente é monocromatizado mediante a difração por grades no caso de luz visível ou ultravioleta, ou mediante a difração de Bragg por cristais perfeitos (Si e Ge, por exemplo), no caso de raios-X. Também, é focalizado mediante reflexão total por espelhos ou utilizando cristais com curvatura apropriada. Os onduladores têm como função concentrar a radiação branca em faixas de

energia estreitas e também aumentar o fluxo monocromático para alguns valores de energia. Os wigglers têm como função incrementar o fluxo de fótons na faixa de maior energia (raios-X duros).

As linhas de luz têm em geral sistemas de segurança com válvulas rápidas para evitar entradas acidentais de ar no anel e barreira de raios gama para impedir a perda de radiação gerada pelo freamento dos elétrons como consequência do espalhamento pelas moléculas do gás residual durante a injeção. A divergência vertical dos feixes emitidos pelo LNLS, na parte central do espectro, é de aproximadamente 0,5 mrad, ou seja, a 10 m de distância, a dimensão vertical do feixe é de 5 mm. Os mesmos possuem polarização linear no plano de sua órbita e podem ser convertidos para polarização circular mediante o uso de equipamento adicional adequado.

Capítulo 3

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Neste trabalho foram empregadas técnicas avançadas de RMN do Estado Sólido, capazes de desvendar detalhes importantes da dinâmica das cadeias lateral e principal do polímero. Tais técnicas, aliadas às de raios-X, foram capazes de esclarecer de que forma os processos de luminescência de filmes de MEH-PPV são afetados por parâmetros tais como o solvente utilizado para a confecção dos filmes, a aplicação de diferentes tratamentos térmicos e a temperatura.

Em estudos anteriores, todos realizados com MEH-PPV na forma de pó, as dinâmicas rápidas (cadeia lateral) e lentas (cadeia principal) foram caracterizadas para cada grupo químico específico, utilizando-se as técnicas 1D-DIPSHIFT e CODEX^[10,11], mostrando que a fotoluminescência está fortemente relacionada a tais movimentos em temperaturas bem definidas.

Nesta seção, a teoria básica de RMN^[25-27], bem como as técnicas avançadas de Estado Sólido^[9,28-29] são apresentadas, com especial ênfase àquelas envolvidas no estudo proposto nesta dissertação. Na seção resultados experimentais, estes estudos são descritos e discutidos, juntamente com os resultados morfológicos de raios-X e uma análise da fotoluminescência dos filmes. As informações obtidas se complementam, indicando fortes e concisos caminhos

para a compreensão da relação entre a dinâmica e morfologia dos filmes e suas propriedades ópticas.

3.1. Descrição Clássica

A ressonância magnética nuclear, tal como é conhecida hoje em dia, foi desenvolvida no início da década de 40 e publicamente proposta em 1946, simultânea e independentemente por dois grupos de cientistas liderados pelos Professores Bloch e Purcell, nas Universidades de Stanford e Harvard, respectivamente.

A importância destes trabalhos foi tão notória que, apenas 6 anos depois, seus descobridores foram laureados com o Prêmio Nobel de Física e, 7 anos depois, já estavam sendo comercializados os primeiros espectrômetros de RMN.

Alguns núcleos atômicos possuem a propriedade de se comportarem como pequenos dipolos magnéticos, ou seja, pequenos ímãs. Esse dipolo se origina na rotação dos núcleos em torno de um de seus eixos, movimento esse conhecido como spin nuclear e expresso em termos de um número chamado de número quântico de spin (representado pela letra I). Esse parâmetro pode assumir valor zero, semi-inteiro ou inteiro. A tabela 3.1 ilustra a relação entre o número quântico e os números atômico e de massa de um átomo.

Tabela 3.1. Relação número quântico de spin e números atômico e de massa.

Número de Massa	Número Atômico	Valor de I
Ímpar	Par ou Ímpar	$1/2, 3/2, 5/2, \dots$
Par	Par	zero
Par	Ímpar	$1, 2, 3, \dots$

Os núcleos que possuem $I=0$, por terem momento angular de spin nulo, não são sensíveis à técnica de RMN. Aqueles com valores diferentes de zero são sensíveis à técnica, porém com grau de sensibilidade dado, entre outros fatores, por sua abundância na amostra.

O momento angular de spin é uma grandeza vetorial quantizada, ou seja, ele não pode assumir qualquer módulo, direção e sentido. De acordo com a teoria da mecânica quântica, uma vez definida uma direção z , segundo um sistema de coordenadas cartesianas previamente estabelecido, o momento em questão somente poderá assumir os seguintes valores:

$$a_z = \frac{m_l h}{2\pi}, \quad (3.1)$$

onde m_l é o número quântico direcional ($-I, -I+1, \dots, +I$) e h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s).

A figura 3.1 ilustra vetorialmente a quantização do momento angular de spin para o caso do isótopo ^1H ($I=1/2$, ou sistema de spin $1/2$, de agora em diante adotado para exemplificação), que de acordo com a equação (3.1) possui apenas duas direções, uma vez que para o valor de $I=1/2$ têm-se $m_l = -1/2$ ou $+1/2$. A estas duas direções estão associados níveis energéticos, sendo denominados α o de menor energia e β o de maior energia, e que surgem devido à aplicação de um campo magnético externo e estático, $\vec{B}_0 = B_0 \hat{k}$, cuja direção coincide com o eixo z do sistema de coordenadas adotado e cujo módulo é dado por B_0 . Esse fenômeno, quebra da degenerescência dos níveis energéticos de um sistema em equilíbrio termodinâmico pela aplicação de um campo magnético, é chamado de Efeito Zeeman. De uma forma generalizada, os possíveis níveis de energia que um núcleo magnético pode assumir são iguais a $2I+1$.

Figura 3.1. Representação vetorial da quantização do momento angular de spin.

O dipolo que surge devido ao movimento de spin nuclear é denominado momento magnético nuclear e é representado pela letra μ . Esse momento é proporcional ao momento angular de spin (α) e obedece à seguinte relação:

$$\mu = \gamma \alpha, \quad (3.2)$$

onde γ é a constante de proporcionalidade chamada constante giromagnética e α é o vetor momento angular de spin.

A constante giromagnética é uma característica de cada núcleo, portanto também um bom parâmetro para se definir a sensibilidade de núcleos para a RMN. Quanto maior for o valor de γ , maior será μ e, portanto, maior a interação desse vetor com campos magnéticos aplicados. A tabela 3.2 mostra os valores dessa constante para alguns núcleos comumente estudados em RMN, bem como o valor de sua abundância natural.

Tabela 3.2. Constante giromagnética e abundância natural de alguns núcleos estudados em RMN. Estes fatores são de extrema importância para a determinação da sensibilidade do experimento.

Núcleo	$\gamma \times 10^6$ (rad / s.T)	Abundância Natural
^1H	267,522	99,99
^{13}C	67,283	1,1
^{31}P	108,394	100
^{129}Xe	-74,521	24,4
^{15}N	-27,126	0,37

A energia (E) associada aos dois níveis Zeeman é dada por:

$$E(\theta) = -\mu \cdot B_0 = -\mu B_0 \cos(\theta), \quad (3.3)$$

onde μ é o momento magnético nuclear, B_0 é o campo magnético estático e θ é o ângulo entre μ e B_0 .

Combinando-se as equações (3.1), (3.2) e (3.3) e considerando-se a direção z para o campo magnético estático B_0 , define-se a energia correspondente a cada nível, da seguinte forma:

$$E_{m_I} = -\gamma B_0 m_I = -\frac{\gamma \hbar B_0 m_I}{2\pi}. \quad (3.4)$$

De acordo com a regra acima ($m_I = -1/2$ e $+1/2$), tem-se os seguintes autoestados possíveis para o sistema de $I=1/2$:

$$E_\alpha = -\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi}, \quad (3.5)$$

$$E_\beta = +\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi}. \quad (3.6)$$

Pode-se definir a diferença, ou variação de energia entre esses dois níveis, subsequentes, da seguinte maneira:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi}, \quad (3.7)$$

A figura 3.2 adiante ilustra os diferentes níveis de energia alcançados pelo isótopo ^1H e seus respectivos valores.

Figura 3.2. Representação ilustrativa dos níveis de energia Zeeman.

Como se sabe pela física quântica, os níveis energéticos de um átomo são quantizados. Isto quer dizer que eles não são contínuos, mas separados por:

$$\Delta E = nh\nu, \quad (3.8)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots, n$ (números inteiros e positivos), h é a constante de Planck e ν é a frequência associada à transição (em Hz).

Igualando a equação (3.7) com a equação (3.8), e lembrando que $\omega = 2\pi\nu$, obtém-se a equação:

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad (3.9)$$

que é considerada a equação fundamental da ressonância magnética nuclear, pois define a frequência de ressonância (ω_0) do núcleo estudado em relação ao campo magnético estático aplicado.

A interação entre os vetores momento magnético e campo magnético produzirá um torque, que por sua vez provocará um movimento de precessão do momento magnético nuclear em torno de B_0 . Esse torque é dado por:

$$\tau = \mu \times B_0 = \mu B_0 \sin(\theta), \quad (3.10)$$

onde novamente θ é o ângulo entre μ e B_0 .

A figura 3.3 ilustra vetorialmente o movimento de precessão adquirido pelo núcleo quando da aplicação do campo B_0 .

Figura 3.3. Representação vetorial do movimento de precessão.

A frequência deste movimento de precessão é chamada de frequência de Larmor (ω_0) e sua direção de giro é ditada pelo sinal da constante giromagnética.

Os níveis de energia α e β , agora separados, não possuem a mesma população de spins, havendo um pequeno excesso no nível de mais baixa energia (α). A diferença de população (e, portanto, de energia) entre eles é muito pequena e pode ser calculada através da equação de distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3.11)$$

onde N_α e N_β são as populações de spins, respectivamente, nos níveis de menor e maior energia, ΔE é a variação de energia entre os níveis, k é a constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

Devido ao movimento de precessão, todos os momentos magnéticos individuais estão alinhados com a direção z de B_0 por um ângulo de $54^{\circ}74'$, sendo este o ângulo que os equilibra em sua nova condição de energia. Todos eles, precessionando aleatoriamente e com a mesma frequência em torno do eixo z , formam um cone chamado cone de precessão, ilustrado na figura 3.4.

Figura 3.4. Representação do cone de precessão.

No eixo z há uma resultante apontando na direção de α pois este possui maior população de spins nucleares. No plano xy não há resultante, pois o movimento de precessão varre todo o plano aleatoriamente, anulando, na média, suas componentes.

Da soma vetorial de todos os vetores momento magnético surge, então, uma resultante que aponta para a direção z , chamada de magnetização resultante e representada por M_0 (zero porque foi causada pelo campo magnético estático B_0). Vetorialmente, isso significa que todos os vetores momento magnético de todos os núcleos componentes da amostra estudada estão agrupados em um único referencial cartesiano, de modo a se obter a referida magnetização resultante. Ela conduzirá toda a discussão do fenômeno RMN e obedecerá à seguinte equação:

$$M_0 = \sum \mu = \gamma A_0, \quad (3.12)$$

onde A_0 é o momento angular de spin total.

A figura 3.5 ilustra pictoricamente o momento magnético resultante M_0 equivalente à equação (3.12) acima.

Figura 3.5. Representação vetorial da magnetização resultante M_0 .

3.1.1. Efeito dos Pulsos de Radiofrequência (rf)

A espectroscopia de RMN pode ser entendida, a partir daqui, como a resposta obtida devido aos efeitos, na magnetização resultante, de perturbações impostas ao sistema de spins (amostra). Essas perturbações são exercidas, na maioria das vezes, por pulsos de radiofrequência, rf, levados à amostra através de uma bobina, que está acoplada a um circuito eletrônico devidamente sintonizado e casado na frequência de ressonância do núcleo alvo, visando a minimização das perdas na transmissão da radiação.

Os pulsos de rf criam, dentro da bobina, segundo a Lei da Indução Eletromagnética de Faraday, um campo magnético axial oscilatório que pode ser pensado como um vetor composto pela soma de duas componentes, chamadas de $B_1(t)$, que oscilam com velocidade angular $\pm\omega_{rf}$ em direções opostas. No entanto, somente haverá interação da componente que

oscila na mesma direção da magnetização, sendo que a outra não terá qualquer efeito no sistema. Neste ponto, para facilidade de compreensão e visualização, é bastante útil definir um novo sistema de coordenadas, ainda cartesianas, que gira em torno de z acompanhando o movimento da magnetização e, portanto, do campo oscilante, chamado de sistema de coordenadas girantes. Assim, sua velocidade angular é dada, também, por ω_{rf} , ficando a direção z inalterada.

Neste novo sistema, o movimento de precessão provocado pelo campo magnético estático B_0 cessará, podendo-se considerar que seu efeito, praticamente, foi equivalente a se eliminar a presença do mesmo campo B_0 . No entanto, deve-se atentar que esta condição somente será válida quando ω_{rf} for igual a ω_0 , situação já definida como ressonância. Fora dessa condição, um movimento de precessão novamente se iniciará, com a criação de um campo magnético de magnitude $B_0(1 - \omega_{rf}/\omega_0)$, apontando na direção z. O novo sistema elimina a dependência temporal do campo oscilante, sendo agora denominado somente por B_1 .

A nova direção de precessão da magnetização será dada pela soma vetorial deste novo campo estático (em condição fora da ressonância), com o vetor campo magnético B_1 . Portanto, o efeito dos pulsos de rf é o de promover a rotação da magnetização de um ângulo dado por:

$$\theta = \omega_1 t_p = \gamma B_1 t_p \quad (3.13)$$

onde ω_1 (que é igual a γB_1) define a velocidade angular de precessão da magnetização e t_p é a duração do pulso de rf. Experimentalmente, o controle do tempo de aplicação do pulso define o ângulo de giro da magnetização, chamado de ângulo de *flip*.

A direção, no plano xy, de aplicação desse campo B_1 define a fase do pulso de rf, em geral aplicado em +x, -x, +y ou -y. A figura 3.6 mostra o efeito de um pulso de $\theta = 90^\circ$, em ressonância, aplicado na direção +x (lembrando que esta é a visão no sistema de coordenadas

girantes). Evidentemente, o efeito de um pulso de $\theta = 180^\circ$ levará M_0 para o eixo $-z$, invertendo seu sentido. O controle da fase dos pulsos é de extrema importância em RMN, exercido via transformação do sinal, por meio de circuitos eletrônicos, em ondas seno ou cosseno apropriadas.

Figura 3.6. Efeito, na magnetização, da aplicação do pulso de rf, representado em sua componente B_1 .

Uma vez cessada a emissão da radiação, mecanismos internos à rede constituída pelos átomos ou moléculas que compõem a amostra permitem que as transições feitas anteriormente se desfçam, fazendo com que os spins nucleares retornem ao seu estado inicial de equilíbrio; tal processo é chamado de relaxação nuclear. A relaxação do sistema é descrita pelos tempos de relaxação T_1 e T_2 , que refletem mecanismos independentes e simultâneos de retorno da magnetização à sua condição inicial de equilíbrio térmico. Esses mecanismos implicam: troca de energia entre os spins e a rede, chamada relaxação longitudinal (T_1), e perda de coerência devido à interação dos spins, chamada relaxação transversal (T_2).

Quando esse retorno é promovido, ele também é acompanhado de um fenômeno físico: a indução de corrente na bobina em que a amostra está inserida, originando o sinal RMN a ser tratado e interpretado.

3.1.2. Os sinais FID e Eco de Spin

O sinal chamado Decaimento Livre de Indução (FID, do inglês *Free Induction Decay*) é adquirido aplicando-se à amostra um pulso de 90° e, na sequência, procedendo à aquisição do sinal; em seguida, deve ser esperado um tempo de no mínimo $5T_1$, valor este em que a magnetização inicial terá recuperado, aproximadamente, 99% de seu valor de equilíbrio. Esta observação é de vital importância no procedimento de promediação do sinal, adiante explicado.

Ao FID é aplicada a Transformada de Fourier, que carrega toda a informação contida nele para o espaço de frequências característico da transformada. A figura 3.7 adiante mostra um exemplo ilustrativo do sinal FID e sua transformada de Fourier.

Figura 3.7. (a) Sinal FID; e (b) sua respectiva transformada de Fourier.

No entanto, a linha lorentziana mostrada na figura 3.7(b), relativa à componente de pura absorção, diz respeito somente à parte real do sinal que chega ao receptor do espectrômetro. Para obtê-lo, então, alguns passos de tratamento de sinal são necessários. Equacionando o sinal de recepção, tem-se que ele é dado por:

$$S(t) = 2A \exp(i(\omega_0 + \Delta\omega)t) = A \cos(\omega t) + A \sin(\omega t), \quad (3.14)$$

onde A é a amplitude do sinal, que contém as componentes exponenciais relativas aos processos de relaxação nuclear, $\cos(\omega t)$ é a componente real e $\sin(\omega t)$ a componente imaginária. Um esforço é necessário então, para separar o sinal em suas duas componentes, procedimento conhecido como detecção em quadratura e realizado utilizando-se circuitos eletrônicos que filtram as frequências que não contém informações, deixando somente o termo $\Delta\omega$, outro que duplica o sinal e outros que, por fim, defasam os sinais duplicados, um em relação ao outro, de 90° . A figura 3.8 mostra um esquema desse procedimento, na qual se vê a parte real do sinal, chamada de quadratura e que é efetivamente o que se conhece por espectro de RMN, a parte imaginária, chamada de fase, que não é aproveitada num espectro.

Figura 3.8. Tratamento do sinal para cálculo do espectro de RMN.

Algumas considerações com relação à detecção do sinal de RMN devem ser feitas. Após a excitação da amostra pela radiação de frequência ω_0 (desconsiderando a heterogeneidade de B_0) haverá, como já foi dito, uma resposta do sistema, cujo decaimento obedecerá à constante de tempo T_2 (relaxação transversal) e que oscilará com frequência idêntica ao *off-set* de frequência determinado na etapa de excitação. Se a frequência escolhida for a de Larmor, somente um decaimento exponencial será observado. O alargamento da linha, neste caso, é inversamente proporcional à constante T_2 .

A questão, ainda não considerada até este ponto, é que a quantidade de interesse num experimento de RMN de alta resolução, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, é uma quantidade relativa, sendo determinada pelas interações existentes na amostra, tais como o deslocamento químico ou interação dipolar, adiante explicadas. Para a referenciação, então, é necessário que se utilizem amostras padrões, sendo os espectros, geralmente, apresentados em função da grandeza adimensional *ppm* (partes por milhão).

O método chamado de Eco de Spin, desenvolvido por Hahn em 1950, consiste em se aplicar à amostra dois pulsos, um de 90° e outro de 180° , separados por um tempo τ , o qual é calculado para cada tipo de amostra em função de suas constantes de relaxação T_1 e T_2 . O primeiro pulso, $\pi/2$, desloca a magnetização M_0 da sua posição de equilíbrio no eixo z até o y . Ao final do pulso, a magnetização começa a se defasar no plano xy devido ao fenômeno da relaxação e também devido à heterogeneidade do campo B_0 , fato este bastante prejudicial à resolução de qualquer experimento. O segundo pulso, π , tem a finalidade de rebater, por um ângulo de 180° , as componentes transversais da magnetização no plano xy em torno do eixo z . Ao término do segundo intervalo, τ , os spins dispersos no plano xy se refocalizam, formando um sinal chamado de eco de spin. A figura 3.9 mostra um esquema desse experimento, na qual se pode ver o sinal eco recuperando a coerência, passando pelo máximo em 2τ e em seguida novamente relaxando. O sinal em 2τ , como também se pode ver na figura, é 180° defasado em relação ao FID (sinal após o pulso de 90°).

Figura 3.9. Experimento Eco de Spin, mostrando a formação do eco em 2τ .

Este experimento possui grande importância na espectroscopia de RMN, pois ele permite que se elimine do sinal a defasagem devida à heterogeneidade do campo B_0 , o que pode ser fonte de alargamento de linhas e conseqüente perda de resolução.

Para melhorar a razão sinal ruído desses experimentos, bem como de todos os outros existentes, usa-se a promediação dos espectros. Neste procedimento, espectros são adquiridos e somados sucessivamente, a fim de melhorar sua resolução. À medida que os espectros são promediados, o sinal de RMN, de origem sistemática, tem sua amplitude aumentada; o ruído, de origem aleatória, também sofre aumento de amplitude, porém a uma taxa menor. A razão sinal ruído para n espectros promediados é dada pela relação:

$$\frac{S}{R} = \sqrt{n} . \quad (3.15)$$

3.2. O Formalismo da Matriz Densidade

Apesar da fácil compreensão que a descrição clássica proporciona à RMN, na prática é impossível trabalhar com ela quando seqüências mais complexas de múltiplos pulsos são

utilizadas. Uma outra forma, bastante eficiente, de compreender o efeito que seqüências de pulsos têm em sistemas de spins é através da utilização do conceito de matriz densidade. Este formalismo agrega o conceito estatístico de *ensemble* (para o sistema de spins) à descrição quântica do fenômeno da RMN. Com ele, não é necessário saber em qual estado cada um dos spins se encontra, mas somente considerá-los como subsistemas que ocupam qualquer um dos estados energéticos permitidos, sendo necessário conhecer somente as probabilidades de cada subsistema se encontrar nesses possíveis estados.

Desta maneira, para um sistema em equilíbrio termodinâmico com um reservatório térmico, a uma dada temperatura T , a matriz densidade ρ será dada por:

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{\text{Tr}(e^{-H/kT})}, \quad (3.16)$$

onde H é o operador Hamiltoniano do sistema e k é a constante de Boltzmann.

Considerando a interação Zeeman que acontece devido à aplicação do campo B_0 , e sendo esta a interação dominante (mais forte) do sistema, sua Hamiltoniana será dada por:

$$H_z = -\gamma \hbar I_z B_0 = -\hbar \omega_0 I_z, \quad (3.17)$$

onde I_z é o operador momento angular de spin na direção do campo magnético B_0 e $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π . No limite de altas temperaturas ($kT \gg H$), pode-se expandir o termo exponencial em série de potências (até primeira ordem), resultando em:

$$\rho \approx \frac{1}{2} \left(\hat{1} + \frac{\hbar \omega_0 I_z}{kT} \right) = \rho_1 + \Delta \rho, \quad (3.18)$$

onde $\hat{1}$ é o operador unitário.

Qualquer perturbação a esse sistema em equilíbrio causará a evolução do sistema, que em mecânica quântica é representado pela atuação do chamado operador evolução, $U(t)$, dado por:

$$U(t) = T \exp \left[-i \int_0^t H(t') dt' \right] \quad (3.19)$$

onde T é o operador ordenador no tempo de Dyson. Este operador organiza a aplicação de $U(t)$ na matriz densidade inicial. Aplicando-o ao sistema em equilíbrio termodinâmico, o resultado será:

$$\rho(t) = U^+(t) \rho(0) U(t) = e^{i\omega_0 I_z t} \rho(0) e^{-i\omega_0 I_z t}. \quad (3.20)$$

Essa é a solução para a equação de Liouville-von Neumann: $i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho]$ (descrição da evolução do sistema sob a Hamiltoniana considerada). Desse modo, é facilmente perceptível que a atuação do operador $U(t)$ na expressão (3.18) não afeta ρ_1 (o operador unitário comuta com qualquer operador). A evolução somente perturbará $\Delta\rho$, sendo por isso, daqui em diante, considerada como a matriz densidade do sistema (ρ). Analisando a mesma equação, sob esta nova consideração, vê-se que a matriz densidade do sistema em equilíbrio termodinâmico é proporcional somente a I_z . Porém, a partir da definição do sistema de coordenadas girantes, alcança-se o mesmo efeito de eliminar o acoplamento entre o momento magnético do núcleo com o campo magnético B_0 . Aqui, sua velocidade de rotação, com referência ao sistema do laboratório, é chamada de ω_R (lembrando que esse movimento se dá em torno do eixo z). Com isso, o operador evolução do sistema, no referencial girante, será dado por:

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} = e^{i(\omega_R - \omega_0)I_z t} = e^{i\Delta\omega I_z t}, \quad (3.21)$$

uma vez que H_z não depende do tempo. Este operador reflete a interação do sistema com uma nova Hamiltoniana, chamada de Hamiltoniana de *off-set* ($H_{off} = \Delta\omega I_z$) e que é definida, como se pode ver da equação, pelo desvio em relação à frequência de ressonância ω_0 .

Quando da aplicação da perturbação de rf ao sistema em equilíbrio (os pulsos de rf), uma nova Hamiltoniana surgirá, bem como um novo operador para descrever a evolução do

sistema visto o acoplamento dessa nova Hamiltoniana, chamada de Hamiltoniana de rf, com as demais existentes no sistema:

$$H_{rf} = -\gamma \hbar I_{\alpha} B_1 = -\omega_1 I_{\alpha} \text{ e } U_{rf}(t) = e^{-i\gamma \hbar I_{\alpha} B_1 t} = e^{-i\omega_1 I_{\alpha} t}, \quad (3.22)$$

onde B_1 é o campo gerado pelos pulsos de rf ($B_1 \ll B_0$) e α é a fase do pulso, ou seja, a direção na qual o campo B_1 é aplicado (+x,-x,+y,-y).

Nesta nova descrição, o efeito da aplicação dos pulsos de rf é análogo a uma rotação, cujo ângulo é dado por $\theta = \omega_1 t$ (ângulo de *flip*). Considerando então a aplicação de um pulso de rf segundo a direção +x e com $\theta=90^\circ$ (também denotado por $\pi/2$), na matriz densidade, pode-se ver o efeito da rotação causada pelo operador $U_{rf}(t)$. A matriz densidade após a aplicação do pulso será $\rho(t) = e^{i\theta I_x} I_z e^{-i\theta I_x}$, cuja solução é encontrada da seguinte maneira:

$$f(\theta) = e^{i\theta I_x} I_z e^{-i\theta I_x} \text{ e } \frac{df(\theta)}{d\theta} = e^{i\theta I_x} (iI_x I_z - iI_z I_x) e^{-i\theta I_x} = e^{i\theta I_x} (i[I_x, I_z]) e^{-i\theta I_x},$$

sendo $[I_x, I_z] = iI_y$, tem-se que: $\frac{df(\theta)}{d\theta} = e^{i\theta I_x} (-I_y) e^{-i\theta I_x}$.

$$\frac{d^2 f(\theta)}{d\theta^2} = e^{i\theta I_x} (iI_x I_y - iI_y I_x) e^{-i\theta I_x} = e^{i\theta I_x} (i[I_x, I_y]) e^{-i\theta I_x},$$

sendo $[I_x, I_y] = iI_z$, tem-se que: $\frac{d^2 f(\theta)}{d\theta^2} = e^{i\theta I_x} (-I_z) e^{-i\theta I_x}$.

Então, a equação obtida é: $\frac{d^2 f(\theta)}{d\theta^2} = -f(\theta)$, cuja solução é dada por:

$$f(\theta) = A \cos(\theta) + B \sin(\theta).$$

É possível encontrar as constantes A e B aplicando as equações encontradas no ponto

$\theta=0$, o que dá: $f(0) = e^0 I_z e^0 = I_z = A \cos(0) + B \sin(0) = A$,

$$\left. \frac{df(\theta)}{d\theta} \right|_{\theta=0} = e^0 (-I_y) e^0 = -A \sin(0) + B \cos(0) = B.$$

Finalmente: $f(\pi/2) = I_z \cos(\pi/2) - I_y \sin(\pi/2) = -I_y$. Desta maneira, é fácil ver que a atuação do operador evolução causa um efeito equivalente a uma rotação, de ângulo $\pi/2$, em torno do eixo em que o pulso é aplicado.

3.2.1. Interações de Spin Nuclear

Além dos campos magnéticos acima citados, externos, outros campos magnéticos gerados pela própria amostra alteram a forma e intensidade dos espectros de RMN. Estas interações se dão devido a campos magnéticos internos, resultado das interações dos spins nucleares com núcleos vizinhos. Dentre elas, a interação dipolar e a de deslocamento químico são as mais importantes, pois seu efeito afeta diretamente a energia dos níveis Zeeman. Desta forma, essa nova condição será descrita pela introdução de duas novas Hamiltonianas, a do deslocamento químico (H_{cs}) e a da interação dipolar (H_D), que devem ser somadas às Hamiltonianas dos campos externos para que o sistema seja completamente descrito.

A interação de deslocamento químico, também chamada de *chemical shift*, surge devido à existência de um momento magnético adicional gerado pelo movimento dos elétrons que constituem a nuvem eletrônica do núcleo em estudo. Tal movimento é gerado pela interação desses elétrons com o campo B_0 , pois, de acordo com a Lei de Faraday-Lenz, cargas elétricas em movimento acelerado geram um campo magnético, cujo sentido é contrário ao do campo que originou tal movimento. Este fenômeno é chamado de blindagem nuclear. O campo magnético efetivo sentido pelo núcleo, então, será diferente de B_0 .

A Hamiltoniana dessa interação é dada por:

$$H_{cs} = \vec{\mu} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_0 \quad (3.23)$$

onde $\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$ é um tensor chamado de tensor blindagem, expresso em um

sistema de coordenadas descrito por x, y e z. Comumente, este tensor é escrito pela soma de duas componentes, chamadas de componente simétrica (σ^S) e componente antissimétrica (σ^{AS}). Este artifício é bastante conveniente uma vez que somente a parte simétrica comuta com a Hamiltoniana Zeeman, descrevendo a interação entre o campo B_0 e a nuvem eletrônica do núcleo. Formalmente:

$$\sigma = \sigma^S + \sigma^{AS}, \quad (3.24)$$

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \frac{1}{2}(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) & \frac{1}{2}(\sigma_{xz} + \sigma_{zx}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{xy} + \sigma_{yx}) & \sigma_{yy} & \frac{1}{2}(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{xz} + \sigma_{zx}) & \frac{1}{2}(\sigma_{yz} + \sigma_{zy}) & \sigma_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

$$\sigma^{AS} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{xy} - \sigma_{yx}) & \frac{1}{2}(\sigma_{xz} - \sigma_{zx}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{yx} - \sigma_{xy}) & 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{yz} - \sigma_{zy}) \\ \frac{1}{2}(\sigma_{zx} - \sigma_{xz}) & \frac{1}{2}(\sigma_{zy} - \sigma_{yz}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.26)$$

Ainda, é bastante interessante que se escolha um novo sistema de coordenadas para descrevê-las, de tal forma que nesse novo sistema σ^S seja diagonal, cujos valores são chamados de componentes principais. Nele, σ^S será dada por (renomeada para σ por simplicidade):

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Esse sistema é chamado de sistema de eixos principais, *PAF* (*Principal Axis Frame*), e é descrito em termos de três entidades, chamadas de valor isotrópico (σ_{iso}), valor anisotrópico

(Δ_{cs}) e valor assimétrico (η_{cs}):

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx}^{PAF} + \sigma_{yy}^{PAF} + \sigma_{zz}^{PAF}), \quad (3.28)$$

$$\Delta_{cs} = \sigma_{zz}^{PAF} - \sigma_{iso}, \quad (3.29)$$

$$\eta_{cs} = \frac{\sigma_{xx}^{PAF} - \sigma_{yy}^{PAF}}{\Delta_{cs}}. \quad (3.30)$$

O passo natural e necessário neste ponto é o de determinar a relação entre o sistema *PAF* e o de laboratório, uma vez que é no sistema do laboratório que os experimentos são realizados. Isto é feito projetando-se o eixo z de B_0 no sistema *PAF*, através de uma rotação utilizando o ângulo polar θ entre B_0 e z^{PAF} , e o ângulo azimutal ϕ entre os eixos contidos no plano perpendicular a B_0 .

Com este resultado, pode-se encontrar a frequência de ressonância de um núcleo considerando-se sua precessão ao redor do novo campo magnético resultante dessa interação. Voltando à equação (3.23) encontra-se a Hamiltoniana de deslocamento químico:

$$H_{cs} = \hbar(I_x \quad I_y \quad I_z) \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \hbar(I_x \sigma_{xz} + I_y \sigma_{yz} + I_z \sigma_{zz}) B_0, \quad (3.31)$$

que devido ao fato de que somente os termos que comutam com I_z estão sendo considerados, torna-se:

$$H_{cs} = \hbar I_z \sigma_{zz} B_0, \quad (3.32)$$

na qual não se deve esquecer que o termo σ_{zz} está escrito no sistema de coordenadas do laboratório. Com isso, a nova frequência de ressonância será:

$$\omega_{cs} = \gamma \sigma_{zz} B_0 = \omega_0 \sigma_{zz}. \quad (3.33)$$

Neste ponto, percebe-se a necessidade de proceder a operações de rotação que levarão ao sistema *PAF*. Com isso, considerando a simetria axial do sistema de coordenadas (o que

acarreta que $\sigma_{xx}^{PAF} = \sigma_{yy}^{PAF}$), chega-se à expressão para a frequência de ressonância devida ao deslocamento químico:

$$\omega_{cs}(\theta, \phi) = -\omega_0 \sigma_{iso} - \frac{1}{2} \omega_0 \Delta (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi), \quad (3.34)$$

onde as equações (3.28) a (3.30) foram usadas. O primeiro termo do lado direito da equação (3.34) define a frequência isotrópica, também chamada de banda central, enquanto o segundo termo define a anisotropia e assimetria do sistema de spins. Analisando-a, vê-se que a frequência de ressonância central sofreu um deslocamento (*shift*), devido ao ambiente eletrônico do núcleo. Em termos práticos, isto permite diferenciar núcleos cujo ambiente eletrônico sejam distintos, e estudá-los separadamente.

Em espectros de sólidos policristalinos esse efeito é bastante marcante, devido ao grande número de orientações que o sistema *PAF* pode apresentar. Isso é representado na equação pelos dois ângulos polares. De fato, o chamado espectro de pó (devido a todas essas orientações possíveis) contém em seu largo espectro os sinais referentes aos núcleos dispostos em todas as configurações espaciais possíveis. Num espectro de líquido, as partes anisotrópica e assimétrica são promediadas a zero devido ao movimento browniano sofrido por seus núcleos ou moléculas, sobrando somente o termo isotrópico.

Para se representar a escala de frequência num espectro, visto que sua grandeza é uma medida relativa determinada pela sua frequência caso o fenômeno do deslocamento químico não estivesse presente, é conveniente dividi-la por uma frequência de referência e expressá-la em partes por milhão (*ppm*), também denotada pela letra grega δ . Adotando-se o espectro de uma amostra padrão (tal como o Tetrametilsilano, TMS) como referência, o deslocamento dos demais núcleos passa a ser escrito em função deste padrão. Desta maneira, tem-se que:

$$\delta = \frac{\nu_{ref} - \nu}{\nu} = \frac{\sigma_{zz}(referencia) - \sigma_{zz}}{1 - \sigma_{zz}(referencia)}, \quad (3.35)$$

onde ν é a frequência em Hz. Como se vê na equação acima, δ não depende de B_0 , fazendo

com que os espectros obtidos nesta escala possam ser diretamente comparados, mesmo quando os campos B_0 dos experimentos forem diferentes.

Os valores do tensor blindagem transformados constituem o chamado tensor deslocamento químico, sendo que as expressões para os termos isotrópico, de anisotropia e de assimetria para a interação continuam válidas para este tensor. Uma forma de eliminar a parte anisotrópica de espectros de sólidos é através da rotação da amostra em torno do ângulo mágico, a qual está descrita adiante, sem que com isso se perca a informação isotrópica contida no espectro.

Já a interação dipolar é criada devido à interação dipolo-dipolo existente entre núcleos próximos. O campo magnético de um núcleo, através de seu momento de dipolo magnético, interage com os demais núcleos das redondezas, alterando com isso as características do espectro obtido. Para a obtenção de espectros de alta-resolução, esta interação deve ser eliminada, pois, caso contrário, um grande alargamento das linhas espectrais será observado, tornando impossível a diferenciação entre linhas correspondentes a sítios nucleares distintos.

A Hamiltoniana para este caso é dada pela energia de acoplamento entre dois dipolos magnéticos, transformada para coordenadas esféricas devido à simetria azimutal que as componentes seculares apresentam em relação a B_0 :

$$H_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} [A + B + C + D + E + F], \quad (3.36)$$

onde γ_I e γ_S são as constantes giromagnéticas dos núcleos I e S; se a interação for homonuclear, $\gamma_I = \gamma_S$, e se for heteronuclear, $\gamma_I \neq \gamma_S$; r é a distância entre os núcleos e os termos A, B, C, D, E e F representam a série de equações abaixo descritas e que são chamadas de alfabeto dipolar. Então:

$$A = I_z S_z (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (3.37a)$$

$$B = -\frac{1}{4} [I_+ S_- + I_- S_+] (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (3.37b)$$

$$C = \frac{3}{2} [I_z S_+ + I_+ S_z] \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}, \quad (3.37c)$$

$$D = \frac{3}{2} [I_z S_- + I_- S_z] \sin \theta \cos \theta e^{+i\phi}, \quad (3.37d)$$

$$E = \frac{3}{4} [I_+ S_+] \sin^2 \theta e^{-2i\phi}, \quad (3.37e)$$

$$F = \frac{3}{4} [I_- S_-] \sin^2 \theta e^{+2i\phi}, \quad (3.37f)$$

onde I_- , S_- , I_+ e S_+ são operadores chamados de operadores abaixamento e levantamento, θ é o ângulo formado entre o vetor internuclear e B_0 , e ϕ é o ângulo azimutal que descreve o plano perpendicular a B_0 , como pode ser visto na figura 3.10 abaixo.

Figura 3.10. Interação de spin nuclear entre dois núcleos, I e S.

Dois tipos de interação surgem desta descrição: a homonuclear, quando I e S são núcleos de mesma espécie, e a heteronuclear quando são diferentes. A forma de tratamento da Hamiltoniana, tal como está mostrada no próximo item, é idêntica para ambos os casos, consistindo em se utilizar a teoria da Hamiltoniana média para calcular quais ordens da mesma serão afetadas quando da aplicação de perturbações de rf. No entanto, seus significados físicos são bastante diferentes.

Para o caso da interação homonuclear, considera-se somente os termos A e B da Hamiltoniana dipolar, pois são os únicos que comutam com a Hamiltoniana Zeeman. O termo B atua de forma a levantar a degenerescência entre as energias dos estados $\alpha\beta$ e $\beta\alpha$. Esse termo é chamado de *flip-flop*, pois, devido aos operadores abaixamento e levantamento, possui a propriedade de trocar os estados $\alpha\beta$ por $\beta\alpha$ e vice-versa. Já para o caso heteronuclear, somente o termo A comuta, de forma que o efeito será equivalente a uma perturbação no campo magnético estático, cuja resultante é dada pela soma ou subtração do campo induzido por uma espécie na outra.

Em ambos os casos, essas alterações são escalas pelo termo $-\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_I \gamma_S}{r^3} \hbar^2 (3 \cos^2 \theta - 1)$,

que representa o desvio nos deltas de energia dos estados energéticos acessíveis. A consequência, em ambos, se resume à perda de resolução pelo conseqüente alargamento do espectro.

A técnica de rotação em torno do ângulo mágico, bem como as seqüências de múltiplos pulsos de desacoplamento dipolo-dipolo, tais como *WAHUHA* e *MREV-8*^[30], foram pensadas e desenvolvidas para a solução desses problemas. Pela teoria da Hamiltoniana média, mostrada na próxima seção, se pode prever o resultado líquido de uma determinada seqüência de pulsos sobre essas Hamiltonianas, com isso permitindo a minimização ou até a eliminação desses efeitos.

3.2.2. Teoria da Hamiltoniana Média

Considerando-se seqüências de múltiplos pulsos, a evolução do sistema se dará pela aplicação sucessiva dos operadores descritos pela equação (3.19), da forma descrita pela equação (3.20). Nesta seção será apresentada a Teoria da Hamiltoniana Média, que representa

uma forma prática de se prever o comportamento de um sistema de spins a uma dada sequência de pulsos, através do cálculo do efeito que essa sequência terá no valor da Hamiltoniana total do sistema, em média.

Sob as diversas interações acima descritas, as Hamiltonianas evoluirão, após o pulso de rf, dependentes de I_x ou I_y , que não comutam com I_z ($[I_z, I_\alpha] \neq 0, \alpha = x, y$). Dessa maneira, a determinação do operador $U(t)$ deve ser feita utilizando-se uma expansão do operador evolução chamada de expansão de Magnus. Ainda, uma maneira de se simplificar os cálculos consiste em se transformar as Hamiltonianas consideradas para um novo sistema de coordenadas, conhecido como a representação interação dos pulsos de rf, descrita pela equação (3.22), para que assim o sistema evolua somente devido aos termos que compõem a Hamiltoniana interna ($H_{off} + H_{cs} + H_D$).

A sequência de aplicações da representação interação, após transformação ao sistema girante, seguida do cálculo da expansão de Magnus, resulta na avaliação do comportamento do sistema diante daquelas perturbações, cuja sequência de operações é a seguinte:

$$\tilde{H}_{int} = U_{rf}^\dagger H_{int} U_{rf}, \quad (3.38)$$

$$U_{int}(t) = T \exp \left[-i \int_0^t \tilde{H}_{int}(t') dt' \right],$$

$$U_{int}(t_c) = T \exp \left[-it_c (\bar{H}_{int}^{(0)} + \bar{H}_{int}^{(1)} + \bar{H}_{int}^{(2)} + \bar{H}_{int}^{(3)} + \dots) \right], \quad (3.39)$$

onde:

$$\bar{H}_{int}^{(0)} = \left(\frac{1}{t_c} \right) \int_0^{t_c} \tilde{H}_{int}(t') dt', \quad (3.40)$$

$$\bar{H}_{int}^{(1)} = \left(-\frac{i}{2t_c} \right) \int_0^{t_c} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\tilde{H}_{int}(t_2), \tilde{H}_{int}(t_1)], \quad (3.41)$$

$$\bar{H}_{int}^{(2)} = \left(\frac{1}{6t_c} \right) \int_0^{t_c} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \{ [\tilde{H}_{int}(t_3), [\tilde{H}_{int}(t_2), \tilde{H}_{int}(t_1)]] + [\tilde{H}_{int}(t_1), [\tilde{H}_{int}(t_2), \tilde{H}_{int}(t_3)]] \}, \quad (3.42)$$

nas quais a constante de Planck foi eliminada para simplicidade de notação.

O termo $\bar{H}_{\text{int}}^{(0)}$ é chamado de Hamiltoniana média, enquanto os demais são denominados seus termos de correção de maiores ordens. Nesta nova representação, a matriz densidade $\rho(t)$ do sistema deverá obedecer à equação de Liouville-von Neuman transformada:

$$i\hbar \frac{d\tilde{\rho}}{dt} = [H - H_{rf}, \tilde{\rho}]. \quad (3.43)$$

Em geral, somente se considera até o termo de correção de segunda ordem, podendo-se ignorar os termos de ordem superiores. O tempo t_c (tempo de ciclo), durante o qual a evolução é medida em intervalos específicos determina uma avaliação cíclica de resultados, ou seja, este formalismo prevê seqüências cíclicas e determina condições necessárias à eficiência de sua aplicação. Dentre elas, a mais importante é a que prediz que, se $H_{rf}(t)$ é cíclica e periódica, o que equivale a dizer que $U_{rf}(Nt_c) = \pm \hat{1}$ e $H_{rf}(t + Nt_c) = H_{rf}(t)$, então $U_{\text{int}}(Nt_c) = [U_{\text{int}}(t_c)]^N$, e só é preciso calcular a evolução para um único ciclo para se prever o comportamento do sistema para qualquer tempo de experimento.

3.3. Alta-Resolução em RMN do Estado Sólido

Quando se tentou analisar amostras no estado sólido por RMN, problemas adicionais surgiram, e a técnica teve que esperar um pouco mais de tempo até contribuir de forma significativa para a área. Quando aplicada ao estado líquido, atingiu-se alta-resolução em pouco tempo, visto que os movimentos brownianos experimentados pelas amostras líquidas são capazes de anular as interações internucleares, notadamente a interação dipolar, possibilitando com isso a manipulação direta dos spins nucleares com o campo magnético externo. No entanto, isto não é verdadeiro para amostras no estado sólido, fato que reduz drasticamente a resolução dos experimentos.

Visando então solucionar este problema via diminuição ou mesmo a eliminação das interações internucleares e da anisotropia de deslocamento químico, técnicas de múltiplos pulsos foram desenvolvidas, proporcionando, juntamente com a aplicação da técnica de Rotação da Amostra em torno do Ângulo Mágico (*MAS*, do termo inglês *Magic Angle Spinning*), o nascimento da espectroscopia de alta-resolução no estado sólido.

Estudos de sequências de 4 pulsos feitos em 1968 por Waugh, Huber e Haeberlen, conhecida como *WAHUHA*, deram início a esta importante vertente da espectroscopia de RMN. A aplicação desta técnica conseguiu aumentar a resolução dos espectros de estado sólido em uma ordem de grandeza. Em 1972, Mehring e Waugh aplicaram esta técnica juntamente com a técnica *MAS*, aumentando, com isso, em 3 vezes a resolução dos espectros. A partir de então, várias outras técnicas utilizando sequências de múltiplos pulsos foram desenvolvidas e utilizadas, dentre as quais pode-se citar a técnica de 8 pulsos chamada *MREV-8*, idealizada por Mansfield e desenvolvida por Rhim, Elleman e Vaughan em 1973. Esta técnica proporcionou mais uma ordem de grandeza de resolução, principalmente por ser capaz de corrigir, no espectro, o alargamento de linhas devido a imperfeições e erros presentes nos pulsos de radiofrequência.

Atualmente, as principais técnicas utilizadas na área de sólidos são: Polarização Cruzada (CP, do termo inglês *Cross Polarization*), Desacoplamento Dipolar Hetero e Homonuclear (DD, do termo inglês *Dipolar Decoupling*), filtros dipolares, entre outras. Adiante, será apresentada a teoria básica envolvida nas técnicas utilizadas no estudo dos polímeros^[28,29].

3.3.1. Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico (MAS)

A técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês *Magic Angle Spinning*) é amplamente utilizada em RMN de sólidos devido à sua capacidade de remover o efeito da anisotropia de deslocamento químico e também, parcialmente, os efeitos dos acoplamentos homo e heteronuclear. Considerando-se as Hamiltonianas das interações nucleares tal como está exposto na seção 3.2.1, o termo de dependência angular $(3\cos^2\theta - 1)$, no qual θ é o ângulo formado entre B_0 e o eixo z^{PAF} para a interação deslocamento químico ou a orientação do vetor internuclear $\vec{r}$ entre I e S para a interação dipolar, pode ser anulado para uma escolha adequada de θ . O valor deste ângulo, chamado de ângulo mágico, é encontrando resolvendo-se a equação $(3\cos^2\theta - 1) = 0$, o que dá $54^\circ 74'$. Experimentalmente, esse procedimento é feito orientando-se o porta amostra, chamado de rotor, de forma que ele perfaça este ângulo em relação a B_0 (eixo z do laboratório), e girando-se a amostra com uma velocidade angular ω_R em torno do mesmo. Essa rotação é necessária, pois em uma amostra policristalina existe uma distribuição de ângulos de orientação, de tal forma que rodando a amostra rapidamente em torno do ângulo mágico se produzirá uma orientação média em torno desse ângulo, que anulará as interações. Para a completa remoção da anisotropia ou do alargamento do espectro devido às interações dipolares, o valor da frequência de rotação $\nu_R = \omega_R / 2$ deve ser maior do que o valor da anisotropia ou da largura da linha do acoplamento dipolar. A figura 3.11 ilustra as orientações envolvidas nesse processo para o caso da interação do deslocamento químico.

Figura 3.11. Orientação do tensor blindagem em relação à orientação do rotor e do campo magnético B_0 .

Caso não se consiga girar a amostra mais rapidamente do que a anisotropia ou o acoplamento, aparecerá no espectro, além da linha isotrópica, uma série de linhas chamadas de bandas laterais.

A descrição matemática da condição de rotação da amostra em torno do ângulo mágico pode ser feita de uma maneira bastante similar à apresentada na seção 3.2.1, sendo que agora a orientação do tensor blindagem será feita com relação a um novo sistema de coordenadas chamado de sistema do rotor (R). Esta operação é descrita pela rotação do tensor σ^{PAF} para σ^R utilizando-se os ângulos de Euler α , β e γ . Com isso, pode-se calcular a frequência de ressonância, resultando em:

$$\begin{aligned} \omega(\alpha, \beta, \gamma) = & -\omega_0 \{ \sigma_{iso} [A_1 \cos(\omega_R t + \gamma) + B_1 \sin(\omega_R t + \gamma)] + \dots \\ & \dots + [A_2 \cos(2\omega_R t + 2\gamma) + B_2 \sin(2\omega_R t + 2\gamma)] \}, \end{aligned} \quad (3.44)$$

onde os termos A e B carregam as informações da anisotropia e das constantes de acoplamento. Nela, vê-se que a dependência temporal para cada ciclo do rotor é dada por ω_R e $2\omega_R$ e que o termo isotrópico é o mesmo para o caso estático $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$. Com a

transformada de Fourier do FID, o padrão de bandas laterais é produzido. A figura 3.12 mostra exemplos de experimentos sob rotação em ângulo mágico do núcleo de ^{31}P , e suas bandas laterais, para diferentes frequências $\omega_R / 2$ de rotação.

Figura 3.12. Espectros de RMN do núcleo ^{31}P : (a) estático, onde se vê o padrão de pó; (b) rotação de frequência 0,94 kHz, onde há forte presença de bandas laterais; (c) e (d) apresentam considerável diminuição de bandas laterais devido ao aumento de rotação, 2,06 kHz e 2,92 kHz, respectivamente.^[25]

3.3.2. Desacoplamento Dipolar (DD) Hetero e Homonuclear

Com o problema da baixa resolução devida ao acoplamento dipolo-dipolo em amostras sólidas, várias técnicas de desacoplamento foram desenvolvidas para solucionar tal problema. Aqui serão apresentadas e discutidas as principais técnicas existentes para a realização de desacoplamento hetero e homonuclear.

Para o caso heteronuclear (cujo acoplamento envolve dois núcleos diferentes), a técnica consiste em se irradiar os núcleos de ^1H constantemente por rf de alta potência, em ressonância, enquanto o sinal FID do núcleo estudado, ^{13}C , por exemplo, é adquirido. O efeito dessa irradiação é o de provocar transições repetitivas entre os estados energéticos α e β do

núcleo, de forma que em média, para grandes períodos de desacoplamento, seu efeito seja anulado. A taxa de transição entre esses dois estados é dada pela amplitude da rf irradiada. Devido ao grande tempo de aplicação da rf, somente uma pequena faixa de frequências é emitida ao núcleo estudado, fato que, no entanto, não será fonte de problemas para a sequência. Isto se deve ao fato de que, considerando-se a interação homonuclear, o efeito *flip-flop*, já descrito, se encarregará de transmitir via transferência de magnetização, a variação entre os estados a todos os núcleos da amostra, mesmo aqueles cuja frequência de ressonância estiver sofrendo deslocamento devido a interações com a nuvem eletrônica ou heterogeneidades dos campos magnéticos aplicados. Como um exemplo, a técnica chamada de *Two Pulse Phase Modulation (TPPM)*^[31] será explicada. Essa técnica consiste em se aplicar rf continuamente através de dois pulsos de ângulo de *flip* θ_p e fases que diferem por uma quantidade $\Delta\phi_p$. Esses valores devem ser escolhidos experimentalmente, dependendo da amostra e velocidade de rotação em torno do ângulo mágico empregada. Em geral, θ_p está em torno de 180° e $\Delta\phi_p$ em torno de $10-70^\circ$. A variação desses parâmetros permite que se corrijam eventuais erros nos pulsos, o que explica a melhora do desacoplamento.

Já para o caso homonuclear (cujos núcleos desacoplados são idênticos), as técnicas desenvolvidas são consideravelmente mais complexas do que para o heteronuclear. Para todas, o efeito médio de cancelar a interação homonuclear é periódica, ou seja, só é completa para certos intervalos específicos de tempo, e podem ser convenientemente explicadas utilizando a teoria da Hamiltoniana média. Aqui, como um exemplo, será explicada a técnica chamada de *Phase-Modulated Lee-Goldburg (PMLG)*^[32], que é uma variante da técnica de desacoplamento desenvolvida por Moses Lee e Walter Goldburg^[33] em 1965. Esta técnica é capaz de cancelar o termo de ordem zero da Hamiltoniana dipolar homonuclear e consiste em se aplicar pulsos contínuos de rf fora de ressonância, de frequência $\omega_1/\sqrt{2}$ e de fases

variadas. O campo efetivo criado pela aplicação desses pulsos, mantém a magnetização orientada a um ângulo de $54^{\circ}74'$ em relação ao eixo z, no espaço dos spins, simulando desta forma a condição de ângulo mágico. A vantagem deste método, em comparação com outros descritos na literatura, é sua fácil implementação experimental, uma vez que o único parâmetro a ser variado durante o experimento é a fase. Ainda, essa ciclagem das fases dos pulsos é capaz de fazer com que todos os núcleos da amostra permaneçam, em média, no ângulo mágico, incluindo aí aqueles cujo *off-set* de frequência imposto não equivaleria ao de ângulo mágico devido a outras interações, tais como o deslocamento químico ou a interação quadrupolar elétrica.

3.3.3. Polarização Cruzada (CP)

A técnica denominada Polarização Cruzada (CP, do inglês *Cross Polarization*) é uma das mais utilizadas em experimentos de alta-resolução em sólidos, sendo indispensável no estudo de núcleos pouco abundantes, também chamados de núcleos raros, como é o caso do isótopo ^{13}C do carbono.

Os problemas experimentais apresentados por núcleos raros, e que são consideravelmente melhorados com esta técnica, são: a pobre razão sinal-ruído característica dos espectros e os longos tempos de relaxação apresentados por estes núcleos, devido ao baixo acoplamento homonuclear (menor força de interação). Esta última característica implica que o tempo de ciclo de um experimento deve ser grande para que a condição de $5T_1$ seja obedecida, aumentando com isso o tempo total de um experimento.

Esta técnica se aproveita da interação heteronuclear, frequentemente ^1H e ^{13}C , pela qual se faz a transferência de magnetização cruzada, ou seja, entre núcleos diferentes. O hidrogênio é sempre utilizado como fonte para magnetização devido, obviamente, à sua

abundante presença na natureza, à sua grande constante giromagnética e ao seu forte acoplamento. A figura 3.13 mostra a seqüência para o experimento *CP*, considerando-se os núcleos de ^1H e ^{13}C .

Figura 3.13. Seqüência de pulsos para o experimento *CP* entre ^1H e ^{13}C .

Definindo-se dois novos sistemas de coordenadas, um referente ao sistema de hidrogênio e outro ao de carbono, o efeito da seqüência pode ser mais bem explicado. Um é definido de tal forma que o campo magnético devido aos pulsos de hidrogênio é estático, e o outro de tal forma que o campo magnético do carbono é estático. Cada núcleo, com isso, precessará ao redor de B_0 com suas respectivas frequências de Larmor, vistos do referencial do laboratório.

Ao sistema de ^1H é aplicado um pulso de 90° em x , o que levará sua magnetização resultante à direção $-y$ do plano xy (a fase do pulso pode ser variada sem alteração final do fenômeno). Logo em seguida, outro pulso é aplicado, por um tempo chamado de tempo de contato, cujo objetivo é o de manter a magnetização fixa em $-y$, procedimento este chamado de *spin-lock*. Nesse ponto, o efeito do campo B_0 , como já explicado, está anulado no referencial girante do campo B_1 do sistema do hidrogênio. A magnetização em $-y$, portanto, passa a definir o novo eixo de quantização do sistema. Simultaneamente, a irradiação no sistema ^{13}C é realizada pelo mesmo tempo de contato, sendo a que a relação entre as frequências das irradiações é definida pela chamada *condição de Hartmann-Hahn*:

$$\omega_{1H} = \omega_{1C} \rightarrow \gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} . \quad (3.45)$$

Desta forma, tem-se que $B_{1C} = 4B_{1H}$, o que fará com que os dois sistemas tenham a mesma frequência de ressonância e, portanto, possam trocar magnetização via processos de *flip-flop* regidos pela interação dipolar e descritos pela Hamiltoniana de interação heteronuclear. O ganho de sinal com esta técnica é proporcional à razão entre as constantes giromagnéticas, em torno de 4, sendo que o tempo de relaxação do sistema ^{13}C passa a ser o do ^1H , reduzindo bastante o tempo de ciclo do experimento. Experimentalmente, então, tanto o tempo de contato quanto a intensidade dos campos B_{1H} e B_{1C} são os parâmetros a serem ajustados para a máxima eficiência da transferência de magnetização.

No entanto, quando é necessário utilizar a técnica de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, uma parte considerável, senão total, da interação heteronuclear é perdida, tal como já foi explicado. Logo, a eficiência da polarização será seriamente afetada quando a taxa de rotação for próxima da constante de acoplamento que comanda a transferência de magnetização entre os núcleos. Uma maneira de se minimizar este problema é utilizando polarização cruzada com rampa, que é um experimento em que se vai aumentando ou diminuindo linearmente a intensidade do campo B_{1C} (ou B_{1H}) durante todo o tempo de contato. Tal experimento está mostrado na figura 3.14.

Figura 3.14. Esquema da sequência CP com rampa.

O valor de $\Delta\omega_C$ deve ser calculado com base no padrão de bandas laterais do espectro, e o passo entre cada valor da rampa deve ser o menor possível experimentalmente.

Com esta condição, tempos de contato de alguns milissegundos são alcançados, tornando a seqüência novamente eficiente.

3.4. Técnicas de RMN de *Exchange*

As chamadas técnicas de RMN de *Exchange* são métodos de RMN de estado sólido amplamente utilizados para caracterização de dinâmica, estrutura e morfologia de materiais. Através desses experimentos é possível correlacionar mudanças na orientação molecular que ocorrem em períodos da ordem de milissegundos ou segundos. Para isso são utilizadas seqüências de pulsos especializadas. A figura 3.15 mostra o esquema geral de um experimento de *Exchange*.

Figura 3.15. Esquema geral de um experimento de *Exchange*, utilizado para detecção de reorientação molecular em materiais.

Primeiramente, um pulso de 90° (ou uma seqüência *CP*) é aplicado para excitar os spins que serão utilizados como sonda para o movimento molecular. Após isso, o sistema é deixado evoluir durante um período chamado de t_1 . Essa evolução ocorrerá com frequência $\Omega_1(\theta_1, \phi_1)$, a qual depende da orientação (em relação a B_0) do *PAF* do tensor que caracteriza a interação de spin nuclear dominante. Então, um outro pulso de 90° levará a magnetização para o eixo z, onde ela permanecerá por um período chamado de tempo de mistura (t_m), durante o qual não haverá evolução sob ação das interações de spin nuclear, já que todas as Hamiltonianas

internos de RMN comutam com I_z . Após t_m , um novo pulso de 90° é aplicado, fazendo com que a magnetização volte ao plano xy, e então o FID é adquirido durante t_2 . Nesse período, a evolução ocorrerá com frequência $\Omega_2(\theta_2, \phi_2)$. Se houver ocorrido movimento molecular dentro da escala de tempo do experimento (milisegundos a segundos), $\Omega_1(\theta_1, \phi_1)$ será diferente de $\Omega_2(\theta_2, \phi_2)$. Por outro lado, se não houver movimento molecular essas frequências serão idênticas. Além do movimento molecular, outros mecanismos podem causar mudanças nas frequências de RMN. Um exemplo é a difusão de magnetização devido à interação dipolar entre núcleos com alta abundância natural.

A discriminação das frequências de evolução antes e depois de t_m pode ser feita de maneiras distintas, dependendo do tipo de experimento realizado. Neste trabalho serão utilizadas duas técnicas de RMN de *Exchange* amplamente utilizadas na área de caracterização de polímeros, Difusão de Spins^[34-36] e *Centerband-Only Detection of Exchange* (CODEX)^[13,37], as quais serão discutidas a seguir.

3.4.1. Difusão de Spins

A técnica chamada de Difusão de Spins é usualmente utilizada para estudar a morfologia de sistemas poliméricos que apresentam separação de fase, tais como copolímeros, polímeros em bloco, blendas e compósitos. Recentemente, Gaborieau et al.^[12] realizou estudos específicos da aplicação dessa sequência no estudo de homopolímeros, mostrando que é possível utilizá-la para descrever a dinâmica molecular de polímeros que contenham grupos químicos com significantes diferenças de mobilidade.

Esta técnica se baseia na difusão de magnetização via interação dipolar homonuclear, que ocorre através de processos de *flip-flop* (ver discussão na seção 3.2.1). O experimento de difusão de spins consiste na seleção prévia da magnetização de ^1H da fase móvel do polímero,

seguido do monitoramento da difusão desta magnetização para os núcleos de ^1H da fase rígida. A taxa com que tal difusão ocorre depende da constante de difusão entre os núcleos de ^1H de ambas as fases, que por sua vez depende da intensidade do acoplamento dipolar correspondente, do tamanho dos domínios formados por cada fase, e da presença de gradiente de mobilidade da fase móvel.

Como dito acima, para monitorar a difusão de magnetização entre as diferentes fases, é necessário selecionar uma delas, o que pode ser feito através da aplicação de um filtro dipolar. O filtro dipolar é implementado por um trem de pulsos de 90° , espaçados por um tempo τ , e com as fases mostradas na figura 3.16(a). Usando a teoria da Hamiltoniana média pode-se mostrar que no final dos n ciclos de repetição do filtro, tanto a interação de deslocamento químico quanto o acoplamento dipolar homonuclear entre os núcleos de ^1H são promediadas a zero. No entanto, a promediação da interação dipolar homonuclear depende da escolha do período τ , sendo que para valores de τ da ordem de 10 a 50 μs , a promediação será eficiente para núcleos fracamente acoplados, mas não para aqueles fortemente acoplados. Desta maneira, o tempo de relaxação T_2 efetivo da fase móvel (núcleos fracamente acoplados) será aumentado, o que não ocorre para os núcleos da fase rígida (fortemente acoplados). Portanto, após a aplicação do filtro somente haverá magnetização transversal dos núcleos que possuem tempos de relaxação T_2 longos, ou seja, aqueles pertencentes à fase móvel do polímero. Em geral, a otimização desse filtro deve ser calculada considerando-se seu número de ciclos e o tempo τ . Este experimento foi, de uma forma simplificada, proposto inicialmente por Goldman e Shen em 1966^[38].

Figura 3.16. Experimento de Difusão de Spins: (a) sequência de pulsos; e (b) esquema representando as etapas de seleção, difusão e equilíbrio envolvidos no processo.

Após a devida seleção da componente móvel, um pulso de 90° é aplicado, armazenando sua magnetização na direção z , onde os processos de *flip-flop* acontecerão, transferindo magnetização a quantos núcleos forem possível para um dado valor de tempo de mistura (t_m). Em seguida, outro pulso de 90° retorna a magnetização ao plano transversal, a partir do que se inicia a aquisição do sinal. Para t_m curtos (virtualmente nulos), o sinal detectado será proveniente da magnetização selecionada durante o filtro dipolar (fase móvel). Com o aumento de t_m , os processos de difusão de spin provocam a transferência de magnetização da fase móvel para a fase rígida, e conseqüentemente o sinal detectado conterà contribuições das duas fases. A proeminente diferença na largura de linha existente entre os sinais das fases móvel e rígida permite que estas duas componentes sejam deconvoluídas do espectro de ^1H . Portanto, com a aquisição de espectros como função de t_m , é possível monitorar a diminuição do sinal da componente móvel e o concomitante aumento do sinal da fase rígida, tal como mostrado na figura 3.16(b). Este comportamento está diretamente associado com a difusão da magnetização da fase móvel (A) para a fase rígida (B). Nota-se que como não há criação de magnetização durante t_m , o que ocorre é uma redistribuição de magnetização entre todos os núcleos da amostra.

A quantificação dos experimentos é obtida separando-se os sinais referentes a ambas as fases, via deconvolução do pico de RMN, os quais são integrados e graficados como função da raiz quadrada do tempo de mistura, descrevendo desta maneira a diminuição da magnetização da fase móvel ou o aumento da magnetização da fase rígida. A figura 3.17(a) mostra um exemplo das fases móvel e rígida componentes do espectro de ^1H ; a figura 3.17(b) mostra um gráfico típico do decaimento da componente móvel devido à difusão da magnetização para a fase rígida.

Figura 3.17. Curvas que descrevem a difusão de spins: (a) espectro mostrando as componentes móvel e rígida; e (b) decaimento da fase móvel com o tempo de mistura t_m .

Uma outra maneira de se quantificar o fenômeno da difusão de spins consiste em adicionar os pulsos para polarização cruzada após a sequência de difusão de spins. Isso faz com que a magnetização de ^1H seja transferida para os núcleos de ^{13}C vizinhos, permitindo-se quantificar os processos de difusão de spins utilizando espectros de alta resolução. A vantagem deste método é a possibilidade de monitorar o caminho da transferência, isto é, entre quais segmentos moleculares ela ocorre. No entanto, para garantir que a polarização cruzada ocorra somente entre os núcleos de ^1H e os núcleos de ^{13}C do mesmo grupo químico, é necessário garantir que não haja difusão de spins entre os núcleos de ^1H durante a

polarização cruzada. Isto é feito substituindo o pulso de polarização cruzada no ^1H por uma sequência de desacoplamento homonuclear.

Em um sistema polimérico onde há separação de fases (copolímero em bloco, blendas poliméricas imiscíveis), a inclinação inicial da curva de difusão de spins depende do tamanho do domínio constituído pela fase móvel e da constante de difusão da magnetização de ^1H nas duas fases. Como as constantes de difusão podem ser estimadas a partir de medidas do tempo de relaxação T_2 [35], dimensões de domínios da ordem de 5 a 200 nanômetros podem ser determinadas a partir da inclinação inicial da curva de difusão de spins. A parte final da curva descreve o equilíbrio do sistema, e é igual à fração da magnetização total que foi selecionada pelo filtro dipolar.

Em um homopolímero em que existe uma diferença apreciável entre as mobilidades das cadeias lateral e principal, o experimento de difusão de spins pode monitorar a difusão de magnetização dos núcleos de ^1H da cadeia lateral (fase móvel) para aqueles da cadeia principal (fase rígida). No entanto, como nesses casos a proximidade entre as fases é da ordem de ângstrons, o experimento não é sensível a variações nas dimensões da fase móvel. Porém, mudanças significativas no acoplamento dipolar, induzidas, por exemplo, por movimentos moleculares, podem alterar consideravelmente o valor do coeficiente de difusão da fase móvel, provocando uma mudança na inclinação inicial da curva de difusão de spins. A verificação deste fato é muito importante para a caracterização do fenômeno, pois caso isso não aconteça, a criação de magnetização nos núcleos da fase rígida pode ter sido gerada via Efeito Overhauser Nuclear (NOE), através do fenômeno de relaxação cruzada [12]. O procedimento correto neste caso consiste em se realizar um estudo utilizando detecção via polarização cruzada para os núcleos de carbono, no qual se pode verificar quais grupos químicos da cadeia lateral foram realmente selecionados pelo filtro dipolar.

Uma vez constatado que houve difusão de spins entre os núcleos das cadeias laterais e principais, somente uma descrição qualitativa da dinâmica molecular é possível, já que não é possível estimar tamanho de domínio.

3.4.2. Centerband-Only Detection of Exchange (CODEX)

As técnicas de *Exchange*, tal como foram originalmente pensadas, não eram realizadas sob rotação rápida em torno do ângulo mágico, já que isto anula os termos anisotrópicos e assimétricos das interações de deslocamento químico e dipolar. No entanto, sem a rotação não é possível obter a devida resolução espectral, fato que restringia a aplicação daquelas técnicas. A técnica CODEX foi desenvolvida para permitir o estudo da dinâmica lenta (0,1 a 10 kHz), individual de cada sítio molecular de uma amostra quimicamente complexa.

A análise da seqüência de pulsos do experimento, mostrada na figura 3.18, permitirá que se entenda como é possível obter informações acerca da reorientação molecular utilizando a anisotropia das interações de spin nuclear, mesmo sob rotação em torno do ângulo mágico.

Figura 3.18. Seqüência de pulsos do experimento CODEX.

Após a polarização cruzada, a magnetização irá evoluir sob a ação do termo isotrópico da interação de deslocamento químico, já que o experimento está sendo realizado sob rotação em torno do ângulo mágico e desacoplamento heteronuclear (DD) está sendo aplicado. O pulso de 180° , localizado na metade de um período de rotação do rotor, tem a

finalidade de reintroduzir a anisotropia de deslocamento químico do sistema. Assim, a interação que estava sendo promediada durante o primeiro período de rotação tem a sua frequência invertida quando atinge a metade do período, fazendo com que ao final de um período sua fase seja dobrada. A fase final conseguida após um período de rotação, chamado de t_r , é o dobro da que o sistema possuía no começo do ciclo, gerando um sinal de RMN modulado pela interação de deslocamento químico. A magnetização, então, é armazenada ao longo da direção z pela aplicação de um pulso de 90° , durante o tempo de mistura (t_m), período este em que poderá ocorrer reorientação do tensor deslocamento químico pelo movimento molecular dos grupos químicos. Também, t_m deve ser escolhido de modo a equivaler a múltiplos inteiros de t_r , ou seja, Nt_r , para que no final ele volte a ter a mesma fase que apresentava no início de t_m .

Então, outro pulso de 90° é aplicado, levando a magnetização novamente ao plano xy. Um novo ciclo t_r será executado, no qual outro pulso de 180° será aplicado em $t_r/2$. O intuito agora é o de mudar novamente a fase do sinal, fazendo com que o sistema volte à condição inicial. Se o tensor deslocamento químico não sofrer reorientação devido a movimentos moleculares, as frequências antes e após t_m serão idênticas e nenhuma modulação será produzida. No entanto, caso haja reorientação, a modulação produzida será equivalente à diferença nas fases de ambos os períodos de reintrodução da anisotropia, e será dada por:

$$y = |\phi_1| - |\phi_2| = -N \int_0^{t_r/2} \omega_1(t) dt + N \int_0^{t_r/2} \omega_2(t) dt \quad (3.46)$$

onde $\omega_1(t)$ é a frequência anisotrópica antes de t_m e $\omega_2(t)$ a depois de t_m . É importante notar que a reintrodução da anisotropia também acarreta numa amplificação de seu efeito, através da multiplicação das fases pelo inteiro N.

Esse ganho y de fase modulará o sinal por um fator $\cos\phi \exp(i\phi_2)$ ou $\sin\phi \exp(i\phi_2)$, ou seja, um sinal com componentes real e imaginária. A próxima etapa da sequência é chamada de filtro z, e funciona de maneira a levar uma dessas componentes para o plano z,

através do controle da fase dos pulsos de 90° , sendo que a outra componente irá se defasar totalmente no plano xy. Esse tempo deve ser um múltiplo inteiro de t_r , para que a informação da reorientação do tensor codificada na fase do sinal seja preservada. Finalmente, a magnetização sobrevivente é retornada ao plano xy, através de outro pulso de 90° , para que a aquisição seja feita.

Resumindo, se o sistema experimental reorientação devido a movimento molecular, a diferença descrita pela equação (3.46) não será nula, e a intensidade do espectro de RMN será modulada, após o filtro z, por $\cos\phi_1 \cos\phi_2$ ou $\sin\phi_1 \sin\phi_2$, dependendo das fases escolhidas para os pulsos. Para a aquisição da parte real do sinal, essas fases são alternadas entre experimentos repetitivos, de forma a que o sinal seja dado por:

$$\cos\phi_1 \cos\phi_2 - \sin\phi_1 \sin\phi_2 = \cos(\phi_1 + \phi_2) = \text{Re}\{\exp[i(\phi_1 + \phi_2)]\}, \quad (3.47)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 são dados pela equação (3.46). Esta expressão, descontados os fenômenos causados pela relaxação nuclear, é o sinal medido no experimento CODEX.

Ao final do experimento, procede-se a outra aquisição, cujos parâmetros devem ser calculados de modo a se ter um novo espectro de intensidades, porém desta vez moduladas pelos processos de relaxação e difusão da magnetização. Isto é feito trocando-se o valor de t_m pelo de t_z , e escolhendo-se t_z de modo que seu valor seja igual a $(t_m + t_z)$. Desta maneira, a reorientação molecular não acontecerá, dado que $t_z \ll t_m$. Os processos de relaxação nuclear e de difusão que ocorreram durante t_m no experimento anterior, são agora medidos com $t_z = t_m$. O sinal anterior é então normalizado por este que contém a informação da relaxação e difusão, e graficados em função de Nt_r .

A informação importante aqui é a amplitude do movimento do tensor, que é calculada simulando-se a curva experimental. Essa simulação consiste no cálculo das frequências de ressonância ω_1 e ω_2 , fato que possui certa complexidade devido à rotação em torno do ângulo mágico. Uma descrição detalhada deste procedimento pode ser encontrada na referência 37.

Essa simulação necessita que se conheça a orientação prévia do tensor deslocamento químico, bem como o valor de suas componentes principais. Vários métodos são descritos na literatura para esse fim^[39], portanto não se constituindo numa limitação para a técnica. A figura 3.19 mostra curvas simuladas típicas do experimento CODEX, para vários ângulos de reorientação.

Figura 3.19. Curva CODEX simulada para vários ângulos de reorientação do tensor deslocamento químico.

Este ângulo medido é aquele formado entre a direção z do *PAF* relativamente antes e após a reorientação. Da figura, vê-se que a técnica não é apropriada para a medição de ângulos maiores do que 50°, sendo porém muito sensível a movimentos menores do que este valor.

3.5. 1D Dipolar-Chemical Shift Correlation (1D-DIPSHIFT)

A técnica 1D-DIPSHIFT é bastante utilizada para obter medidas confiáveis de distâncias internucleares, ângulos de torção e demais informações sobre processos de reorientação molecular em materiais^[46,47], através da correlação entre as interações dipolar (^{13}C - ^1H) e de deslocamento químico de ^{13}C . Em geral, este tipo de experimento é realizado utilizando rotação da amostra em torno do ângulo mágico, obtendo com isso resolução

espectral para cada grupo químico presente na molécula. Movimentos com tempos de correlação mais curtos que $10\ \mu\text{s}$ (frequências maiores do que $10\ \text{kHz}$), diminuem o acoplamento dipolar entre ^1H e ^{13}C , tornando possível distinguir segmentos rígidos de móveis e também estimar a amplitude desses movimentos através de simulações.

A seqüência de pulsos utilizada no experimento 1D-DIPSHIFT está mostrada na figura 3.20(a). Após a polarização cruzada, as magnetizações transversais de ^{13}C evoluem sob a ação da interação C-H durante o período t_I , que varia de zero a um período de rotação, t_r . Durante este primeiro período de evolução, as magnetizações transversais de ^{13}C são moduladas pelo acoplamento ^{13}C - ^1H , escalado por um fator que depende do desacoplamento homonuclear ^1H - ^1H aplicado durante este período (neste caso, PMLG). Depois disso, desacoplamento heteronuclear de ^1H é aplicado pelo período restante ($t_r - t_I$) e, exatamente em um período de rotação, um pulso de refocalização (180°) é aplicado no canal do carbono. A aplicação do pulso de 180° produz um eco de spin em $2t_r$, devido à refocalização da interação de deslocamento químico. Dessa maneira, vê-se que a frequência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico deve ser sincronizada com a aplicação desse pulso de 180° e portanto com o início da aquisição do sinal eco. Esta sincronização deve ser tal, que um número inteiro de períodos esteja contido dentro do tempo t_r , antes e após o pulso de refocalização.

A amplitude do sinal então medido, dessa forma, será modulada por:

$$y = \langle \cos(\omega_{CH} t_I) \rangle, \quad (3.45)$$

onde $\omega_{CH} = \frac{\delta_{CH}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$, e $\delta_{CH} (\sim 1/r_{CH}^3)$ é o parâmetro de anisotropia da interação dipolar heteronuclear ^{13}C - ^1H .

Portanto, medindo a amplitude do sinal como função de t_I , uma curva típica, cuja forma depende de ω_{CH} é obtida, permitindo determinar o parâmetro de anisotropia da

interação dipolar (δ_{CH}) através de ajuste com a curva simulada, cujos valores devem ser normalizados em relação ao valor dito de rede rígida, ou seja, aquele cujo movimento é muito lento para a escala de tempo do experimento, e que geralmente é calculado para a amostra a baixas temperaturas.

Figura 3.20. Experimento ^{13}C 1D-DIPSHIFT: (a) seqüência de pulsos; e (b) curvas típicas que descrevem a mobilidade específica de cada carbono.

A figura 3.20(b) mostra a forma dessa curva, para vários valores de anisotropia. Nela, vê-se que quanto maior o movimento, maior será a abertura da curva, cujo mínimo chega a valores próximos do zero. Movimentos muito lentos para a escala do experimento se aproximam do valor calculado para a rede rígida, cuja normalização então resultará num valor muito próximo de 1.

Capítulo 4

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MEH-PPV

As amostras de MEH-PPV, em forma de pó, foram adquiridas da empresa Sigma-Aldrich Chemical Co., com peso molecular médio fornecido pelo fabricante de $M_n = 86.000$ g/mol e polidispersidade (M_w/M_n) de 4,9. A temperatura de transição vítrea do MEH-PPV, medida por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e por experimentos de corrente termoestimulada^[10,11] está em torno de 75 °C. As temperaturas dos tratamentos térmicos, 90 °C e 150 °C, foram escolhidas por estarem acima dessa temperatura de transição vítrea.

4.1. Preparação dos Filmes Poliméricos

As soluções de MEH-PPV para a confecção dos filmes foram preparadas na concentração de 5 mg/ml com os solventes tolueno e clorofórmio. Elas foram então mantidas em descanso por 24-48 horas para que todo o polímero fosse dissolvido. Os filmes foram preparados pela técnica *casting*, que consiste em se verter a solução em placa de Petri previamente limpa, seguido da evaporação do solvente em ambiente saturado do solvente para que a formação do filme seja a mais uniforme possível. Os filmes assim produzidos são bastante espessos quando comparados a outras técnicas, tais como *spin-coating* ou *Langmuir-*

Blodgett (LB). Esses filmes também são chamados de autosustentados, por não necessitarem de substrato para sustentação.

Após a secagem completa dos filmes, os mesmos foram mantidos em estufa a vácuo, à temperatura ambiente, por mais 12 h para a retirada total dos solventes. Cada filme pesava aproximadamente 50 mg, com uma espessura aproximada de 0,1 mm. Para as medidas de WAXS, os filmes utilizados possuíam a largura de aproximadamente 3 mm, e a espessura de aproximadamente 0,4 mm, sendo que para atingir essa espessura foram empilhados 4 pedaços de filmes.

Para as medições, os filmes foram separados em três conjuntos de amostras, de acordo com o tratamento térmico a que foram submetidos, sempre em estufa a vácuo: i) filmes não-tratados, ou seja, medidos após confecção; ii) tratados termicamente a 90 °C por 12 horas; e iii) tratados termicamente a 150 °C por 1 hora, durante os estudos morfológicos *in situ* dependentes da temperatura, realizados no LNLS. Estas temperaturas foram escolhidas por estarem acima da temperatura de transição vítrea do MEH-PPV^[10,11,20].

4.2. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

O conhecimento das massas molares médias é uma informação crucial para qualquer estudo relacionado a polímeros, uma vez que todas as suas propriedades físico-químicas estão diretamente relacionadas a elas^[40]. Embora o polímero aqui estudado seja comercial, foram realizados experimentos de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC, do termo inglês *Gel Permeation Chromatography*) para que a condição real do material estivesse bem estabelecida e, portanto, não se tornasse fonte de dúvidas na interpretação dos resultados.

Os polímeros são, em sua maioria, formados por uma mistura de macromoléculas estruturalmente similares, mas que possuem tamanhos diferentes, uma vez que seu

crescimento pode ser afetado por diversos fatores. Disto resulta que numa pequena quantidade do material estão presentes moléculas de massas e pesos variados, caracterizando sua morfologia e propriedades físico-químicas^[40].

Há duas formas básicas de expressar a massa de um polímero: massa molar numérica média e massa molar ponderal média^[40]. A massa molar numérica média (M_n) é dada pela média aritmética das massas de todas as moléculas poliméricas presentes num polímero. Deste modo, leva em consideração o número de macromoléculas existente na massa:

$$M_n = \frac{W}{\sum N_i},$$

onde W é a massa total do polímero (em gramas) e $\sum N_i$ é o número total de macromoléculas existentes em W .

Sendo $W = N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \dots = \sum N_iM_i$, tem-se que a expressão final para a massa molar numérica média é dada por:

$$M_n = \frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i}. \quad (4-1)$$

A massa molar ponderal média (M_w) é definida como a média ponderal das massas moleculares das macromoléculas existentes em um determinado polímero. O peso aqui é dado pela massa de cada macromolécula, e não pelo número de macromoléculas, como no caso anterior. Sua equação é $M_w = \frac{\sum W_iM_i}{\sum W_i}$, sendo $W_i = N_iM_i$. Assim, tem-se que:

$$M_w = \frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i}. \quad (4-2)$$

A distribuição ponderal dessas massas é dada por uma curva de distribuição de massas molares, e que, portanto, também pode ser utilizada para definir esses valores. Uma estimativa do “tamanho” desta distribuição pode revelar qual a distribuição de comprimentos existente num volume do polímero. Isto é feito através da medida da largura da distribuição,

definindo sua polidispersividade (M_w / M_n). Se este valor for igual a 1, o polímero é dito monodisperso, o que significa que todas as suas cadeias possuem o mesmo comprimento. Caso contrário, o polímero é dito ser polidisperso.

Para se conhecer esta curva, foi utilizada a técnica de Cromatografia por Exclusão de Tamanho de Alta Performance (HPSEC, do inglês *High Performance Size Exclusion Chromatography*), que se constitui numa das técnicas de determinação de tamanho molecular por permeação em gel.

Nessa técnica, faz-se passar por uma coluna de um gel poroso, soluções de aproximadamente 1 mg/ml do polímero diluído no solvente THF (Tetrahydrofurano). Desta maneira, as frações com diferentes massas moleculares serão separadas pelos poros da coluna. Ao penetrarem nesses poros, as cadeias menores percorrerão um caminho maior do que as demais, atrasando-se em relação às aquelas. Cadeias maiores levarão menos tempo para chegar ao final da coluna. Construindo-se a coluna de modo que ela possua uma distribuição quase contínua de tamanhos de poros, pode-se determinar a curva de distribuição com bastante precisão. Isto é feito medindo-se o índice de refração da solução que chega ao final da coluna, em relação ao índice do solvente utilizado, neste caso THF. Conforme a concentração da solução que alcança o final da coluna varia, a medida relativa do seu índice de refração também varia com o tempo de passagem. Como essa técnica não mede o tamanho das moléculas diretamente, é necessário levantar curvas de calibração para correlacionar tempo de passagem com tamanho de moléculas, o que é feito através de soluções padrão de polímeros cuja distribuição de peso molecular é completamente conhecida^[40].

A medida foi realizada num equipamento da marca Agilent, série 1100, modelo G1379A, pertencente ao Grupo de Polímeros “*Prof. Bernhard Gross*” do IFSC-USP. A figura 4.1 mostra o gráfico da intensidade do sinal versus a massa molecular média, já com o eixo das abscissas convertido pelo uso dos padrões.

Figura 4.1. Gráfico de HPSEC para o polímero MEH-PPV, feito a partir de solução em THF.

Do gráfico, vê-se que os valores encontrados para as massas molares foram $M_n = 65.920$ g/mol e $M_w = 166.800$ g/mol; estes valores estão dentro dos que se encontram para os polímeros derivados do PPV^[41], tal como o MEH-PPV, ainda que eles não coincidam com os declarados pelo fabricante. A polidispersividade é calculada pela razão entre estes dois valores, sendo então $M_w/M_n = 2,5$. O valor fornecido pelo fabricante ($M_w/M_n = 4,9$) também não condiz com o calculado; porém, a literatura descreve MEH-PPV com vários valores de polidispersividade, não sendo esta uma condição crítica. Esta redução diz que o polímero, nas condições em que as medidas foram feitas, é menos polidisperso do que declarado pelo fabricante, ou seja, possui uma menor distribuição dos tamanhos de suas macromoléculas.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais relativos aos estudos morfológicos, por WAXS, e de dinâmica molecular, por RMN do estado sólido, dos filmes de MEH-PPV feitos com soluções de clorofórmio e tolueno. Esses estudos serão apresentados separadamente, sendo então discutidos conjuntamente com os espectros de fluorescência dos filmes. Ainda, um estudo *in situ* da dependência da morfologia com a temperatura, por espalhamento de raios-X, foi realizado no LNLS, sendo indispensável na interpretação e discussão dos resultados.

5.1. Estudos de Morfologia

Estudos morfológicos são essenciais para a compreensão das propriedades de qualquer material. Em se tratando de materiais poliméricos, esses estudos envolvem o conhecimento da conformação de variadas fases, sendo que muitas vezes a fase cristalina ou agregada não está fortemente presente. Neste contexto, a utilização de radiação Síncrotron é capaz de prover alta resolução em estudos de espalhamento de raios-X em tais sistemas, como é o caso para o MEH-PPV aqui estudado. Os experimentos de WAXS foram realizados na linha D11A-SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, com radiação de comprimento de onda de 1,608

Å, estando o detector localizado a uma distância de aproximadamente 182 mm da amostra. Duas configurações de incidência foram escolhidas: normal à superfície do filme, mostrada na figura 5.1(a), e paralela à superfície do filme, mostrada na figura 5.1(b).

Figura 5.1. Direções de incidência do feixe com relação à superfície dos filmes: (a) incidência normal; e (b) incidência paralela.

Dois conjuntos diferentes de experimentos foram realizados: i) padrão bidimensional (2D) à temperatura ambiente para estudo do efeito do tratamento térmico a 90 °C (363 K) por 12 horas, em estufa convencional; e, ii) padrão unidimensional (1D) para as medidas com variação *in situ* da temperatura de -150 °C a +150 °C (123 K a 423 K), tratamento térmico final a 150 °C por uma hora, e resfriamento à temperatura ambiente (298 K), em equipamento especificamente projetado para funcionar na linha de luz do LNLS. No primeiro caso, os dados foram registrados em uma placa detectora de imagens Fuji, com exposição de 30 minutos. O perfil 1D de espalhamento (curva Intensidade versus vetor de espalhamento, $\vec{q}$) foi calculado utilizando-se o software Fit2D (desenvolvido pelo Dr. Andy Hammersley do European Synchrotron Radiation Facility), através da integração do perfil 2D em um setor angular de 30 graus em torno do máximo de espalhamento. Essas curvas foram normalizadas pelo número de fótons incidentes durante a exposição e pela absorção do filme, descontada a dispersão devida ao porta amostra. Para o segundo conjunto de experimentos, os dados foram registrados em um detector sensível à posição (PSD) a gás, que fornece diretamente o perfil 1D de espalhamento. A variação de temperatura, bem como o tratamento térmico, foram

realizados em um forno modelo THM 600 da marca Linkam Ltda., especialmente projetado para funcionar junto aos equipamentos da linha de luz Síncrotron. As amostras foram resfriadas a uma taxa de 10 °C por minuto, até atingir a temperatura de -150 °C, seguido por um tempo de 5 minutos para que se atingisse uma condição de equilíbrio térmico. Posteriormente, as amostras foram aquecidas à taxa de 10 °C por minuto, com exposição de 15 minutos a -150 °C, -75 °C, 0 °C, 40 °C, 75 °C e 150 °C (123, 198, 273, 313, 348 e 423 K), sempre se esperando 5 minutos para o equilíbrio térmico. Após a medida a 150 °C, foi realizado um tratamento térmico nesta temperatura por uma hora, sendo então realizado outro conjunto de medidas a 150 °C (423 K) e 25 °C (298 K).

Para a incidência normal, os filmes foram acondicionados numa panela de alumínio com parede de mica de 25 µm de espessura. Para a incidência paralela, os filmes foram colocados em uma peça de cobre com fixação lateral para que a região de incidência ficasse livre. Assim, em ambas as configurações o contato físico do porta amostra metálico com o forno garantiu uma eficiente troca de calor deste com as amostras. A figura 5.2(a) mostra o esquema experimental para ambos os conjuntos de medidas e para ambas as configurações, sendo que para as medidas à temperatura ambiente o mesmo forno foi utilizado, porém somente como porta amostra. A figura 5.2(b) mostra o aparato posicionado na linha de luz.

Figura 5.2. Esquema experimental das medidas de WAXS: (a) configuração normal (alto) e paralela (baixo) dos filmes com relação ao feixe incidente; e (b) aparato já posicionado na linha de luz.

A figura 5.3 mostra os padrões bidimensionais obtidos para o filme de MEH-PPV feito a partir do solvente clorofórmio. Para a incidência normal, o padrão é praticamente isotrópico, sugerindo que não há uma orientação preferencial dos agregados no plano do filme. Para o caso de incidência paralela, no entanto, o padrão apresentou forte anisotropia, indicando que há uma direção preferencial de orientação dos agregados. Portanto, esses resultados mostram que os agregados poliméricos tendem a se orientar paralelamente à direção dos filmes^[7]. Os padrões de espalhamento 2D obtidos para os demais filmes não são apresentados, por serem semelhantes.

Figura 5.3. Padrão 2D de espalhamento para as duas direções de incidência do feixe no filme de MEH-PPV feito a partir do solvente clorofórmio: (a) incidência normal; e (b) incidência paralela.

Os padrões apresentados pela figura acima mostram que os espalhamentos, nas duas direções, ocorreram para as mesmas direções e, ainda, apresentaram diferentes intensidades entre si. Estas imagens correspondem a $\Delta 2\theta = 1,5$ a 32° , o que equivale a $\Delta q = 0,1$ a $2 \text{ \AA}^{-1}$ para o vetor de espalhamento. Imagens similares foram obtidas para o MEH-PPV, também utilizando raios-X, por Yang et al.^[7] e Jeng et al.^[8], e de cujas reflexões foram retirados os parâmetros de cela considerando-se a cela unitária do agregado como sendo ortorrômica. A cela ortorrômica é caracterizada por possuir os parâmetros $a \neq b \neq c$, formando entre si ângulos retos. O modelo proposto para o MEH-PPV^[7] está mostrado na figura 5.4. Desta forma, tem-se como modelo estruturas ordenadas, ou agregadas, caracterizadas pelo empilhamento dos planos que contém os anéis aromáticos (figura 5.4), que por sua vez se encontram imersas e delimitadas pela fase amorfa do polímero.

Figura 5.4. Esquema da estrutura agregada do MEH-PPV. Os parâmetros a , b e c da célula unitária são definidos da maneira mostrada, sendo cada célula unitária ortorrômbica composta por dois monômeros do polímero.

O parâmetro a define a distância entre as cadeias principais (que define a distância entre planos), b define a distância correspondente a dois anéis benzênicos e duas cadeias laterais, e c define a distância entre unidades repetitivas. Estas distâncias são extraídas via ajuste gaussiano das curvas 1D, obtidas a partir da integração das imagens 2D, tal como descrito anteriormente.

Devido à desordem conformacional e configuracional do polímero, os picos de difração se apresentam como halos bastante largos que representam a média dos espalhamentos dos planos da fase agregada. Tais curvas estão apresentadas na figura 5.5 para os filmes feitos a partir do solvente clorofórmio, e na figura 5.6 para os filmes feitos a partir do solvente tolueno. Em todas elas, um ajuste logaritmo na linha de base foi realizado para se eliminar os desvios instrumentais (chamado de ajuste de *background*).

Figura 5.5. Ajuste Gaussiano para as curvas 1D de espalhamento dos filmes de MEH-PPV feitos a partir do solvente clorofórmio: (a) incidência normal para o filme não tratado; (b) incidência paralela para o filme não tratado; (c) incidência normal para o filme tratado a 90 °C por 12 h; e (d) incidência paralela para o filme tratado a 90 °C por 12 h.

Nas figuras 5.5 (a) e (b), os planos de reflexão para os picos estão nomeados, sendo os mesmos válidos para as curvas (c) e (d). Estes planos refletem as direções preferenciais para o espalhamento, que claramente variam para os casos considerados e que permitem a associação de cada uma dessas reflexões a um determinado parâmetro de cela, da maneira descrita pelas equações (2.1) e (2.5) da seção teórica da técnica de espalhamento de raios-X. Os planos de reflexão apresentados nas figuras definem: (010) e (020) o parâmetro b , (001) o parâmetro c e (200) o parâmetro a . Dessa forma, devido ao parâmetro a ser descrito pela reflexão do plano (200), define-se a cela unitária como sendo composta por dois monômeros (a distância interplanar é $d_{200} = a/2$, de acordo com a figura 5.4).

Figura 5.6. Ajuste Gaussiano para as curvas 1D de espalhamento dos filmes de MEH-PPV feitos a partir do solvente tolueno: (a) incidência normal para o filme não tratado; (b) incidência paralela para o filme não tratado; (c) incidência normal para o filme tratado a 90 °C por 12 h; e (d) incidência paralela para o filme tratado a 90 °C por 12 h.

Algumas diferenças devem ser apontadas com relação aos resultados aqui descritos e os relatados por Jeng et al.^[8]: o primeiro pico, associado à reflexão (010), apresenta uma segunda reflexão (020) (de ordem $n=2$), mostrando que os filmes confeccionados apresentaram uma boa organização; para ajustar as curvas foi necessário usar um pico extra, posicionado próximo aos picos referentes aos parâmetros a e c , o qual não é descrito pela literatura. A maneira mais apropriada de indexá-lo ainda está em discussão.

A tabela 5.1 apresenta os resultados para os cálculos dos parâmetros, cujo erro assumido foi de 0,5 Å, baseado nos desvios apresentados pela instrumentação da linha de luz quando da realização dos experimentos.

Tabela 5.1. Parâmetros de cela calculados para os filmes de MEH-PPV, considerando-se o solvente utilizado e o tratamento térmico a 90 °C por 12 horas.

Solvente	Tratamento Térmico	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Clorofórmio	Não Tratado	8,4	20,6	6,1
	90 °C por 12 h	8,5	21,9	6,1
Tolueno	Não Tratado	8,3	18,7	6,1
	90 °C por 12 h	8,2	20,1	6,1

Da tabela vê-se que o parâmetro c é independente tanto do solvente quanto do tratamento térmico, uma vez que este parâmetro está diretamente relacionado com a estrutura do polímero. Ainda, seu valor encontrado de 6,1 Å, considerando-se o erro experimental de 0,5 Å, está em acordo com o valor calculado teoricamente de 6,65 Å^[44]. O valor do parâmetro b apresentou um pequeno aumento com o tratamento térmico, sendo que o mesmo crescimento absoluto foi observado para ambas as amostras. Por fim, o parâmetro a não apresentou mudanças significativas, considerando-se o erro do experimento.

Medidas *in situ* do perfil 1D de espalhamento em função da temperatura foram então realizadas, com o acoplamento do forno à linha de luz da forma já descrita. Desta maneira, as características morfológicas dos filmes puderam ser estudadas como função da temperatura para cada configuração considerada, com o intuito de esclarecer com algum grau a mais de clareza os resultados até aqui encontrados e também determinar a dependência com a temperatura. A aquisição do padrão de espalhamento para estas medidas foi realizada com o detector unidimensional, uma vez que todas as informações, como mostram as medidas anteriores, se concentram na linha vertical do plano do detector bidimensional. Estas medidas envolveram praticamente o mesmo tratamento de dados do estudo anterior, porém para várias temperaturas e um novo tratamento térmico a 150 °C por uma hora. A figura 5.7 mostra, para algumas temperaturas, os resultados obtidos para o filme preparado com o solvente clorofórmio e para as duas incidências, cujas intensidades foram normalizadas por um fator de

escala para efeito de comparação. As curvas para o filme de tolueno não serão mostradas, uma vez que seu comportamento foi análogo ao caso do clorofórmio.

Figura 5.7. Curvas unidimensionais para o espalhamento do filme de MEH-PPV feito a partir de clorofórmio, considerando-se várias temperaturas, um tratamento térmico a 150 °C por uma hora e novas medidas à 150 °C e à temperatura ambiente, após o tratamento térmico (TT): (a) incidência normal; e (b) incidência paralela.

Da figura, pode-se ver que a intensidade dos picos associados ao parâmetro b (reflexões 010 e 020) aumenta com a temperatura, apresentando uma pequena queda após o tratamento térmico. Isto indica que houve aumento no número de estruturas agregadas (centros espalhadores). A intensidade do pico associado ao parâmetro a diminui com o aumento da temperatura, voltando ao valor próximo do inicial após o tratamento térmico, fato este que também ocorre para o filme feito com tolueno. Isto indica que houve uma diminuição no número de estruturas refletoras naquela direção, porém de maneira menos marcante do que para o parâmetro b . Novamente, o parâmetro c não sofre alterações significativas, fato este facilmente verificado pela invariância nos parâmetros do pico a ele associado.

Os valores dos parâmetros calculados para os picos estão mostrados na figura 5.8 abaixo, na qual se pode ver claramente o comportamento do sistema com a temperatura e com o tratamento térmico proposto.

Figura 5.8. Variação dos parâmetros de célula a , b e c com a temperatura para: (a) e (b) filmes feitos com clorofórmio e tolueno, respectivamente; as curvas (c) e (d) mostram a variação somente do parâmetro b para os filmes de clorofórmio e o tolueno, respectivamente. O tratamento térmico neste caso foi realizado *in situ* a 150 °C por uma hora.

O parâmetro c permanece constante em 6,1 Å, como esperado, confirmando a acurácia das medidas. O parâmetro a apresenta uma pequena tendência de crescimento com a temperatura, não apresentando variação após o tratamento térmico. Já o parâmetro b , tal como foi o caso para o estudo do tratamento térmico a 90 °C por 12 horas, apresenta uma acentuada variação, mostrando novamente ser o mais afetado pela temperatura e tratamento térmico. Em ambos os casos, a variação final do parâmetro foi de aproximadamente 2 Å, o que equivale a 0,6 Å a mais de variação para este tratamento térmico do que para o tratamento anterior, indicando que o processo de relaxação das cadeias poliméricas é fortemente dependente do tratamento térmico. Esse efeito mostra-se mais pronunciado para o caso do filme feito com tolueno, cuja diferença pode facilmente ser percebida comparando-se as figuras 5.8 (b) e (d).

Após o tratamento térmico, houve uma diminuição no valor de b , efeito este mais pronunciado para o caso do solvente tolueno.

O último parâmetro a ser analisado é a largura dos picos de espalhamento. Com esses valores, que são diferentes para ambos os casos, pode-se calcular uma estimativa do tamanho médio da estrutura agregada, através da fórmula de Scherrer (equação 2.16) e considerando-se o pico da reflexão (010), que é o mais sensível tanto à temperatura quanto aos tratamentos térmicos (parâmetro b). Com esses valores, um gráfico foi construído e está mostrado na figura 5.9.

Figura 5.9. Variação do tamanho médio da estrutura agregada com a temperatura, calculada pela fórmula de Scherrer.

O gráfico apresenta novamente uma maior variação com relação ao filme feito com tolueno do que para o feito com clorofórmio. Este fato deve ser o reflexo direto do maior aumento encontrado anteriormente para o parâmetro b , em relação ao filme feito com clorofórmio.

5.2. Estudos de Dinâmica Molecular

Os experimentos de RMN foram realizados no laboratório do IFSC-USP, utilizando-se um espectrômetro VARIAN-INOVA de 9,4 T, cujas frequências de ressonância são de 100,5 MHz para o ^{13}C e 400,0 MHz para o ^1H . Para os experimentos de 1D-DIPSHIFT, CODEX e Difusão de Spins com polarização cruzada para ^{13}C , foi utilizada uma sonda de dupla ressonância de 7 mm fabricada pela empresa VARIAN, equipada com sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (estabilidade de rotação de ± 2 Hz) e variação de temperatura. Pulsos de 90° típicos de 3,5 e 4,5 μs foram aplicados para ^{13}C e ^1H , respectivamente. O campo de desacoplamento heteronuclear ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$) aplicado foi de 80 kHz, utilizando a sequência TPPM. Polarização cruzada com rampa de radiofrequência foi realizada com tempo de contato de 1 ms e tempo de ciclo entre as sequências de 3 a 5 s para promediação dos espectros. Para os experimentos CODEX foram utilizados tempos de mistura (t_m) entre 1 e 500 ms e tempos de evolução, Nt_r , compreendidos entre 333 a 2500 μs . Para os experimentos de 1D-DIPSHIFT foi utilizado campo de desacoplamento homonuclear ($^1\text{H} - ^1\text{H}$) de 80 kHz, utilizando a sequência PMLG. Para os experimentos de Difusão de Spins de ^1H foi utilizada uma sonda estática da marca Doty Scientifics de 7 mm, com controle de temperatura. Filtro dipolar de 400 μs e tempos de mistura compreendidos entre 0,1 e 300 ms foram empregados para ambos os experimentos de difusão de spins.

5.2.1. Espectros de ^{13}C e ^1H

A figura 5.10 mostra os espectros CP-MAS de ^{13}C , com velocidade de rotação de 6 kHz, à temperatura ambiente, dos filmes de clorofórmio e tolueno não tratados termicamente (a) e (b), bem como os após o tratamento térmico a 90°C por 12 horas (c e d). Neles, não são

observadas variações nas posições das linhas, mostrando que não há alterações na estrutura química dos polímeros.

Figura 5.10. Espectros CP-MAS de ^{13}C à temperatura ambiente: (a) solvente clorofórmio, e (b) solvente tolueno, ambos sem tratamento térmico; (c) solvente clorofórmio e (d) solvente tolueno, ambos tratados termicamente a 90°C por 12 horas.

O assinalamento das linhas foi feito de acordo com o descrito na referência 10, da seguinte forma (considerando-se o desenho da figura 5.11): com relação ao anel benzênico, a linha em 151 ppm é atribuída aos carbonos 3 e 6, a linha em 126 ppm aos carbonos 1 e 4 e a linha em 106 ppm aos carbonos 2 e 5; a linha em 55 ppm é atribuída ao carbono 9, aquele pertencente ao grupo metoxi; com relação à cadeia lateral, a linha em 72 ppm é atribuída ao carbono 10, a linha em 39 ppm ao carbono 11, a linha em 30 ppm ao carbono 12, a linha em 28 ppm ao carbono 13, a linha em 23 ppm aos carbonos 14 e 16, a linha em 14 ppm ao carbono 15 e a linha em 11 ppm ao carbono 17; e com relação ao grupo vinilênico, carbonos 7

e 8, a linha correspondente aparece em 120 ppm. Todos os demais picos, marcados com *, são as bandas laterais devidas à rotação em torno do ângulo mágico.

Figura 5.11. Esquema da unidade repetitiva do MEH-PPV, com o respectivo assinalamento dos carbonos obtido através do espectro CP-MAS do ^{13}C .

A primeira indicação de possíveis diferenças na morfologia dos filmes pode ser observada através dos espectros de ^1H , mostrados na figura 5.12. Das figuras, vê-se claramente um aumento na largura dos espectros após o tratamento térmico de 90 °C por 12 horas, porém mais pronunciadamente para o filme feito com tolueno, figura 5.12(b).

Figura 5.12. Espectros de ^1H : (a) filme feito com o solvente clorofórmio; e (b) filme feito com o solvente tolueno. Em ambos se vê diferenças com o tratamento dos filmes a 90 °C por 12 horas.

A largura de um espectro de ^1H reflete diretamente o grau de mobilidade dos núcleos da amostra estudada. Os espectros mostrados na figura podem ser decompostos em duas linhas, uma larga e uma estreita, referentes aos núcleos que compõem a cadeia principal rígida

e a cadeia lateral móvel, respectivamente, da maneira exemplificada na figura 3.17(a). Obviamente, núcleos intermediários, tais como os grupos OCH_2 , apresentam mobilidade intermediária. Para os filmes não tratados termicamente, a largura à meia altura dos espectros de ambos os filmes são praticamente iguais, 3,63 kHz para o filme de clorofórmio e 3,60 kHz para o de tolueno. No entanto, após o tratamento esses valores mudam para 5,32 kHz para o filme de clorofórmio e 8,52 kHz para o filme de tolueno, apontando para uma redução da dinâmica dos grupos laterais decorrente do tratamento térmico, sendo mais pronunciada para os filmes preparados a partir do solvente tolueno.

5.2.2. Difusão de Spins

Com o intuito de estudar a dinâmica molecular dos grupos laterais do MEH-PPV, foram também realizados experimentos de difusão de spins. No entanto, dois estudos preliminares são necessários para que os resultados obtidos por esse estudo possam ser corretamente interpretados. O primeiro refere-se à compreensão do fenômeno de troca de magnetização entre os spins, ou seja, se após a aplicação do filtro dipolar tal troca será devida a processos de difusão propriamente ditos, ou se será devida a processos de relaxação cruzada, da maneira já descrita na seção 3.4.1. Para isso, um estudo de seleção específica de grupos químicos pelo filtro dipolar foi realizado através de polarização cruzada da magnetização do ^1H para ^{13}C . Esse experimento é feito, como mencionado na seção 3.4.1, através da aplicação da sequência de difusão de spins para os valores extremos de tempo de mistura, 100 μs e 300 ms. Isto permite que se conheça a eficiência do filtro dipolar quanto à seleção da fase móvel do polímero, que neste caso se refere à cadeia lateral do polímero. Como se pode ver na figura 5.13(a), a aplicação do filtro dipolar é capaz de selecionar quase todos os núcleos da cadeia lateral, exceto o ligado ao oxigênio (carbono 10 da figura 5.11).

Desta forma, uma clara distinção entre domínios móvel e rígido foi estabelecido, caracterizando o fenômeno como majoritariamente de difusão e não de relaxação cruzada.

Figura 5.13. Estudos de difusão de spins: (a) polarização cruzada da magnetização de ^{13}C pelos núcleos de ^1H , mostrando que o filtro dipolar é capaz de selecionar uma região essencialmente móvel (cadeia lateral); (b) contraste dos espectros de ^1H para a temperatura escolhida de 45°C ; (c) e (d) deconvolução dos espectros de ^1H para o experimento de Difusão de Spins para $t_m = 100 \mu s$ e $t_m = 300 ms$, respectivamente.

O segundo experimento preliminar se refere à escolha da temperatura adequada e à duração do filtro dipolar para a realização do experimento de difusão de spins, uma vez que para a devida diferenciação de suas etapas, um contraste apreciável entre as componentes larga (fase rígida) e estreita (fase móvel) dos espectros deve ser alcançado, aplicando-se o filtro dipolar e a mesma variação de t_m em que o experimento de difusão de spins será feito. A figura 5.13(b) mostra o melhor contraste obtido para a transferência local de magnetização,

cuja temperatura foi 45 °C e a duração do filtro dipolar de 400 μ s. A difusão então será estudada para esta temperatura, o que não invalida os resultados obtidos acerca da mobilidade para outras temperaturas, e duração do filtro dipolar.

A figura 5.14 mostra as curvas de difusão de spins calculadas pela integração da componente móvel deconvoluída do espectro de ^1H , cujo procedimento, para os valores extremos de t_m , está mostrado nas figuras 5.13(c) e (d) para o filme feito com tolueno. Estes cálculos foram feitos com o software PeakFit (Systat Software Inc.).

Figura 5.14. Decaimento do sinal da componente móvel deconvoluída do espectro de ^1H : (a) filme de MEH-PPV feito com o solvente clorofórmio; e (b) filme de MEH-PPV feito com o solvente tolueno.

O primeiro ponto das curvas para ambos os casos equivale à aplicação da sequência de difusão de spins para $t_m = 100 \mu$ s, aumentando-se gradativamente até $t_m = 300$ ms. Desta maneira, a seleção da parte móvel da cadeia lateral, que se inicia nos hidrogênios ligados ao carbono 11 da figura 5.11, foi conseguida, até a restauração completa da magnetização em todos os hidrogênios de cada unidade repetitiva.

O decaimento linear inicial da magnetização descreve a eficiência da transferência da magnetização e depende do acoplamento dipolar homonuclear experimentado pelos núcleos de ^1H , que por sua vez reflete a mobilidade dos mesmos. Desta maneira, quanto maior for o

acoplamento existente entre os núcleos, mais rápido será o decaimento e menor será o valor de $(t_m)^{1/2}$ encontrado pela intersecção da reta que descreve este decaimento linear inicial com o eixo das abscissas. Dos gráficos, vê-se que antes do tratamento térmico os filmes apresentam valores de intercepto diferentes, $4,64 \text{ (ms)}^{1/2}$ para o filme feito com clorofórmio e $8,84 \text{ (ms)}^{1/2}$ para o filme feito com tolueno. Após o tratamento, no entanto, esses valores se tornam parecidos, em torno de $4 \text{ (ms)}^{1/2}$, indicando uma restrição semelhante da mobilidade dos grupos laterais para as duas amostras, decorrente do tratamento térmico.

5.2.3. ^{13}C 1D-DIPSHIFT

Um outro conjunto de experimentos realizados para estudar a dinâmica dos grupos laterais foram os de ^{13}C 1D-DIPSHIFT. A vantagem desses experimentos em relação aos de Difusão de Spins, é que eles permitem quantificar as mobilidades dos diferentes grupos químicos separadamente.

A figura 5.15 mostra as curvas típicas do experimento para os carbonos 3 e 6 (151 ppm), 10 (72 ppm), 9 (55 ppm), 15 e 17 (11 ppm), somente para exemplificar que a dinâmica destes carbonos se encontra fora da escala de tempo do experimento, não sofrendo alteração com a temperatura. Na cadeia principal e nos carbonos ligados ao oxigênio o movimento é muito lento, enquanto que no final da cadeia lateral, grupos CH_3 , ele é muito rápido.

Figura 5.15. Curvas típicas do experimento 1D-DIPSHIFT, mostrando que os movimentos nos carbonos: (a) 3 e 6; (b) 10; (c) 9; e (d) 15 e 17, se encontram fora da escala de tempo detectada pelo experimento.

Desta forma, os carbonos escolhidos para o estudo foram: 11 (39 ppm) e 14 e 16 (23 ppm), que representam, respectivamente, os grupos CH e CH₂ da cadeia lateral. As curvas relativas a estes carbonos estão mostradas na figura 5.16, para os solventes e tratamento térmico considerados. Uma vez que a sequência PMLG envolve múltiplos pulsos de rf, possíveis imperfeições nesses pulsos afetam a eficiência do desacoplamento, fazendo com que as simulações dos pontos experimentais (curvas cheias da figura 5.16) devam ser escaladas por fatores experimentais. Assim, um experimento para medir os desvios no sinal devido a essa perda de eficiência é feito através de experimentos de 1D-DIPSHIFT utilizando-se uma amostra padrão constituída por uma mistura dos aminoácidos Alanina e Glicina, cujo valor do acoplamento ¹³C-¹H para os seus grupos CH e CH₂ são conhecidos. Desta forma, a diferença

encontrada nos cálculos das simulações destas curvas definem esse fator de escala. Os erros de cada ponto são calculados a partir da razão sinal-ruído dos espectros, e os valores dos acoplamentos dipolares através da dispersão em relação aos pontos experimentais.

Figura 5.16. Curvas 1D-DIPSHIFT para os grupos CH e CH₂ da cadeia lateral dos filmes de MEH-PPV.

O ponto de mínimo de cada uma dessas curvas possibilita, via simulação, estimar o valor médio do acoplamento dipolar ($^1\text{H} - ^{13}\text{C}$), cuja normalização pelo valor de rede rígida do padrão Alanina-Glicina a $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$, determina o parâmetro de ordem S . A dependência deste valor com a temperatura está mostrada na figura 5.17 abaixo, para cada uma das amostras estudadas.

Figura 5.17. Parâmetro de ordem S que descreve a dependência da mobilidade dos grupos CH e CH_2 , da cadeia lateral, com a temperatura, para os filmes feitos com clorofórmio e tolueno, antes e após o tratamento térmico a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

Da figura, observa-se que o parâmetro de ordem S é menor para os filmes feitos com tolueno, indicando um maior grau de mobilidade de sua cadeia lateral quando comparado com o filme de clorofórmio. Comparando os parâmetros de ordem dos grupos químicos CH e CH_2 , uma maior diferença é encontrada para o filme feito com clorofórmio do que para o tolueno, o que indica que este possui um gradiente de mobilidade por toda a sua cadeia lateral. Os

valores para o filme de tolueno são praticamente iguais, indicando que a mobilidade ao longo de toda a cadeia lateral deve ser semelhante. Após o tratamento térmico, o comportamento das curvas para ambos os filmes torna-se semelhante, indicando que o efeito de memória do solvente na mobilidade dos grupos laterais é eliminado pelo tratamento térmico.

5.2.4. ^{13}C CODEX

Na seção anterior, foi demonstrado que os grupos químicos pertencentes à cadeia principal não apresentam movimento com tempos de correlação na escala de tempo $1/\tau_c > 10$ kHz. No entanto, isso não elimina a possibilidade da existência de movimentos mais lentos. Para isso, experimentos utilizando a técnica CODEX foram realizados, visando obter informações acerca da dinâmica da cadeia principal. Estes movimentos acontecem em escalas de tempo não acessíveis pelos experimentos de Difusão de Spins e 1D-DIPSHIFT, mas que são acessíveis pelo experimento CODEX.

Os carbonos 1 e 4 foram os escolhidos para o estudo, uma vez que a orientação dos seus tensores deslocamento químico (que são idênticos) são conhecidas^[45]. Além da orientação, é necessário ainda que se conheçam os valores principais desses tensores, para que se possam simular os pontos experimentais. Isto foi feito utilizando-se o método padrão de Herzfeld e Berger^[39], detalhado na seção Apêndices. A figura 5.18 mostra um esquema da orientação do tensor deslocamento químico para os carbonos 1 e 4, determinada da maneira descrita na referência 45, cujo movimento reflete o movimento de todo o anel.

Figura 5.18. Orientação do tensor deslocamento químico dos carbonos 1 e 4 (posição *para*).

Os dados experimentais que carregam a informação da reorientação do tensor deslocamento químico e, portanto, da reorientação molecular, só podem ser simulados se for considerada a existência de uma distribuição de ângulos de reorientação, devido à presença de desordem conformacional típica de materiais poliméricos. Para levar isso em conta, os dados foram ajustados por distribuições gaussianas, descritas pelo parâmetro largura à meia altura^[37].

A figura 5.19 mostra as curvas CODEX para os filmes preparados com os dois solventes e para a aplicação do tratamento térmico a 90 °C por 12 horas.

Figura 5.19. Curvas CODEX para os diferentes filmes feitos a partir dos solventes clorofórmio e tolueno, considerando-se o tratamento térmico a 90 °C por 12 horas.

Como se pode ver na figura, a amplitude do movimento, dado pelo valor σ_D , não apresentou variações e, dentro do erro estimado, apresentam comportamentos similares. Seu

valor médio se concentrou em torno de 10° , com erro aproximado de 2° . Na literatura, o valor de 25° para tal ângulo já foi encontrado, porém em amostra de MEH-PPV^[11] em pó. Esta diferença é explicada pelo fato de que, em filmes, a agregação molecular se torna muito mais efetiva do que em amostras em forma de pó. Desta forma, como os ramos laterais interagem mais e têm suas mobilidades reduzidas em filme de MEH-PPV, é de se esperar que, já que os movimentos entre as cadeias são cooperativos, a cadeia principal também sofra uma redução na amplitude dos movimentos reorientacionais.

Ainda, este valor médio de amplitude não pode ser associado a um particular segmento na cadeia principal do polímero, devido ao fato de que ele reflete o comportamento médio de todas as cadeias, incluindo-se aí aquelas regiões da macromolécula que formam as porções amorfas dos filmes poliméricos.

5.3. Correlação entre os Estudos de Morfologia e Dinâmica Molecular

Através dos métodos utilizados, foi possível esclarecer certas características morfológicas dos filmes de MEH-PPV, bem como suas dependências com os tratamentos térmicos propostos e a temperatura. No entanto, devido à diferente abrangência das mesmas, uma discussão envolvendo todos os resultados encontrados se faz necessária.

As medidas de RMN foram realizadas para descrever aspectos gerais da dinâmica molecular através da técnica de Difusão de Spins, bem como aspectos específicos através das técnicas de 1D-DIPSHIFT e CODEX. A dinâmica dos grupos laterais dos filmes se apresentou claramente diferente para os filmes não tratados, o que pode ter resultado do efeito de memória que a solvatação por solventes diferentes como o clorofórmio e o tolueno causam nos filmes. É sabido que solventes aromáticos, tal como o tolueno, solvatam preferencialmente as cadeias principais do polímero, que também apresentam anéis

aromáticos, enquanto solventes alifáticos, tal como o clorofórmio, solvatam preferencialmente as cadeias laterais^[3]. Desta forma, a presença do tolueno ligado à cadeia principal causa uma maior desorganização deste filme em relação ao filme feito com solução de clorofórmio. Após o tratamento térmico, as cadeias poliméricas de ambos os filmes relaxam, atingindo uma configuração mais organizada e conseqüentemente produzindo uma maior restrição no seu movimento.

Os resultados dos experimentos de 1D-DIPSHIFT também mostram isso, com maior riqueza de detalhes. Devido à alta pressão de vapor do solvente clorofórmio, sua evaporação é mais uniforme ao longo do filme, fazendo com que a dinâmica média de suas cadeias laterais seja mais uniforme. Já para o caso do filme feito a partir de solução em tolueno, a análise do parâmetro de ordem S mostrou uma situação diferente.

O solvente tolueno se caracteriza por uma baixa pressão de vapor, devido à presença de grupos aromáticos. Com o tratamento térmico a 90 °C (acima das temperaturas de fusão e de transição vítrea), no entanto, o gradiente de dinâmica ao longo das cadeias laterais para ambos os filmes se tornou idêntico, mostrando que a relaxação das cadeias favoreceu a evaporação do tolueno residual e perda do efeito de memória imposto pelos solventes. Estes resultados, como já pode ser percebido, podem ser relacionados às análises morfológicas através do estudo do comportamento do parâmetro b da cela unitária dos agregados.

Com relação às medidas de WAXS, os parâmetros de cela obtidos para ambos os filmes se mostraram dependentes tanto da temperatura quanto dos tratamentos térmicos. O filme feito com o solvente tolueno sofreu, assim como mostraram as medidas de RMN, as maiores influências para ambos os parâmetros. O efeito de memória conferido pelos solventes, através da análise feita de sua solvatação e pressão de vapor, foi o fator preponderante na morfologia dos filmes.

De acordo com o modelo proposto para a cela unitária do agregado^[8], uma mudança no parâmetro b pode indicar um aumento na organização dos grupos laterais, implicando no distanciamento médio (na direção do vetor b) entre as cadeias principais. Com essa mudança, então, pode-se pensar que a morfologia dos agregados se tornou mais organizada com a aplicação dos tratamentos térmicos. De fato, uma maior organização relativa entre cadeias laterais deve acarretar em um aumento de b , visto que para se aumentar a planaridade do sistema é necessário um maior distanciamento entre cadeias laterais opostas. Desta maneira, o menor valor inicial do parâmetro b , apresentado pelo filme feito com tolueno, indica uma maior desorganização dos grupos laterais deste filme em relação aos grupos laterais dos filmes preparados com clorofórmio.

Em relação à dependência com a temperatura, tanto as medidas de b quanto do tamanho médio do agregado ($\langle D \rangle$) mostram máximos de variações para a temperatura de transição vítrea ($T_g = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$), indicando claramente que a essa temperatura o processo de relaxação da fase amorfa foi atingido, culminando com o aumento irreversível desses parâmetros. Este máximo foi mantido até a temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e após o tratamento térmico a esta temperatura por uma hora, obtendo-se assim um ganho líquido na organização do filme.

Desta forma, os tratamentos térmicos permitiram que se estudasse o efeito das relaxações das cadeias poliméricas dos filmes, e a variação de temperatura permitiu o entendimento, com maiores detalhes, da maneira como essas relaxações ocorrem.

Tendo estas informações sobre a dinâmica molecular e morfologia dos filmes de MEH-PPV, obtidas por RMN e WAXS, a análise dos filmes pôde ser completada com um estudo de seus espectros de fluorescência.

5.4. Correlação com a Fotoluminescência

É sabido que a fotoluminescência do MEH-PPV e seus processos de relaxação molecular são bastante dependentes da temperatura, tal como está descrito na referência [48]. Para temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, o espectro de PL apresenta pronunciadas mudanças (*blue-shift* e aumento de intensidade), provavelmente devido às dissociações das espécies intercadeias, favorecendo a geração de éxcitons intracadeia.

A figura 5.20 mostra os espectros de fluorescência medidos à temperatura ambiente, antes e após a aplicação do tratamento térmico a 90 °C por 12 horas. Essas medidas foram realizadas no equipamento PC1TM Photon Counting Spectrofluorimeter da empresa ISS Inc., pertencente ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. O comprimento de onda de excitação para todas as medidas foi de $\lambda_{\text{exc}} = 490$ nm e o espectro de emissão varrido de 600 a 800 nm, com *slits* selecionados para uma resolução espectral de $\pm 0,5$ nm.

Em geral, estes espectros são compostos por bandas de maior intensidade em torno de 650 nm e por uma segunda banda sobreposta, em torno de 725 nm. Esta segunda banda de emissão é usualmente atribuída aos processos intercadeias para o MEH-PPV, e é responsável por uma queda na eficiência quântica da emissão do polímero devida, por exemplo, à formação de excímeros^[49,50]. Para filmes feitos pela técnica de *casting*, como é o caso aqui apresentado, um *red-shift* dos máximos pode ser observado em relação aos espectros característicos de métodos tais como *spin-coating* ou *LB*, refletindo efeitos absorptivos devidos à elevada espessura dos filmes. A eficiência da emissão, neste caso, é fortemente marcada por esses efeitos.

Todos os estudos realizados não mostraram variações significativas em relação à posição dos máximos das emissões. Dessa maneira, as posições foram ajustadas de modo a

que os máximos de emissão se sobrepusessem, tornando mais clara a comparação entre as intensidades da segunda banda de emissão dos espectros, aquela afetada por processos intercadeias e, portanto, regida pela agregação molecular.

Figura 5.20. Comparações entre os espectros de fluorescência dos filmes de MEH-PPV: (a) solvente clorofórmio; (b) solvente tolueno; (c) filmes não tratados; e (d) filmes tratados termicamente a 90 °C por 12 horas.

As figuras 5.20(a) e (b) comparam os diferentes filmes para uma mesma condição térmica. Analisando-as, vê-se que não houve mudanças nas suas emissões. As figuras 5.20(c) e (d), que comparam as diferentes condições térmicas para os dois filmes, mostram uma variação, melhor evidenciada através do cálculo da relação entre as intensidades da primeira (I_1) e da segunda (I_2) bandas de emissão. Essas intensidades foram medidas dos picos obtidos pela deconvolução dos espectros de PL, utilizando-se novamente o software PeakFit, cujo

exemplo para o caso do filme feito a partir do solvente tolueno está mostrado na figura 5.21 abaixo.

Figura 5.21. Espectros de fluorescência deconvoluídos para o filme feito a partir do solvente tolueno: (a) filme não tratado; e (b) filme tratado termicamente a 90 °C por 12 horas.

Os valores medidos estão mostrados na tabela 5.2 abaixo, bem como a posição original de cada máximo. As diferenças para essas posições foram de 2 nm, justificando o tratamento de sobreposição realizado.

Tabela 5.2. Posição e intensidades relativas, I_2/I_1 , dos espectros de fluorescência medidos.

	<i>Clorofórmio</i>	<i>Tolueno</i>
Pico (filme não tratado) (nm)	657	655
Pico (tratado a 90 °C por 12 h) (nm)	658	656
I_2/I_1 (filme não tratado)	0,49	0,38
I_2/I_1 (filme tratado a 90 °C por 12 h)	0,56	0,54

A variação percentual das intensidades relativas (I_1/I_2) para o filme preparado com o solvente clorofórmio foi de aproximadamente 14,29%, enquanto que para o filme de tolueno essa variação foi de aproximadamente 39,47%, indicando que a perda do efeito de memória

do solvente é mais pronunciado para os filmes de tolueno do que para os de clorofórmio. Porém, os resultados de CODEX mostraram que os movimentos torsionais das cadeias laterais à temperatura ambiente têm amplitudes médias de 10° , mas nenhuma variação foi observada com relação aos solventes utilizados ou ao tratamento térmico aplicado. Associando a amplitude desses movimentos torsionais com a desordem conformacional ao longo da cadeia principal do polímero, pode-se concluir que essa desordem conformacional é parecida entre todos os filmes estudados, o que não está em acordo com a interpretação de que as diferenças observadas nos espectros de PL estão associadas com diferenças na planaridade da cadeia principal. No entanto, os resultados obtidos por CODEX incluem o comportamento de todos os anéis da amostra, incluindo-se aí aqueles pobremente conjugados e que não contribuem para a fotoluminescência dos filmes. Isso pode ser uma explicação para as diferenças observadas, já que diferenças na desordem conformacional local dos segmentos conjugados podem não ser suficientes para contribuírem significativamente para a desordem conformacional média observada no experimento CODEX.

O espectro de fluorescência, também medido à temperatura ambiente, referente à amostra tratada termicamente a 150°C por uma hora na linha de raios-X do LNLS está mostrado na figura 5.22, para o filme feito a partir do solvente clorofórmio. Esta análise foi feita no espectrômetro foto-fluorímetro SHIMADZU RF-5301PC, pertencente ao Grupo de Polímeros “*Prof. Bernhard Gross*” do IFSC-USP, com comprimento de onda de excitação de $\lambda_{\text{exc}} = 490\text{ nm}$ e com *slits* selecionados para uma resolução espectral de $\pm 0,3\text{ nm}$.

Figura 5.22. Espectro de fluorescência para o filme feito com clorofórmio e utilizado nas medidas *in situ* de raios-X realizadas no LNLS, com tratamento térmico final a 150 °C por uma hora.

As propriedades relativas ao filme tratado a 150 °C por uma hora são bastante marcantes, como se pode ver na figura. Um grande aumento na intensidade da emissão da segunda banda vibrônica, devida à possível presença de estruturas agregadas, é observado para este tratamento. A mesma discussão em relação à intensidade relativa (I_1/I_2) entre as bandas emissivas foi realizada, cujos valores encontrados foram de 0,26 para o filme não-tratado termicamente, e 0,66 para o filme tratado, o que equivale a um aumento percentual de 153,8%, valor muito superior ao encontrado para o primeiro tratamento térmico empregado. Desta forma, juntando-se ambos os resultados, pode-se perceber que este efeito é fortemente dependente do tratamento térmico.

Em conjunto com as análises morfológicas e dinâmicas discutidas, os espectros de fotoluminescência reforçam a idéia de organização para os filmes estudados, nas diferentes condições de temperatura e tratamentos térmicos. Para o tratamento da figura 5.20, a variação é menor, porém clara. Todos os resultados obtidos pelas medidas *in situ* de raios-X corroboram esta hipótese, uma vez que o aumento no parâmetro b mostrou-se gradual com a temperatura e irreversível em relação a ambos os tratamentos térmicos. Tal efeito também foi

caracterizado pelas medidas de dinâmica por RMN, que se mostraram igualmente irreversíveis em relação às cadeias laterais.

Portanto, isso sugere que as mudanças observadas nas curvas de PL como função do tratamento térmico são, principalmente, devido ao aumento das dimensões e quantidades das estruturas agregadas, e não ao aumento da desordem conformacional da cadeia principal, como usualmente é sugerido^[3]. Ainda, todos esses efeitos se mostraram mais pronunciados para o filme feito com tolueno, tal como já descrito.

Desta maneira, a análise conjunta dos resultados se mostrou bastante esclarecedora com relação ao estado agregado dos filmes, bem como com relação às suas relaxações emissivas. Somente com base nos espectros de fotoluminescência, torna-se bastante difícil inferir acerca desses parâmetros bem como retirar qualquer conclusão acerca dos efeitos estruturais causados pelos tratamentos térmicos e pela variação de temperatura das amostras. A junção de todas as técnicas, WAXS, RMN e PL, mostrou-se capaz de elucidar aspectos importantes associados às variações morfológicas e dinâmicas das cadeias poliméricas de filmes de MEH-PPV.

Conclusões

As técnicas de WAXS e RMN utilizadas neste trabalho foram capazes de descrever os diferentes processos de agregação molecular presentes em filmes *casting* de MEH-PPV feitos a partir dos solventes clorofórmio e tolueno, em função da temperatura e da aplicação de tratamentos térmicos específicos.

Com relação à morfologia dos filmes, cálculos experimentais dos parâmetros de cela unitária que descrevem esses agregados mostraram que o filme feito com o solvente clorofórmio é mais organizado do que o feito com tolueno, condição essa que é igualada com a aplicação dos tratamentos térmicos. Nestas condições, as cadeias poliméricas encontram meios de relaxar em busca de conformações mais estáveis, caracterizadas pelo aumento médio do agregado. Como função da temperatura, este comportamento é confirmado, e também reforçado pelo aumento não só no tamanho da estrutura agregada como também na quantidade destas estruturas presentes nos filmes.

Com relação à dinâmica molecular média das cadeias, as várias técnicas de RMN de estado sólido indicaram, também, que filmes feitos a partir de soluções de clorofórmio tendem a ser mais organizados do que o feito a partir do solvente tolueno, devido à melhor conformação existente em suas cadeias laterais. Com a aplicação dos tratamentos térmicos, os resultados mostraram que a dinâmica das cadeias laterais é igualada. O estudo dos movimentos lentos da cadeia principal não foi capaz de apontar diferenças nas dinâmicas para os diferentes filmes, reflexo da grande distribuição de conformações existente nos filmes.

Os espectros de fluorescência dos filmes confirmaram as tendências demonstradas pelos estudos de WAXS e RMN, nos quais houve um aumento na emissão da banda

relacionada aos processos intercadeias quando da aplicação dos tratamentos térmicos. Desta maneira, o aumento do número de estruturas agregadas, bem como sua organização, corroboram o aumento da emissão intercadeia observado.

Esses estudos mostraram que o conhecimento da condição morfológica de filmes de polímeros condutores é vital para a determinação de suas propriedades foto e eletroluminescentes, o que é imprescindível para sua aplicação em dispositivos eletrônicos.

No entanto, muito há ainda a se entender sobre esses processos. Atualmente, estudos relacionando essas propriedades com novos polímeros derivados do PPV, cujos diferentes ramos laterais conferem a eles diferentes condições para a agregação, estão em andamento no grupo.

Referências

- [1] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [2] Jakubiak, R.; Collison, C. J.; Wan, W. C.; Rothberg, L. J.; Hsieh, B. R. *Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, 103, 2394.
- [3] Shi, Y.; Liu, J.; Yang, Y. *Journal of Applied Physics*, **2000**, 87, 4254.
- [4] Nguyen, T. Q.; Doan, V.; Schwartz, B. J. *Journal of Chemical Physics*, **1999**, 110, 4068.
- [5] Nguyen, T. Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104, 237.
- [6] Lee, T. W.; Park, O. O. *Advanced Materials*, **2000**, 12, 801
- [7] Yang, C. Y.; Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Heeger, A. J.; Cao, Y. *Polymer*, **1998**, 39, 2209.
- [8] Jeng, U.; Hsu, C. H.; Sheu, H. S.; Lee, H. Y.; Inigo, A. R.; Chiu, H. C.; Fann, W. S.; Chen, S. H.; Su, A. C.; Lin, T. L.; Peng, K. Y.; Chen, S. A. *Macromolecules*, **2005**, 38, 6566.
- [9] Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press Inc., San Diego, U.S.A., 1996.
- [10] Cossiello, R. F.; Kowalski, E.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Bloise, A. C.; deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Atvars, T. *Macromolecules*, **2005**, 38, 925.
- [11] Bloise, A. C.; deAzevedo, E. R.; Cossiello, R. F.; Bianchi, R. F.; Balogh, D.; Faria, R. M.; Atvars, T.; Bonagamba, T. J. *Physical Review B*, **2005**, 71, 174202.
- [12] Gaborieau, M.; Graf, R.; Spiess, H. W. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **2005**, 28, 160.
- [13] Schmidt-Rohr, K.; deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, **2002**, 9, 633.
- [14] Cossiello, R. F. *Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV*, Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP, 2003.
- [15] Santos, L. F. *Estudos de processos de transportes em dispositivos emissores de luz*, Tese de Doutorado, IFSC-USP, 2003.
- [16] Lee, T. W.; Park, O. O. *Advanced Materials*, **2000**, 12, 801.

-
- [17] Chen, S. H.; Su, A. C.; Han, R.; Chen, S. A.; Lee, Y. Z. *Macromolecules*, **2004**, 37, 181.
- [18] Chen, S. H.; Su, C. H.; Su, A. C.; Chen, S. A. *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108, 8855.
- [19] Nguyen, T. Q.; Yee, R. Y.; Schwartz, B. J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry*, **2001**, 144, 21.
- [20] Liu, J.; Guo, T.-F.; Yang, Y. *Journal of Applied Physics*, **2002**, 91, 1595.
- [21] Margaritondo, G. *Introduction to Synchrotron Radiation*, Oxford University Press, Inc., New York, U.S.A.; 1988.
- [22] Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*, Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, RJ; 1978.
- [23] Maia, A. O. G. *Sinterização de Nanopartículas de NiO por Gelatina Comestível*, Dissertação de Mestrado, DF-UFC, 2005.
- [24] Craievich, A. *Aplicações da Luz Síncrotron na Ciência dos Materiais*, Matéria, vol. 1, nº 1; disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/~notimat/Vol1N1/artigo3/artigo.html>; acessado em 02 dez. 2006.
- [25] Slichter, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, New York, USA, 1978.
- [26] Gil, V. M. S.; Geraldês, C. F. G. C. *Ressonância Magnética Nuclear. Fundamentos, métodos e aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1987.
- [27] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*, vol. 1, John Wiley & Sons, Paris, France, 1977.
- [28] Duer, M. J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*, Blackwell Publishing Inc., Malden, USA, 2004.
- [29] Mehring, M. *High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, Berlin, Germany; 1982.
- [30] Rhim, W.-K.; Elleman, D. D.; Vaughan, R. W. *Journal of Chemical Physics*, **1973**, 59, 3740.
- [31] Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K. V.; Griffin, R. G. *Journal of Chemical Physics*, **1995**, 103, 6951.
- [32] Vinogradov, E.; Madhu, P. K.; Vega, S. *Chemical Physics Letters*, **1999**, 314, 443.
- [33] Lee, M.; Goldberg, W. I. *Physical Review*, **1965**, 140, 4A, 1261.

- [34] Spiess, H. W. *Physical Chemistry*, **1997**, 101, 153.
- [35] Mellinger, F.; Wilhelm, M.; Spiess, H. W. *Macromolecules*, **1999**, 32, 4686-4691.
- [36] Buda, A.; Demco, D. E.; Bertmer, M.; Blumich, B.; Litnov, V. M.; Penning, J. P. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, 107, 5357.
- [37] Azevedo, E. R. *Novas metodologias de Ressonância Magnética Nuclear para o Estudo da Dinâmica Lenta em Materiais Orgânicos no Estado Sólido: Aplicações em Polímeros e Proteínas*, Tese de Doutorado, IFSC-USP, 2001.
- [38] Goldman, M.; Shen, L. *Physical Review*, **1966**, 144 (1), 321.
- [39] Herzfeld, J.; Berger, A. E. *Journal of Chemical Physics*, **1980**, 73 (12), 6021.
- [40] Canevarolo Jr., S. V. *Cromatografia de exclusão por tamanho*. In: *Técnicas de Caracterização de Polímeros / coordenação Sebastião V. Canevarolo Jr.* São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 117-145.
- [41] Spreitzer, H.; Becker, H.; Kluge, E.; Kreuder, W.; Schenk, H.; Demandt, R.; Schöo, H. *Advanced Materials*, **1998**, 10, 1340.
- [42] Machado, L. D. B.; Matos, J. R. *Análise térmica diferencial e calorimetria diferencial exploratória*. In: *Técnicas de Caracterização de Polímeros / coordenação Sebastião V. Canevarolo Jr.* São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 229-262.
- [43] Thomas, L. C. *Interpreting unexpected events and transitions in DSC results*, Application Library TA-039, disponível em: <http://www.tainstruments.com/main.aspx?id=46&n=2&siteid=11>, acessado em 18 jan. 2007.
- [44] Capaz, R. B.; Caldas, M. J. *Physical Review B*, **2003**, 67, 205205.
- [45] Veeman, W. S. *Progress in NMR Spectroscopy*, **1984**, 16, 193.
- [46] Schaefer, J.; MacKay, R. A.; Stejskal, E. O.; Dixon, W. T. *Journal of Magnetic Resonance*, **1983**, 52, 123.
- [47] Hong, M.; Gross, J. D.; Griffin, R. G. *Journal of Physical Chemistry B*, **1997**, 101, 5869.
- [48] Jakubiak, R.; Rothberg, L. J.; Wan, W.; Hsieh, B. R. *Synthetic Metals*, **1999**, 101, 230.
- [49] Tan, C. H.; Inigo, A. R.; Fann, W.; Wei, P. K.; Perng, G. Y.; Chen, S. A. *Organic Electronics*, **2002**, 3, 81.
- [50] Chen, S. H.; Su, A. C.; Huang, Y. F.; Su, C. H.; Peng, G. Y.; Chen, S. A. *Macromolecules*, **2002**, 35, 4229.

Apêndices

A. Determinação Experimental das Componentes Principais do Tensor Deslocamento

Químico

O método utilizado para calcular as componentes principais do tensor deslocamento químico utiliza as intensidades relativas das bandas laterais dos espectros de RMN de alta-resolução. Esse método foi proposto por Judith Herzfeld e Alan E. Berger em 1980^[39].

Esse método consiste em se medir as intensidades máximas das bandas laterais do espectro de RMN em relação ao máximo do seu sinal isotrópico. A única restrição exigida pelo método é que a velocidade de rotação da amostra em torno do ângulo mágico deve ser menor do que o valor da anisotropia do deslocamento químico, desta forma preservando essa informação naturalmente contida nas bandas laterais.

Seu desenvolvimento se justificou devido à sua pronunciada facilidade experimental, uma vez que somente se é necessário medir espectros *CPMAS* da amostra, com uma adicional restrição de que o núcleo estudado deve possuir $I=1/2$. Também, devido ao grave problema da sobreposição de linhas e bandas quando baixas rotações são empregadas, o método não exige a medição da intensidade de bandas de altas ordens, condição essa muito difícil de atingir num experimento a baixas rotações. Outros métodos existentes, tal como o que utiliza o segundo e quarto momento do espectro de RMN, desenvolvido por Maricq e Waugh em 1979, é também bastante simples, porém nele sendo necessária à medição acurada das intensidades de todas as bandas laterais.

Neste trabalho, busca-se determinar os valores das componentes do tensor do isótopo ^{13}C pertencente ao anel aromático da cadeia principal do polímero, e pertencente à posição pára do mesmo. Nessa posição, o carbono está ligado ao anel benzênico através de uma ligação dupla e uma simples, estando também ligado ao grupo vinileno através de uma ligação simples. Este carbono, juntamente com a orientação do seu tensor, está mostrado na figura 5.18(b) da seção resultados experimentais. Sua escolha foi determinada através da constatação de que sua dinâmica deve ser acompanhada por todo o grupo fenileno, uma vez que é sabido que a configuração espacial dos grupos aromáticos os torna seus movimentos bastante coesos e também que seu avantajado tamanho diminui seus possíveis graus de liberdade rotacionais. Logo, ele se constitui numa boa sonda para os movimentos da cadeia principal.

No artigo, os autores determinaram a dependência das intensidades das bandas laterais com relação às componentes principais do tensor deslocamento químico, utilizando somente conceitos clássicos da técnica de RMN. Para tal, o sistema de coordenadas escolhido foi tal que seu eixo z coincidiu com a direção do eixo de rotação da amostra, por isso chamado de *rotor axis frame*. O módulo da velocidade de rotação não foi fixado, o mesmo ocorrendo para o seu sentido, pois o padrão de bandas resultante é idêntico, alterando-se com isso somente sua posição na escala do espectro.

Todo o desenvolvimento matemático apresentado no artigo visa a determinação das transformadas de Fourier do sinal FID e das bandas laterais do espectro. Esses cálculos são bastante dispendiosos e por isso não serão apresentados aqui em detalhes. A dependência encontrada para as bandas laterais foi:

$$I_N = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |F|^2 d\alpha \sin\beta d\beta, \text{ onde}$$

$$F = \frac{1}{2\pi} \int \exp[i(-N\theta + \Delta_- \tau_-(\alpha, \beta, \theta) + \Delta_+ \tau_+(\beta, \theta))] d\theta,$$

$$\tau_-(\alpha, \beta, \theta) = \frac{1}{24} \cos(2\alpha) [3 + \cos(2\beta)] \sin(2\beta) - \frac{1}{6} \sin(2\alpha) \cos\beta \cos(2\theta) + \dots$$

$$\begin{aligned}
& \dots + \frac{\sqrt{2}}{6} \cos(2\alpha) \sin(2\beta) \sin\theta - \frac{\sqrt{2}}{3} \sin(2\alpha) \sin\beta \cos\theta, \\
& \tau_+(\beta, \theta) = \frac{1}{24} [\cos(2\beta) - 1] \sin(2\theta) + \frac{\sqrt{2}}{6} \sin(2\beta) \sin\theta, \\
& \Delta_- = -\left(\frac{\mathcal{H}_0}{\omega_r}\right) [(\sigma_{xx} - \sigma_{zz}) - (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})] = -\left(\frac{\mathcal{H}_0}{\omega_r}\right) (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}), \\
& \Delta_+ = -\left(\frac{\mathcal{H}_0}{\omega_r}\right) [(\sigma_{xx} - \sigma_{zz}) + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})] = -3\left(\frac{\mathcal{H}_0}{\omega_r}\right) (\bar{\sigma} - \sigma_{zz}), \\
& \bar{\sigma} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}), \tag{A.I}
\end{aligned}$$

sendo esta última equação o deslocamento químico isotrópico. Nestas equações, N se refere à enésima banda lateral, α , β e θ são os ângulos de *Euler* que definem as rotações que levarão ao sistema molecular de coordenadas (no qual o tensor é diagonal), γ é a constante giromagnética, H_0 é o campo magnético estático e ω_r é a velocidade de rotação da amostra.

Analisando as equações acima, vê-se que a intensidade das bandas laterais só depende dos valores de Δ_- e Δ_+ . Assim, os autores exploraram essa dependência, realizando cálculos numéricos de I_N variando Δ_- e Δ_+ , e também experimentais utilizando amostras monocristalinas. Com tudo isso, concluíram que seus cálculos estavam corretos e que a dependência encontrada era verdadeira.

Até este ponto, o método mostra-se impraticável, já que a gama de valores de tensores existentes nas mais diversas moléculas é muito grande, o que é pior para o sistema de spin $I=1/2$, bastante abundante na natureza.

Neste contexto, a contribuição do artigo é dada pelo desenvolvimento de um método de fácil aplicação, baseado nas conclusões tiradas de seus cálculos teóricos. Reescrevendo as componentes principais do tensor na ordem $\sigma_{33} > \sigma_{22} > \sigma_{11}$, e definindo as constantes $\mu = \Delta_-$ e $\rho = -\Delta_+/\mu$, os autores perceberam que poderiam representar a intensidade das bandas de

uma maneira simplificada, uma vez que devido á simetria com relação ao sentido da rotação do rotor, μ pode ser tomada somente por valores positivos e $-1 \leq \rho \leq +1$, uma vez que

$I_N(\mu, \rho) = I_N(\mu, -\rho)$. Estas constantes são dadas por:

$$\mu = \frac{\mathcal{H}_0(\sigma_{33} - \sigma_{11})}{\omega_r}, \text{ e} \quad (\text{A.II})$$

$$\rho = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{33} - 2\sigma_{22}}{\sigma_{33} - \sigma_{11}}. \quad (\text{A.III})$$

Com o auxílio de uma tabela que relaciona as intensidades dos espectros isotrópicos com os das bandas laterais, e utilizando um método chamado de interpolação *spline* bicúbica, os autores construíram gráficos chamados de mapas de contorno, relacionando a intensidade das bandas laterais normalizadas pelos picos isotrópicos com μ e ρ . Para cada razão I_N/I_M com $M = 0$ e $N = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ e ± 5 há um mapa, cujas linhas representam esse valor.

A determinação das constantes, então, é feita pela interpolação dos mapas, procedimento este que gerará um ponto resultante do cruzamento de todas as linhas de contorno que representam as razões calculadas. A leitura dos eixos do gráfico, através de linhas retas, fornecerá os valores de μ e ρ . Têm-se então três incógnitas e duas equações. Para resolver esse sistema, utiliza-se a equação do deslocamento químico isotrópico, (A.I), cuja posição da banda central ($M=0$) do espectro de RMN dá diretamente o valor de $\bar{\sigma}_{iso}$. Para as bandas positivas ($N = +1, +2, +3, +4$ e $+5$) o gráfico é utilizado como está mostrado na seção anexos, sendo que para as negativas ($N = -1, -2, -3, -4$ e -5) os gráficos devem ser invertidos. Uma medida do erro associado ao método, devido principalmente a erros na medição das intensidades das bandas, será dada quando as o cruzamento de todas as curvas não formarem um ponto bem definido.

Pode-se perceber que apenas uma intensidade de banda lateral já permite a aplicação do método. No entanto, a este cálculo estará associada uma incerteza. O melhor procedimento

a se adotar quando não se pode confiavelmente todas as intensidades, é fazer a média aritmética dos valores encontrados através de espectros medidos a rotações variadas. Quanto mais cálculos forem realizados, mais exatos serão os resultados.

Para os cálculos utilizados na simulação da técnica CODEX, foram realizados espectros de ^{13}C CPMAS em duas velocidades de rotação, 3,85 kHz e 4,65 kHz, na amostra de MEH-PPV preparada com o solvente tolueno a uma temperatura de -60°C . A essa temperatura, a rede encontra-se bastante rígida, que é a condição ideal para se diminuir distorções nos valores medidos devido a movimentos moleculares. Em todos os cálculos, somente as bandas de primeira ordem foram consideradas, por serem, obviamente, as mais intensas. Os espectros obtidos estão mostrados na figura A.1, nas quais se vê as bandas medidas e seus valores.

Figura A.1. Espectros ^{13}C CPMAS a $T = -60^\circ\text{C}$, de filmes de MEH-PPV preparados a partir do solvente tolueno, para cálculo das componentes principais do tensor deslocamento químico: (a) rotação a 3,85 kHz; e (b) rotação a 4,65 kHz.

As posições das bandas laterais foram medidas através da conversão da frequência de rotação para a escala *ppm*, definindo os deltas de 38,5 *ppm* para a figura A.1(a) e 46,5 *ppm* para a figura A.1(b).

Pela interpolação das curvas obtiveram-se os valores: $\mu=4,40$ e $\rho=0,76$ para o gráfico da figura (a), e $\mu=3,84$ e $\rho=0,60$ para o gráfico da figura (b). Os valores dos deslocamentos

químicos isotrópicos, também tirados dos gráficos através da posição de seus picos centrais, foram: $\bar{\sigma}_{iso} = 126,1 \text{ ppm}$ para a figura do gráfico (a) e $\bar{\sigma}_{iso} = 126,2 \text{ ppm}$ para a figura do gráfico (b). Aplicando estes valores às equações (A.I), (A.II) e (A.III), e resolvendo o sistema de equações resultantes (lembrando que $\gamma H_0 = \omega_0 = 100,43 \text{ MHz}$ para o ^{13}C e que ω_r , para cada caso, é igual a 3,85 kHz e 4,65 kHz), os seguintes valores foram encontrados: σ_{11} igual a 62,9 ppm e 55,9 ppm, σ_{22} igual a 83,4 ppm e 91,1 ppm, σ_{33} igual a 231,7 ppm e 231,6 ppm. Através do cálculo da média aritmética destes valores, as componentes principais do tensor deslocamento químico usados nas simulações foram:

$$\sigma_{11} = 59,4 \text{ ppm}, \sigma_{22} = 87,3 \text{ ppm} \text{ e } \sigma_{33} = 231,7 \text{ ppm}.$$

Anexos

A. Mapa de Contorno de $\frac{I_{\pm 1}}{I_0}$ para Determinação das Componentes Principais do Tensor

Deslocamento Químico