

**FOTOLUMINESCÊNCIA EXCITADA NO ULTRAVIOLETA
EM POLÍMEROS CONJUGADOS**

Marcelo Meira Faleiros

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências, área de concentração: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Barbeitas Miranda

São Carlos
2007

Dedico esta dissertação a meus pais,
pela dedicação e apoio incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Paulo Barbeitas Miranda, pela orientação e confiança.

Aos professores e técnicos do grupo de polímeros, em especial à Débora Balogh.

À Bruna B. Postachini e ao Tiago Borges, pelas discussões.

Ao professor Francisco Guimarães, pelo laboratório no início do projeto.

Aos amigos do grupo de polímeros pela convivência e auxílio oportuno.

À Capes, pela bolsa de estudos, ao IFSC, CNPq e IMMP, pelo auxílio financeiro no desenvolvimento do projeto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 – POLÍMEROS CONJUGADOS	5
1.1 – Estrutura eletrônica	5
1.2 – Abordagens teóricas	11
1.2.1 – Química quântica	11
1.2.2 – Física do estado sólido.....	13
1.2.3 – Efeitos de empacotamento das cadeias.....	18
1.3 – Processos fotofísicos	19
1.3.1 – Absorção ótica	19
1.3.2 – Processos de relaxação energética.....	23
1.4 – Revisão de alguns trabalhos experimentais.....	27
1.4.1 – Polímeros em solução	28
1.4.2 – Polímeros na forma de filmes finos	28
1.4.3 – Filmes estirados	31
1.4.4 – Fotodegradação.....	31
CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA	33
2.1 – MEH-PPV	33
2.2 – Preparação das amostras.....	34
2.3 – Técnicas de caracterização	36
2.4 – Considerações experimentais	38
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1 – Absorbância.....	45
3.2 – Fotoluminescência (PL)	46
3.3 – Dependência da PL com a temperatura.....	50
3.4 – Excitação da fotoluminescência (PLE)	52
3.5 – Discussão.....	54
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
APÊNDICE.....	I

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Configurações de alternância de ligações para o estado fundamental do trans-poliacetileno.	7
Figura 1.2: Abertura do <i>gap</i> no nível de Fermi e densidade de estados. ¹³	8
Figura 1.3: Estado fundamental não degenerado no poli(<i>para</i> -fenileno) (PPP). A fase A é menos energética do que a Fase B.	8
Figura 1.4: Sóliton no poliacetileno (PA).	9
Figura 1.5: Níveis de sóliton neutro e carregados no PA.	9
Figura 1.6: Representação esquemática de um polaron positivamente carregado em uma cadeia de PPP. ¹³	10
Figura 1.7: Esquema de níveis de energia para polaron e bipolaron positivamente carregado e um polaron-exciton neutro. São indicadas as possíveis transições óticas. ¹²	10
Figura 1.8: (a) orbitais e_{1g} e e_{2u} ; os sinais + e - indicam a fase da função de onda ψ , (b) As quatro transições do monômero de fenileno. ¹⁸	14
Figura 1.9: Estrutura de bandas de energia para o PPV. Transições óticas e éxcitons ²³	17
Figura 1.10: Ilustração do princípio de Franck-Condon. (a) As curvas de potencial são desenhadas de modo que a máxima superposição ocorra entre as funções de onda vibracionais $v = 0$ e $v' = 2$. (b) espectro de absorção resultante das transições entre os dois potenciais em (a) para a molécula de CO. ²⁷	21
Figura 1.11: Processo de absorção e emissão entre estados com acoplamento elétron-fônon. ⁴⁶	24
Figura 1.12: Diagrama de Jablonski: processos intramoleculares. S: estado singlete. T: estado tripleto. ²⁷	26
Figura 2.1: Estrutura química do MEH-PPV.	33
Figura 2.2: Espectros de PL do MEH-PPV depositado em substrato de quartzo amorfo (impuro).....	39
Figura 2.3: Espectros de PL do MEH-PPV depositado em substrato de safira.	39
Figura 2.4: Espectros de um filme espesso de MEH-PPV depositado em substrato de quartzo cristalino.....	41
Figura 2.5: Espectro da intensidade da excitação normalizada.....	42
Figura 2.6: Espectro da potência de excitação em função da energia de excitação.....	42
Figura 2.7: Espectro do corpo negro: medido E_m , calculado E_c e razão E_m/E_c	43
Figura 2.8: Espectro de correção da excitação da fotoluminescência (PLE).	44
Figura 3.1: Espectros de absorção das amostras de MEH-PPV.....	45

Figura 3.2: Espectros de PL da amostra em solução. Excitação de 3.26 a 5.63 eV.....	46
Figura 3.3: Espectro de PL da amostra em solução na faixa do visível.....	47
Figura 3.4: Espectros de PL da amostra <i>spin-cast</i> . Excitação de 3.26 a 5.63 eV.	47
Figura 3.5: Espectro de PL da amostra <i>spin-cast</i> na faixa do visível, de 2.21 a 3.09 eV.	48
Figura 3.6: Espectros de PL da amostra <i>cast</i> . Excitação de 3.26 a 5.63 eV.	48
Figura 3.7: Espectro de PL da amostra <i>cast</i> na faixa do visível, de 2.21 a 3.09 eV.	49
Figura 3.8: Espectros de PL da amostra <i>spin-cast</i> a 50 K.....	51
Figura 3.9: Espectros de PL da amostra <i>cast</i> a 50 K com excitação de 3.26 a 5.63 eV.....	51
Figura 3.11: Espectro da eficiência de PL da amostra <i>spin-cast</i>	53
Figura 3.12: Espectro da eficiência de PL da amostra <i>cast</i>	54
Figura 3.13: Espectros de PL e de absorção da amostra <i>spin-cast</i>	55
Figura A.1: Espectros de FTIR do MEH-PPV a partir de solução em clorofórmio.	II
Figura A.2: Espectros de FTIR do MEH-PPV a partir de solução em xileno.....	II
Figura A.3: Espectros de FTIR do MEH-PPV a partir de solução em: a) clorofórmio e b) xileno.....	III
Figura A.4: Espectro de PL do quartzo cristalino.....	III
Figura A.5: Espectro de PL do quartzo amorfo.	IV

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Estruturas químicas e <i>gaps</i> de energia de alguns polímeros conjugados.....	6
--	---

RESUMO

Os polímeros conjugados luminescentes são materiais com grande potencial tecnológico, mas apesar de estudados desde a década de 80, algumas de suas propriedades óticas ainda não foram totalmente entendidas. Por exemplo, ainda persistem dúvidas quanto à natureza das suas excitações primárias. Nesse sentido foi feito um estudo da fotoluminescência do poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (MEH-PPV), polímero semiconductor luminescente cujas propriedades óticas já foram muito investigadas. Além da banda de absorção principal na região visível do espectro, ele possui três bandas no ultravioleta. O objetivo deste trabalho é investigar a fotoluminescência do MEH-PPV quando excitado na região do ultravioleta. Após fotoexcitação no ultravioleta, observou-se apenas a fotoluminescência usual no visível. A intensidade da emissão depende fortemente da energia de excitação, da temperatura e da estrutura morfológica do sistema polimérico, determinada pelo método de preparação das amostras. Os resultados indicam que os estados excitados no ultravioleta relaxam rapidamente de forma não-radiativa até os estados de menor energia, de onde então ocorre a luminescência. Entretanto, a eficiência da fotoluminescência excitada no ultravioleta é consideravelmente reduzida, indicando que a excitação a altas energias abre novos canais de relaxação não-radiativos.

ABSTRACT

Luminescent semiconducting polymers are technological promising materials, but although studied since the 80's some of their optical properties have not yet been fully understood. For instance, the nature of their primary excitations is still on debate. Therefore we proposed to study the photoluminescence following photoexcitation in the ultraviolet of the polymer poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV). It is a semiconducting luminescent polymer with a main absorption band in the visible part of the spectrum, but with three other absorption bands in the ultraviolet. After ultraviolet photoexcitation it was observed only the usual visible photoluminescence. The intensity of photoluminescence depends strongly on temperature, excitation wavelength and morphological structure of the polymer, determined by the method of sample preparation. The results show that by ultraviolet excitation the excited states relax rapidly non-radiatively to the lower energy states, from where luminescence results. However, the photoluminescence efficiency with ultraviolet photoexcitation is considerably reduced, implying that the highly excited states in the polymer have more non-radiative relaxation channels available.

INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados são compostos orgânicos que apresentam propriedades típicas de semicondutores, formando uma classe de materiais que combinam as características mecânicas e as facilidades de processamento dos polímeros com as propriedades (opto) eletrônicas de semicondutores inorgânicos. O interesse tecnológico pelos polímeros conjugados foi despertado recentemente. A descoberta em 1977 do aumento da condutividade elétrica no poliacetileno por meio da dopagem química¹ tornava-o um potencial substituto para os condutores metálicos e a descoberta da eletroluminescência no poli (*para* - fenileno vinileno) (PPV), em 1990², dava a perspectiva da fabricação de dispositivos optoeletrônicos plásticos, com grandes vantagens sobre os semicondutores inorgânicos.*

O funcionamento desses dispositivos baseia-se no fenômeno da eletroluminescência (EL), que é considerada como resultado dos mesmos processos físicos responsáveis pela fotoluminescência (PL), ou seja, a recombinação radiativa de um éxciton, isto é, um par elétron-buraco ligado por interações coulombianas². Sendo assim, estudos óticos dos caminhos e da dinâmica de decaimento dos éxcitons são importantes para o entendimento e otimização da operação dos diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), que são os dispositivos mais simples. A máxima

* Cambridge Display Technology, CDT, página da internet, acessada em 10/01/2007.

eficiência possível de se obter dos PLEDs depende, entre outros fatores, dos diferentes processos de relaxação dos éxcitons. Assim, o entendimento teórico da estrutura eletrônica dos polímeros conjugados e dos processos de relaxação energética nesses materiais passou então a ter grande importância.

Os modelos construídos para descrever a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados baseiam-se tipicamente em dois pontos de vista:

- i) molecular, no qual se utilizam métodos de química quântica³ para o cálculo das energias do estado fundamental e dos estados excitados. Os polímeros conjugados são tratados como um conjunto de oligômeros, com as excitações tendo caráter principalmente localizado. A grande vantagem deste método é a possibilidade de determinar os efeitos de substituições químicas nos monômeros e de levar em consideração a interação elétron-elétron e as relaxações estruturais, através da otimização da geometria molecular nos estados excitados. A desvantagem é a impossibilidade da extensão do método ao limite polimérico (infinitos monômeros) devido ao alto custo computacional;
- ii) teoria de bandas⁴, na qual os polímeros conjugados são considerados semicondutores unidimensionais infinitos, utilizando-se métodos tradicionais da física do estado sólido para o cálculo da estrutura de bandas de energia e das excitações eletrônicas. Nesta abordagem predominam os estados eletrônicos deslocalizados e a interação elétron-elétron é em geral tratada como perturbação.

Como os modelos a partir dos diferentes pontos de vista abordam o problema de diferentes maneiras, existem controvérsias quanto à atribuição das bandas observadas experimentalmente. No sentido de elucidar essas controvérsias, estudos espectroscópicos considerando uma ampla escala de energia das transições eletrônicas dos polímeros conjugados podem ser muito úteis.

O espectro de absorção ótica mostra as transições entre os estados eletrônicos da banda de valência (ou orbitais ocupados) para a banda de condução (ou orbitais vazios) e o espectro de fotoluminescência dá informações sobre os processos de relaxação energética e de recombinação. Mas, apesar da idéia ser muito simples, esses mecanismos dependem fortemente das condições experimentais, fato que leva a estudos enfocando diferentes aspectos, como a dependência com a temperatura ⁵, método de fabricação das amostras ⁶ e tipo do solvente utilizado, ⁷ por exemplo. No entanto, apesar de o espectro de absorção ser bem conhecido em todo o espectro ótico⁸, todos os trabalhos sobre fotoluminescência têm em comum o fato de abordarem apenas a região visível de emissão, no intervalo de 2 a 2.5 eV. Isto porque se acredita na validade da regra de Kasha⁹, ou seja, os elétrons π , excitados com luz de energia mais alta do que a largura do *gap*, alcançam níveis vibracionais mais altos de um estado eletrônico excitado, perdem o excesso de energia nos processos não radiativos de conversão interna e/ou cruzamento intersistema, e relaxam até o nível vibracional mais baixo de tal estado, podendo então recombinar emitindo luz ou relaxar por outros processos não radiativos. Espera-se assim que mesmo quando excitada com fótons de energia bem maior do que o *gap*, a emissão do polímero ocorra ainda na região visível do espectro.

Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de absorção ótica, fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE) para a caracterização ótica do polímero conjugado poli[2-metoxi-5-(2-etil-hexiloxi)-1,4-fenileno vinileno] (MEH-PPV). Utilizou-se para a fotoexcitação luz ultravioleta sintonizável a fim de alcançar todo o espectro de absorção observado, na faixa de 2 a 5.6 eV, e comprovar experimentalmente a validade da regra de Kasha.

Esta dissertação descreve um trabalho experimental que teve como objetivo o estudo dos processos óticos envolvendo transições de mais alta energia e a análise dos processos de relaxação energética e de recombinação do polímero conjugado MEH-PPV, com o enfoque na busca de emissão na região do ultravioleta (UV), o que representaria uma violação à regra de Kasha. Os resultados foram analisados com base nos modelos propostos na literatura. O texto está dividido em três capítulos. O capítulo I dá uma visão geral sobre os polímeros conjugados: sua estrutura eletrônica, as abordagens teóricas principais, os processos fotofísicos e uma revisão dos trabalhos experimentais na literatura. No capítulo 2 é descrita a parte experimental: o polímero estudado, os métodos utilizados para a preparação das amostras e as técnicas espectroscópicas para sua caracterização. No capítulo 3, são apresentados e discutidos os resultados. O capítulo 4 resume as principais conclusões e discute propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1 – POLÍMEROS CONJUGADOS

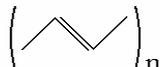
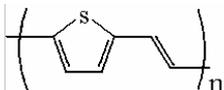
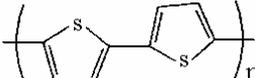
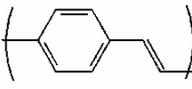
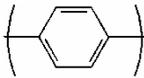
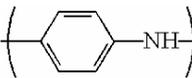
1.1 – Estrutura eletrônica

Os átomos, quando isolados, possuem níveis discretos de energia, ou seja, os elétrons podem ocupar apenas algumas posições energéticas bem definidas. Quando dois ou mais átomos aproximam-se para formarem moléculas, ocorre uma sobreposição dos estados individuais e um abaixamento da energia desses níveis, de modo que o sistema torna-se mais estável. Nos polímeros, que são macromoléculas formadas pela repetição de uma unidade molecular, ou monômero, cada unidade pode ser considerada como uma molécula isolada com estados eletrônicos consistindo de orbitais moleculares. Na construção do modelo de polímero, os orbitais moleculares, que são degenerados em cada unidade, superpõem-se no espaço, o que levanta sua degenerescência formando uma série de estados eletrônicos estendidos, ou seja, bandas de energia.

Os polímeros orgânicos são uma classe especial de materiais, do ponto de vista elétrico e ótico. A existência deste tipo de materiais é possível graças à estrutura eletrônica do átomo de carbono, $1s^2 2s^2 2p^2$, podendo sofrer três tipos de hibridização, sp , sp^2 e sp^3 , e formar ligações fortes com outros átomos de carbono. Essa característica possibilita a formação de cadeias com várias estruturas químicas, com

complexidade variando de compostos simples (lineares) até os compostos aromáticos que envolvem heteroátomos, como mostrados na Tabela 1.1.¹⁰ Essas cadeias servem de esqueleto para os polímeros, às quais podem ser adicionados cadeias ou grupos laterais ou feitas substituições químicas.

Tabela 1.1. Estruturas químicas e *gaps* de energia de alguns polímeros conjugados.

Polímero	Nome	Fórmula	Gap (eV)
PA	<i>Trans</i> -poliacetileno		1.5
PTV	Poli(2,5-tiofenovinileno)		1.8
PT	Politiofeno		2.0
PPV	Poli(<i>para</i> -fenileno vinileno)		2.5
PPP	Poli(<i>para</i> -fenileno)		3.0
Pani	Polianilina		3.2

Os polímeros cuja estrutura eletrônica da cadeia de átomos que compõe o seu esqueleto consiste apenas de bandas σ (hibridização sp^3) são chamados de polímeros não conjugados. Um exemplo é o polietileno (PE), que consiste de uma unidade monomérica definida por $-(CH_2 - CH_2)-$. Por outro lado, quando no estado sp^2 , o átomo de carbono forma três ligações σ , duas com átomos de carbono e uma com um hidrogênio ou com outra cadeia, e uma ligação π , pela superposição do orbital atômico p_z com os orbitais p_z dos átomos de carbono vizinhos, ocorrendo uma alternância entre as ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Essa alternância é o que caracteriza os polímeros conjugados.

O primeiro polímero orgânico condutor a ser descoberto¹ foi o trans-poliacetileno e a simplicidade de suas estruturas química e eletrônica tornaram-no um protótipo para os polímeros condutores. Os estados eletrônicos superpostos associados às ligações π formam uma larga banda de energia (~ 10 eV), e como cada carbono contribui com um elétron e um estado eletrônico, a banda π é semicheia. Um material cuja estrutura eletrônica é composta por uma banda parcialmente cheia com elétrons deslocalizados deveria apresentar condutividade metálica¹¹. No entanto, o poliacetileno neutro é um isolante com condutividade da ordem de 10^{-5} S/cm. Esta aparente contradição é um artefato do tratamento no qual todos os comprimentos de ligação são iguais e a célula unitária consiste de um único átomo de carbono. De acordo com o teorema de Peierls¹², os metais unidimensionais são instáveis em relação à dimerização, que abre um gap de energia no nível de Fermi, tornando-os semicondutores. Esquemáticamente a dimerização é mostrada como ligações simples e duplas alternadas, como na Figura 1.1. São possíveis duas configurações de alternância energeticamente equivalentes (estado fundamental degenerado), as fases A e B.

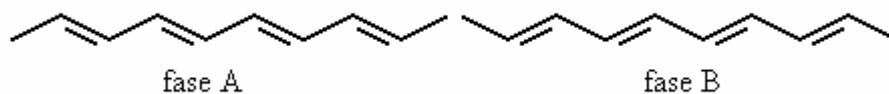


Figura 1.1: Configurações de alternância de ligações para o estado fundamental do trans-poliacetileno.

O *gap* de energia abre-se devido ao potencial periódico na fronteira da zona de Brillouin (Fig. 1.2). Os polímeros não conjugados possuem largos *gaps* de energia, $E_g(\sigma)$, que os tornam isolantes. No polietileno, por exemplo, o *gap* é da ordem de 8 eV. Os polímeros conjugados, contudo são semicondutores com *gaps* que

variam, aproximadamente, de 1.5 a 3 eV, fato que os tornam absorvedores de luz visível. Os valores dos *gaps* de alguns polímeros conjugados foram mostrados na Tabela 1.1.

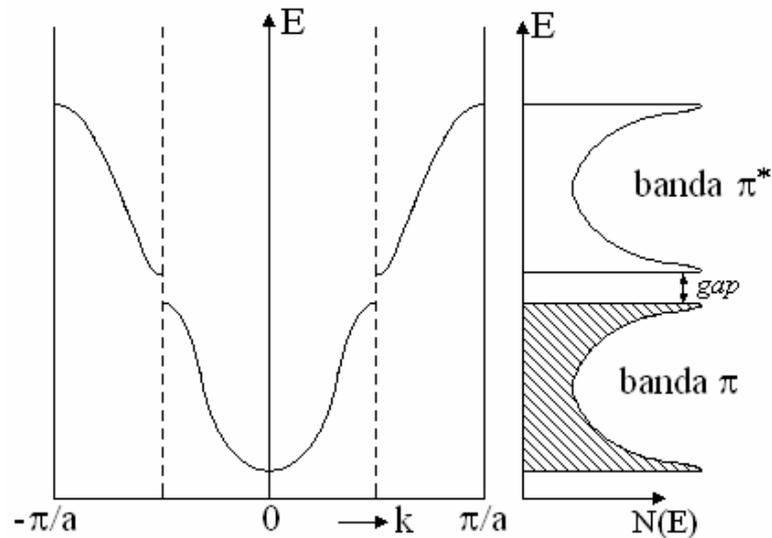


Figura 1.2: Abertura do *gap* no nível de Fermi e densidade de estados.¹³

Um exemplo de polímero conjugado com estado fundamental não degenerado é o poli [parafenileno] (PPP). Diferentemente do *trans*-poliacetileno, as fases A e B, Figura 1.3, não têm a mesma energia, tendo a fase A energia mais baixa. A cadeia naturalmente dimeriza na fase A, com anéis aromáticos com comprimentos de ligação iguais, e com ligações levemente mais longas entre os anéis. Como no caso do poliacetileno, a dimerização cria um *gap* eletrônico centrado no nível de Fermi.

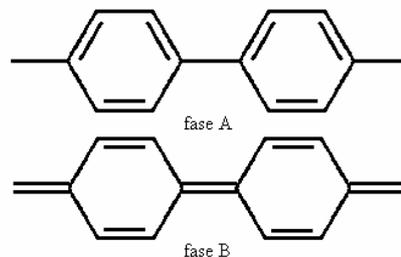


Figura 1.3: Estado fundamental não degenerado no poli(*para*-fenileno) (PPP). A fase A é menos energética do que a Fase B.

A diferença de energia entre as fases A e B tem importantes conseqüências na natureza das excitações elementares do polímero. Vamos inicialmente considerar um polímero com estado fundamental degenerado, como por exemplo o *trans*-PA. Essa configuração eletrônica propicia a formação de defeitos estruturais, caracterizados pela mudança no sentido de alternância das ligações, localizados em uma região da cadeia polimérica e que podem se movimentar sobre a cadeia (sóliton)¹³ (Fig. 1.4). Este tipo de defeito abre um nível de energia no interior do *gap* (Fig. 1.5).



Figura 1.4: Sóliton no poliacetileno (PA).

Como a cadeia é eletricamente neutra e no defeito há um elétron desemparelhado, o nível de energia no interior do *gap* tem carga nula e *spin* 1/2. Este defeito pode existir em outros dois estados. Com a remoção do elétron, é gerado um defeito positivamente carregado, mas sem *spin*. Com a adição de um elétron, o defeito torna-se negativamente carregado, mas como os elétrons estão emparelhados, o *spin* total é zero. Esses estados são mostrados na Figura 1.5 e correspondem às excitações elementares do *trans*-PA.

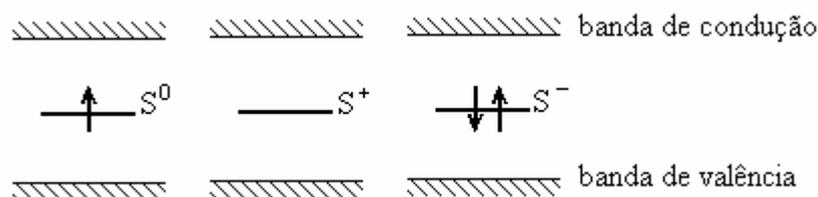


Figura 1.5: Níveis de sóliton neutro e carregados no PA.

Para o *cis*-PA e os outros polímeros conjugados com estados fundamentais não-degenerados, as duas regiões separadas pelo defeito não são degeneradas e,

como uma região é mais energética, ocorre o efeito da formação de um segundo defeito, com a cadeia permanecendo na configuração de menor energia possível na região externa aos dois defeitos (veja Fig. 1.6). Assim, a criação de defeitos em uma cadeia ocorre aos pares.

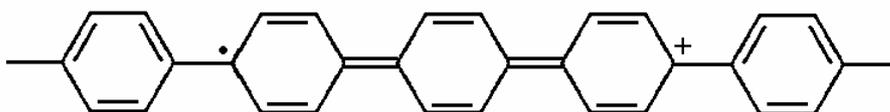


Figura 1.6: Representação esquemática de um polaron positivamente carregado em uma cadeia de PPP.¹³

Como cada defeito abre um estado de energia no interior do *gap*, a combinação dos dois estados resulta na formação de um estado ligante e um antiligante, simetricamente separados em relação ao meio do *gap*. Para uma carga adicionada (dopagem), é formado um polaron. Se uma segunda carga for adicionada, é energeticamente favorável a formação de um bipolaron, com a combinação de dois polarons. A Figura 1.7 mostra esquematicamente os níveis de energia para o polaron positivo, o bipolaron positivo e para o polaron-éxciton. Desta maneira, o polaron tem uma ou três cargas, o bipolaron tem duas ou quatro cargas e o polaron-éxciton neutro tem carga nula. Essas são as excitações elementares nos polímeros de estado fundamental não-degenerado.

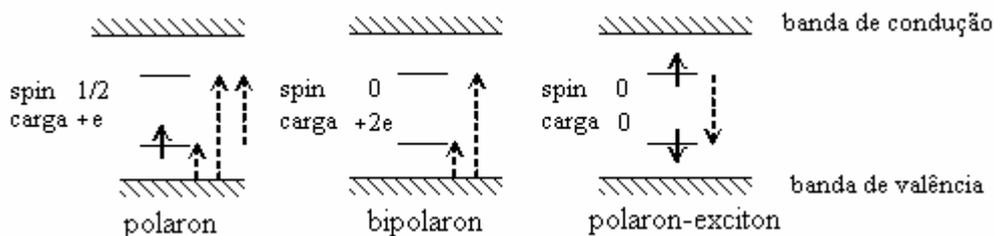


Figura 1.7: Esquema de níveis de energia para polaron e bipolaron positivamente carregado e um polaron-exciton neutro. São indicadas as possíveis transições óticas.¹³

1.2 – Abordagens teóricas

A estrutura eletrônica dos polímeros conjugados é estudada basicamente sob dois pontos de vista teóricos, o molecular e o de semicondutores. Do ponto de vista molecular, o polímero é tratado como um conjunto de oligômeros com uma distribuição gaussiana de comprimentos de conjugação (número de monômeros conjugados).¹⁴ Do ponto de vista da física do estado sólido, o polímero é um semicondutor unidimensional infinito com fortes interações elétron-fônon, em geral tratando as interações coulombianas e de correlação e interações intercadeias como perturbações, resultando em elétrons π deslocalizados ao longo da cadeia. As duas abordagens contribuem significativamente para o entendimento das propriedades físicas e são mais adequadas no limite do comprimento de conjugação pequeno, poucos monômeros (molecular), e no limite do comprimento de conjugação infinito, ou número muito grande de monômeros (estado sólido).

1.2.1 – Química quântica

Na química quântica são utilizados métodos computacionais, principalmente o de Hartree-Fock³ e os cálculos são tipicamente para cadeias finitas variando de dois a quinze monômeros¹⁵. O procedimento consiste em otimizar a geometria molecular, calcular as energias de excitação para uma série de cadeias de diferentes comprimentos e calcular as energias de excitação para cadeias quimicamente substituídas tais como oligômeros de MEH-PPV. Desta forma, é possível distinguir as características intrínsecas do sistema polimérico dos efeitos de final da cadeia e dos efeitos de substituições químicas. Os cálculos são limitados pelo desenvolvimento computacional.

Em relação aos espectros de absorção do PPV e do derivado poly(2,5-dimethoxy-1,4-paraphenylene vinylene) [PDMeOPV], Cornil et al¹⁶ calcularam quatro estados eletrônicos excitados para oligômeros contendo de três a cinco anéis aromáticos. Nos dois polímeros, a transição mais baixa de energia, em 3.24 eV, deve-se à excitação do nível HOMO (orbital molecular ocupado mais alto) para o LUMO (orbital molecular desocupado mais baixo), ambos deslocalizados sobre toda a molécula. A transição mais alta, 6.45eV, envolve orbitais π localizados no anel aromático. As duas transições intermediárias, em 4.31 e 5.79 eV, diferem quanto à natureza nos oligômeros substituídos e não substituídos. Naqueles não substituídos (PPV), a transição em 4.31 eV é muito fraca e envolve excitações eletrônicas entre estados deslocalizados. A transição em 5.79 eV deve-se a uma combinação simétrica de transições entre níveis localizados e deslocalizados. No polímero substituído (PDMeOPV), as duas transições envolvem uma superposição entre estados localizados e não localizados. Os valores calculados das energias são maiores do que os valores experimentais, o que se deve principalmente a efeitos de cadeia finita.

Chandross et al¹⁷ calcularam quatro transições com energias de 2.4, 3.7, 4.7 e 6 eV. A primeira transição ocorre entre estados deslocalizados. A segunda foi atribuída a efeitos de cadeia finita sugerindo que o surgimento desta banda é um indício de que os polímeros são formados principalmente por cadeias curtas. A terceira deve-se a transições degeneradas entre estados deslocalizados e localizados. A quarta ocorre entre estados localizados no anel.

Köller et al¹⁸ calcularam cinco transições. As duas de mais baixa energia, em 3 e 3.8 eV, devem-se a excitações entre estados deslocalizados. A terceira e a quinta, em 5.6 e 7 eV, respectivamente, ocorrem entre estados localizados e deslocalizados, e a quarta transição, em 6.3 eV, é uma excitação localizada.

1.2.2 – Física do estado sólido

A estrutura eletrônica do poliacetileno foi inicialmente descrita pelo Hamiltoniano de Su-Schrieffer-Heeger¹⁹ (SSH) e serve como ponto de partida para outros modelos mais complexos ou para o estudo de outros polímeros conjugados. O Hamiltoniano SSH fundamental (Equação 1) inclui três termos: um termo de energia eletrônica, com a suposição de que os elétrons π podem ser tratados na aproximação *tight-binding*, o segundo termo é a energia elástica da rede, considerando que a variação do comprimento de ligação é pequena devido à dimerização e o terceiro termo é a energia cinética do movimento nuclear:

$$H = -\sum_{ns} t_{n+1,n} (c_{n+1,s}^\dagger c_{ns} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \frac{1}{2} \sum_n K (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 \quad (1)$$

em que u_n é o deslocamento em relação à posição de equilíbrio do n -ésimo átomo de C, c e c^\dagger são, respectivamente, os operadores criação e destruição de elétrons π com *spin* $S(\pm 1/2)$ no n -ésimo grupo CH; K é a constante elástica efetiva da ligação σ e, M , a massa total do grupo CH. A interação elétron-fônon é incluída na dependência da integral de *hopping* com o comprimento das ligações C – C, dada pela expressão:

$$t_{n+1,n} = t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n) \quad (2)$$

As interações coulombianas entre os elétrons π , assim como a largura das bandas (~ 2.5 eV), devido a deslocalização dos elétrons π ao longo da cadeia, não são tratadas explicitamente, sendo incluídas no valor da integral de *hopping*, t .

Quando se passa para os modelos de polímeros constituídos por anéis, utiliza-se a mesma teoria com a diferença de que a aproximação *tight-binding* é aplicada ao anel. Nesse caso, utilizam-se condições periódicas de contorno.

Modelos incluindo efeitos coulombianos no Hamiltoniano

Rice e Gartstein^{20, 21} (RG) desenvolveram o primeiro modelo de bandas para os polímeros derivados do fenileno. Esse modelo considera uma cadeia de N anéis aromáticos interagentes, com simetria D_{6h} . Supõe que cada monômero tem dois estados degenerados de buraco (e_{1g}), rotulados de a e c , com energia de excitação E_h , e dois estados degenerados de elétron (e_{2u}), rotulados b e d , com energia de excitação E_e (Fig. 1.8a).

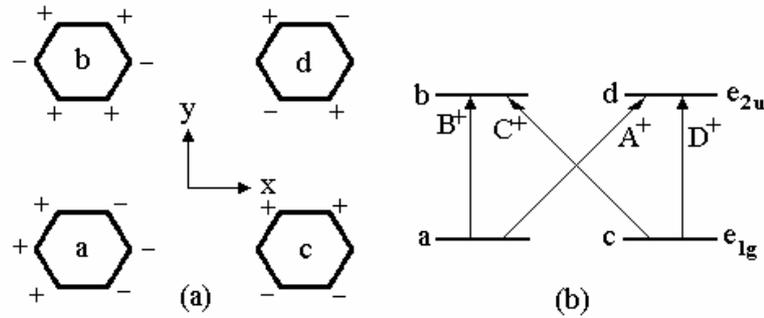


Figura 1.8: (a) orbitais e_{1g} e e_{2u} ; os sinais + e - indicam a fase da função de onda, (b) As quatro transições do monômero de fenileno.¹⁸

As transições singleto entre estes orbitais moleculares são descritos pelos operadores $B_{j\sigma}^\dagger = b_{j\sigma}^\dagger a_{j,-\sigma}^\dagger$, $D_{j\sigma}^\dagger = d_{j\sigma}^\dagger c_{j,-\sigma}^\dagger$, $A_{j\sigma}^\dagger = d_{j\sigma}^\dagger a_{j,-\sigma}^\dagger$ e $C_{j\sigma}^\dagger = b_{j\sigma}^\dagger c_{j,-\sigma}^\dagger$, em que os operadores $a_{j,\sigma}^\dagger$, $b_{j,\sigma}^\dagger$, $c_{j,\sigma}^\dagger$, $d_{j,\sigma}^\dagger$ criam, respectivamente, um elétron ou um buraco com *spin* σ no orbital molecular especificado do monômero j ($j = 1, \dots, N$). Essas transições podem ser combinadas resultando nas quatro excitações singleto possíveis do fenileno (Fig. 1.8b).

$$P_{j,1}^\dagger = \sum_{\sigma} (B_{j\sigma}^\dagger - D_{j\sigma}^\dagger) / 2 \quad , \quad E_{1u}(x) \quad (3a)$$

$$P_{j,2}^\dagger = \sum_{\sigma} (A_{j\sigma}^\dagger + C_{j\sigma}^\dagger) / 2 \quad , \quad E_{1u}(y) \quad (3b)$$

$$P_{j,3}^\dagger = \sum_{\sigma} (B_{j\sigma}^\dagger + D_{j\sigma}^\dagger) / 2 \quad , \quad B_{1u} \quad (3c)$$

$$P_{j,4}^\dagger = \sum_{\sigma} (A_{j\sigma}^\dagger - C_{j\sigma}^\dagger) / 2 \quad , \quad B_{2u} \quad (3d)$$

A primeira e a segunda excitações E_{1u} têm momento de transição dipolar nas direções x e y, respectivamente, e as outras duas excitações, B_{1u} e B_{2u} , são proibidas por dipolo. Considerando o eixo x como sendo o eixo que passa pelos átomos de ligação do fenileno, o hamiltoniano que define o modelo é dado por:

$$H = \sum_{j\sigma} [E_h (a_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) + E_e (b_{j\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_{j\sigma})] + H_d + H_{ee} \quad (4)$$

em que o primeiro termo descreve a criação de elétrons com energia E_e e buracos com energia E_h . O segundo,

$$H_d = - \sum_{j\sigma} \{ t_{bb} (b_{j+1,\sigma}^\dagger b_{j\sigma} + H.c.) + t_{aa} (a_{j+1,\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + H.c.) + t_{ab} [(b_{j+1,\sigma}^\dagger - b_{j-1,\sigma}^\dagger) a_{j,-\sigma}^\dagger + H.c.] \} \quad (5),$$

descreve a deslocalização dos orbitais a e b devido a integral de *hopping* t . Nota-se que não há *hopping* envolvendo os orbitais c e b, de modo que elétron e buraco nestes orbitais permanecem localizados no monômero. Isto ocorre porque esses orbitais têm um nó da função de onda nos carbonos que conectam os anéis aromáticos (conforme Fig. 1.8a). O terceiro termo,

$$H_{ee} = - \sum_{jn} U_n P_{jn}^\dagger P_{jn} - V_{eh} - \sum_{jnm} V_{nm} (P_{j+1,n}^\dagger + P_{j+1,n}) (P_{jm}^\dagger + P_{jm}) \quad (6),$$

especifica as contribuições que surgem das interações coulombianas. O primeiro termo da Eq. (5) representa as interações repulsivas quando um elétron e um buraco em um estado singlete estão simultaneamente no mesmo monômero, na combinação de simetria n ($n = 1, 2, 3$ e 4 , ver Eq. 3). O segundo termo de H_{ee} descreve a atração coulombiana de longo alcance entre elétron e buraco e o terceiro termo descreve a deslocalização da excitação via interação dipolo-dipolo. O seu valor leva a correções nas posições relativas das bandas de absorção.

Os estados eletrônicos de um elétron (bandas) podem ser extraídos no final dos cálculos fazendo com que as energias de correlação U_n se tornem muito pequenas. Esse modelo tem algumas vantagens. Como a absorção é definida como a parte real do tensor de condutividade dependente da frequência, a polarização das bandas de absorção é diretamente calculada. Prevê também transições permitidas de dois fótons assim como de um fóton. São utilizados dados experimentais (do benzeno, por exemplo) para a estimativa de parâmetros tais como as integrais de *hopping*, o que é essencial para a conexão entre os modelos microscópicos com as observações experimentais. A desvantagem deste modelo é a utilização de muitos parâmetros livres. O modelo é explicitamente construído para o PPP, mas na ausência de dados adequados sobre o PPP, ele foi adaptado para a cadeia de PPV, mais complicada, variando os parâmetros até que os espectros calculados coincidisse com os dados experimentais. Em resumo, a simetria das excitações leva à formação de três éxcitons, cujos espaçamentos relativos de energia são determinados por U e W (largura das bandas), e corrigidos por V e V_{eh} , com energias de ~ 2.7 , 4.8 e 6.1 eV. Posteriormente foi considerado o efeito da quebra de simetria de conjugação de carga nos derivados do PPV, o que faz surgir uma nova transição entre as duas primeiras²².

Modelos incluindo efeitos coulombianos como perturbações

O modelo de Kirova e Brazovskii²³ (modelo KB) para o PPV parte dos autoestados do anel de benzeno e faz a conexão entre os anéis por *hopping*. O anel é modelado como uma cadeia com seis posições com condições periódicas de contorno e as energias das seis autofunções resultantes são dadas em termos da integral de *hopping*, T . Neste modelo, supõe-se que a escala de energia dominante é a largura da

banda π (~ 10 eV) enquanto outras energias, como as interações coulombianas e a distorção da rede são perturbações às autoenergias. Utiliza-se a aproximação *tight-binding*, usando valores padrão para as integrais de *hopping*, evitando a utilização de muitos parâmetros livres. A estrutura de bandas resultante, mostrada na Figura 1.9, é constituída por estados que hibridizam via *hopping* entre fenileno e vinileno, gerando oito bandas devidas aos oito átomos de carbono na célula unitária. Como cada átomo de carbono contribui com um elétron na primeira zona de Brillouin (ZB) as quatro bandas mais baixas são duplamente ocupadas no estado fundamental e as quatro mais altas, vazias. Seis das bandas (três ocupadas e três vazias), rotuladas D e D*, são deslocalizadas ao longo da cadeia, enquanto as outras duas (uma ocupada e outra vazia), rotuladas L e L*, são localizadas no anel. Estas duas bandas derivam dos estados eletrônicos cujas funções de onda tem nós nas posições *para* de ligação, ou seja, densidade de probabilidade nula, e, portanto, esses estados não participam no *hopping* e as bandas são não dispersivas.

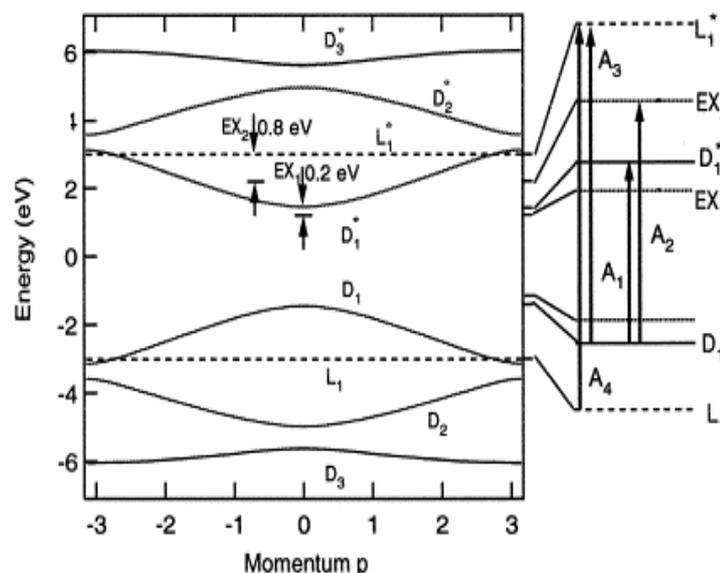


Figura 1.9: Estrutura de bandas de energia para o PPV. Transições óticas e éxcitons²³.

O modelo KB é baseado em uma solução analítica da estrutura de bandas e trata as interações coulombianas de longo alcance entre elétron e buraco como perturbação à estrutura de bandas calculada. Os níveis discretos de energia aparecem naturalmente, assim como os estados deslocalizados. Os únicos parâmetros ajustáveis utilizados são o deslocamento do centro de gravidade das bandas devido a correções coulombianas e a constante dielétrica a pequenas distâncias. Na Figura 1.9 são mostradas as excitações eletrônicas possíveis.

São calculados três tipos de éxcitons, um (EX_1) correspondente a um estado fracamente ligado entre elétron e buraco deslocalizados nas bandas mais baixas D_1 e D_1^* (energia de ligação ~ 0.2 eV). Este éxciton pode ser descrito em termos da aproximação de massa efetiva dos semicondutores tradicionais. Nesse caso foi usado o valor da constante dielétrica do meio no qual a cadeia está inserida (solvente) $\epsilon \approx 2.5$. Outro éxciton (EX_2), com energia de ligação intermediária (~ 0.8 eV), corresponde a um estado ligado entre um elétron (buraco) na banda localizada L/L^* e um buraco (elétron) na banda deslocalizada D^*/D . Com uma massa efetiva duas vezes maior do que o EX_1 , o raio do EX_2 é reduzido, sendo nesse caso usado o valor de 1.5 para a constante dielétrica. A terceira transição, em 6 eV, é atribuída a um terceiro éxciton (EX_3), fortemente ligado, entre elétron e buraco localizados no anel, bandas L/L^* .

1.2.3 – Efeitos de empacotamento das cadeias

Em geral, os modelos teóricos consideram cadeias poliméricas isoladas. Mais recentemente alguns trabalhos têm estudado o efeito do empacotamento das cadeias para formar um sólido cristalino. Esses efeitos de estado sólido, como são também

denominados, foram calculados a partir de métodos de estado sólido de primeiros princípios, considerando-se as cadeias poliméricas num regime cristalino^{24, 25}. Desta forma, há três possibilidades: estruturas uni, bi e tridimensionais. O resultado é o surgimento de efeitos de interação intercadeias que depende da forma de empacotamento (pilha π , empacotamento tipo espinha de peixe etc), gerando estruturas excitônicas não previstas nos modelos unidimensionais e abrindo canais de decaimento não radiativos. Métodos de química quântica também têm sido utilizados para estudar os efeitos do empacotamento das cadeias, com resultados semelhantes.²⁶

1.3 – Processos fotofísicos

O fato das ligações σ serem muito mais fortes do que as ligações π faz com que os processos óticos envolvam somente os elétrons dos orbitais π .

1.3.1 – Absorção ótica

Quando luz de energia igual ou superior à largura da região proibida ou *gap* incide no polímero, num processo chamado fotoexcitação, um elétron da banda de valência (ou estado eletrônico singleto S_0) absorve um fóton de energia $h\nu_1$ e é promovido à banda de condução (estado singleto excitado S_n).²⁷

A probabilidade de que uma transição entre dois estados seja induzida pelo campo elétrico oscilante da onda de luz é proporcional ao quadrado da integral do momento de transição. Para uma transição eletrônica, a integral do momento de transição tem a seguinte forma:

$$M = \int \psi^{l*} \hat{\mu} \psi \, d\tau \quad (7)$$

em que a linha denota um estado excitado e o operador momento de dipolo, $\hat{\mu}$, pode ser dividido em dois componentes. Um depende das coordenadas nucleares ($\hat{\mu}_n$) e o outro depende das coordenadas eletrônicas ($\hat{\mu}_e$). Escrevendo $\psi = \psi_{es} \psi_v$, obtém-se

$$\begin{aligned} M &= \int \psi_{e's'}^* \psi_{v'}^* (\hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e) \psi_{es} \psi_v \, d\tau \\ &= \int \psi_{e's'}^* \psi_{es} \, d\tau_{es} \int \psi_{v'}^* \hat{\mu}_n \psi_v \, d\tau_n + \int \psi_{v'}^* \psi_v \, d\tau_n \int \psi_{e's'}^* \hat{\mu}_e \psi_{es} \, d\tau_{es} \end{aligned} \quad (8)$$

Cada termo pode ser escrito como um produto de duas integrais porque $\hat{\mu}_n$ depende somente das coordenadas nucleares e $\hat{\mu}_e$ somente das coordenadas eletrônicas. A primeira integral do primeiro termo da Eq. (8) se anula porque as duas funções de onda são ortogonais. A integral vibracional, primeira integral do segundo termo, chamada de fator de Franck-Condon, não é necessariamente zero porque as duas funções de onda vibracionais não pertencem ao mesmo estado eletrônico e, portanto, não precisam ser ortogonais.

A equação (8) pode então ser escrita de forma mais completa como segue:

$$M = \int \psi_{v'}^* \psi_v \, d\tau_n \int \psi_e^* \hat{\mu}_e \psi_e \, d\tau_e \int \psi_s^* \psi_s \, d\tau_s. \quad (9)$$

A Eq. (9) é a base das regras de seleção eletrônicas. Se alguma das integrais for zero, a transição é proibida. Nota-se que há regras de seleção vibracionais, orbitais e de spin para as transições eletrônicas. Algumas regras são obedecidas mais rigorosamente do que outras, o que se deve a série de aproximações consideradas para a separação da função de onda.

O fator de Franck-Condon representa a superposição das funções de onda vibracionais dos estados fundamental e excitados. O valor desta integral modula a

intensidade das bandas de absorção cuja ordem de magnitude é determinada primariamente pelas regras de seleção de *spin* e de orbital. A Fig. 1.10a ilustra um caso no qual a máxima superposição ocorre entre as funções de onda vibracionais $v = 0$ e $v' = 2$. O espectro de absorção resultante tem, qualitativamente, a aparência do espectro de CO (Fig. 1.10b), no qual a transição $0 - 2$ é a mais intensa.

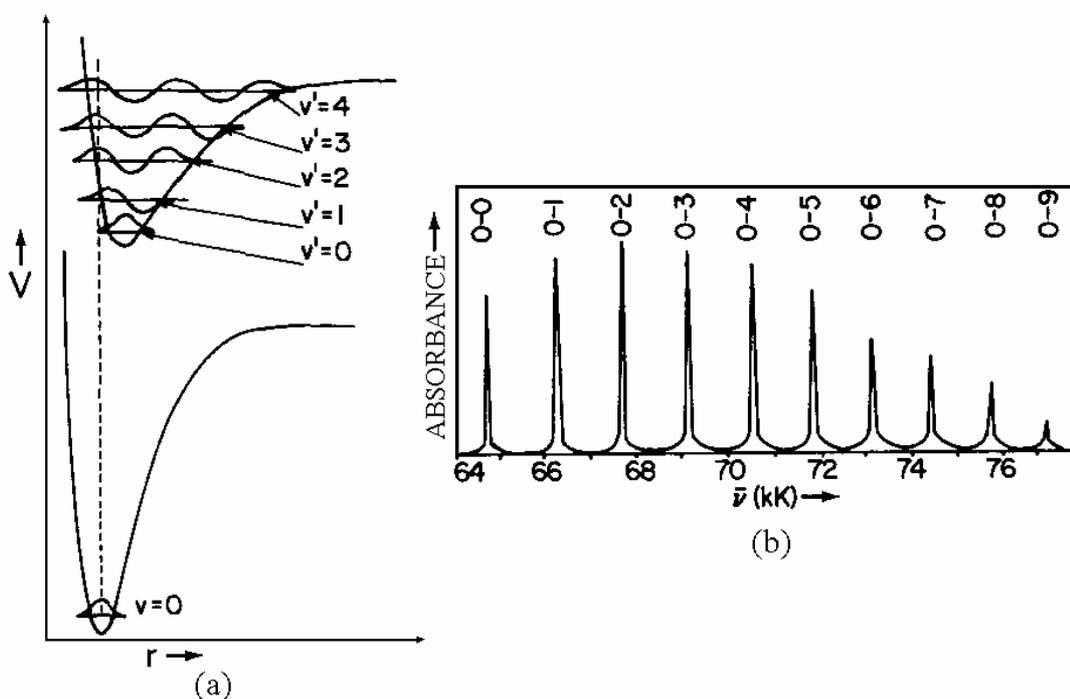


Figura 1.10: Ilustração do princípio de Franck-Condon. (a) As curvas de potencial são desenhadas de modo que a máxima superposição ocorra entre as funções de onda vibracionais $v = 0$ e $v' = 2$. (b) espectro de absorção resultante das transições entre os dois potenciais em (a) para a molécula de CO.²⁷

A terceira integral da equação (9) deve ser diferente de zero para que a transição seja permitida por *spin*. Uma transição é permitida por *spin* se e somente se as multiplicidades dos dois estados envolvidos são idênticas (singleto-singleto ou tripleto-tripletto). Se a segunda integral da equação (9) for diferente de zero, a transição é permitida por orbital. Uma característica importante desta regra é que para um estado fundamental totalmente simétrico, somente transições para estados

excitados que possuem a mesma simetria em pelo menos um dos componentes do operador de momento de dipolo serão permitidas por orbital.

O fenômeno da absorção ótica pode ser observado num espectro de absorbância como uma banda centrada na posição energética correspondente à largura do *gap*. A largura da banda deve-se à dispersão de estados energéticos e à grande quantidade de modos normais de vibração com níveis de energia muito próximos que podem ser excitados no processo de absorção.

Experimentalmente, utiliza-se uma fonte de radiação com uma banda de emissão larga, na faixa que vai do ultravioleta próximo ao infravermelho próximo, para excitar as transições eletrônicas. Para cada comprimento de onda incidente, a luz sofre uma redução na sua intensidade ao atravessar a amostra. Esta redução, dI , é proporcional à intensidade incidente I e à espessura dx do material,

$$dI = -\alpha I dx, \quad (10)$$

sendo α o coeficiente de proporcionalidade. Para obter a intensidade emergente da amostra de espessura l , integra-se a espessura da amostra. Portanto, a dependência da intensidade com a espessura é da forma

$$I_f = I_i e^{-\alpha l} \quad (11)$$

Essa equação é a lei fundamental (Lei de Lambert-Beer) que governa a absorção de luz por uma amostra, freqüentemente expressa como

$$I_f = I_i 10^{-\alpha \cdot l} \quad \text{ou} \quad \log(I_f / I_i) = -\alpha l, \quad (12)$$

em que α é chamado de coeficiente de absorção e depende da molécula e da freqüência da luz, sendo sua unidade dada em $1/(\text{comprimento})$. A absorbância é definida como,

$$A = \log(1/T), \quad (13)$$

sendo a constante adimensional $T = I_f / I_i$ chamada de transmitância e, $A = \alpha.l$, de absorvância (densidade ótica) da amostra.

1.3.2 – Processos de relaxação energética

O fenômeno da absorção ótica é seguido pelo processo de relaxação energética, no qual o elétron perde energia e retorna à banda de valência. Esta relaxação pode ser radiativa, em que o elétron emite um fóton. Mas, como as densidades eletrônicas são alteradas nos estados excitados²⁸, no processo de relaxação ocorrem também processos nos quais a energia é perdida de forma não radiativa, os quais competem com os processos radiativos, fazendo com que a eficiência quântica do polímero seja reduzida. Outro processo não radiativo extremamente rápido é a transferência de energia, que pode ser intra ou intermolecular e desempenha um papel fundamental na física dos polímeros conjugados.

Fotoluminescência

A emissão de radiação ótica resultante de excitação não térmica dos níveis de energia de átomos, moléculas, polímeros e cristais é chamada de luminescência. No caso de absorção de luz é chamada de fotoluminescência (PL) e inclui a fluorescência, se a transição radiativa é permitida por spin entre dois estados de igual multiplicidade (singleto-singleto e, às vezes, tripleto-tripletto), e fosforescência, se a transição é proibida por spin entre dois estados com diferentes multiplicidades (tripleto-singleto). Em geral, o tempo de vida da fluorescência (0.1 – 10 ns) é muito menor do que os tempos de vida da fosforescência (1 ms a 10 s), e desta maneira, a

fluorescência pode ser definida como a fotoluminescência que ocorre imediatamente após a excitação, enquanto a fosforescência ocorre com um atraso²⁹.

No espectro de PL pode-se observar as estruturas vibrônicas, ou seja, bandas devidas ao acoplamento entre os estados eletrônicos e os níveis vibracionais. As estruturas devem-se aos níveis de energia vibracionais individuais do estado fundamental e dos estados excitados (Figura 1.11).

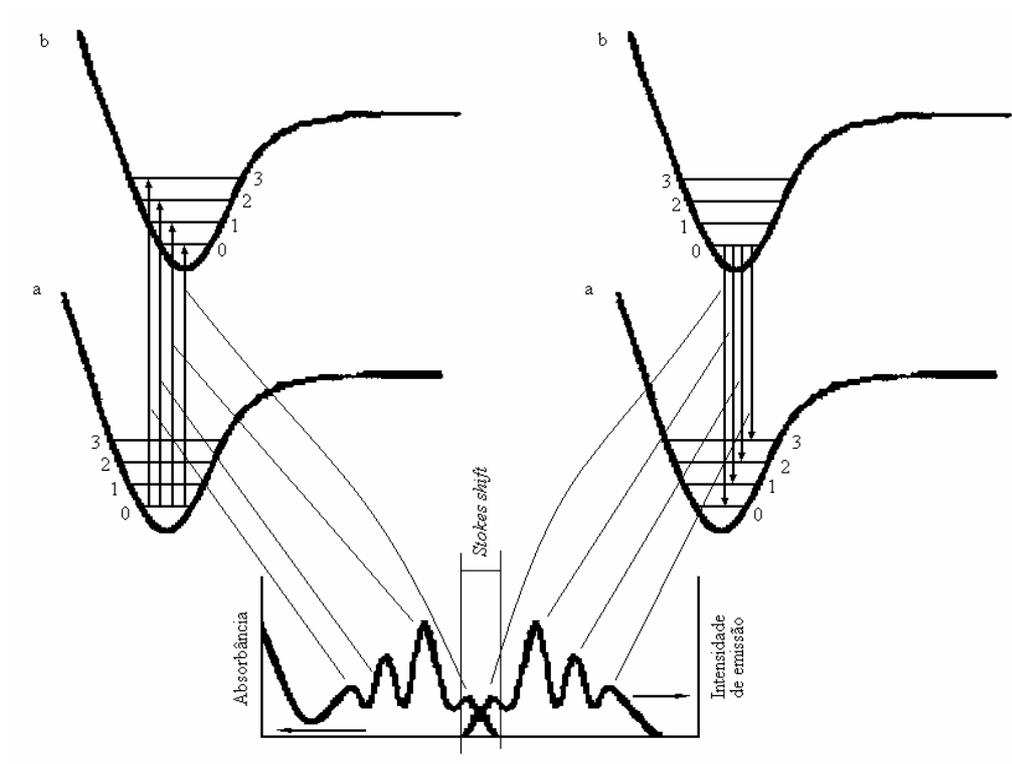


Figura 1.11: Processo de absorção e emissão entre estados com acoplamento elétron-fônon.⁴⁶

Nos polímeros conjugados as bandas vibrônicas em geral não são resolvidas no espectro de absorção, que se apresenta como uma banda larga. Isto se deve à distribuição não homogênea de comprimentos conjugados, que faz com que tanto o estado fundamental como o estado excitado tenham uma distribuição de energias. Já na fotoluminescência, devido a transferência de energia no estado excitado entre diferentes segmentos conjugados, as transições ocorrem sempre do nível vibracional

mais baixo do estado excitado para os níveis vibracionais do estado fundamental. Desta forma, as bandas vibrônicas do espectro de emissão tendem a ser mais bem resolvidas do que no espectro de absorção.

Nos sólidos, a combinação de uma densa distribuição de estados excitados com as altas frequências de colisão entre as moléculas faz com que uma rápida relaxação dos modos vibracional e rotacional ocorra de forma eficiente, em aproximadamente 10^{-11} s,²⁷ de modo que somente moléculas no nível vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado persistam por tempo suficiente para que sejam relevantes fotofisicamente. Esta é a conhecida regra de Kasha.⁹ Há exceções a essa regra, como o caso do azuleno³⁰, no qual ocorre emissão radiativa a partir do segundo estado excitado. Nesse caso a grande separação entre os níveis de energia não favorece a intersecção das superfícies de energia potencial, tornando a probabilidade de ocorrência das transições não radiativas pequena em comparação com a probabilidade da transição radiativa.

Processos não radiativos

Os processos intramoleculares, esquematizados no diagrama de Jablonski (Fig. 1.12)²⁷ envolvem o acoplamento entre os estados eletrônicos e os estados vibracionais da cadeia. Um elétron no estado fundamental, ao absorver um fóton, é promovido a um dos estados vibracionais no estado eletrônico singlete excitado, de onde relaxa não radiativamente até o nível vibracional mais baixo por meio da ativação de fônons (relaxação vibracional). Este processo é denominado conversão interna (CI) e produz um estado de mais baixa energia de mesma multiplicidade de spin.

A partir do nível mais baixo do estado singlete excitado, podem ocorrer três processos: i) radiativo, no qual o elétron emite um fóton (fluorescência), ii) um processo não radiativo chamado de cruzamento intersistema (CIS), no qual o elétron é transferido (geralmente via interação *spin-orbita*) para um estado excitado tripleto, de onde decai não radiativamente até o nível vibracional mais baixo deste estado. A partir do nível mais baixo do estado excitado tripleto, o elétron pode também decair por um processo não radiativo (CI) ou por um processo radiativo (fosforescência); e (iii) um decaimento não radiativo para o estado fundamental por CI.

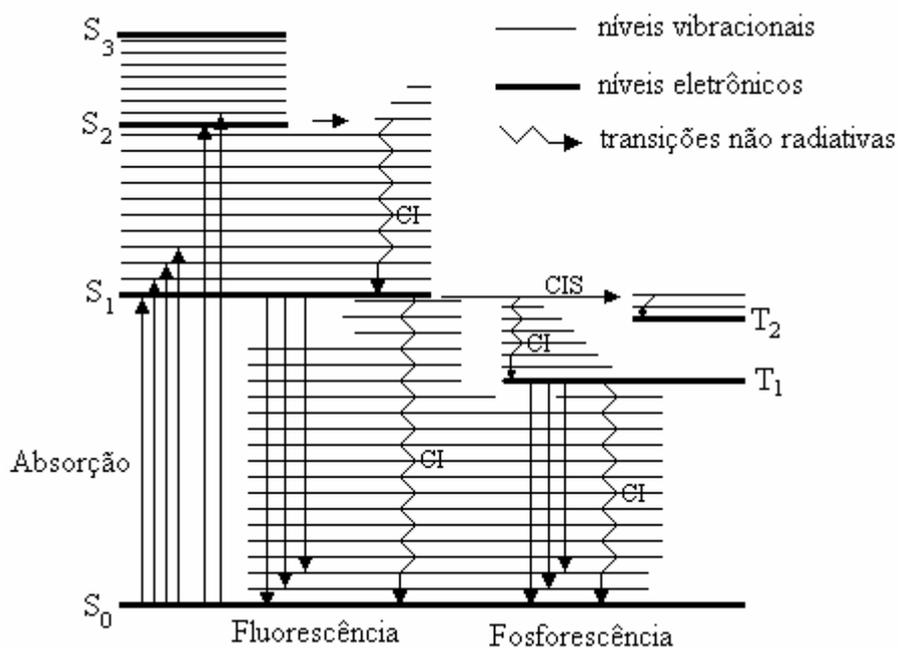


Figura 1.12: Diagrama de Jablonski: processos intramoleculares. S: estado singlete. T: estado tripleto.²⁷

Os processos intermoleculares se caracterizam pela transferência de energia entre os segmentos conjugados da cadeia polimérica sem que haja conversão da energia eletrônica em energia térmica³¹. Podem ser de dois tipos: i) transferência de energia tipo Dexter, na qual a migração de energia resulta da doação da energia de uma molécula doadora excitada para outra molécula receptora no estado fundamental

devido à superposição espacial de seus orbitais (por exemplo, em uma colisão entre moléculas). Tipicamente ocorre a certas distancias (~ 1 nm); ii) transferência do tipo Förster, ou transferência de energia ressonante (RET), na qual as moléculas doadoras transferem sua energia para as moléculas aceitadoras via interação dipolo-dipolo. Esse mecanismo requer que haja superposição entre os espectros de emissão eo doador e o de absorção do receptor, embora não seja um processo radiativo de emissão e re-absorção. Tipicamente esse mecanismo é de longo alcance (~ 10 a 100 Å).

1.4 – Revisão de alguns trabalhos experimentais

As abordagens teóricas baseiam-se no fato de serem os polímeros conjugados constituídos por longas cadeias formadas por segmentos conjugados de vários comprimentos conectados entre si. Nos polímeros reais fatores como defeitos provenientes do processo de síntese, resíduos do solvente, segmentos não convertidos do precursor, impurezas, comprimentos de conjugação limitados devido a cadeias finitas, grupos laterais, interações entre cadeias ou mesmo ligações químicas diretas entre as cadeias, complicam o seu estudo.

As propriedades óticas dos polímeros conjugados têm sido extensivamente estudadas nas últimas décadas. A seguir serão descritos alguns resultados da literatura relevantes para o trabalho dessa dissertação.

1.4.1 – Polímeros em solução

A conformação das cadeias depende do solvente e da técnica de deposição utilizada ^{6, 32}. Alguns solventes como tetrahidrofurano e clorofórmio têm uma preferência pelos grupos laterais, enquanto outros, como clorobenzeno, xileno e tolueno, dissolvem principalmente o esqueleto do polímero³³. Desta maneira, a distribuição dos comprimentos de conjugação efetivos e, conseqüentemente, o perfil de emissão são alterados quando diferentes solventes são utilizados.

Estudos sobre o efeito do solvente observaram um deslocamento para o azul e um alargamento da banda de emissão com o aumento da polaridade do solvente, o que indica uma maior desordem conformacional. O aumento da concentração ocasiona um aumento da intensidade de PL, um deslocamento para o vermelho e a formação de agregados ^{7, 34, 35, 36}.

Uma vantagem do estudo de polímeros em solução é a possibilidade da preparação de soluções com variadas concentrações e solventes, o que permite um controle das interações intercadeias e entre segmentos conjugados da mesma cadeia.

1.4.2 – Polímeros na forma de filmes finos

Quando os polímeros são preparados na forma de filmes, as cadeias são densamente empacotadas, ocorrendo interações de van der Waals entre si e a superposição dos orbitais p_z das cadeias adjacentes, o que permite a movimentação dos elétrons π em três dimensões. Além disso, a conformação das cadeias na solução é parcialmente mantida nos filmes (efeito de memória) ^{7, 34}, o que resulta em diferentes conformações macromoleculares, como evidenciam estudos de microscopia de força atômica³⁷. Além disso, as cadeias tendem a se conformar de

modo que os planos dos anéis tenham a mesma direção do plano do substrato³². Num regime ideal as cadeias seriam empacotadas na direção das ligações π (pilha π) formando uma estrutura bidimensional, mas, na prática, o modo torsional de vibração faz com que os planos dos anéis de uma cadeia tenham direções diferentes entre si, impedindo um empacotamento perfeito e também diminuindo o comprimento de conjugação efetivo³⁸. Estudos de difração de raios X³² e de elétrons³⁹ mostram ainda que os polímeros conjugados apresentam domínios cristalinos imersos em regiões amorfas.

Os efeitos da conjugação no MEH-PPV foram estudados por Wood et al.⁴⁰ em cadeias parcial e totalmente conjugadas. Concluíram que os polímeros conjugados contêm quebras de conjugação de dois tipos: térmicas, as quais tendem a reduzir em número com a diminuição da temperatura; e as químicas, sempre presentes. Arnautov et al.,⁶ partir dos espectros de absorção e fotoluminescência concluíram que os métodos de Evaporação Lenta do Solvente (SSE) e drop-casting produzem filmes com cadeias conjugadas mais longas e mais ordenadas comparadas com os métodos de dip-coating e spin-casting.

Estudos sobre os processos radiativos e não radiativos no PPV⁴¹, mostram que o tamanho de conjugação é um fator relevante na descrição dos processos fotofísicos. A relaxação térmica no MEH-PPV⁵ foi estudada por várias técnicas, entre as quais ressonância magnética nuclear (RMN) e fluorescência, identificando dois tipos de relaxação estrutural: i) transição vítrea (relaxação α), que ocorre em aproximadamente 330 K e ii) relaxação β , que ocorre em torno de 210 K. Ambos os processos alteram o espectro de emissão. Os efeitos da pressão sobre as propriedades óticas do MEH-PPV foram estudados por Tikhoplav e Hess.⁴², observando que ocorre uma diminuição da intensidade de PL com o aumento da pressão, o que pode

ser explicada pela formação de excímeros não emissivos. Estudos dos efeitos da intensidade de excitação, por Sheridan et al⁴³ mostraram que a baixas intensidades (0.05mJ/pulso) o espectro tem a forma usual enquanto a altas intensidades (0.15mJ/pulso), aparece um pico estreito no espectro, devido à emissão estimulada, que amplifica a região mais intensa do espectro de PL. Hayes et al⁴⁴ relatou, em um trabalho sobre fotoluminescência resolvida no tempo, resultados para fotoexcitação em 3.06 eV (404.41 nm). Nesse artigo, a luminescência é atribuída à emissão de éxcitons a partir do estado singleto mais baixo e a relaxação energética ocorre na escala de femtossegundos. Ocorre também uma migração dos éxcitons dos segmentos mais curtos (maior energia) para os mais longos. Desta maneira, concluíram que a excitação de um elétron para um estado vibracional mais alto de um nível energético relaxa até o estado vibracional mais baixo.

No caso de um elétron excitado para um segundo estado excitado, de mais alta energia, a relaxação vibracional para o estado mais baixo pode ocorrer se houver a sobreposição dos níveis vibracionais dos dois estados. Apesar do grande volume de estudos sobre as propriedades emissivas do PPV e derivados, todos enfatizam o espectro visível. A questão que se apresenta é então se a relaxação a partir das bandas mais altas sempre ocorre por processos não radiativos até a mais baixa, ou se processos radiativos com tempos de vida comparáveis àqueles também podem acontecer, havendo emissão no ultravioleta. Esta é a motivação deste trabalho.

1.4.3 – Filmes estirados

A desordem dos sistemas poliméricos pode ser reduzida com o alinhamento e estiramento das cadeias. Desta forma, o início da absorção é deslocado para o vermelho e a definição da estrutura vibracional é realçada.

O efeito do ordenamento das cadeias e da polarização da luz sobre a absorção e sobre a PL na região do visível no MEH-PPV foi estudado por Hagler et al⁴⁵. A absorção do MEH-PPV estirado foi estudada por Miller et al⁸ em uma ampla faixa espectral. Foi analisada a polarização das bandas em relação ao ordenamento das cadeias e os resultados foram comparados com os resultados teóricos dos vários modelos, mostrando que o espectro de absorção do MEH-PPV é formado por quatro bandas, sendo três no ultravioleta. A PL no visível do PPV, produzido a partir de diferentes técnicas de preparação, foi estudada por Cazati⁴⁶, concluindo que a polarização da fotoluminescência visível ocorre sempre no sentido do estiramento das cadeias.

1.4.4 – Fotodegradação

Um outro fator muito importante que altera a estrutura química e, conseqüentemente, a estrutura eletrônica é a fotodegradação dos polímeros conjugados quando expostos à luz na presença de oxigênio. A fotodegradação é um processo fotoquímico que resulta na quebra da cadeia no grupo vinil dos derivados de PPV, com formação de grupos carbonila. Assim, há uma diminuição do comprimento de conjugação, deslocando o máximo de absorção para menores comprimentos de onda (maior energia) e alterando o espectro de luminescência. A fotodegradação pode ser prevenida com a preparação das amostras em atmosfera

inerte e com a proteção contra radiação UV⁴⁷. Nos experimentos de espectroscopia, em geral as amostras são iluminadas em vácuo para eliminar o problema da fotodegradação.

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA

2.1 – MEH-PPV

Foram estudadas as propriedades emissivas de filmes finos do polímero conjugado MEH-PPV, cuja estrutura química é mostrada na Figura 2.1.

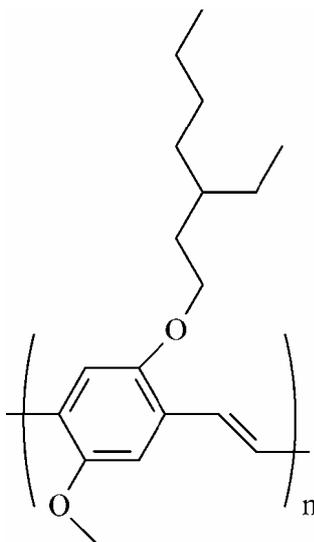


Figura 2.1: Estrutura química do MEH-PPV.

O MEH-PPV é um derivado obtido por meio da rota da cadeia lateral⁴⁸, a qual envolve a polimerização de um monômero contendo grupos laterais que induzem a solubilidade do polímero final. Assim, ele poderá ser depositado na forma de filme fino sem a necessidade da etapa de conversão.

Foi utilizado um polímero comprado da Aldrich, com um peso molecular $M_n = 86.000$ g/mol.

2.2 – Preparação das amostras

Foram estudadas três amostras: uma solução de MEH-PPV, um filme depositado por *spin-casting* e um filme auto-sustentável depositado por *drop-casting*.

Preparação das soluções

Para todas as amostras foi usado o clorofórmio como solvente. A preparação das soluções para todas as amostras foi feita em atmosfera inerte (N_2) e umidade relativa do ar de aproximadamente 10%. O clorofórmio foi degaseificado com fluxo de N_2 . Para a amostra em solução foi usada uma concentração de 0.03 g/l, e para preparação das amostras *spin-cast* e *cast* a concentração utilizada foi de 6 g/l (0.6 % w/v). O MEH-PPV foi dissolvido durante pelo menos 12 horas em agitação constante.

Método *Spin-casting*

No método de *spin-casting*, o polímero em solução é gotejado no centro do substrato e submetido a forças centrífugas pelo *spinner*. A espessura do filme formado por esta técnica depende da volatilidade do solvente, da viscosidade e concentração da solução, do tempo e velocidade angular da rotação. Para a deposição das amostras de MEH-PPV foi utilizado um *spinner* a vácuo, PHOTO-RESIST

SPINNER da Headway Research Inc., com controle da velocidade e do tempo de rotação.

A amostra foi feita com duas deposições sequenciais (na tentativa de se obter um filme mais espesso) a 300 rpm sobre substrato de quartzo, por 120 segundos, no ambiente do laboratório.

Método *Casting*

No método de *casting*, o polímero em solução é gotejado no substrato e o filme é formado pela evaporação do solvente.

Foi usado um substrato de vidro não hidrofílico, lavado apenas com água e detergente. A deposição foi feita da seguinte maneira. Num suporte de vidro nivelado, foi colocado o substrato e, em seguida, gotejada a solução. O substrato foi coberto com uma placa de Petri recoberta com papel alumínio, para que se tornasse opaca. Outra placa de Petri com clorofórmio foi colocada ao lado da primeira, para que houvesse um ambiente do próprio solvente. As duas placas foram cobertas com uma redoma de vidro e tudo coberto com um tecido preto, para que não houvesse incidência de luz no sistema. A temperatura no ambiente do laboratório foi mantida a 21° C.

Após a evaporação do solvente, em aproximadamente doze horas, o filme foi descolado do substrato de modo que se obteve um filme auto-sustentável, com uma espessura média de $8 \pm 2 \mu\text{m}$ (medida em um perfilômetro M μ - Checker Mitutoyo).

2.3 – Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de absorção ótica, fotoluminescência (PL) e fotoluminescência de excitação (PLE). Os filmes foram mantidos em um criostato sob vácuo (pressão $< 10^{-3}$ torr) para prevenção da foto-oxidação. As janelas do criostato eram de quartzo, para permitirem as medições no ultravioleta. Para a amostra em solução foi utilizada uma cubeta de quartzo de 1mm de espessura.

Absorção ótica

As medições de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro UV-vis Hitachi U-2001 no intervalo de 190 nm a 1100 nm. Para que fosse considerada apenas a absorção do polímero, o espectro de absorção da amostra *spin-cast* foi corrigido com a subtração do espectro de absorção do substrato, e o espectro da amostra em solução foi corrigido com a subtração da absorção da cubeta com clorofórmio.

As amostras foram posicionadas de modo que sua superfície formasse um ângulo de aproximadamente 30° com o feixe de luz incidente, pois essa foi a geometria experimental utilizada nas medidas de PL. Conforme mencionado a seguir, esses espectros de absorção serão utilizados apenas para a normalização dos resultados de PL e não para a caracterização do polímero, visto que existem inúmeros trabalhos sobre absorção de polímeros conjugados e o espectro do MEH-PPV já é bem conhecido na literatura.

Fotoluminescência

As medições de fotoluminescência foram feitas com um criostato acoplado a um espectrofluorímetro Shimadzu modelo RF-5301PC com um intervalo de comprimento de onda de excitação de 220 nm a 750 nm, e de detecção de 220 nm a 900 nm. As amostras foram posicionadas de modo que sua superfície formasse um ângulo de aproximadamente 30° com o feixe de luz incidente. As medições foram realizadas na face frontal do filme.

Com excitação no visível, luz ultravioleta correspondente ao segundo harmônico do visível também chegaria à amostra, mas foi bloqueada com um filtro passa-baixa de vidro com $\lambda_{\text{cutoff}} = 295$ nm. O espectrofluorímetro normaliza o espectro medido pela intensidade incidente na amostra, de modo que variações na potência emitida pela lâmpada não afetem o espectro medido, e permitindo assim a comparação quantitativa entre os espectros de PL com diferentes comprimentos de onda de excitação. A abertura das fendas de excitação e de emissão, para todas as medidas, foi tal que a resolução espectral era de 3 nm. Os espectros de fotoluminescência foram também normalizados pela transmitância (T) da amostra no comprimento de onda de excitação, dividindo-se o espectro por $1 - T$, de modo a considerar somente a luz efetivamente absorvida pelo polímero (desprezou-se a pequena reflexão na amostra). Dessa forma, todos os espectros medidos podem ser comparados quantitativamente mesmo para diferentes amostras e diferentes comprimentos de onda de excitação.

Foram feitas medições da luminescência em função do comprimento de onda e da temperatura, para comprimentos de onda de excitação de 220 nm a 600 nm nas amostras em solução e *spin-cast*, e de 220 a 640 nm na amostra *cast*. A temperatura

do criostato foi variada da ambiente, ~ 298 K, até aproximadamente 50 K. As medições foram feitas à temperatura ambiente e à temperatura mais baixa permitida pelo criostato.

Fotoluminescência de excitação (PLE)

O espectro de excitação é obtido medindo-se a intensidade de fotoluminescência em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação é varrido. As medições de PLE foram feitas no espectrofluorímetro já mencionado, nas mesmas conduções experimentais da PL (ângulo de incidência e resolução espectral). O fluorímetro também normaliza o espectro de PLE pelo espectro emitido pela lâmpada, de modo a eliminar distorções do espectro de excitação devido às variações da potência incidente na amostra. Novamente normalizamos também o espectro de PLE pelo espectro da transmitância da amostra (dividindo por $1-T$) para que pudéssemos fazer comparações quantitativas entre os espectros de PLE obtidos em diferentes amostras. Assim, esses espectros de PLE normalizados são medidas da eficiência de PL em função do comprimento de onda de excitação.

2.4 – Considerações experimentais

Escolha dos substratos

Uma das dificuldades encontradas foi a escolha de substratos adequados. Os substratos inicialmente escolhidos, safira sintética (corundum, Al_2O_3) e quartzo amorfo (*fused silica*, SiO_2), apesar de serem altamente transparentes no UV

(absorbância não detectável), apresentaram luminescência intensa no UV, como mostram as figuras 2.2 e 2.3.

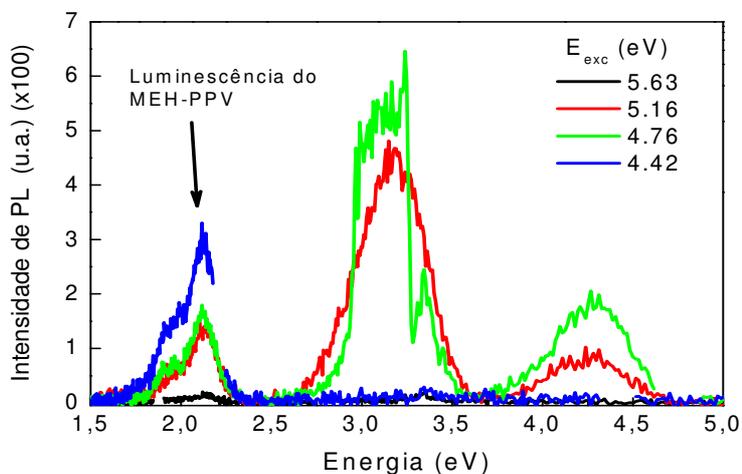


Figura 2.2: Espectros de PL do MEH-PPV depositado em substrato de quartzo amorfo (impuro).

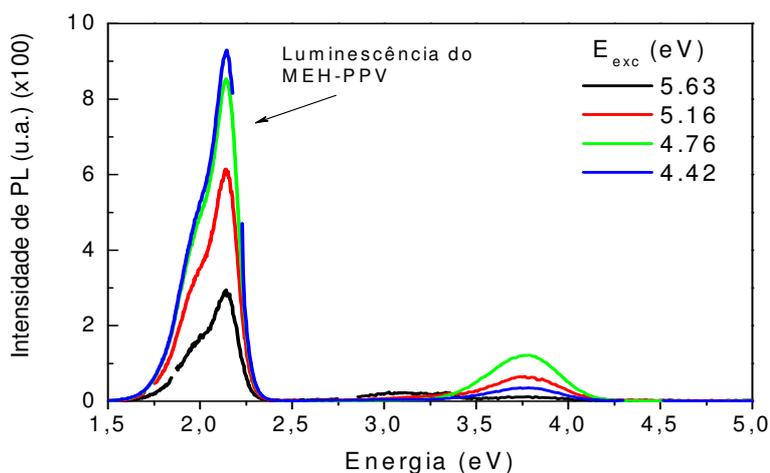


Figura 2.3: Espectros de PL do MEH-PPV depositado em substrato de safira.

Essa luminescência dos substratos apresenta picos em posições compatíveis com o esperado a partir das bandas de absorção do MEH-PPV e variam com a temperatura. Assim, passou-se um tempo considerável estudando estes espectros até descobrirmos que se tratava de um artefato. Esses estudos estão resumidos no Apêndice.

Fluorímetro

As medições no ultravioleta apresentaram algumas dificuldades. O fluorímetro é um equipamento que usa componentes refrativos (lentes) apresentando aberração cromática. Ocorre, portanto, uma considerável variação da área iluminada da amostra em função do comprimento de onda de excitação. Por esse motivo, espera-se que haja também uma variação da eficiência de detecção do fluorímetro em função do comprimento de onda de excitação. Não havendo como fazer uma correção desse efeito, ele foi desprezado.

Outro problema foi a presença de uma banda de luz branca, relativamente fraca, com um pico em aproximadamente 3.39 eV (365 nm) para comprimentos de onda de excitação menores do que 4.12 eV (300 nm), que iluminava a amostra juntamente com o comprimento de onda de excitação selecionado. Esse artefato foi crítico para o desenvolvimento do projeto. No primeiro filme estudado, relativamente espesso, havia a banda de emissão no visível, característica do MEH-PPV, e uma banda muito estreita, em torno de 3.34 (370 nm), como mostra a Fig. 2.4. Esta banda não estava sempre presente em outras amostras e mostrou-se fortemente dependente da temperatura, levando-nos a crer que se tratava de uma característica intrínseca do polímero. A energia de emissão dessa banda coincide com uma transição excitônica prevista em um dos modelos tratados na Seção 1.2 (EX_2 em 3.6 eV do modelo KB, ver Fig. 1.9). Só após um longo tempo investigando esse pico é que descobrimos que se tratava de um artefato devido ao espalhamento pelo polímero desse pico espúrio em 365 nm (3.39 eV) presente na luz de excitação.

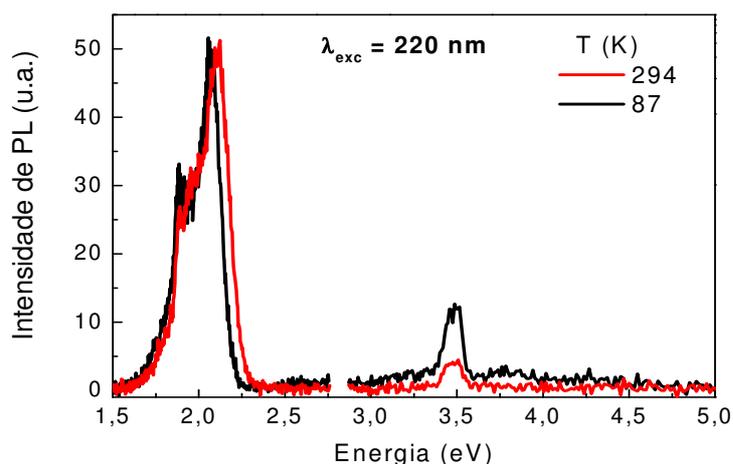


Figura 2.4: Espectros de um filme espesso de MEH-PPV depositado em substrato de quartzo cristalino.

Uma outra dificuldade foi no entendimento de como o fluorímetro realiza as correções nos espectros medidos. De acordo com o manual de instruções do fluorímetro a não uniformidade no espectro da lâmpada de Xenônio e na sensibilidade da fotomultiplicadora causam distorção no espectro. Para suprimir esses fatores, uma fotomultiplicadora monitora uma porção da luz de excitação e realimenta o sinal resultante na fotomultiplicadora de varredura da fluorescência. Este esquema é chamado de sistema de compensação da fonte de luz). Para testar se o fluorímetro faz realmente essa correção da detecção pela potência de excitação, foi utilizado um espelho na posição da amostra, formando um ângulo de 45° , de modo que fosse medido o espectro da lâmpada de Xenônio. Variou-se o comprimento de onda de excitação e mediu-se a intensidade na faixa do comprimento de onda de excitação. Com a correção, o espectro deveria apresentar uma intensidade aproximadamente constante. No entanto, como mostra a Figura 2.5, apesar da normalização ocorre uma variação da intensidade dependendo do comprimento de onda de excitação.

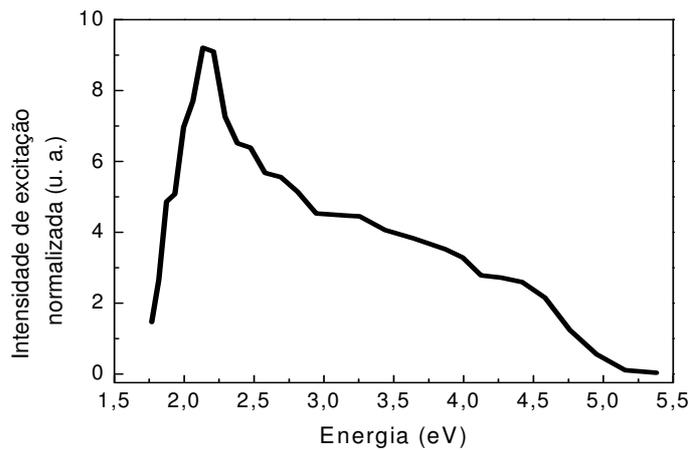


Figura 2.5: Espectro da intensidade da excitação normalizada.

Nota-se que ocorre uma subida brusca da eficiência de detecção de 1,7 a aproximadamente 2,2 eV seguida por um decréscimo lento até em torno de 4,5 eV, ponto a partir do qual ocorre uma queda bastante acentuada. Para verificar o que ocorre nessa faixa de energia (4,5 – 5,6 eV) foi utilizado um fotodiodo na posição da amostra. Dessa forma mediu-se a potência de excitação em função do comprimento de onda. O espectro obtido, corrigido pela curva de resposta do fotodiodo, é mostrado na Figura 2.6.

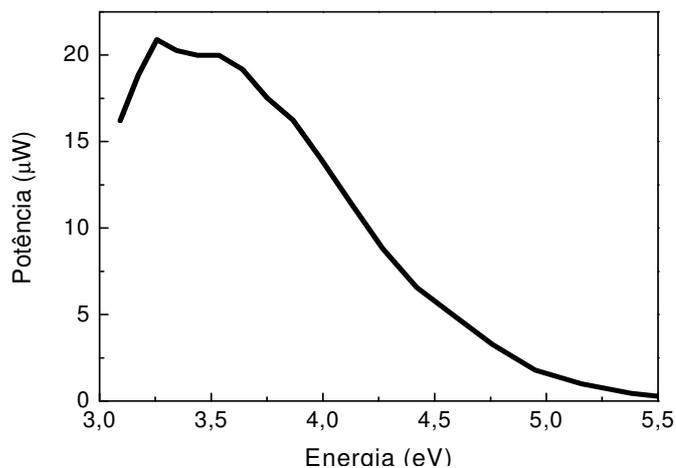


Figura 2.6: Espectro da potência de excitação em função da energia de excitação.

Observa-se uma queda mais gradual na potência de excitação medida com o fotodiodo calibrado do que com o próprio fluorímetro (Fig. 2.5). Além disso, esse efeito da variação da potência incidente deveria estar sendo normalizado, de acordo com o manual do instrumento.

A partir da informação de que é feita a normalização da detecção pela potência incidente, mas observando-se que a intensidade medida pelo fluorímetro (Fig. 2.5) não é constante, pode-se concluir que é necessário calibrar a eficiência espectral do instrumento, possivelmente devido a variações da eficiência do monocromador de detecção. Foi feita, dessa forma, a correção da eficiência de detecção utilizando o espectro de uma fonte conhecida, no caso, um corpo negro a temperatura de 3400K (lâmpada incandescente com bulbo de quartzo). A Figura 2.7 mostra os espectros do corpo negro calculado, medido e o fator de correção da detecção, no caso, a razão entre o espectro medido e o calculado.

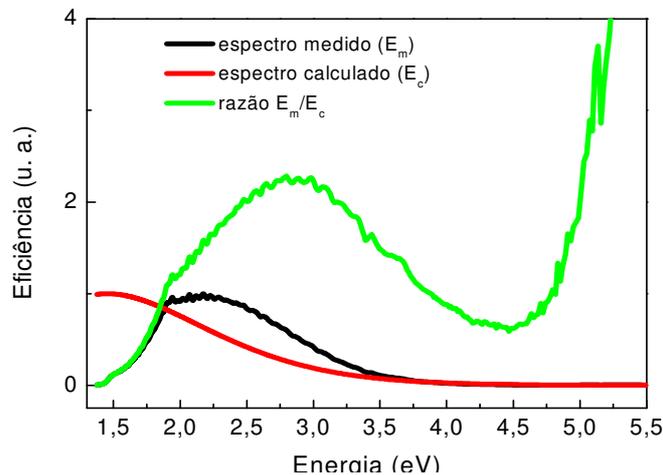


Figura 2.7: Espectro do corpo negro: medido E_m , calculado E_c e razão E_m/E_c .

A razão entre os espectros medido e calculado representa a curva de resposta do monocromador de detecção. Nessas medidas o *shutter* do monocromador de excitação permaneceu fechado. Assim, todos os espectros de PL no capítulo seguinte

foram divididos por essa curva para que se obtivessem os espectros reais. Para os espectros de excitação (PLE), a curva de correção é dada pelo espectro da Figura 2.5, já que usando um espelho metálico (assumindo refletividade constante nessa faixa espectral) a intensidade normalizada deveria ser constante em todo o espectro. Na verdade, é necessário ainda corrigir a Fig. 2.5 pela eficiência da detecção (razão E_m/E_c da Fig. 2.7), pois naquele experimento, em contraste com um espectro de PLE, o comprimento de onda de detecção era o mesmo da excitação. Assim dividimos o espectro da Fig. 2.5 pela curva verde da Fig. 2.7 para obtermos o fator de correção dos espectros de PLE, mostrado na Figura 2.8.

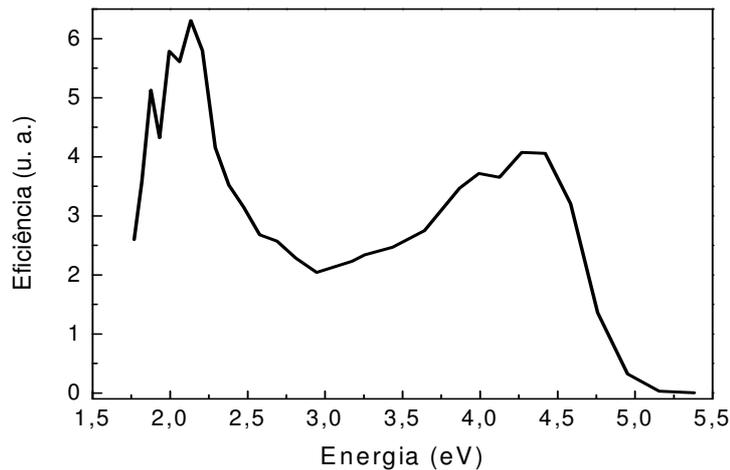


Figura 2.8: Espectro de correção da excitação da fotoluminescência (PLE).

Portanto, os espectros de PLE no próximo capítulo foram divididos por esse espectro para que se obtivesse a curva de eficiência real.

Uma restrição imposta pelo equipamento está nas dimensões do compartimento da amostra. Como foi usado um criostato para que as amostras fossem mantidas no vácuo, houve espaço apenas para o uso de filtros de atenuação, não sendo possível o desenvolvimento de experimentos com polarizadores para investigar efeitos de polarização em amostras estiradas.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Absorbância

Os espectros de absorção das três amostras são mostrados na Figura 3.1.

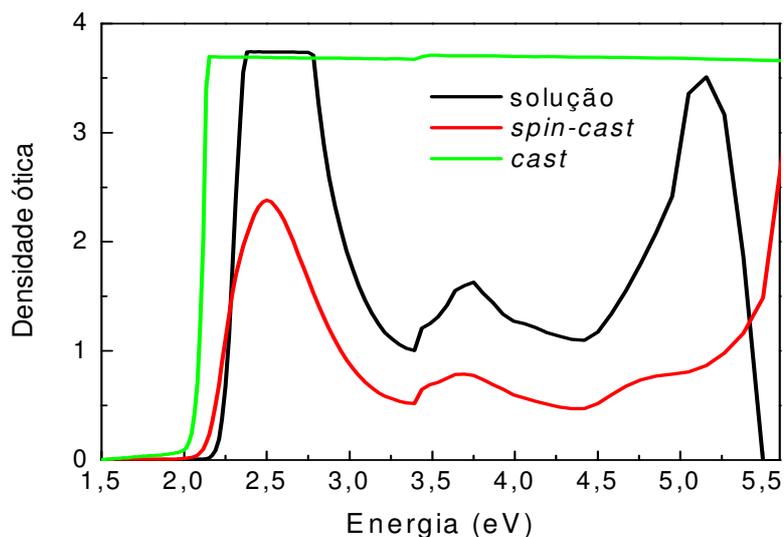


Figura 3.1: Espectros de absorção das amostras de MEH-PPV.

Os espectros apresentam quatro bandas, em 2,5, 3,7, 4,7 e ~ 6 eV), o que é um resultado compatível com resultados relatados na literatura.⁶

Os espectros das amostras em solução e *cast* apresentaram saturação devido à elevada densidade óptica determinada pela concentração da solução e espessura da cubeta (1 mm), e pela espessura do filme.

A queda brusca da absorção da amostra em solução em aproximadamente 5.1 eV é um artefato devido à absorção do clorofórmio.

Nota-se um salto em 3.44 eV nos espectros das amostras em solução e *spin-cast*. Isso se deve a uma variação de potência na troca da lâmpada do visível para o UV no espectrofotômetro em 360 nm, que não é completamente normalizada.

3.2 – Fotoluminescência (PL)

As Figuras 3.2 e 3.3 ilustram os espectros de PL da solução de MEH-PPV em clorofórmio para diferentes comprimentos de onda de excitação.

O polímero em solução apresentou o máximo de emissão da transição de zero-fônon em 2.21 eV, e uma largura de banda total a meia altura de aproximadamente 0,21 eV.

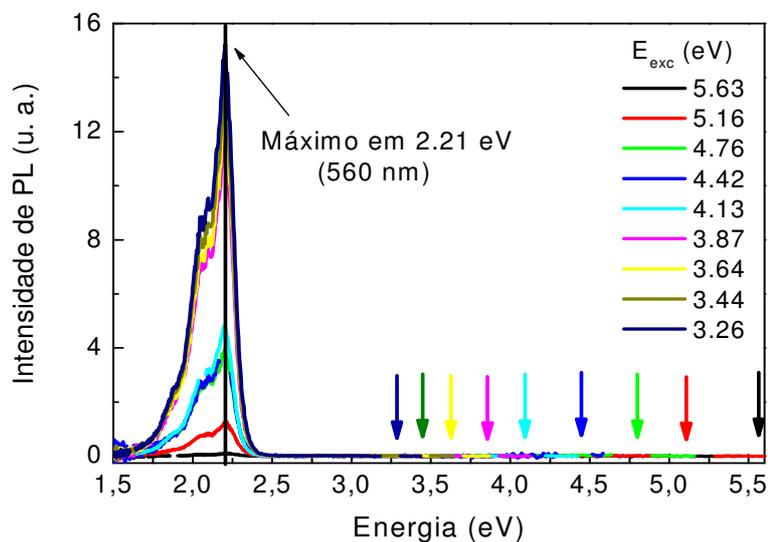


Figura 3.2: Espectros de PL da amostra em solução. Excitação de 3.26 a 5.63 eV.

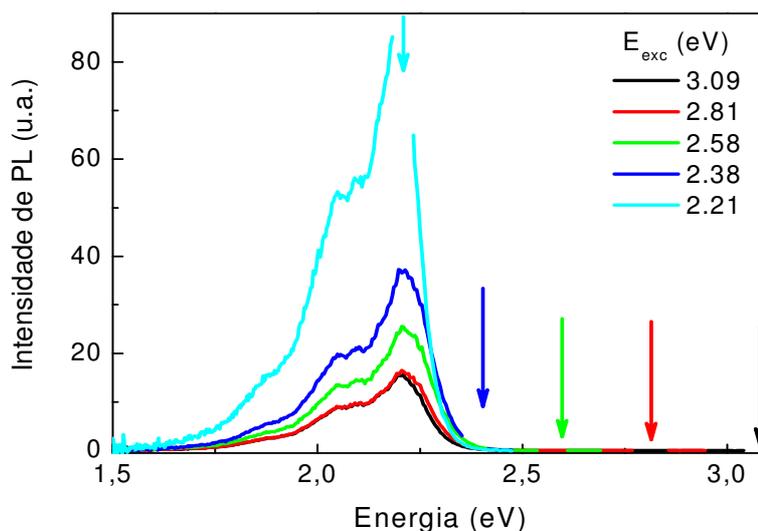


Figura 3.3: Espectro de PL da amostra em solução na faixa do visível.

O filme *spin-cast* apresentou o máximo de emissão em 2.10 eV, e uma largura de banda total a meia altura de aproximadamente 0,26 eV (Figuras 3.4 e 3.5).

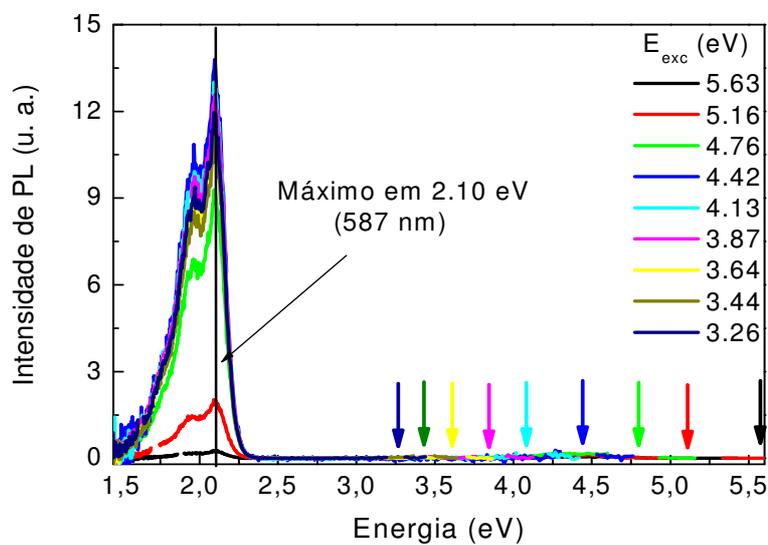


Figura 3.4: Espectros de PL da amostra *spin-cast*. Excitação de 3.26 a 5.63 eV.

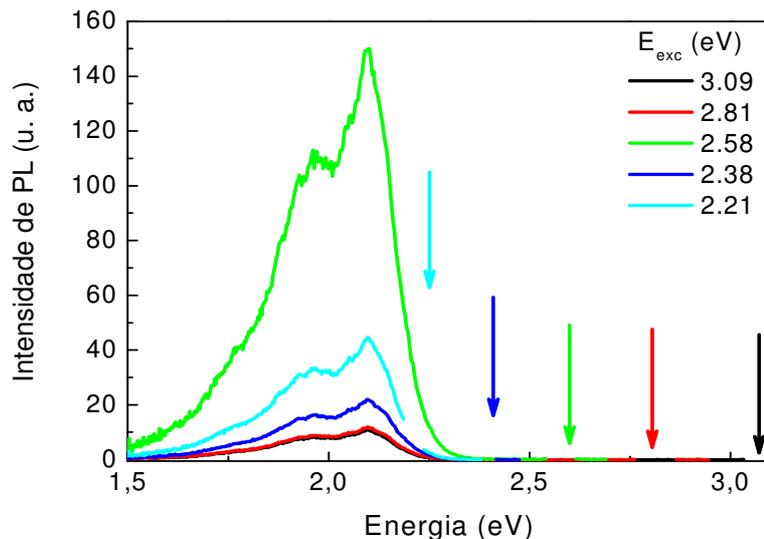


Figura 3.5: Espectro de PL da amostra *spin-cast* na faixa do visível, de 2.21 a 3.09 eV.

O filme *cast* apresentou o máximo de emissão em 2.07 eV, e uma largura de banda total a meia altura de aproximadamente 0.32 eV (Figuras 3.6 e 3.7).

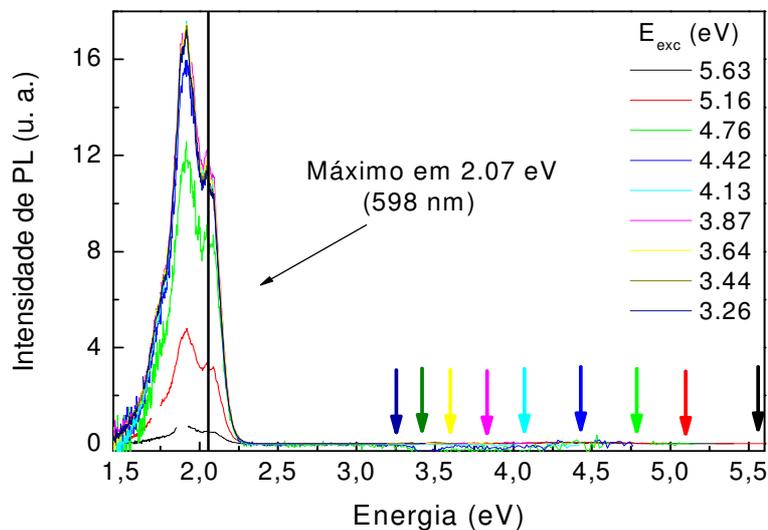


Figura 3.6: Espectros de PL da amostra *cast*. Excitação de 3.26 a 5.63 eV.

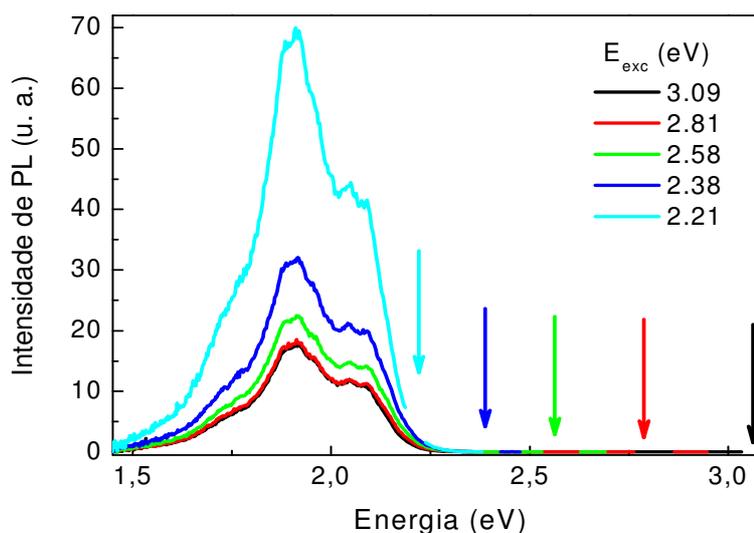


Figura 3.7: Espectro de PL da amostra *cast* na faixa do visível, de 2.21 a 3.09 eV.

Os espectros de fotoluminescência do MEH-PPV apresentaram uma forma compatível com os resultados relatados na literatura, com uma estrutura vibrônica mal resolvida, característica de um sistema polimérico desordenado (amostras não estiradas). Esse fato torna-se evidente quando se compara o espectro de PL do MEH-PPV com o do PPV ⁴¹. O PPV não possui as cadeias laterais, o que propicia um maior grau de empacotamento das cadeias, com anéis tendendo a ter seus planos paralelos à superfície do substrato, formando regiões cristalinas³².

Houve uma mudança na forma do espectro na amostra *cast*. A segunda banda vibrônica, transição 0-1, apresentou uma intensidade mais alta do que a banda 0-0. Isto se deve principalmente à mudanças conformacionais e do empacotamento das cadeias no filme³⁷, que alteram as superfícies potenciais do estado fundamental e do estado excitado, conseqüentemente alterando os fatores de Franck-Condon que determinam a forma das progressões vibrônicas. Um outro efeito que pode estar contribuindo também é a emissão de agregados.³⁴ A emissão de agregados de cadeias no filme ocorre com um significativo deslocamento para o vermelho e pode

estar se superpondo preferencialmente à transição 0-1. É sabido que filmes *drop-cast* tendem a ter mais agregados do que filmes *spin-cast*, devido à evaporação lenta do solvente.³⁰

Comparando os espectros das três amostras nota-se que, indo de uma configuração em que as cadeias estão bem distantes entre si (solução) até uma configuração em que as cadeias estão bem empacotadas (filme *cast*), ocorreu um deslocamento do máximo de emissão para menores energias e um alargamento da banda. Essa é uma evidência da maior transferência de energia em filmes do que em solução⁴⁹.

3.3 – Dependência da PL com a temperatura

As figuras 3.8 a 3.9 mostram os espectros de PL das amostras *spin-cast* e *cast* a baixas temperaturas. A amostra *spin-cast* (Fig. 3.8) apresentou, a temperatura de aproximadamente 50 K, máximo de emissão em torno de 2.04 eV e largura de banda total a meia altura de aproximadamente 0.23 eV. A baixas temperaturas a intensidade de PL, em geral, aumentou para toda a faixa de energia de excitação. Como pode ser visto na Figura 3.8, houve uma intensificação da transição 0-0 em relação a transição 0-1 e um leve estreitamento das bandas, resultando em uma melhor resolução das bandas vibrônicas.

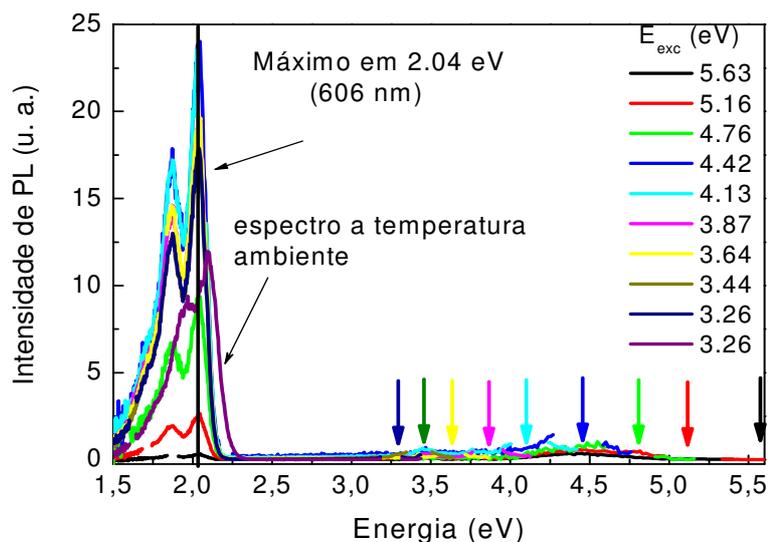


Figura 3.8: Espectros de PL da amostra *spin-cast* a 50 K.

A amostra *cast* apresentou, a temperatura de aproximadamente 50 K, máximo de emissão em torno de 2.06 eV e largura de banda total a meia altura de aproximadamente 0.32 eV. Apresentou também uma melhor resolução das bandas vibrônicas e um aumento na intensidade geral de emissão, conforme ilustrado na Figuras 3.9.

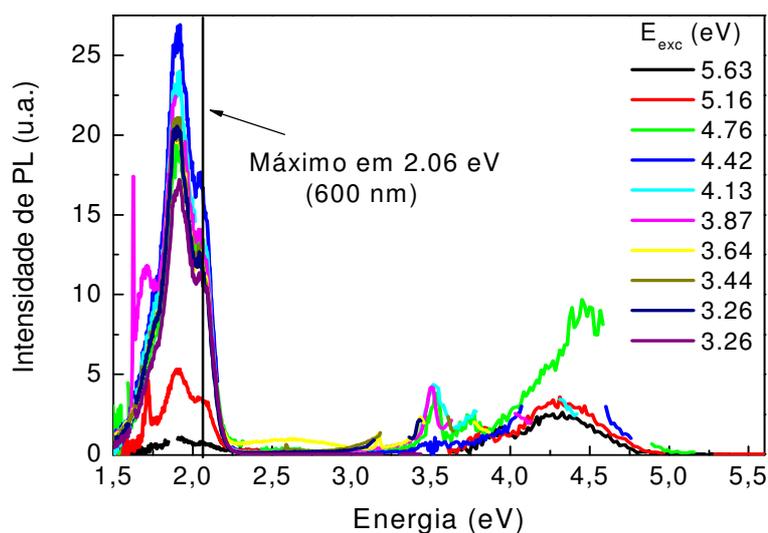


Figura 3.9: Espectros de PL da amostra *cast* a 50 K com excitação de 3.26 a 5.63 eV.

Individualmente, os espectros apresentaram um deslocamento para o vermelho, o que indica um aumento do comprimento dos segmentos conjugados devido à diminuição dos defeitos de origem térmica⁴⁰ como, por exemplo, o ângulo de torção entre os anéis. Houve também um estreitamento da largura a meia altura das bandas devido à menor desordem conformacional nos filmes, ocasionando o realce das bandas vibrônicas. Nota-se um aumento da eficiência da PL, o que indica um menor número de canais não-radiativos.⁴¹ Um fato que chamou a atenção é o maior espalhamento de luz a baixas temperaturas, que se deve ao rearranjo das cadeias, o que é o responsável pela dependência com a temperatura do pico em 3.4 eV, que é um artefato do fluorímetro.

O espectro da amostra *cast* apresentou muito espalhamento, o que se deve a maior presença de agregados e/ou regiões cristalinas no filme³⁰ e a não-homogeneidade da espessura do filme. As bandas acima de 2.25 eV observadas nas figuras 3.9 são um artefato experimental devido à variação da intensidade detectada com a diminuição da temperatura. As medidas foram realizadas primeiramente sem o filtro com $\lambda_{\text{cutoff}} = 295$ nm para todas as energias de excitação e depois repetidas com o filtro. No período entre os dois tipos de medidas, a amostra pode ter resfriado mais e, conseqüentemente, espalhado mais devido ao rearranjo das cadeias. A subtração dos dois espectros, nesse caso, não anulou o efeito do espalhamento.

3.4 – Excitação da fotoluminescência (PLE)

As três amostras apresentaram PL fortemente dependente da energia de excitação. A eficiência de PL do polímero em solução (Fig. 3.10) apresentou uma forte dependência para energias na faixa de 4.6 a 2.21 eV. Acima de 4.6 eV a eficiência cai lentamente chegando a zero em torno de 5.0 eV.

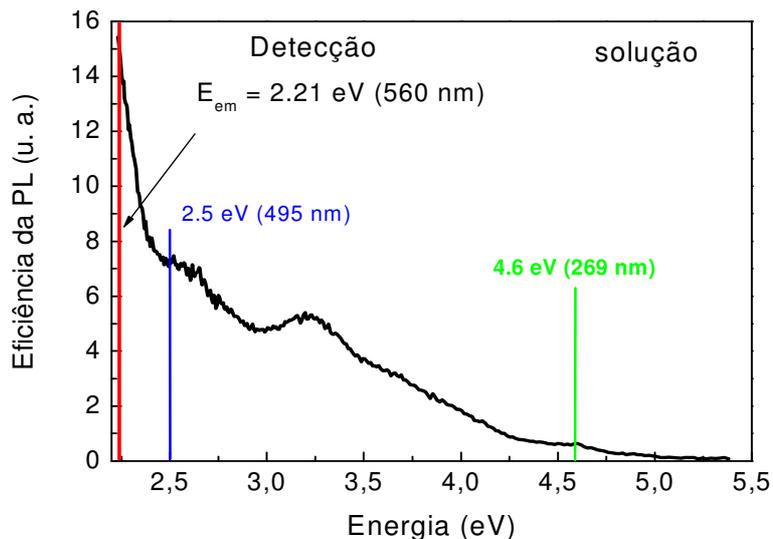


Figura 3.10: Espectro da eficiência de PL da amostra em solução.

Os polímeros na forma de filmes apresentaram uma diminuição da eficiência em relação a amostra em solução e uma maior eficiência de PL para energias de excitação mais baixas. No entanto, ocorreu também uma contribuição com energias de excitação no UV, como se pode ver em toda a região de 2.5 a 4.6 eV, região na qual a eficiência se mantém aproximadamente constante de 2.5 a 3.3 eV, caindo lentamente até 4.5 eV. Os espectros do filme *spin-cast* e do filme *cast* são mostrados nas Fig. 3.11 e 3.12, respectivamente.

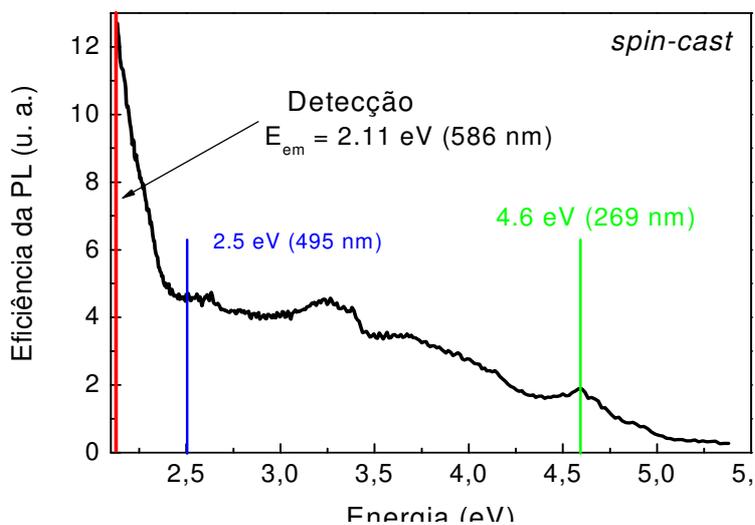


Figura 3.11: Espectro da eficiência de PL da amostra *spin-cast*.

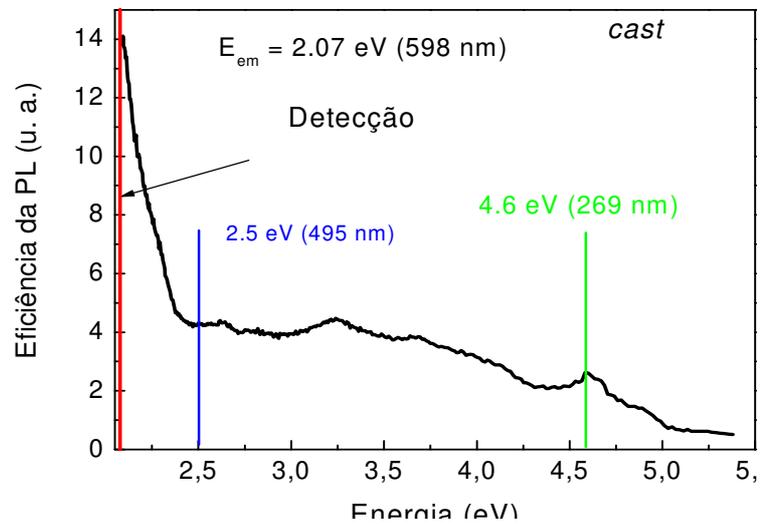


Figura 3.12: Espectro da eficiência de PL da amostra *cast*.

Em todas as amostras há uma forte diminuição da eficiência da PL para energias maiores do que 4.6 eV.

Os espectros das amostras a temperatura de 50 K, não representados, apresentaram a mesma forma, com a única diferença do aumento da eficiência de emissão.

3.5 – Discussão

Observou-se que, com excitação no UV, ocorre luminescência apenas no visível, o que indica que as excitações no UV relaxam rapidamente para a banda de energia mais baixa. No entanto, apenas uma parte das excitações no UV contribui radiativamente. A maior parte relaxa não radiativamente, como se pode observar nos espectros de PLE. Como a excitação ocorre em bandas de energia de diferentes naturezas, a relaxação não se deve apenas a conversão interna, mas também ao cruzamento intersistema, transições entre bandas e uma rápida difusão espectral

(transferência ressonante de energia). Esses processos não radiativos devem ser rápidos o suficiente para não permitirem que as excitações permaneçam por tempo suficiente em estados excitados superiores e emitam a partir daí. A forma dos espectros, para todas as amostras não depende da energia de excitação, mesmo no UV, o que indica que a PL excitada no UV deve-se aos mesmos processos que a PL excitada no visível, ou seja, as transições envolvendo os mesmos estados eletrônicos.

Os espectros de eficiência da PL de todas as amostras apresentaram um forte aumento de intensidade no intervalo de 2.5 a 2.1 eV. Esta é a região de mais baixa energia do espectro de absorção das amostras, sendo que a absorção começa no intervalo de 2.0 a 2.2 eV e tem um máximo em aproximadamente 2.5 eV. Este aumento na eficiência de PL indica que nesta região (intersecção das curvas de PL e de absorção, como mostra a Figura 3.13) não ocorrem muitas perdas energéticas por processos não-radiativos, ou seja, a eficiência quântica tende a aumentar para excitação abaixo de 2.5 eV. Pode-se dizer que a luminescência é mais eficiente quando ocorre de forma ressonante com a absorção.

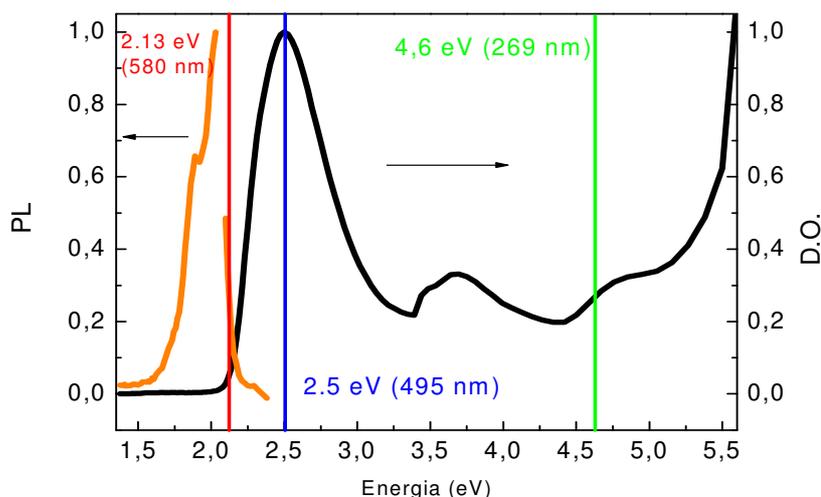


Figura 3.13: Espectros de PL e de absorção da amostra *spin-cast*.

Na região de 4.6 a 2.5 eV, a eficiência cai lentamente nos filmes e mais rapidamente na amostra em solução, provavelmente devido a dinâmica de interação entre polímero e solvente, o que propicia a ocorrência de processos não-radiativos. Isso indica que, com excitação em energias acima da primeira banda de absorção, grande parte da relaxação energética ocorre por processos não-radiativos, o que tende a aumentar com o aumento da energia de excitação. Acima de 4.6 eV ocorre um decréscimo da eficiência devido principalmente a queda na eficiência de detecção do fluorímetro nessa região (como discutido no Capítulo 2).

Quando se passou do estudo do polímero em solução para filme ocorreu um deslocamento do máximo de emissão para baixas energias. Isso indica que, à medida que aumenta a desordem conformacional, de uma configuração de cadeias bem diluídas para a de um filme espesso, ocorreu uma diminuição da largura do *gap* de energia. Um outro efeito da desordem que se pôde observar é o alargamento das bandas de emissão.

Com a diminuição da temperatura, ocorre uma intensificação da fotoluminescência, o que indica que os caminhos de decaimento não-radiativo diminuem. Ao mesmo tempo, ocorre um deslocamento do espectro para o vermelho, o que indica um aumento do comprimento dos segmentos conjugados devido à menor desordem conformacional das cadeias.

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi o estudo da fotoluminescência excitada no UV e dos processos de relaxação de energia do MEH-PPV. Estudou-se a PL de três amostras preparadas por diferentes técnicas. As amostras foram fotoexcitadas na faixa de energia do ultravioleta (5.6 eV) ao visível (2.0 eV). A dependência da PL com a temperatura foi estudada em duas temperaturas, 50 K e temperatura ambiente.

A partir dos resultados obtidos pode-se chegar a algumas conclusões gerais. Os espectros de absorção têm essencialmente a mesma forma, independentemente das características estruturais dos filmes, apresentando apenas um pequeno deslocamento para o vermelho e ligeiro alargamento em relação ao espectro de polímeros em solução. As propriedades de emissão, por outro lado, são fortemente dependentes das características morfológicas, da energia de excitação e da temperatura. A excitação no ultravioleta abre novos canais de relaxação energética não-radiativa nesses polímeros, de modo que apenas uma parte das excitações com energia acima da banda de absorção principal relaxa para formar o éxciton singlete de menor energia e produzir a luminescência visível. Desta maneira, apesar do MEH-PPV apresentar três bandas de absorção no UV, há considerável superposição espectral das mesmas para que ocorram transições interbandas e, conseqüentemente,

um aumento dos canais de relaxação não-radiativa. Isto explica a queda na eficiência quântica com excitação no UV, conforme espectros de PLE, e a ausência de PL a partir de estados excitados superiores como, por exemplo, do estado excitônico EX₂ pelo modelo KB. Pode-se, portanto, concluir pela validade da regra de Kasha no caso do MEH-PPV e provavelmente em todos os outros polímeros conjugados.

Com base nos resultados obtidos, uma série de experimentos poderia auxiliar o entendimento das propriedades emissivas do MEH-PPV. Um exemplo é a generalização dessas conclusões para outros polímeros conjugados com estrutura química diferente, por exemplo, os polifluorenos. Além disso, a partir da informação de que os processos não-radiativos envolvendo as bandas no UV ocorrem de forma muito rápida, impedindo a permanência das excitações por tempo suficiente nos estados excitados de maior energia, experimentos de espectroscopia ultra-rápida podem dar informações sobre a dinâmica e os mecanismos de decaimento dos éxcitons mais energéticos.

Durante o desenvolvimento do projeto, a parte experimental mostrou-se mais crítica do que se pensava anteriormente. Dificuldades na escolha de um substrato adequado e com o funcionamento do fluorímetro na faixa do UV tomaram grande parte do tempo dedicado ao projeto. Assim, além dos resultados científicos, o desenvolvimento deste projeto de mestrado proporcionou experiência nas principais técnicas de caracterização ótica, assim como nas técnicas de preparação de filmes poliméricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CHIANG, C.K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, vol.39, p.1098-1101, 1977.
- 2 BURROUGHES, J.H. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, vol.347, p.539-541, 1990.
- 3 LEVINE, I.N. (1991). *Quantum Chemistry*. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, vol. 102.
- 4 KIESS, H.G. (1992). *Conjugated conducting polymers*. Berlin, Springer-Verlag.
- 5 COSSIELO, R. F. et al. Photoluminescence and Relaxation Processes in MEH-PPV. *Macromolecules*, vol.38, p.925-9, 2005.
- 6 ARNAUTOV, S.A. et al. Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation. *Synthetic Metals*, vol.147, p.287-291, 2004.
- 7 COSSIELO, R.F.; AKCELRUD, L.; ATVARS, T.D.Z. Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.16, n.1, p.74-86, 2005.
- 8 MILLER, E.K. et al. Polarized ultraviolet absorption of highly oriented poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl)-hexyloxy) paraphenylene vinylene. *Physical Review B*, vol.59, n.7, p.4661-4664, 1999.
- 9 KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society*, vol.9, p.14-19, 1950.
- 10 BRADY, J.E. (1986). *Química geral*. 2 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos.
- 11 ATKINS, P.W; FRIEDMAN, R.S. *Molecular Quantum Mechanics*. 3.ed Oxford, University Press.
- 12 PEIERLS, R.E. (1955). *Quantum theory of solids*. Oxford, Clarendon Press.
- 13 FRIEND, R.H. (1984). *Electronic properties of conjugated polymers*. In: Physics and chemistry of electrons and ions in condensed matter. D. Reidel Publishing Company.

- 14 CHANG, R et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. *Chemical Physics Letters*, vol.317, p.142, 2000.
- 15 CORNIL, J.; BELJONNE, D.; BRÉDAS, J.L. Nature of optical transitions in conjugated oligomers. I. Theoretical characterization of neutral and doped oligo(phenylenevinylene)s. *J. Chem. Phys.*, vol.103, n.2, p.834-840, 1995.
- 16 CORNIL, J. et al. Optical absorptions in poly(paraphenylene vinylene) and poly(2,5-dimethoxy-1,4-paraphenylene vinylene) oligomers. *Chemical Physics Letters*, vol.223, p. 82-88, 1994.
- 17 CHANDROSS, M. et al. Optical absorption in the substituted phenylene-based conjugated polymers: Theory and experiment. *Physical Review B*, vol.55, n.3, p.1486-1496, 1997.
- 18 KÖLLER, A. et al. Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors. *Nature*, vol.392, p.903-6, 1998.
- 19 SU, W.P.; SCHRIEFFER J.R.; HEEGER A.J. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, vol.22, n.4, p.2099-2111, 1980.
- 20 RICE, M.J.; GARTSTEIN Yu.N. Excitons and interband excitations in conducting polymers based on phenylene. *Physical Review Letters*, vol.73, n.18, p.2504-7, 1994.
- 21 GARTSTEIN, Yu.N.; RICE, M.J.; CONWELL, E.M. Electron-hole interaction effects in the absorption spectra of phenylene-based conjugated polymers. *Physical Review B*, v.52, n.3, p.1683-92, 1995.
- 22 GARTSTEIN, Yu.N.; RICE, M.J.; CONWELL, E.M. Charge-conjugation symmetry breaking in poly(phenylenevinylene) derivatives. *Synthetic Metals*, vol.78, p.183-6, 1996.
- 23 KIROVA, N.; BRAZOVSKII, S.; BISHOP, A.R. A systematic theory for optical properties of phenylene-based polymers. *Synthetic Metals*, vol.100, p.29-53, 1999.
- 24 RUINI, A. et al. Solid state effects on exciton states and optical properties of PPV. *Physical Review Letters*, vol.88, n.20, art.206403, 2002.
- 25 FERRETI, A. et al. Electronic properties of polymer crystals: the effect of interchain interactions. *Physical Review Letters*, vol.90, n.8, art.086401, 2003.

- 26 CORNIL, J. et al. Interchain interactions in π -conjugated oligomers and polymers: a primer. *Synthetic Metals*, vol.119, p.1-6, 2001.
- 27 HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D. (1989) *Symmetry and Spectroscopy*. New York, Dover Publications, Inc.
- 28 SALANECK, W.R.; FRIEND, R.H.; BRÉDAS, J.L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. *Physics Reports*, vol.319, p.231-251, 1999.
- 29 MIELENZ, K.D. (ed.). (1982) *Measurement of photoluminescence*. New York, Academic Press.
- 30 BEER, M.; LONGUET-HIGGINS, H.C. Anomalous Light Emission of Azulene, *Journal of Chemical Physics*, vol.23, n.8, P.1390-1, 1955.
- 31 GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry*. Cambridge University Press, 1987.
- 32 YANG, C.Y. et al. Microstructure of thin films of photoluminescent semiconducting polymers, *Polymer*, vol.39, n.11, p.2299-2304, 1998.
- 33 NGUYEN, T-Q. et al. Controlling interchain interactions in conjugated polymers: The effects of chain morphology on exciton-exciton annihilation and aggregation in MEH-PPV films. *J. Phys. Chem. B*, vol.104, p.237-255, 2000.
- 34 NGUYEN, T-Q.; DOAN, V.; Schwartz, B.J. Conjugated polymer aggregates in solution: Control of interchain interactions. *Journal of chemical Physics*, vol.110, n. 8, p.4068-4078, 1999.
- 35 ZHENG, M.; BAI, F.; ZHU, D. Photophysical process of MEH-PPV solution. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, vol.116, p.143-5, (1998).
- 36 YANG, L.G. et al. Concentration dependence of photoluminescence properties in poly[(2-methoxy,5-octoxy)1,4-phenylenevinylene] thin films. *Journal of Luminescence*, vol.114, p.31-8, 2005.
- 37 MARCONI, Flavia Maria. *Síntese e caracterização de polímeros com propriedades eletroluminescentes*, São Carlos, 2002. 144p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 38 BLOISE, A.C. et al. Solid-state nuclear magnetic resonance study of relaxation processes in MEH-PPV. *Physical Review B*, vol.71, art.174202, 2005.

- 39 WEIR, B. A. et al. Changes in structure and morphology in the conjugated polymer MEH-PPV. *Synthetic Metals*, vol.101, p.154-5, 1999.
- 40 WOOD, P. et al. Investigating the effect of conjugation in MEH-PPV. *Synthetic Metals*, vol.119, p.571-2, 2001.
- 41 BORGES, Célio Aécio Medeiros. *Processos radiativos e não-radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*, São Carlos, 2001. 124p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 42 TIKHOPLAV, R.K.; HESS, B.C. Effect of pressure on photoluminescence and optical absorption in MEH-PPV. *Synthetic Metals*, vol.101, p.236-7, 1999.
- 43 SHERIDAN, A.K. et al. Photophysics of an alkyl substituted poly(*p*-phenylenevinylene). *Synthetic Metals*, vol.101, p.259-260, 1999.
- 44 HAYES, G.R.; SAMUEL, I.D.W.; PHILLIPS, R.T. Exciton dynamics in electroluminescent polymers studied by femtosecond time-resolved photoluminescence spectroscopy. *Physical Review B*, vol.52, n.16, 1995.
- 45 HAGLER, T.W. et al. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. *Physical Review B*, vol.44, n.16, p.8652-8666, 1991.
- 46 CAZATI, Thiago. *Correlação entre a polarização da luz emitida e a morfologia de filmes luminescentes de poli(fenileno vinileno) e derivados*, São Carlos, 2003. 85p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 47 ATREYA, M. et al. Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-*p*-(phenylene vinylene) [MEH-PPV]. *Polymer Degradation and Stability*, vol.65, p.287-296, 1999.
- 48 HSIEH, B.R.; YU, Y.; VanLAEKEN, X.C.; LEE, H. General methodology toward soluble poly(*p*-phenylenevinylene) derivatives. *Macromolecules*, v.30, p.8094-5, 1997.
- 49 L. J. ROTHBERG et al. Photophysics of phenylene vinylene polymers. *Synthetic Metals* v.80, p.41-58, 1996.

APÊNDICE

Influência do solvente no filme

No início, surgiu uma dúvida quanto a algumas bandas no UV no espectro de PL das amostras de MEH-PPV. Para que se tivesse certeza de que as bandas não eram devidas a emissão de resíduos do solvente, foi feita a caracterização estrutural de duas das amostras por meio da técnica de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando o espectrômetro Nicolet modelo Nexus 470 *ESP*. Diferentemente da fotoluminescência, luz no infravermelho excita os níveis vibracionais das moléculas, podendo-se identificar os tipos de ligações e os elementos que compõem o material. Foi usado um substrato de NaCl e foram estudadas duas amostras de MEH-PPV, produzidas a partir de soluções em clorofórmio e xileno, para investigar a incorporação do solvente nos filmes.

A solução foi depositada sobre substrato de NaCl. Cada espectro foi medido com dezesseis varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , num total de 12 espectros que foram obtidos num período de tempo não superior a vinte minutos, durante o qual o solventes estavam evaporando. As figuras A.1 e A.2 mostram os espectros da primeira e da última medida para a solução em clorofórmio e em xileno, respectivamente. Pode-se observar uma grande diferença entre os espectros iniciais e finais de cada amostra, indicando que pudemos realmente monitorar a evaporação do solvente in situ. Os espectros finais das duas amostras são idênticos, indicando que

não há quantidade detectável de solvente no filme. Este resultado exclui a possibilidade da emissão de resíduos de solvente no filme. Outra observação é que não há absorção em torno de 1700 cm^{-1} e como grupos carbonila absorvem nesta região, os espectros indicam que as amostras não se foto-oxidaram imediatamente após a deposição, nas condições do ambiente do laboratório.

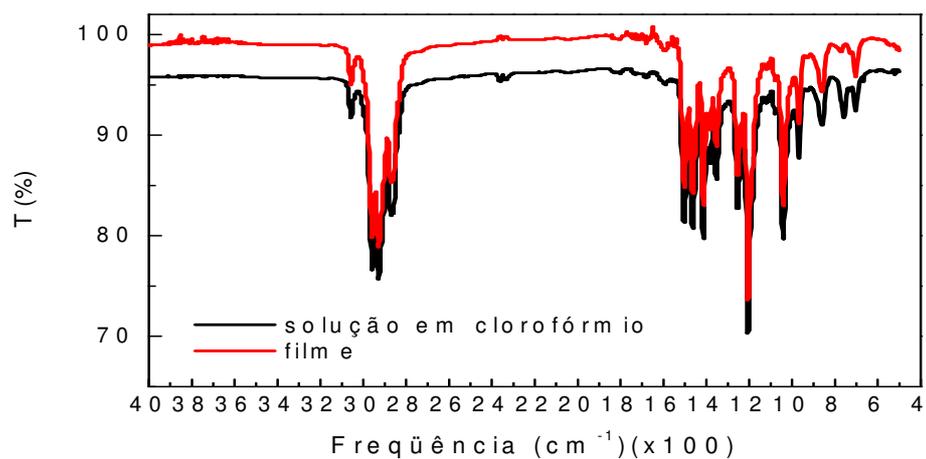


Figura A.1: Espectros de FTIR do MEH-PPV a partir de solução em clorofórmio.

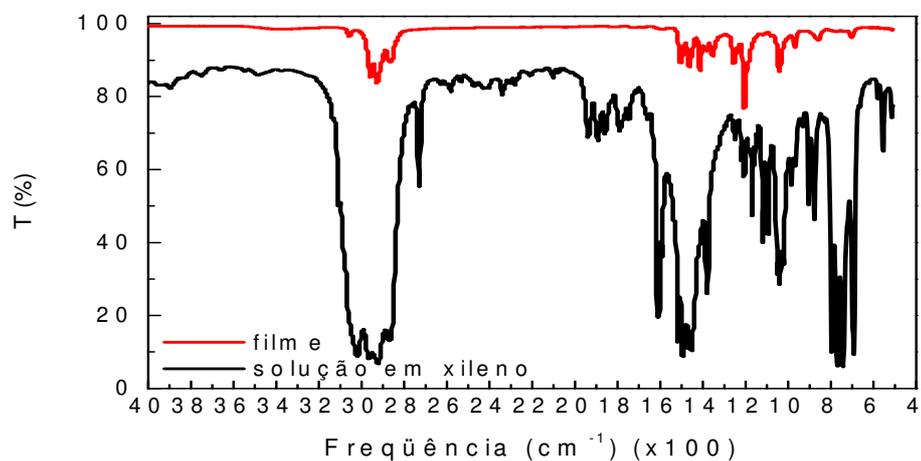


Figura A.2: Espectros de FTIR do MEH-PPV a partir de solução em xileno.

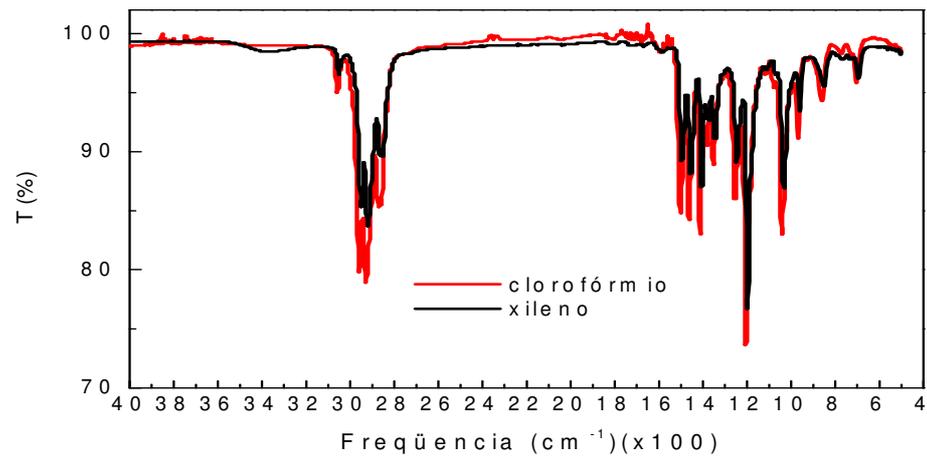


Figura A.3: Espectros de FTIR do MEH-PPV a partir de solução em: a) clorofórmio e b) xileno.

Espectros de PL dos substratos usados

Os espectros de PL do quartzo cristalino, do quartzo amorfo com impurezas e da safira (corundum) são mostrados abaixo. Os picos marcados com (*) são artefatos devido a reflexões de segunda ordem da luminescência UV no monocromador de detecção de fluorímetro.

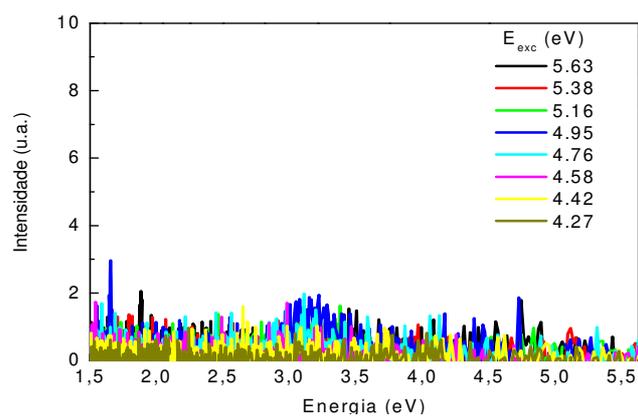


Figura A.4: Espectro de PL do quartzo cristalino.

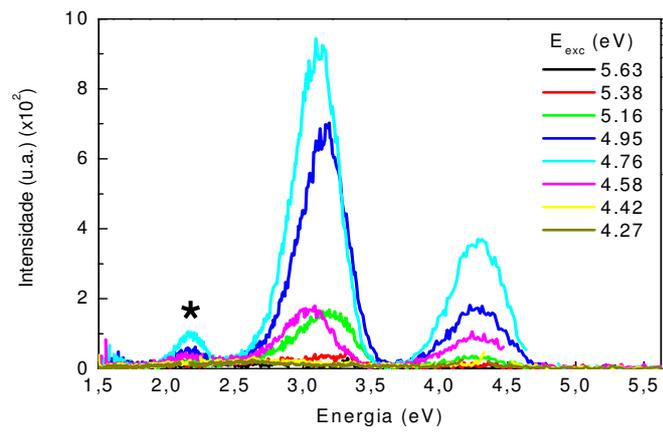


Figura A.5: Espectro de PL do quartzo amorfo.

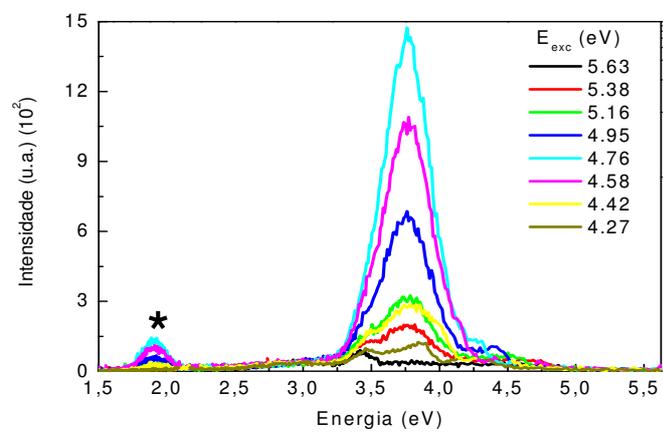


Figura A.6: Espectro de PL da safira.