



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE CAMPINAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV”

Rafael Di Falco Cossiello

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Campinas

Agosto de 2003

**Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca do
Instituto de Química da UNICAMP**

Cossiello, Rafael Di Falco

C822f Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV / Rafael Di Falco
Cossiello. – Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Polímeros conjugados, 2. Polímeros eletroluminescentes,
3. PLED. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual
de Campinas. III. Título.

"O meu pensamento está no futuro, pois é lá que passarei o resto de minha vida"

Charles Kettering

Dedico este trabalho aos meus pais Ademir e Elisabete, que sempre me apoiaram, aos meus avós Antônio e Iracema e Yolanda que muito me ensinaram e à minha linda irmã Raquel.

Agradecimentos

- A Deus.
- À minha família pelo apoio, carinho e amor.
- À Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars, minha orientadora, pela inestimável orientação, amizade e confiança depositadas em mim.
- Às professoras Leni Akcelhud e Maria Isabel Felisberti e aos professores Munir Salomão Skaf e Roberto Mendonça Faria pelas discussões, esclarecimentos e questões levantadas visando a melhoria da qualidade do meu trabalho.
- Aos companheiros do laboratório Marcelão, Walmir, Tatiana e Sahori que muito me ensinaram.
- A todos os meus amigos pelas valiosas contribuições e apoios oportunos.
- Aos técnicos do Instituto de Química da Unicamp Mário, Cláudia, Fontana, Dircilei, Sônia e a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desta dissertação.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro aos projetos do grupo.
- Ao Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP) e ao Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT).

Rafael Di Falco Cossello

RUA VITÓRIA COLOMBO ROSSI, 100 • BAIRRO CASTELO, VALINHOS - SP
CEP: 13270-260 - TELEFONES (19): 9744-8692 / 3871-3240 / 3869-1308
CORREIO ELETRÔNICO: COSSIELLO@UOL.COM.BR
RCOSIELLO@IQM.UNICAMP.BR

INFORMAÇÕES PESSOAIS

Estado civil: Solteiro.

Nacionalidade: Brasileira.

Data de Nascimento: 07/11/1980.

Naturalidade: Campinas.

Filiação: Ademir Cossello e Elisabete Di Falco Cossello.

FORMAÇÃO

2002 – 2004 Mestrado em Físico Química sob orientação da Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars (tatvars@iqm.unicamp.br), intitulado “*Fotofísica de Polímeros Orgânicos Emissores de Luz (OLED's)*” fomentado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)

1998 – 2001 Bacharelado em Química Tecnológica pela Universidade Estadual de Campinas [UNICAMP, Campinas, SP].

TRABALHOS APRESENTADOS

1. **10/2001** Participação e apresentação no IX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp do trabalho de Iniciação Científica sob orientação do Prof. Dr. Renato Atilio Jorge (rjorge@iqm.unicamp.br) fomentado pelo PIBIC/CNPq, intitulado “*Determinação da constante de associação do alumínio com a albumina, utilizando a fosforescência do térbio*”.
2. **04/2002** Participação e apresentação no I Workshop do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP/MCT – Instituto do Milênio) realizado em Nazaré Paulista, intitulado “*Análises Físico-Química de MEH-PPV comerciais de diferentes massas molares*”.
3. **07/2002** Participação e apresentação na I Simpósio Internacional da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat – Material Research Society/Brazil) realizado em Copacabana – Rio de Janeiro – RJ, intitulado “*Photophysical and Photochemical Properties of MEH-PPV*”.
4. **04/2003** Participação e apresentação no II Workshop do Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP/MCT – Instituto do Milênio) realizado em Nazaré Paulista, intitulado “*Desdobramento Excitônico de MEH-PPV em soluções e Efeito de Memória em filmes*”.

CERTIFICADOS RECEBIDOS

1. 02 – 07/2003 Participação no Programa de Estágio Docente como monitor (aptidão G-1) remunerado na disciplina de Físico-Química “*Análise Térmica de Materiais*” do curso de Química Noturno da Unicamp, coordenado pela Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (msisabel@iqm.unicamp.br)
2. 17 – 20/07/2000 Curso SEBRAE-SP/FUNCONSABS “*Orientação para o Crédito*”, ministrado por José Carlos Bernardi com duração de 16 horas [Campinas, SP].

TRABALHOS VOLUNTÁRIOS

1. 10/2001 Membro organizador da “I Semana de Química” e responsável pela área de recursos de patrocínio realizar-se entre os dias 07 e 11 de outubro de 2001.
2. 2001 – 2002 Vice-presidente do Centro Acadêmico dos Estudos da Química da Unicamp (CAEQ).
3. 1999 – 2002 Secretário da Comissão de Formatura.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades fotofísicas do poly[2-metóxi-5-(2'-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV), um polímero conjugado que possui foto e eletroluminescência. Os polímeros comerciais de MEH-PPV, de massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹, foram caracterizados através de medidas de solubilidade, medidas térmicas (TGA, DMA, DSC), espectroscópicas (RMN ¹H, RMN-DEPT ¹³C, FT-IR, UV-VIS, Fluorescência) e de cristalinidade através da difratometria de raios-X. Inicialmente, abordou-se os conceitos acerca do mecanismo de injeção e transporte de cargas (éxcitons e pares polarônicos) utilizando os modelos da Teoria Excitônica Molecular e da Teoria de Bandas de Semicondutores. Foram investigados os efeitos da concentração sobre fotoluminescência em dois bons solventes: o clorofórmio e o tolueno. O estudo sistemático abrangeu a fotofísica de cadeias poliméricas isoladas (10⁻⁸ mol L⁻¹), passando por estados agregados (10⁻⁷, 10⁻⁶, 10⁻⁵) até estado sólido em filmes poliméricos. Verificou-se um “efeito de memória” nos filmes finos feitos a partir de soluções de clorofórmio e tolueno mesmo após toda a sua evaporação. Tanto em soluções concentradas quanto no estado sólido foi evidenciada a agregação intercadeias com a formação do excímero e diminuição do rendimento quântico de fluorescência adicionada ao deslocamento espectral, sendo explicado pelo Modelo do Desdobramento Excitônico de Kasha. Através da fluorescência com variação de temperatura foi possível estudar as relaxações poliméricas e a cinética de dissociação do excímero em altas temperaturas.

Abstract

In this work the photophysics properties of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene had been studied] (MEH-PPV), a conjugated polymer that have photo and electroluminescence. The MEH-PPV commercial polymers, molar weight 51,000, 86,000 and 125,000 g mol⁻¹, had been characterized by solubility measures, thermal measures (TGA, DMA, DSC), spectroscopic measures (RMN 1H, RMN-DEPT ¹³C, FTIR, UV-VIS, Fluorescence) and by X-rays difratometry. Initially, was used the Model of Molecular Excitonic and the Semiconductor Band Theory to understand the concepts about charge injection mechanism and charge transport (excitons and polarons pairs). The effect of the concentration on the photoluminescence in two good solvents had been investigated: the chloroform and the toluene. These systematic photophysics study started in isolated polymer chains (10⁻⁸ mol L⁻¹), through aggregates states (10⁻⁷, 10⁻⁶, 10⁻⁵ mol L⁻¹) until solid state in polymers films. Was verified a memory effect in thin films made from solutions of chloroform and toluene after its evaporation. In concentrate solutions and in the solid states the interchain aggregation forms excimer. This species reduce the fluorescence quantum yield and shift the spectral line. This phenomenon can be explained by Excitonic Model of Kasha. The fluorescence-dependence temperature shows the energy of polymers relaxation and the kinetic of excimer dissociation in high temperatures.

Índice Analítico

—	
LISTA DE ABREVIATURAS/GLOSSÁRIO.....	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XX
LISTA DE TABELAS.....	XXI
LISTA DE FIGURAS	XXII
PREFÁCIO	XXVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>Histórico</i>	1
1.2. <i>Aplicações e Perspectivas Econômicas</i>	1
1.3. <i>Arquitetura dos dispositivos de heterojunção</i>	4
1.4. <i>Fotoemissão em sistemas eletroluminescentes</i>	7
1.4.1) <i>Processo de injeção de cargas</i>	7
1.4.2) <i>Mecanismos de emissão e espécies excitadas</i>	9
1.4.2.1) <i>Momentos de transição oblíquos ao eixo dimérico</i>	12
1.4.2.2) <i>Momentos de transição paralelos ao eixo dimérico</i>	13
1.4.2.3) <i>Momentos de transição alinhados ao eixo dimérico</i>	13
1.4.3) <i>Modelo cinético para desativação</i>	15
1.4.3.1) <i>Efeito da temperatura sobre os espectros de emissão</i>	18
1.4.3.2) <i>Acoplamento vibrônico e perfil espectral</i>	20
1.4.3.3) <i>Efeito do solvente sobre os espectros eletrônicos</i>	23
1.5. <i>Efeito da conjugação sobre a estrutura eletrônica de polímeros conjugados</i>	26
1.5.1) <i>Fotoluminescência do MEH-PPV</i>	29
1.6. <i>Solubilidade de Polímeros</i>	31
2. OBJETIVOS	34
3. PARTE EXPERIMENTAL	35

3.1.	<i>Materiais Utilizados</i>	35
3.2.	<i>Preparo das amostras</i>	35
3.3.	<i>Caracterização dos materiais e dos filmes</i>	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1	<i>Caracterização das amostras de MEH-PPV</i>	40
4.1.1)	<i>Cromatografia por permeação em gel (GPC)</i>	40
4.1.2)	<i>Solubilidade</i>	41
4.1.3)	<i>Difratometria de raios – X</i>	43
4.1.4)	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	46
4.1.5)	<i>Análise Dinâmico-Mecânica</i>	47
4.1.6)	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura</i>	50
4.1.7)	<i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	51
4.1.8)	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i>	53
4.1.9)	<i>Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)</i>	54
4.2.	<i>Espectroscopia de Fluorescência</i>	59
4.2.1)	<i>Solução Diluída</i>	59
4.2.2)	<i>Efeito da Concentração</i>	64
4.2.3)	<i>Fotoluminescência dos filmes obtidos por casting</i>	67
4.3.	<i>Fluorescência dependente da Temperatura</i>	73
5.	CONCLUSÕES	85
6.	REFERÊNCIAS	88

Lista de Abreviaturas / Glossário

Agregado	Espécie que possui deslocalização da função de onda sobre vários segmentos de cadeias nos estados fundamental e excitado, pois possuem um estado eletrônico fundamental estável.
AM1	Austim Model 1 – Método semi-empírico para cálculos teóricos de orbitais moleculares
Barreira energética de Schottky	Energia dependente da superfície de contato e da função trabalho entre o metal semicondutor (Diodo de Schottky).
CI	Conversão Interna (“Internal Conversion”)
CIS	Cruzamento Intersistema (“Intersystem Crossing”)
CNDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Complete Negligible Differential Overlap”.
Contato ôhmico	Contato elétrico para o qual se mantém linear a relação entre a tensão e a corrente que o atravessa
D	Dispersidade: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$. Razão entre a massa molar média ponderada e numérica das cadeias poliméricas
DMA	Análise Dinâmico Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
Excímero	Par de moléculas idênticas que possuem interação repulsiva no estado eletrônico fundamental, mas vem a ser atrativa se uma das moléculas for excitada.
Exiplexo	Par de moléculas diferentes que possuem interação repulsiva no estado eletrônico fundamental, mas que vem a ser atrativa se uma delas for excitada
F	Fluorescência: Emissão envolvendo estados de mesma multiplicidade de spins
FOLED	Flexible Organic Light Emitting Diode
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho com aplicação da transformada de Fourier

Função Trabalho	Trabalho necessário para a retirada de um elétron da banda de valência.
Ph	Fosforescência: Emissão envolvendo estados com multiplicidade de spins
Gap	Diferença de energia entre dois estados
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
INDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Intermediate Negligible Diferencial Overlap”
IQ	Instituto de Química da Unicamp
LED	Diodo Emissor de Luz (Light Emitting Diode)
LCD	Painel de cristal líquido.
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
MEH-PPV	Poli[2-metóxi-5-(2’etilhexilóxi)-p-fenileno vinileno]
MM+	Mecânica Molecular – campo de força para otimização geométrica em cálculos quânticos
$\overline{M}_n$	Massa molar média numérica das cadeias poliméricas
$\overline{M}_w$	Massa molar média ponderada das cadeias poliméricas
NDDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Neglect of Diatomic Differential Overlap”
NDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Negligible Diferencial Overlap”
nm	Nanômetros (10^{-9} metro)
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (não polimérico)
Parâmetro de Huang-Rhys	Relaciona a energia de relaxação entre estados vibrônicos a uma dada temperatura com a frequência de acoplamento elétron-fônon.
Pixels	A menor unidade gráfica de uma imagem matricial.
PL	Fotoluminescência (“Photoluminescence”)
PLED	Diodo Orgânico Polimérico Emissor de Luz

PMMA	Poli(metacrilato de metila)
Polarônicos	Constituem elétrons e buracos (P ⁺ e P ⁻) ligados pela atração Coulombiana.
PPQ	Poli(fenilquinoxalina)
PS	Poliestireno
PVK	Poli(vinilcarbazol)
RHF	Método Hatree-Fock Restrito – as funções de ondas dos elétrons diferem na parte de spin, espacialmente são iguais.
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RV	Relaxação Vibracional
S₀	Estado eletrônico fundamental singlete
S₁	Primeiro estado eletrônico excitado singlete
SOLED	Diodo Orgânico de Matrizes Empilhadas Emissor de Luz (Stacked)
T₁	Primeiro estado eletrônico triplete excitado
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-VIS	Energia Eletromagnética compreendida entre a ultravioleta e visível
ZINDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do Zerner Model através do “Intermediate Negligible Diferencial Overlap”

Lista de Símbolos

δ	Deslocamento Químico em RMN
γ	Parâmetro de solubilidade ($\text{J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}$)
k	Constante de Boltzmann ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
λ	Comprimento de Onda (nm)
π	Orbital Molecular pi (dupla ligação)
σ	Orbital Molecular ligação interatômica sigma
τ	Tempo de meia-vida ou tempo de decaimento (s)
$\bar{\nu}$	Número de Onda (cm^{-1})
ψ	Função de Onda Eletrônica
®	Marca Registrada e Patenteada
c	Velocidade da luz no vácuo ($299.792.458 \text{ m s}^{-1}$)

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Parâmetros físicos ($\overline{M}_n, \overline{M}_w$ e D) que descrevessem o tamanho e a distribuição das cadeias poliméricas.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 2: Valores de volume molar dos grupos e do MEH-PPV.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 3: Valores das contribuições de cada grupo ligante do MEH-PPV na energia coesiva E_{co} pelos métodos de Small, Van Krevelen e Hoy.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4: Cálculo do parâmetro de solubilidade do MEH-PPV utilizando-se três métodos: Small, Van Krevelen e Hoy.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 5: Parâmetros de solubilidades de vários solventes e poder de solubilização do MEH-PPV.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 6: Valores de temperaturas de decomposição dos MEH-PPV com massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹.....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 7: Temperatura de relaxação-β, de transição vítrea e de decomposição dos MEH-PPV com massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 8: Temperaturas de transição vítrea dos filmes de MEH-PPV obtidos a partir do casting de soluções em clorofórmio e tolueno.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 9: Atribuição das bandas dos espectros na região do infravermelho para o MEH-PPV</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 10: Parâmetro de Huang-Rhys (S) e a Energia de Relaxação (E_{Rel}) para o MEH-PPV 86.000 g mol⁻¹, em soluções de clorofórmio e tolueno 10⁻⁸ mol L⁻¹.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 11: Resultados da deconvolução dos espectros de fluorescência do MEH-PPV 86.000 g mol⁻¹ em solução diluída (10⁻⁸ mol L⁻¹) de clorofórmio (A.) e em tolueno (B.)</i>	<i>63</i>

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Protótipo de um FOLED (Flexible Organic Light Emitting Diode) da Universal Display Corp. – visor flexível contido em uma caneta.....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2: CD-player DEH-P9350 e DEH-P640 da Pioneer Electronics®, cujos pixels são feitos de materiais orgânicos eletroluminescentes.....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 3: Relógio de pulso de OLED de alta definição desenvolvido pela IBM® e eMagic Corp.® utilizando a tecnologia do silício.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4: Esquema de um dispositivo eletroluminescente.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 5: Exemplo de um SOLED: sistema emissivo por deposição de multicamadas.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 6: Diagrama de energia da banda excitônica para um dímero molecular com os dipolos de transição oblíquos.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 7: Diagrama de energia da banda excitônica para um dímero molecular com os dipolos de transição paralelos.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 8: Diagrama de energia da banda excitônica para o dímero molecular com os dipolos de transição alinhados.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 9: Esquema representando um modelo cinético para processos de desativação entre um estado inicialmente excitado (X^*), uma excitação intracadeia (A^*) e um excitação intercadeia (B^*).</i>	<i>15</i>
<i>Figura 10: Esquema de curvas potenciais de energia ilustrando o princípio de Frank-Condon para uma transição vibrônica vertical. A maior superposição das funções de ondas entre $S_{0,v=0}$ e $S_{1,v=n}$ permite uma maior probabilidade de transição vibrônica.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 11: Representação esquemática da variação de energia dos níveis eletrônicos fundamental S_0 e excitado S_1 de um cromóforo em função da polaridade de solventes.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 12: Orbitais π HOMO e LUMO ao longo de um segmento de cadeia polimérica do PPV.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 13: Estruturas moleculares otimizadas de segmentos de cadeia do MEH-PPV alinhadas e com defeitos, formando ligações cis e saturadas (esquerda). Mapa de probabilidades de encontrar o elétron e o buraco, este último sendo representado pelo ponto escuro $\{\bullet\}$ (direita).</i>	<i>28</i>
<i>Figura 14: Representação por simulação de Monte Carlo da estrutura de dois segmentos de cadeia do MEH-PPV. A distância intercadeia é de 0,405 nm. O grupamento hexilóxi foi omitido para uma melhor visualização.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 15: Estrutura química do MEH-PPV.</i>	<i>29</i>

<i>Figura 16: Níveis de energia do MEH-PPV, do ânodo ITO e do cátodo Ca no vácuo.</i>	30
<i>Figura 17: Esquema do aparato montado para medidas de fluorescência com variação de temperatura</i>	39
<i>Figura 18: Difrátogramas do MEH-PPV com as três massas molares na forma de pó.</i>	44
<i>Figura 19: Difrátogramas de raios-X do MEH-PPV, com as três massas molares, na forma de filmes preparados a partir de soluções de clorofórmio (A.) e tolueno (B.).</i>	45
<i>Figura 20: Orientação relativa de segmentos de PPV em cristais. a) corte transversal b) propagação das cadeias na direção vertical. A forma cruzada de empacotamento à 58° lembra uma espinha de peixe.</i>	46
<i>Figura 21: Curvas termogravimétricas (TGA) dos MEH-PPV de massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹. As linhas sólidas representam o processo de perda de massa, as linhas pontilhadas representam a derivada (dm/dT).</i>	47
<i>Figura 22: a) Log ϵ'; b) Log ϵ''; c) Tan δ para filmes de MEH-PPV de massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹ obtidos a partir do casting de soluções de CHCl₃.</i>	49
<i>Figura 23: Termogramas (segundo aquecimento) dos filmes de MEH-PPV preparados por casting a partir das soluções de clorofórmio (A.) e tolueno (B.).</i>	50
<i>Figura 24: Espectro de RMN de ¹H em CDCl₃ à 500MHz para o MEH-PPV.</i>	51
<i>Figura 25: Espectro de ¹³C DEPT em CDCl₃ à 500MHz do MEH-PPV.</i>	52
<i>Figura 26: Espectro vibracional na região do infravermelho do MEH-PPV 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹ utilizando-se pastilha de NaCl.</i>	53
<i>Figura 27: Espectro eletrônico de absorção eletrônica na região do UV-VIS do MEH-PPV 86.000 g mol⁻¹ em soluções de A) clorofórmio e B) tolueno em várias concentrações.</i>	54
<i>Figura 28: Espectro eletrônico de absorção na região do UV-VIS do MEH-PPV 86.000 g mol⁻¹ em solução de clorofórmio (10⁻⁷ mol L⁻¹) e em filme preparado por spin-coating.</i>	55
<i>Figura 29: Estrutura molecular no vácuo à -273,15 °C do MEH-PPV A) isotático e B) sindiotático obtidas através da otimização de geometria por mecânica molecular (campo de força MM+).</i>	56
<i>Figura 30: Bandas de absorção HOMO→LUMO calculada por ZINDO/S para os segmentos de cadeia do MEH-PPV com os respectivos valores das forças dos osciladores para a transição.</i>	57
<i>Figura 31: Relação entre o comprimento de onda de absorção do MEH-PPV sindiotático com o comprimento da cadeia polimérica conjugada.</i>	58
<i>Figura 32: Distribuição eletrônica em verde do orbital HOMO e em vermelho do orbital LUMO em uma cadeia de MEH-PPV com geometria otimizada usando o método de AM1 e ZINDO/S.</i>	58

Figura 33: Espectros normalizados de excitação ($\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$) e de fluorescência de soluções de MEH-PPV ($10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$): CHCl_3 : a) $51.000 \text{ g mol}^{-1}$, c) $86.000 \text{ g mol}^{-1}$, e) $125.000 \text{ g mol}^{-1}$ e em tolueno: b) $51.000 \text{ g mol}^{-1}$, d) $86.000 \text{ g mol}^{-1}$, f) $125.000 \text{ g mol}^{-1}$. $\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$ (vermelho), $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ (verde) e $\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$ (azul).	61
Figura 34: Espectros normalizados de fluorescência do MEH-PPV $86.000 \text{ g mol}^{-1}$ em solução diluída ($10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) em clorofórmio (A.) e em tolueno (B.) deconvoluidos em três bandas vibrônicas	62
Figura 35: Espectros normalizados de fluorescência do MEH-PPV na concentração de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$: a) e b) $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ em solução de CHCl_3 e tolueno c) e d) $86.000 \text{ g mol}^{-1}$ em solução de CHCl_3 e tolueno; e) e f) $125.000 \text{ g mol}^{-1}$ em solução de CHCl_3 e tolueno. $\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$ (vermelho), $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ (verde) e $\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$ (azul).	65
Figura 36: Espectros normalizados de fluorescência do MEH-PPV $86.000 \text{ g mol}^{-1}$ em várias concentrações: clorofórmio (A) e tolueno (B).	66
Figura 37: Espectros normalizados de fluorescência dos filmes de MEH-PPV a) $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ b) $86.000 \text{ g mol}^{-1}$ c) $125.000 \text{ g mol}^{-1}$. $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$, em tolueno (vermelho) e clorofórmio (preto).	68
Figura 38: Espectros normalizados de fluorescência dos filmes preparados por spin coating após recozimento: a) $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ b) $86.000 \text{ g mol}^{-1}$ c) $125.000 \text{ g mol}^{-1}$. Linha vermelha (tolueno), linha preta (clorofórmio).	69
Figura 39: Seqüência de micrografias da superfície de um filme de MEH-PPV $125.000 \text{ g mol}^{-1}$ sob aquecimento a partir de -200 a -50°C . Escala de cada micrografia: $910 \mu\text{m} \times 910 \mu\text{m}$.	70
Figura 40: Seqüência de micrografias da superfície do MEH-PPV $125.000 \text{ g mol}^{-1}$ sob aquecimento de 0° a 350°C . Dimensão real de cada micrografia: $910 \mu\text{m} \times 910 \mu\text{m}$.	72
Figura 41: Gráfico tridimensional dos espectros de fluorescência de um filme preparado por spin-coating de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ mostrando a interdependência entre as variáveis: temperatura, intensidade de fluorescência e comprimento de onda do máximo de emissão.	74
Figura 42: Espectros de fluorescência e as intensidades integradas e normalizadas I_F dos filmes de MEH-PPV preparados por spin-coating em clorofórmio: a. b.) $51.000 \text{ g mol}^{-1}$, c. d.) $86.000 \text{ g mol}^{-1}$, e. f.) $125.000 \text{ g mol}^{-1}$.	75
Figura 43: Espectros de fluorescência e as intensidades integradas e normalizadas de filmes de MEH-PPV preparados por spin-coating a partir de soluções de tolueno: a. b.) $51.000 \text{ g mol}^{-1}$, c. d.) $86.000 \text{ g mol}^{-1}$, e. f.) $125.000 \text{ g mol}^{-1}$.	76

<i>Figura 44: Número de onda (cm^{-1}) do máximo do espectro de fluorescência em função da temperatura de um filme de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ preparados por spin-coating a partir de uma solução de tolueno.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 45: Espectro de fluorescência em várias temperaturas de um filme de MEH-PPV $125.000 \text{ g mol}^{-1}$ preparado por spin-coating a partir de uma solução de tolueno. O círculo vermelho indica o ponto isoemissivo entre as duas espécies.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 46: Diagrama cinético para os processo de desativação de espécies isoladas e diméricas emissoras.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 47: Largura à meia altura do espectro de fluorescência (FWHM em cm^{-1}) em função da temperatura de um filme de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ preparado por spin-coating a partir de uma solução de tolueno.....</i>	<i>82</i>

Prefácio

Um prefácio se fez necessário para uma compreensão do texto que será apresentado, tendo em vista que este trabalho é pioneiro do grupo no que tange o estudo de polímeros conjugados eletroluminescentes. Por isto, esse texto foi escrito pensando-se na sua utilidade para outros projetos do grupo. Assim, esse texto contém uma introdução na qual se descreve detalhes do funcionamento de um dispositivo eletroluminescente orgânico e detalhes dos fenômenos de transporte que estão envolvidos nesse processo. Portanto, apesar de não chegarmos ao final dessa dissertação com estudos dos dispositivos, procuramos detalhar seus princípios de funcionamento visando os futuros trabalhos do grupo. Nessa primeira parte da Introdução será, então, brevemente apresentado um histórico da tecnologia que envolve os OLEDs, serão abordados os princípios gerais dos transportes de carga nos dispositivos poliméricos evidenciando a importância das camadas injetoras de cargas (elétrons e buracos) sobre os níveis de energia da matriz polimérica eletroluminescente e a própria arquitetura dos mesmos.

Após essa apresentação, buscamos apresentar de forma mais detalhadas assuntos que fornecerão as bases fundamentais para a compreensão desse trabalho, destacando-se entre esses assuntos os tópicos relacionados aos princípios da fotoluminescência em condições fotoestacionárias para moléculas isoladas, para moléculas agregadas e para sistemas em estado sólido. Para isto, e visando os trabalhos de outros integrantes de nosso grupo, procuramos definir diversos termos que são usualmente empregados nessa área, correlacionando-os com os tipos de observações experimentais que são ou podem ser obtidas.

Apresentamos ainda em detalhes um modelo cinético para a emissão de espécies isoladas e espécies agregadas no estado sólido e como a temperatura pode influenciar nesses tipos de eventos.

Após essa Introdução, que pelas razões explicitadas é razoavelmente longa, apresentamos os dados relativos aos objetivos desse nosso trabalho.

1. Introdução

1.1. Histórico

Os dispositivos emissores de luz são majoritariamente inorgânicos, sendo assim, a maioria das considerações teóricas advém deste princípio. As pesquisas com materiais inorgânicos emissores de luz têm sido intensas desde 1960, quando foi publicado o primeiro trabalho reportando a fluorescência da junção P-N do GaAs [1-3]. A eletroluminescência de materiais orgânicos de heterojunção tem sido conhecida desde 1963 [4]. Entretanto, o primeiro trabalho publicado sobre polímeros condutores emissores de luz data somente de 1990 [5].

O fenômeno da eletroluminescência em semicondutores foi observado primeiramente por Round em 1907 [6] durante a passagem de uma corrente elétrica por um cristal (*carborundum* e carvão de silício) que emitia luz amarelada. Este fenômeno ficou sem explicação durante vários anos, até que mais tarde, com os estudos de Lossev neste mesmo tipo de material comprovaram as observações de Round, relatando um processo de reticulação. Em 1936, o termo eletroluminescência foi introduzido por Destriau [7], que inicialmente foi utilizado somente para a fluorescência da radiação do espectro na luz visível e hoje envolve ainda a região do infravermelho próximo.

Ao contrário das células fotovoltaicas, que são utilizadas para a produção de corrente fotoinduzida, os Diodos Emissores de Luz (LED) são células que utilizam um potencial elétrico para produzir luz [8].

1.2. Aplicações e Perspectivas Econômicas

Com o crescente avanço da tecnologia e o aumento do mercado consumidor, as aplicações são as mais variadas para esse tipo de dispositivo, dentre elas, estão: televisores de tela plana, relógios, telefones celulares e computadores, cujo painel é feito de OLED flexível e colorido (figura 1).

Existentes atualmente no mercado consumidor norte-americano, os *CD-players* da Pioneer® que decodificam MP3 CDs-R e CDs-RW. Os modelos da série “DEH-P9400MP” são fabricados com diodos orgânicos emissores de luz monocromática. Esta tecnologia permite ao usuário visualizar a imagem num ângulo de 160° e mesmo contra uma fonte de luz muito intensa, que é ofuscada em painéis

de cristal líquido (LCD). A impressionante interface gráfica traduz o avanço científico e tecnológico deste dispositivo. No site do fabricante ainda é possível fazer o “download” de figuras e gráficos (*skins*) de acordo com o gosto do usuário. O preço sugerido pelo fabricante é de USD\$ 870,00 (figura 2).



Figura 1: Protótipo de um FOLED (Flexible Organic Light Emitting Diode) da Universal Display Corp. – visor flexível contido em uma caneta [9].



Figura 2: CD-player DEH-P9350 e DEH-P640 da Pioneer Electronics[®], cujos pixels são feitos de materiais orgânicos eletroluminescentes [10].

As aplicações para os LED's poliméricos para diodos emissores de luz coloridos, flexíveis e de larga área podem substituir a tecnologia baseada em displays de LCD, isso porque esses dispositivos apresentam tempo de resposta mais rápido, da ordem de submicrosegundo, e a intensidade de luz é proporcional à corrente aplicada.

Os pré-requisitos para um bom desempenho do sistema são: uma boa relação entre brilho e voltagem que permita às matrizes ativas dos pixels atuarem de modo independente em todo o espectro visível e uma alta eficiência prevenindo o efeito de aquecimento e aumentando assim o tempo de vida útil do dispositivo. Atualmente esses dispositivos já permitem que se atinja 10.000 horas de vida útil e 2 anos de conservação. Uma vez estabilizados, é esperado que esses LED substituam os tubos de raios catódicos existentes em televisores e monitores de computadores. Especificações comerciais para esses dispositivos requerem um tempo de vida de 20.000 horas e um período de conservação de 5 anos, possuindo uma eficiência de emissão por volta de 5% e operando com voltagens inferiores a 5 V.

Segundo um recente relatório da iSuppli Corp. [11] o investimento projetado para o ano de 2002 na tecnologia OLED alcançou USD\$ 112 milhões. Além disso, o crescimento anual deverá girar em torno de 65%, alcançando USD\$ 2,3 bilhões até 2008.

Mais de 100 companhias e institutos de pesquisa têm focalizado o desenvolvimento de OLED's, de seus componentes e de técnicas de preparação, mas somente poucas companhias comercializaram os painéis eletrônicos no ano de 2002. Apesar dos recentes aprimoramentos no desenvolvimento dos materiais e da melhora da eficiência dos dispositivos serem encorajadores, há ainda o problema de “drivers” e o desenvolvimento de uma técnica de preparo confiável e acessível.

As pesquisas mais recentes estão sendo feitas com moléculas orgânicas pequenas como dopantes de matrizes poliméricas pela Eastman Kodak® [Rochester, N.Y.], e em polímeros emissores de luz pela Cambridge Display Technology® [Cambridge, Inglaterra], além da utilização de organolantanídeos como dopantes em polímeros pela Opsys Ltd.® [Oxford, Inglaterra]. A utilização em ambientes automotivos promete ser o foco da Universal Display Corp.® [Ewing, Nova Jersey] e papéis eletrônicos de 13 polegadas com matriz ativa de OLED, o principal interesse da Sony Corp.® [Atsugi, Japan] [12].

A tecnologia de impressão de dispositivos utilizando impressoras a jato de tinta está ganhando o seu espaço com as empresas de tecnologia como a MicroFab Technologies Inc.® [Plano, Texas], a Alien Technology Corp.® [Morgan Hill, Califórnia] e a Gretag EDT® [San Jose], esta última, desenvolvendo impressoras com cabeças injetoras piezoelétricas [12]. Atualmente uma nova técnica de impressão baseada em impressoras à jato de tinta (*ink-jet*) utiliza soluções de polímeros eletroluminescentes para a obtenção de filmes finos, cuja patente pertence à Epson Co® [13].

Em meados de abril de 2000, a eMagin Corp.® estabeleceu um contrato com a IBM® para, juntas, desenvolvem OLED's baseados na tecnologia do silício (Figura 3). Ainda existem a Pioneer Corp.® [Long Beach, Califórnia], a TDK Corp.® [Garden City, Nova Iorque] e a eMagin Corp. [Hopewell Junction, Nova Iorque] [14] que disputam fortemente a liderança pela tecnologia que revolucionará os meios de comunicação em menos de 5 anos.



Figura 3: Relógio de pulso de OLED de alta definição desenvolvido pela IBM® e eMagic Corp. ® utilizando a tecnologia do silício [14].

O “estado da arte” de polímeros eletroluminescentes aplicados como nanofios ainda dá seus primeiros passos e este é um ramo que desperta muito interesse por parte da indústria de telecomunicações. Os trabalhos de Nguyen e colaboradores fazem referência ao uso do MEH-PPV como meio de condução elétrica ao longo das cadeias isoladas inseridas em nanoporos de sílica [15].

Ainda persistem questões desafiantes a serem resolvidas no que diz respeito às propriedades emissivas destes materiais poliméricos, tais como a baixa eficiência quântica de luminescência, susceptibilidade à oxidação e conseqüente degradação foto e termoquímica, mas tudo isso não suprime a perspectiva de que os diodos de polímeros orgânicos emissores de luz sejam os dispositivos emissores da próxima década.

1.3. Arquitetura dos dispositivos de heterojunção

Em um dispositivo eletroluminescente, uma das faces do filme polimérico emissor, cuja espessura média está entre 80 e 300 nm, se encontra em contato com uma fina camada metálica que constitui o cátodo. O cátodo, por sua vez, é geralmente um metal com baixo potencial de ionização como o Al, Ca ou Mg e é responsável pela injeção de elétrons na matriz polimérica, com mostra a figura 4. A outra face do filme se encontra em contato com o ânodo, que se constitui de uma liga metálica de alto potencial de ionização, sendo o responsável pela injeção de cargas positivas (“buracos”). Esta liga é uma película muito fina e transparente de óxido de estanho e índio (ITO), que por sua vez se encontra

depositada sobre um substrato, por onde a luz é transmitida para o exterior. Os trabalhos de Petritsch [16] indicam que os filmes poliméricos de maior eficiência possuem espessura em torno de 30 nm.

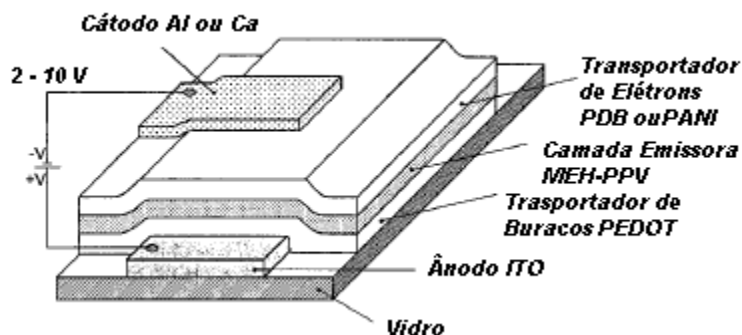


Figura 4: Esquema de um dispositivo eletroluminescente [17].

Na prática, camadas finas desses filmes podem ser obtidas através de técnicas de deposição tais como o *spin-coating* ou *spin-cast*, (placas giratórias sob alta rotação formando um filme muito fino através da força centrífuga), ou ainda por técnicas de LB (*Langmuir-Blodgett*) e automontagem (*self-assembly*).

As cargas positivas são injetadas pelo ITO e as cargas negativas são injetadas pelo eletrodo de alumínio ou cálcio. Essas cargas fluem dentro do filme emissor em direções opostas e, ao interagirem coulombicamente, formam uma espécie energeticamente excitada, denominada éxciton ou pares polarônicos. Existem várias técnicas utilizadas para detectar pares polarônicos. Silva e colaboradores utilizaram a ressonância magnética detectada eletronicamente (EDMR) para averiguar a injeção de cargas nos filmes de MEH-PPV [18].

Uma vez excitado, o decaimento do éxciton produz uma emissão de fluorescência não coerente, cuja frequência depende da diferença de energia entre os estados eletrônicos fundamental (HOMO) e excitado (LUMO) do centro emissor.

O aumento da durabilidade do dispositivo, da eficiência do transporte de carga e da versatilidade da sintonização da cor de fluorescência podem ser conseguidos pela composição das camadas emissivas com outros compostos além do cromóforo emissor, tais como: transportador de elétrons, transportador de buracos e dopantes. Os dopantes são, geralmente, compostos de baixa massa molar, cuja função é a de sintonizar o comprimento de onda de fluorescência ou de favorecer os processos de transferência de energia para um centro emissor a fim de aumentar a eficiência de fluorescência [19].

Pode-se compor a camada emissiva pela deposição de multicamadas no dispositivo optoeletrônico ou pela mistura física dos constituintes. Caso a deposição seja feita em camadas, os dispositivos levam o nome de SOLEDs - *Stacked Organic Light Emitting Diode* (figura 5).

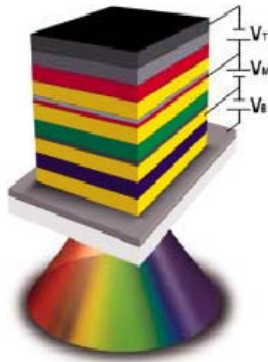


Figura 5: Exemplo de um SOLED: sistema emissivo por deposição de multicamadas.

Recentes estudos indicam que um dispositivo formado por três camadas de filmes poliméricos duas de poli(p-fenilenovinileno) (PPV) intercaladas com poli(fenilquinoxalina) (PPQ) possui uma intensidade de fluorescência mais acentuada que um dispositivo com uma única camada de filme ou com uma bi-camada. Além disso quanto mais planas forem as cadeias poliméricas deste polímero condutor, mais fácil e efetivo será o transporte de cargas [19].

A escolha da camada polimérica do dispositivo emissor de luz deve ser compatível com a diferença dos níveis de energia do diagrama de bandas (função trabalho) para que a formação dos éxcitons e seu decaimento contribuam para um maior rendimento da luminescência. Nestas estruturas, quando uma camada transportadora de elétrons de PPQ for intercalada entre o filme polimérico e o eletrodo injetor de elétrons, aumenta-se em até 10 vezes a eficiência de fluorescência. O mesmo acontece quando uma camada injetora de buracos de poli(vinilcarbazol) (PVK) for intercalada entre o polímero condutor e o ITO [19].

Desde a descoberta dos polímeros de fenileno-vinileno emissores de luz pelos pesquisadores de Cambridge, a pesquisa em torno da aplicação deste material em diodos emissores de luz vem crescendo desenfreadamente. Surpreendentemente, a condutividade de polímeros de PPV é cerca de 3 a 6 ordens de grandeza maior que em relação aos polímeros condutores baseados nos derivados de tiofenos [20]. Enquanto os polímeros de tiofenos (PTh) possuem carregadores altamente localizados em linha, os polímeros de fenileno-vinileno (PPV) possuem carregadores se movendo em três dimensões devido à

grande sobreposição dos orbitais dos cromóforos ligados à cadeia polimérica, emitindo fótons com um maior rendimento e sob uma menor diferença de potencial aplicado [20].

1.4. Fotoemissão em sistemas eletroluminescentes

1.4.1) Processo de injeção de cargas

Fenomenologicamente, a eletroluminescência ocorre quando uma voltagem é aplicada transversalmente a uma heterojunção, onde as cargas positivas (buracos) são injetadas pelo ânodo enquanto que as cargas negativas (elétrons) são injetadas pelo cátodo. A recombinação radiativa das cargas elétron e buraco produz um fóton não coerente de energia igual à diferença energética entre os níveis eletrônicos fundamental e excitado. Somente 5% de todas as recombinações elétron-buraco produzem emissão radiativa [21]. A eletroatividade deste material é particularmente vantajosa devido à propriedade de “luminescência a frio” o que significa converter a energia elétrica minimizando o efeito Joule, ou seja, praticamente sem produzir calor.

Portanto, é essencial para a operação dos OLED's uma boa eficiência do processo de injeção de cargas dos eletrodos. A teoria de injeção de cargas em polímeros condutores ainda não está completamente desenvolvida e não é válida a adaptação da teoria de semicondutores inorgânicos aos polímeros devido às diferenças nos processos de injeção e transportes de cargas [21]. O modelo de injeção de cargas para polímeros orgânicos não pode ser baseado no modelo dos materiais cristalinos, porque o transporte de cargas em semicondutores orgânicos não ocorre através da livre propagação em todos os estados, mas sim entre estados localizados e bem definidos. Assim, a aplicação de um modelo excitônico molecular se torna necessário para a otimização do processo de injeção e transporte de cargas.

A densidade de corrente elétrica no OLED depende do campo elétrico que é aplicado sobre este, sendo assim, o mecanismo de injeção de cargas na interface metal|polímero é determinado pelo potencial de barreira. Baseado neste princípio e na independência com a temperatura, o comportamento i (corrente elétrica) vs V (potencial elétrico) mostra que a injeção de cargas em um dispositivo ocorre preferencialmente por tunelamento [22].

Parker [23] sugeriu um modelo para o mecanismo de transporte de portadores de cargas. O modelo de tunelamento é baseado na teoria de Fowler-Nordheim de elétrons e buracos atravessando a

barreira de contato entre os seus respectivos materiais injetores [24]. Neste modelo, a injeção de elétrons é estimulada em altas temperaturas, mas quando se diminui a temperatura, a injeção de cargas passa a ser via tunelamento se o campo elétrico for alto devido à deformação da barreira de potencial. A condução eletrônica é governada pela propriedade de condução do PPV que é limitada pela presença de “armadilhas” ou “defeitos”, sendo exponencialmente distribuída com uma densidade de $N_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, enquanto que a corrente de buracos é governada pela corrente limitada pela carga e possui uma mobilidade $\xi = 5.10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [25].

A eficiência da interface metal|polímero nesse processo é uma função complexa de muitos parâmetros. Assim, como em qualquer outro semiconductor, um contato metal|polímero pode ser ôhmico ou não ôhmico, sendo então limitado pela corrente. A eficiência de injeção de cargas é dada pela equação 1:

$$\eta = \frac{J_{INJ}}{J_{SCL}} \quad \text{Equação 1}$$

onde: J_{INJ} é a densidade de corrente total injetada no sistema e J_{SCL} é a densidade de corrente limitada pela carga. Por definição, $\eta = 1$ quando o contato é ôhmico e $\eta < 1$ quando existe um contato limitado pela corrente, ou seja, não ôhmico.

A densidade de corrente injetada J_{INJ} é dada pela equação 2:

$$J_{INJ} = 4\Psi^2 N_0 e \mu E \exp\left(\frac{-\Phi_B}{kT}\right) \exp(f)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 2}$$

onde: N_0 é a densidade de cargas no polímero orgânico, Φ_B é a barreira energética de Schottky, Ψ é a função variável do campo elétrico e o termo f representa o efeito da diminuição da energia de barreira de Schottky, sendo dado pela equação 3:

$$f = \frac{e^3 E}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (kT)^2} \quad \text{Equação 3}$$

A eficiência de injeção pode ser determinada através da mobilidade dos transportadores de cargas nos polímeros orgânicos através de experimentos de medidas de tempo de voo [22]. O experimento consiste na inversão do potencial elétrico medindo-se a corrente injetada. A partir da equação 1 calcula-se, então a corrente limitada pela carga. Através da lei de Mott-Gurney, o valor da densidade de corrente limitada pela carga J_{SCL} pode ser determinado pela Equação 4:

$$J_{SCL} = \left(\frac{9}{8}\right) \frac{\epsilon\epsilon_0 \mu V^2}{L^3} \quad \text{Equação 4}$$

onde: ϵ_0 é a constante dielétrica do material, μ é a mobilidade do transportador de cargas, V é a voltagem aplicada e L é a espessura do filme.

A utilização de transportadores de cargas diminui a barreira de potencial para os processos de injeção de cargas. Por esta razão, cátodos formados por metais ou ligas metálicas com energia de ionização baixas podem ser utilizados sem afetar significativamente a eficiência de injeção de elétrons. Isto tem uma vantagem prática, pois eletrodos mais estáveis e resistentes à corrosão podem ser utilizados, como por exemplo, o eletrodo de alumínio no lugar do eletrodo de cálcio ou de magnésio.

Recentes estudos mostram que a eficiência da injeção de cargas η em um semicondutor aumenta consideravelmente com o crescimento da função trabalho do eletrodo injetor. O fato de que η independe da mobilidade, significa que a corrente injetada (J_{INJ}) depende das propriedades intrínsecas de transporte de cargas do polímero orgânico [26].

Para se conseguir uma boa eficiência na formação do éxciton é necessário que haja um balanço entre a injeção e o transporte de cargas (elétrons e buracos), maximizando assim, as suas recombinações radiativas. Se isto não ocorrer, haverá uma corrente fluindo através do dispositivo, a qual não contribui para a eletroluminescência. Neste caso, a formação e o decaimento não-radiativo dos éxcitons ocorrerão perto, ou nos eletrodos, sendo chamado de “supressão dos eletrodos”.

1.4.2) Mecanismos de emissão e espécies excitadas

Como apresentado antes, as cargas injetadas formam os pares polarônicos, que ao se recombinarem formam espécies eletronicamente excitadas e ao decaírem podem emitir luz. Essas espécies excitadas são chamadas éxcitons. Para melhor entender esse processo, precisa-se distinguir as espécies excitônicas envolvidas em polímeros orgânicos conjugados no estado sólido, já que há uma grande controvérsia na literatura sobre a identidade das mesmas e sobre como os éxcitons são formados. Existe um debate concentrado na natureza física das espécies eletrônicas intercadeias que, geralmente, são referidas na literatura como “exímeros” [26] “agregados” [27-36] ou “pares polarônicos” [26,28,30,37-39]. Por isto nos parece importante definir nosso entendimento sobre eles e em que contexto esses termos serão usados no presente trabalho.

Para exemplificar, define-se que os “pares polarônicos” se constituem de elétrons e buracos separados que se formam através da interação com fótons ou da excitação térmica. Dessa forma, constituem essencialmente um pólaron negativo ***P-*** e um pólaron positivo ***P+*** ligados pela atração coulômbica. O termo pares polarônicos, no contexto de polímeros orgânicos, foi primeiramente introduzido por Samuel e colaboradores em 1992 [28]. Eles postularam que os éxcitons gerados por fótons originavam pares polarônicos singletes. Schaller e colaboradores [40] definem o termo pares polarônicos como sendo espécies intercadeias no estado eletrônico excitado caracterizados pela separação de cargas: um elétron é coulombicamente atraído pelo buraco do segmento da cadeia polimérica vizinha. Na literatura, os pares polarônicos têm sido chamados de éxcitons de transferência de cargas, pois esses pares podem estar em diferentes segmentos da cadeia conjugada. Portanto, os pares polarônicos são, em sua essência, espécies eletrônicas excitadas no qual o componente de separação de cargas predomina. Vejam que aqui, já se assume a formação de pares polarônicos na mesma cadeia.

Uma segunda espécie que pode ser responsável pela emissão é o excímero. O termo excímero é usado para designar uma espécie neutra formada no estado eletrônico excitado, entre dois cromóforos idênticos [40]. Esta palavra é oriunda da língua inglesa “excimer”, que é formada pela aglutinação das palavras “excited” e “dimmer”, que significa “dímero excitado”. Este termo é usado, segundo a definição de Birks [41], para designar um dímero formado entre um par de moléculas idênticas que possuem interação repulsiva no estado eletrônico fundamental, mas vem a ser atrativa se uma das moléculas for excitada. Nesse sistema as moléculas estariam próximas (0,3 a 0,4 nm) sem, entretanto, perder a identidade molecular. O termo “exciplexo” é equivalente ao termo excímero, mas se refere às espécies moleculares diferentes envolvendo, no caso de polímeros, um segmento no estado eletrônico excitado e um no estado eletrônico fundamental, que são necessariamente diferentes. Envolvem, portanto, uma transferência parcial de carga significativamente maior que na formação de excímeros, mas menor que na formação de pares polarônicos.

Finalmente o outro tipo de espécie emissora possível é o dímero pré-formado. Enquanto o termo excímero exige a presença de uma das moléculas do par no estado eletrônico excitado e se dissocia quando o sistema decai ao estado eletrônico fundamental, os termos “dímero” e “agregado” são espécies estáveis no estado eletrônico fundamental que, sob absorção de fótons vão a estados excitados mantendo sua identidade dimérica ou de agregados [42]. Tanto o excímero quanto os agregados aparecem quando ocorre o aumento da concentração da espécie.

A recombinação de ambos os portadores de cargas (elétrons e buracos) que ocorre no material pode ser radiativa com a emissão de fluorescência ou não-radiativa, sendo que estes dois processos competem entre si. A perda de energia por processos não-radiativos diminui a eficiência quântica dos dispositivos. Esses processos não-radiativos podem ser intramoleculares (intracadeia) ou intermoleculares (intercadeia) [42]. Neste contexto, é essencial o entendimento destes processos e a suas influências na eficiência da emissão de fluorescência.

Os processos não-radiativos diminuem a eficiência quântica de fluorescência por vários fatores, entre eles, destacam-se [41]: a presença de impurezas, a possibilidade de transferências de energia, o efeito da concentração e a migração radiativa de energia (processo trivial de transferência).

A presença de espécies intercadeias tem importantes implicações no desempenho de dispositivos baseados nesses materiais: espécies intercadeias podem ser responsáveis pela supressão de energia de polímeros eletroluminescentes conjugados, mas também podem ser benéficas para promover o transporte de cargas [43-46].

É sabido que a agregação molecular causa mudanças pronunciadas nos espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência. Essas mudanças podem ser explicadas através da Teoria Excitônica Molecular, que se baseia na interação de cromóforos em cristais moleculares (Teoria de Davydov) e em agregados diméricos [47]. Essa teoria foi proposta por Michael Kasha em 1965 e descreve o comportamento de um sistema quando determinadas variáveis influenciam no comprimento de onda máximo de excitação e de fluorescência e se aplica aos espectros de agregados e dímeros pré-formados no estado eletrônico fundamental. O modelo se baseia na orientação relativa dos momentos dipolares dos cromóforos ou dos segmentos de cadeias, no caso de macromoléculas, criando regras de seleção que controlam as transições eletrônicas do sistema dimérico [47].

Uma orientação dos momentos de dipolo das moléculas ou dos segmentos das cadeias poliméricas exatamente paralela faz com que os dipolos de transição criados pela excitação estejam em fase para ambas as partes do agregado. Então, é criada uma degenerescência devida à mesma probabilidade de excitação das duas moléculas no dímero.

Esta degenerescência é destruída quando os dois dipolos de transição sofrem interações de primeira ordem com a radiação eletromagnética e resultam em dois estados de energia, cujas autofunções são dadas pela equação 5.

$$\Psi_A \Psi_B^* \pm \Psi_A^* \Psi_B \quad \text{Equação 5}$$

onde as funções de onda do estado eletrônico fundamental são representadas por Ψ_A e Ψ_B e o asterisco representa a função de onda da molécula eletronicamente excitada. A cada uma destas autofunções está associado um autovalor.

Para se analisar as possibilidades de transições eletrônicas e para interpretar as observações experimentais, deve-se considerar três possibilidades de orientação dos momentos de transição das moléculas que formam o dímero:

1.4.2.1) *Momentos de transição oblíquos ao eixo dimérico*

Neste caso, o arranjo em fase dos dipolos de transição dos monômeros é atrativo e causa uma diminuição de energia do sistema, enquanto que o arranjo fora de fase dos dipolos de transição é repulsivo e leva a um aumento da energia do estado eletrônico excitado da molécula dimérica. Os momentos relativos às transições de dipolo elétrico do estado eletrônico fundamental para os estados excitônicos do dímero são, ambos, diferentes de zero. Portanto, as duas transições são permitidas e estas causam um desdobramento da banda de absorção em relação às bandas das espécies isoladas. Na figura 6 é mostrado o diagrama dos níveis de energia dos estados excitônicos, no qual as flechas duplas indicam o eixo de polarização da transição eletrônica molecular considerada.

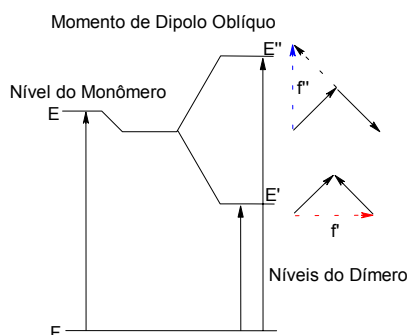


Figura 6: Diagrama de energia da banda excitônica para um dímero molecular com os dipolos de transição oblíquos [47].

1.4.2.2) *Momentos de transição paralelos ao eixo dimérico*

Nesse caso os dois momentos de transição paralelos apresentam duas possibilidades de orientação: 1) interação fora de fase que causa uma diminuição de energia da banda em relação à espécie isolada ou 2) interação em fase que causa um aumento de energia do sistema devido à repulsão. Como o momento de transição é dado pelo vetor soma dos momentos de dipolo individuais de transição das moléculas, as transições do estado eletrônico fundamental para os estados excitônicos de mais baixa energia (E') são proibidas enquanto que as transições do estado eletrônico fundamental para o estado de mais alta energia (E'') são permitidas (figura 7), resultando em um deslocamento da banda eletrônica de absorção para a região do azul em relação à absorção da molécula isolada.

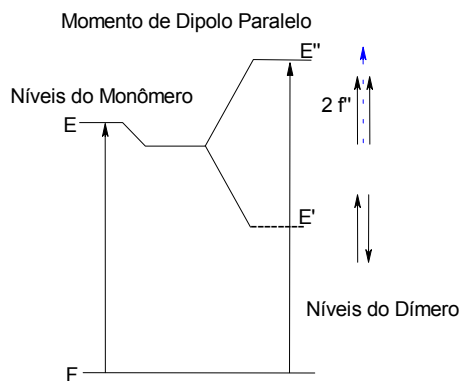


Figura 7: Diagrama de energia da banda excitônica para um dímero molecular com os dipolos de transição paralelos [47].

1.4.2.3) *Momentos de transição alinhados ao eixo dimérico*

Uma outra orientação possível é aquela em que os dipolos de transição estão alinhados no dímero. Nesse caso o diagrama de níveis de energia excitônica pode ser representado pelo esquema mostrado na figura 8. Através do diagrama pode-se observar que o arranjo em fase dos momentos de transição causa uma atração eletrostática, produzindo o estado eletrônico excitado de mais baixa energia (E'), enquanto que o arranjo fora de fase causa repulsão eletrostática resultando no estado de mais alta energia (E''). Portanto, os momentos de transição têm valores bem definidos do estado eletrônico fundamental para o estado E' , resultando em um deslocamento para a região do vermelho da banda de absorção.

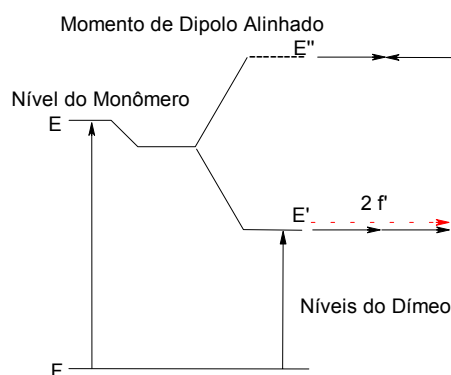


Figura 8: Diagrama de energia da banda excitônica para o dímero molecular com os dipolos de transição alinhados [47].

Além disso, a regra para a desativação não-radiativa de estados eletrônicos excitados de Kasha [47] estabelece que após a absorção um fóton, uma espécie (isolada, dimérica ou agregada) excitada relaxa ao primeiro nível vibracional do estado eletrônico excitado em alguns femtosegundos através de processos de conversão interna isoenergéticos e de relaxação vibracional, e apenas após esse processo ela relaxa ao estado eletrônico fundamental por um processo que pode ser radiativo. Portanto, os espectros de emissão estarão sempre deslocados para menores energias em relação à banda de absorção (deslocamento de Stokes) e no caso dos dímeros sempre estará deslocada para regiões de menor energia em relação aos estados da molécula isolada. Assim, a partir das observações dos espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência, é possível deduzir se existe ou não a formação de dímeros no estado eletrônico fundamental e inferir sua geometria.

Diferentemente da emissão dos dímeros pré-formados, o tempo de meia vida da emissão dos excímeros é mais longo, pois a transição deste estado excimérico de energia para o estado eletrônico fundamental é, geralmente, proibida por simetria.

Portanto, qualquer que seja o mecanismo de formação do éxciton, em um sólido o processo de emissão será característico de grupos isolados, de excímeros ou de grupos agregados, dependendo da morfologia do material polimérico depositado.

1.4.3) Modelo cinético para desativação

É possível identificar as espécies responsáveis pela fluorescência através dos processos cinéticos de relaxação radiativa e não-radiativa. Pode-se representar, num diagrama cinético, o estado inicialmente excitado como sendo X^* e os processos que originam uma excitação intracadeia (A^*) e uma excitação intercadeia (B^*). Estes dois processos de excitação intracadeia e intercadeia são descritos com duas constantes de velocidades k_{XA} e k_{XB} , respectivamente. As espécies A^* e B^* podem interconverter entre si por dois processos com constantes de velocidade de primeira ordem k_{AB} e k_{BA} , como mostra a figura 9.

A espécie excitada (X^*) tem seus elétrons deslocalizados sobre a conjugação, desse modo, a relaxação pode ocorrer através da constante de velocidade k_{XA} , originando uma espécie intracadeia excitada (A^*), ou então através da constante de velocidade k_{XB} , originando a espécie excitada intercadeia (B^*). Este fenômeno pode ocorrer por migração de energia ao longo das cadeias poliméricas se os cromóforos forem do mesmo tipo ou por transferência de energia se os cromóforos forem de diferentes comprimentos de conjugação.

Então, estas duas espécies podem decair radiativamente (k_r) ou não-radiativamente (k_{nr}). A constante de velocidade que representa a dissociação da espécie intercadeias para a espécie intracadeia k_{BA} caracteriza um processo pouco importante à temperatura ambiente com respeito aos outros canais de decaimento de B^* , pois a intensidade de emissão no estado sólido, das espécies intracadeia, é sempre pequena, a menos que estas estejam isoladas [28].

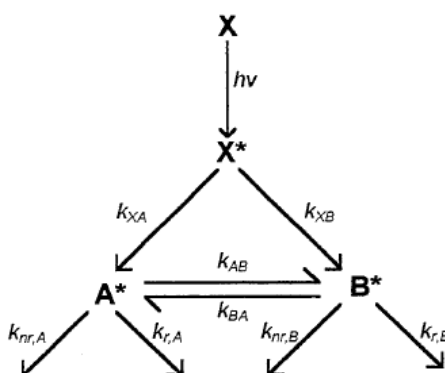


Figura 9: Esquema representando um modelo cinético para processos de desativação entre um estado inicialmente excitado (X^*), uma excitação intracadeia (A^*) e um excitação intercadeia (B^*) [28].

Assumindo que a concentração da espécie excitada isolada e da espécie excitada excimérica não variam com o tempo, ou seja, estejam em um equilíbrio dinâmico, Birks [41] correlaciona a interconversão entre as espécies emissoras através do modelo cinético do estado estacionário. Assim, têm-se as equações 6 e 7.

$$\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = I_0 - (k_{r,A} + k_{nr,A} + k_{AB}[{}^1A])[{}^1A^*] + k_{BA}[{}^1B^*] \quad \text{Equação 6}$$

$$\frac{d[{}^1B^*]}{dt} = k_{AB}[{}^1A][{}^1A^*] - (k_{r,B} + k_{nr,B} + k_{BA})[{}^1B^*] \quad \text{Equação 7}$$

onde I_0 é a intensidade luminosa em einsteins $\text{l}^{-1} \text{s}^{-1}$.

O diagrama cinético da figura 9 mostra as constantes de velocidade de interconversão entre as espécies A^* e B^* . Estas constantes são dependentes da temperatura e por isso, o processo de formação ou de dissociação do excímero pode ser favorecido ou não, dependendo da energia térmica do sistema.

Sob condições fotoestacionárias $d[{}^1A^*]/dt = d[{}^1B^*]/dt = 0$. A seguinte relação é obtida:

$$\frac{[{}^1B^*]}{[{}^1A^*][{}^1A]} = \frac{k_{AB}}{k_{BA} + k_{r,B} + k_{nr,B}} = K_e \quad \text{Equação 8}$$

Sabendo-se que o rendimento quântico de fluorescência entre as espécies é dado por:

$$\phi_{r,A} = \frac{k_{r,A}[{}^1A^*]}{I_0} \quad (\text{espécie A}) \quad \text{Equação 9}$$

$$\phi_{r,B} = \frac{k_{r,B}[{}^1B^*]}{I_0} \quad (\text{espécie B}) \quad \text{Equação 10}$$

A constante de equilíbrio entre a cadeia isolada e a forma excimérica é dada pela equação 11:

$$\frac{\phi_{r,B}}{\phi_{r,A}} = \frac{k_{r,B}}{k_{r,A}} K_e [{}^1A] \quad \text{Equação 11}$$

As constantes de velocidade cinéticas dependem da temperatura através de uma equação do tipo de Arrhenius, que é descrita conforme a equação 12:

$$k = Ae^{-E_A/RT}$$
Equação 12

Assim, pode-se entender que as intensidades relativas de emissão do excímero/dímero e do éxciton de cadeia isolada se modificam com a temperatura (k_{rB} e k_{rA}) através de um termo exponencial dependente de T .

A constante de velocidade de formação da espécie intercadeia k_{AB} compete com as constantes intracadeia ($k_{r,A}$ e $k_{nr,A}$). O tempo de vida do estado eletrônico excitado A^* é a soma das constantes $(k_{AB}+k_{r,A}+k_{nr,A})^{-1}$ e, por isto, é muito pequeno e pouca luminescência é vista a partir deste estado. Em bons solventes, as cadeias poliméricas estão bem separadas e as interações intercadeias são mínimas [28].

O tempo de meia vida em solução varia de acordo com a concentração das espécies, com a densidade de energia de excitação (laser, lâmpadas, etc.) e com o comprimento de onda de emissão. Portanto, dependendo do sistema (soluções ou sólido) e da emissão detectada (emissão intracadeia ou intercadeia) o tempo de meia vida pode variar de várias ordens de grandeza, desde 330 ps (intracadeia) até a 5800 ps (intercadeia) no caso particular do MEH-PPV [28]. Após a excitação de uma cadeia polimérica por um fóton de energia igual ao GAP de absorção, o novo éxciton criado executa um caminho aleatório, ao longo das densidades de estados via transferência de energia do tipo Förster, perdendo energia em cada passo até um poço potencial de menor energia onde se encontra o sítio de maior conjugação local. A escala de tempo deste processo é da ordem de picosegundos.

Apesar desse conjunto de dados serem bem descritos na literatura, na nossa opinião, a identificação da espécie emissora do MEH-PPV no estado sólido, e da mesma forma que para outros sistemas, está sujeita a muita controvérsia. Uma das formas propostas para se identificá-las foi através das medidas do deslocamento de Stokes, que depende fortemente do estado físico da amostra, isto é se o polímero se encontra em solução diluída, em solução concentrada ou na forma de filmes sólidos.

1.4.4 Efeito da temperatura sobre os espectros de emissão

Trabalhos anteriores demonstraram que a intensidade de fluorescência depende da temperatura e, no caso de sondas sorvidas em uma matriz polimérica, esta dependência é controlada pelas propriedades intrínsecas dos cromóforos (através de processos de desativação não-radiativos) e através de processos extrínsecos, tais como os processos de relaxações da matriz. [48-55]

Em uma primeira análise, a determinação das temperaturas de relaxações dos polímeros conjugados fluorescentes será feita através da análise das curvas de intensidades integrada e normalizada de fluorescência (I_F) em função da temperatura (T). Entenda-se aqui que a intensidade integrada é a área do espectro em toda a faixa de comprimentos de onda de fluorescência, em unidades relativas, tendo em vista que os espectros são obtidos sequencialmente sem modificação das condições instrumentais ou troca de amostra.

É importante assumir esta dependência nos processos de fluorescência do MEH-PPV para as diferentes rotas de relaxação (radiativa e não-radiativa). Porém, neste trabalho não foi desenvolvida uma relação completa da dependência da formação do excímero com a intensidade de fluorescência da emissão da cadeia isolada, pois são processos competitivos. A aproximação feita neste trabalho assume que a emissão do excímero existe somente em baixas temperaturas. Assim a expressão que relaciona a intensidade de fluorescência integrada e normalizada com a temperatura toma a forma de uma expressão de Arrhenius (equação 13) [48]:

$$\ln \left[\left(\frac{I_E}{I_M} \right) - 1 \right] = A + \frac{E_A}{RT} \quad \text{Equação 13}$$

onde I_E e I_M representam a intensidade de fluorescência do excímero e a intensidade de fluorescência do éxciton de cadeia isolada (intensidade do excímero é minimizada).

Este modelo fotofísico considera que o comportamento deva ser linear se todos os processos de transferências de energia bimoleculares (incluindo a formação do excímero) forem inexistente e a soma de todas as constantes de velocidades unimoleculares forem relatadas como uma energia de ativação E_A do processo de dissociação do excímero (equação 14).

$$E_A = \left[\frac{d \ln \left(\frac{I_E}{I_M} \right)}{dT} \right] \quad \text{Equação 14}$$

Nosso grupo tem adquirido uma larga experiência no que tange as relaxações poliméricas através das medidas dos processos de emissão de vários tipos de materiais poliméricos, intrinsecamente fluorescentes, quimicamente modificados para se tornarem fluorescentes ou contendo dopantes como sondas fluorescentes [48-54]. As moléculas emissoras, nesses casos, estão isoladas ou mesmo na forma dimérica ou excimérica, mas não estão conjugadas entre si. Nesses estudos os processos de relaxação são determinados através das medidas da intensidade total de emissão em função da temperatura.

É importante considerar que este trabalho é precursor do estudo das relaxações de polímeros conjugados eletroluminescentes nas pesquisas do grupo. Na literatura, a relaxação polimérica de sistemas conjugados é muito pouco estudada e sua influência no processo de fluorescência ainda não foi publicada.

As relaxações não-radiativas são responsáveis pela diminuição do rendimento quântico de fluorescência. Esta perda de energia de excesso na forma de vibrações moleculares faz com que ocorra um equilíbrio térmico entre o cromóforo e o meio que o envolve. A eficiência do processo radiativo que compete com o processo não-radiativo fluorescência é descrita na equação 15.

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad \text{Equação 15}$$

A supressão da energia em um sistema fluorescente ocorre através da conversão interna, por relaxações vibracionais.

Sendo assim, a dependência da conversão interna com a temperatura é dada pela equação 16.

$$k_{nr} = k_{nr}^0 + k_{nr}' e^{\left(\frac{-W_{nr}}{kT}\right)} \quad \text{Equação 16}$$

onde k_{nr}^0 é independente da temperatura, uma componente relacionada em termos do fator de frequência de Arrhenius k_{nr}' e uma relacionada à energia de ativação W_{nr} . O termo T representa a temperatura absoluta e o termo k a constante de distribuição de Boltzmann.

Os processos de relaxação radiativa e não-radiativa competem cineticamente entre si. Nesta circunstância um cromóforo que esteja numa matriz polimérica irá interagir vibracionalmente com o meio podendo relaxar sua energia de modo radiativo ou não-radiativo. A temperatura é um parâmetro muito importante neste caso, pois quanto maior é a temperatura, maior será a energia térmica e portanto mais alto estarão os estados populados no estado eletrônico fundamental, facilitando a dissipação da energia absorvida durante o processo de excitação em energia térmica (vibracional) para o meio, diminuindo a sua intensidade de luminescência. Por outro lado, quando a temperatura diminui, a população nos estados vibracionais é menor, dificultando a perda por processos de relaxação não-radiativa (vibracionais), aumentando, dessa forma, a intensidade de luminescência.

Sabe-se que a intensidade de fluorescência dos polímeros derivados de PPV aumenta quando os mesmos são resfriados. Alguns autores explicam este fenômeno através da diminuição da constante de desativação não radiativa (k_{nr}) por conversão interna [56].

Outro fenômeno que acontece com o polímero é o deslocamento espectral dos filmes derivados do PPV quando aquecidos. Muitos autores explicam este fato através da quebra da conjugação da cadeia, diminuindo o livre caminho médio do éxciton deslocalizado por meio de movimentos vibracionais que geram forças de torção entre as unidades monoméricas conjugadas [57]. As relaxações vibracionais após a fotoexcitação podem ocorrer pela redistribuição de energia por modos internos ou então pela perda de energia para a fase condensada. Quando resfriados, a ordem estrutural da cadeia polimérica é aumentada. As cadeias poliméricas tendem a ser mais planares, aumentando a extensão da deslocalização eletrônica e reduzindo a energia da transição $\pi \leftarrow \pi^*$ [58].

1.4.5. Acoplamento vibrônico e perfil espectral

Pela aproximação de Born-Oppenheimer a absorção de um fóton ocorre sem a alteração das distâncias internucleares de equilíbrio do estado eletrônico fundamental, de modo similar a fluorescência, a transição do estado S_1 para o estado S_0 acontece sem a alteração da geometria nuclear do estado eletrônico excitado. Essas duas geometrias podem ou não ser diferentes.

Uma transição eletrônica ocorre com maior rapidez que o rearranjo nuclear e, em consequência da transição, a densidade de elétrons se altera rapidamente em certas regiões da molécula, e os núcleos, inicialmente estacionários, sofrem subitamente a ação de um novo campo de forças que respondem a este campo entrando em vibrações e oscilando (numa linguagem clássica) em torno da posição original. A separação de equilíbrio estacionária entre os núcleos, no estado eletrônico inicial, torna-se um ponto de reversão estacionário no estado eletrônico final (figura 10) [41].

Na temperatura ambiente, a maioria de moléculas orgânicas está em seu estado vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental; assim pode-se supor que as transições correspondentes à excitação eletrônica se dão a partir do estado $S_{v=0}$ para um estado eletrônico excitado qualquer e dentro desses um estado vibracional qualquer $S_{n,v}$. Uma série sucessiva de picos de absorção ou de fluorescência devido às transições vibracionais é chamada de “progressão vibrônica”. O espectro eletrônico de absorção contém as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., e as bandas vibrônicas se deslocam para números de onda sucessivamente maiores, com intensidades governadas pelo princípio de Frank-Condon [41]. De forma análoga, o espectro de fluorescência contém as transições 0-0, 0-1, 0-2, etc., e as bandas vibrônicas se deslocam para números de onda sucessivamente menores, com intensidades governadas pelo mesmo princípio.

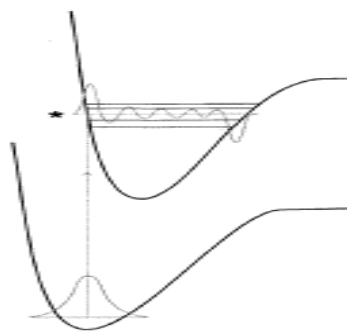


Figura 10: Esquema de curvas potenciais de energia ilustrando o princípio de Frank-Condon para uma transição vibrônica vertical. A maior superposição das funções de ondas entre $S_{0,v=0}$ e $S_{1,v=n}$ permite uma maior probabilidade de transição vibrônica.

Quando um cromóforo é excitado, a distribuição de densidade eletrônica na molécula muda. Em alguns picossegundos as moléculas do solvente de baixa viscosidade respondem a esta reorientação. A este estado relaxado dá-se o nome de “estado relaxado de Frank-Condon”. A diferença de energia entre a transição $S_{0,0} \rightarrow S_{1,v}$, correspondente à absorção máxima, e a transição $S_{1,0} \rightarrow S_{0,v}$, é chamada de deslocamento de Stokes. O deslocamento de Stokes está intimamente relacionado com a alteração das propriedades eletrônicas da molécula, quer pela mudança em sua geometria, quer pelas suas interações com o meio.

Uma forma de relacionar as intensidade vibrônicas é através do parâmetro de Huang-Rhys (S), que relaciona a energia de relaxação do meio a uma dada temperatura com a frequência do acoplamento elétron-fônon, ou seja, corresponde ao número médio de fônons que estão envolvidos quando a molécula absorve um fóton no estado eletrônico fundamental e adquire uma nova configuração no estado eletrônico excitado [32]. O parâmetro S tem sido reportado na literatura como sendo uma medida da relaxação geométrica do estado vibracional, sendo proporcional à mudança da energia elástica entre os estados vibrônicos excitado e fundamental (equação 17):

$$S = \frac{E_{Rel}}{\hbar \omega_0} \quad \text{Equação 17}$$

Fisicamente o parâmetro de Huang-Rhys indica a probabilidade de transição dos níveis vibrônicos envolvidos. Assumindo um forte acoplamento com o modo vibracional de número de onda $\bar{\omega}$, a relativa intensidade $I(n)$ dos vários estados vibrônicos no espectro de fotoluminescência pode ser descrita pelo parâmetro de Huang-Rhys, S , dado por [34]:

$$I(n) = \frac{e^{-S} S^n}{n!} \quad \text{Equação 18}$$

onde: $I(n)$ é a intensidade do pico máximo de fluorescência e n é o acoplamento vibrônico.

Através da razão entre as intensidades relativas com a progressão vibrônica, o termo exponencial é cancelado, assim como o termo polinomial de S para $n=1$ e $n=2$, simplificando de modo que:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{2}{S} \quad \text{Equação 19}$$

e, considerando o espectro normalizado $[I_{(1)}/I_{(2)}]$, obtém-se por substituições a equação 20:

$$E_{\text{Rel}} = 2I_2 \varpi_0 \quad \text{Equação 20}$$

No caso do MEH-PPV, existem 3 níveis vibrônicos, porém somente dois são significativos: a banda relativa à transição 0-0 e a relativa à transição 0-1. Existe, portanto, uma função de onda que descreve o porque da intensidade da banda 0-0 ser maior que a intensidade da banda 0-1. Nesta função de onda considera-se diferentes contribuições vibrônicas do princípio de Franck-Condon para cada transição. Essa relação entre as intensidades mostra a relação entre as probabilidades de transição entre os níveis vibrônicos e a probabilidade de criação do fônon com a transição eletrônica.

Lim e colaboradores verificaram que à temperatura ambiente não se observa a variação parâmetro de Huang-Rhys, porém o espectro diminui sua intensidade em 50%. A explicação está na supressão da transferência de energia que nesta temperatura os éxcitons estão em localizados em segmentos pequenos. Neste caso, a densidade eletrônica de estados envolvida no processo de transferência de energia é alterada pela presença de flutuações térmicas em modos vibracionais de baixa frequência: os sítios de baixa energia que estão presentes em -250 °C não existem em 25 °C [56].

1.4.6. Efeito do solvente sobre os espectros eletrônicos

A dependência da fotoluminescência (PL) com a mudança sistemática de propriedades dielétricas no meio solvente é um poderoso método para investigar as propriedades do estado eletrônico excitado [59-64]. Majoritariamente, o espectro em solução é geralmente mais difuso que o espectro em fase gasosa devido às colisões intermoleculares e à presença de interações soluto-solvente. Na presença de um solvente, os espectros eletrônicos são geralmente deslocados para valores de menores energias,

comparados aos obtidos em fase gasosa devido aos processos dinâmicos de perda de energia, porém este comportamento depende fortemente das polaridades do solvente e do cromóforo, dos tempos de relaxação do meio e do tempo de decaimento do cromóforo no estado eletrônico excitado.

Os efeitos do solvente nos espectros de fluorescência são complexos e não há uma teoria simples que descreva todos estes efeitos. O deslocamento espectral resulta do efeito geral da polaridade do solvente segundo o qual a energia do estado excitado decresce com o aumento da polaridade do solvente. Este efeito pode ser quantitativamente calculado pela equação 21. Existem dois tipos de interações intermoleculares responsáveis pelos deslocamentos espectrais e pelo alargamento das bandas de luminescência de um cromóforo com um solvente: a *interação universal*, que combina a influência do solvente no meio dielétrico, e que depende da constante dielétrica estática “ ϵ ” e do índice de refração “ n ” do solvente; e outro é a *interação específica*, que envolve interações mais fortes como as do tipo pontes de hidrogênio e as interações que levam à formação de complexos e exiplexos [61].

No caso de um meio se comportando como um dielétrico, uma molécula com momento de dipolo μ , solvatada em uma cavidade esférica de raio a em um meio de constante dielétrica estática ϵ , polariza o meio resultando em uma energia de estabilização do campo R , como descrito na equação 21:

$$R = \frac{2\mu(\epsilon - 1)}{a^3(2\epsilon + 1)} \quad \text{Equação 21}$$

Quando o momento de dipolo do cromóforo (μ_I) for alto, ocorre uma estabilização do estado eletrônico excitado S_1 do cromóforo, diminuindo a energia deste estado e deslocando o espectro de fluorescência para a região do vermelho. Por outro lado, quando o momento de dipolo do cromóforo (μ_I) for desprezível, como por exemplo o momento de dipolo dos hidrocarbonetos, a estabilização do estado eletrônico excitado S_1 do cromóforo não é tão efetiva, desse modo o espectro de fluorescência não é deslocado para a região do vermelho.

Para muitos cromóforos, o momento de dipolo do estado eletrônico fundamental μ_G e o do estado eletrônico excitado μ_E são paralelos [47]. Desse modo, se $\mu_E < \mu_G$, o crescimento da polaridade do meio irá estabilizar o estado eletrônico fundamental mais significativamente que o estado eletrônico excitado, resultando em um deslocamento para o azul no espectro de fluorescência. Por outro lado, se $\mu_E > \mu_G$ o crescimento da polaridade do solvente irá estabilizar o estado eletrônico excitado mais que o estado eletrônico fundamental, produzindo uma fluorescência deslocada para o vermelho (figura 11) [65].

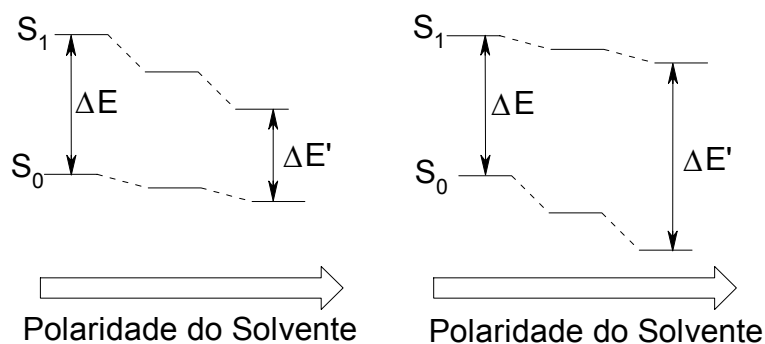


Figura 11: Representação esquemática da variação de energia dos níveis eletrônicos fundamental S_0 e excitado S_1 de um cromóforo em função da polaridade de solventes.

Medidas solvatocrômicas podem determinar quantitativamente a diferença entre os momentos dipolares dos estados eletrônicos fundamental e excitado ($\Delta\mu_e = \mu_E - \mu_G$) através das medidas do deslocamento de Stokes (em cm^{-1}) em diversos meios através a equação 22 de Lippert-Mataga [62-64]:

$$\frac{\bar{\nu}}{\nu} = -\frac{2(\Delta\mu_e)^2}{hcs^3} \left[\frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} - \frac{n^2 - 1}{4n^2 + 2} \right] \quad \text{Equação 22}$$

onde: ϵ_s é a constante dielétrica estática, n o índice de refração desses meios, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e s é o eixo semimaior da cavidade elipsoidal.

Esta equação é bastante utilizada para sistemas formados por moléculas pequenas em solventes ou em matrizes poliméricas e também em cromóforos laterais ligados à cadeias poliméricas. Entretanto, existe muita dificuldade em se aplicar esta equação no caso de polímeros conjugados. As razões para isto são muitas, destacando-se entre elas a diferenças entre tamanhos de conjugação das cadeias emissoras; este tamanho nunca é conhecido precisamente e em função disto não se pode propor um raio de cavidade com boa exatidão; também não se pode medir o deslocamento de Stokes em vários tipos de meios, porque qualquer adição de líquido ao sistema, mesmo que fosse possível usar muitos, alteraria as interações intercadeias. Com isto não se pode construir uma curva a partir da qual se possa obter $\Delta\mu_e$ das espécies emissoras intercadeias em filmes poliméricos conjugados [40,44]. Além de tudo isto, em polímeros conjugados, os deslocamentos espectrais dependem, não apenas das propriedades do meio, mas também da morfologia dos filmes poliméricos preparados. Sheridan e colaboradores mostraram que o raio hidrodinâmico, que é uma medida do tamanho da cadeia polimérica, de filmes de MEH-PPV

preparados a partir de solução de THF é a metade do valor do que o obtido quando preparados a partir de clorobenzeno [57].

Schaller e colaboradores usando a técnica de "Near-Field Spectroscopy Microscopy" (NSOM) analisaram a anisotropia óptica e obtiveram espectros em vários pontos dos filmes de MEH-PPV ao qual se adicionou um solvente. Analisando os deslocamentos espectrais e usando a equação 22 estimaram a variação do momento de dipolo elétrico ($\Delta\mu_e$) numa faixa de -4 a -7D na emissão deslocada para o azul (para a maioria dos filmes), enquanto poucas regiões que possuem o deslocamento para o vermelho possuem uma faixa para $\Delta\mu_e$ de +9 a +13D. O deslocamento espectral para o vermelho cresce em filmes de baixa massa molecular no MEH-PPV, implicando que a variação espacial no momento de dipolo é intrínseco à presença cadeias terminais [40]. A mudança do momento de dipolo é vista como sendo muito grande, pois a separação de uma unidade fundamental de carga acima de 1 Å corresponde a 4D de momento de dipolo. A sua magnitude é consistente com a mudança no momento de dipolo de filmes aquecidos de MEH-PPV usando a espectroscopia de eletroabsorção (Stark). Os cálculos dos valores de $\Delta\mu_e$ também estão de acordo com simulações de dinâmica molecular (DM) de cromóforos na interface [40]. Dada a magnitude do dipolo no estado eletrônico fundamental do MEH-PPV e a magnitude do momento de dipolo do estado eletrônico excitado, esses autores concluíram que as espécies intercadeias são neutras (exímeros ou agregados) e estão deslocalizadas sobre muitos segmentos de cadeias e descartam a possibilidade de que essas espécies sejam pares polarônicos [40].

1.5. Efeito da conjugação sobre a estrutura eletrônica de polímeros conjugados

A estrutura eletrônica de uma molécula ou macromolécula conjugada pode ser estudada em primeira aproximação separando-se os movimentos dos elétrons σ e dos elétrons π , já que estes são os responsáveis pela deslocalização eletrônica atribuída à conjugação molecular.

No caso de polímeros conjugados, o sistema é composto por cadeias poliméricas conjugadas de diferentes tamanhos efetivos de conjugação. O tamanho efetivo de conjugação é definido pelo valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos com diferentes tamanhos de unidades adjacentes conjugadas [66,67]. Esta distribuição estatística segue o modelo gaussiano e é consequência de defeitos na cadeia principal gerados pela presença de ligações *cis*, de sítios oxidados, de grupos carbonila, de ligações alifáticas, ou por torções conformacionais geradas por influência de solventes, por pressão ou mesmo pela temperatura [68]. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado

“ n ” é adequadamente definido como o número de repetições monoméricas de ligações simples e duplas alternadas e não interrompidas ao longo da molécula.

Köhler e colaboradores [69] calcularam a deslocalização eletrônica dos elétrons π dos orbitais localizados (HOMO) e deslocalizados (LUMO) utilizando-se cálculos quânticos para o caso do PPV. Os Hamiltonianos se baseiam nos operadores INDO (intermediate neglect of differential overlap) com configuração de interação simples (SCI) em 11 oligômeros de PPV. Eles concluíram que a deslocalização e a separação de cargas é maior quando os orbitais envolvidos estão deslocalizados ao longo da cadeia principal. As diferentes cores na figura 12 representam cargas opostas ao longo da cadeia polimérica conjugada.

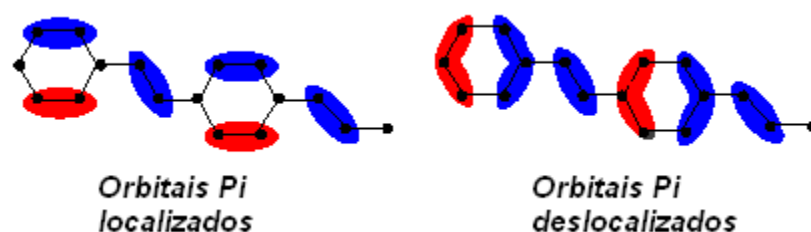


Figura 12: Orbitais π HOMO e LUMO ao longo de um segmento de cadeia polimérica do PPV [69].

A cadeia conjugada do polímero é a responsável pela condução de carga ao longo do sistema. O comprimento efetivo da conjugação está limitado pelo surgimento, aleatório, de torções entre as unidades monoméricas adjacentes. Esse ângulo de torção interfere na deslocalização dos elétrons π , fazendo com que o comprimento da conjugação seja muito menor que o comprimento físico da macromolécula. Isso gera uma variação estatística do comprimento da cadeia e ocasiona um alargamento espectral da banda de absorção [70-74].

Wong e colaboradores [75] relatam que estruturas lineares favorecem a deslocalização de cargas eletrônicas ao longo das cadeias poliméricas do MEH-PPV, do mesmo modo que ligações *cis* e carbonilas diminuem sensivelmente a deslocalização eletrônica e impedem a deslocalização dos buracos. As ligações saturadas impedem a deslocalização dos portadores de cargas (elétron e buraco) como se pode observar na figura 13.

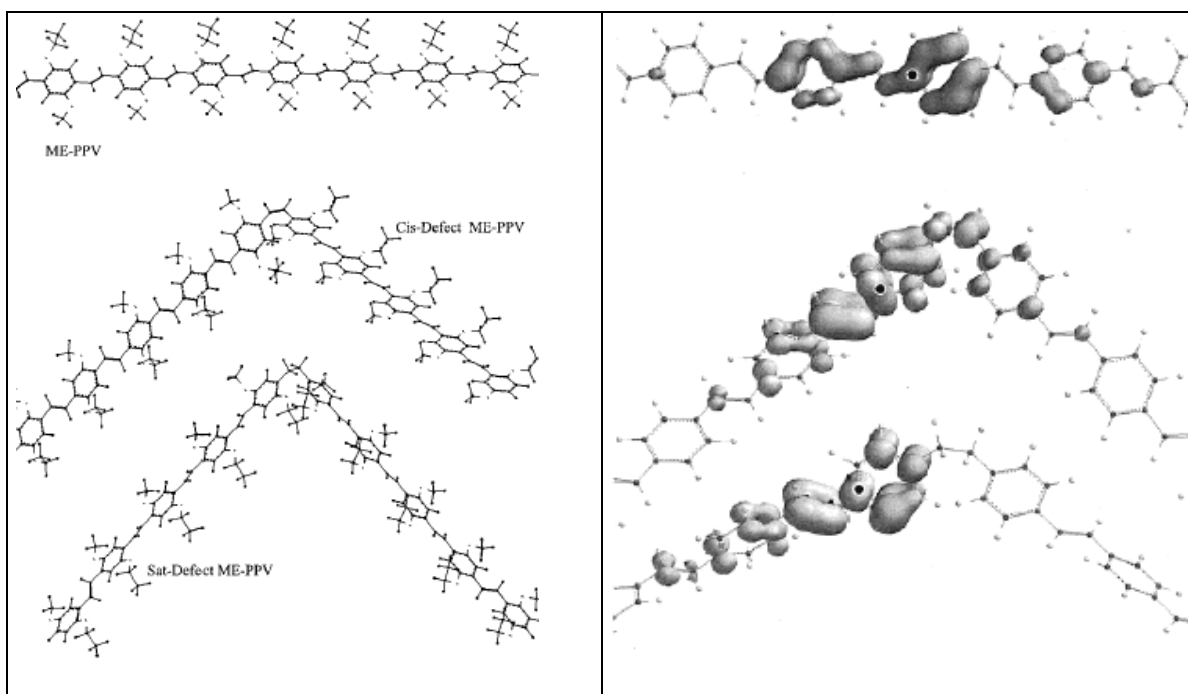


Figura 13: Estruturas moleculares otimizadas de segmentos de cadeia do MEH-PPV alinhadas e com defeitos, formando ligações cis e saturadas (esquerda). Mapa de probabilidades de encontrar o elétron e o buraco, este último sendo representado pelo ponto escuro {●} (direita) [75].

Conceitualmente existem dois mecanismos diferentes relatados para a quebra de conjugação do sistema polimérico conjugado: o primeiro mecanismo relaciona a tensão aplicada sobre as cadeias através do modelo de dobras abruptas e este rege o comprimento de conjugação π das cadeias adjacentes no polímero sob uma forte torção angular [76,77]; o outro mecanismo é o da desordem conformacional [78], onde as funções de onda dos elétrons π não podem se estender ao infinito devido à contribuição do arranjo desordenado da cadeia polimérica e da influência da torção angular.

A quebra do comprimento de conjugação originada através do modelo de dobras abruptas pode ser entendida classicamente como um valor do ângulo de torção maior que o valor do ângulo que ainda mantém a planaridade do sistema conjugado. Cálculos de modelamento quântico mostram que, à temperatura ambiente, uma pequena faixa de ângulo de torção compreendida entre 11 e 40° [67] seja responsável pelo rompimento da conjugação, resultando assim, numa distribuição gaussiana de valores de comprimento de conjugações.

Estudos espectroscópicos em modelos oligoméricos em conjunto com modelagem teórica, indicam que o cromóforo efetivo se estende entre 7 a 15 unidades monoméricas, com defeitos conformacionais estendidos pela conjugação [75]. O fato dos oligômeros possuírem diferentes

comprimentos de conjugação implica em diferentes propriedades espectrais, incluindo deslocamentos nos espectros eletrônicos de absorção e de fluorescência [66].

Conwell e colaboradores determinaram a geometria desse dímero, aplicando um algoritmo de Monte Carlo de resfriamento para camadas de cadeias poliméricas de MEH-PPV. Utilizaram 5 segmentos de MEH-PPV e seus resultados indicam cadeias paralelas distantes de 0,405 nm entre si com a dupla ligação de uma cadeia acoplada sobre o anel fenila da outra cadeia polimérica [66] (figura 14).

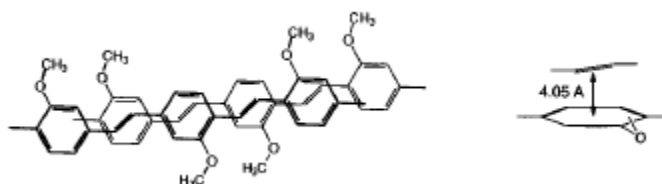


Figura 14: Representação por simulação de Monte Carlo da estrutura de dois segmentos de cadeia do MEH-PPV. A distância intercadeia é de 0,405 nm. O grupamento hexilóxi foi omitido para uma melhor visualização [66].

1.5.1) Fotoluminescência do MEH-PPV

O MEH-PPV é um homopolímero, pois apresenta uma única unidade repetitiva em sua cadeia. A fórmula estrutural está representada na figura 15. Na produção do MEH-PPV a polimerização é um processo aleatório que resulta em uma mistura de macromoléculas com diferentes massas molares, diferentes comprimentos de conjugação e com configurações atáticas. As reações mais utilizadas para a síntese do MEH-PPV incluem a policondensação de Horner [79,80] e a rota modificada de Gilch [57].

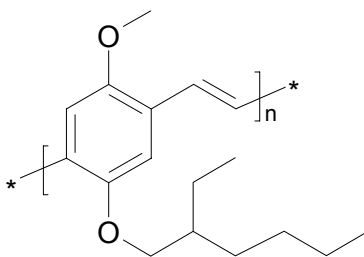


Figura 15: Estrutura química do MEH-PPV.

O MEH-PPV é um material eletroluminescente, no qual a recombinação dos portadores de cargas (elétrons e buracos) pode ser radiativa (fluorescência) ou não-radiativa, sendo que estes dois processos competem entre si. No estado sólido os processos de relaxação podem ocorrer, competitivamente, via intramolecular ou intermolecular através de diversos tipos de processos de transferência de energia [42].

O processo de decaimento através da eletroluminescência é semelhante ao processo de decaimento utilizando-se a excitação fotônica, pois em ambos os casos a relaxação radiativa ocorre através do estado relaxado de Frank-Condon, não importando o caminho de formação dos éxcitons. Portanto, uma das maneiras mais simples de se avaliar o potencial de um material eletroluminescente se faz através do estudo de suas propriedades fotoluminescentes.

Chang e colaboradores propuseram um diagrama de níveis de energia do MEH-PPV através da ciclovoltametria, determinando o potencial de ionização do polímero, que, implicitamente é a energia do HOMO, correspondendo a 3,2 eV [81]. A energia do LUMO foi estimada através da energia do HOMO e do GAP de energia obtido através do espectro de absorção eletrônico no UV-VIS, correspondendo, então a 5,4 eV. Um diagrama de energia da função trabalho no dispositivo eletroluminescente é representado na figura 16 [81].

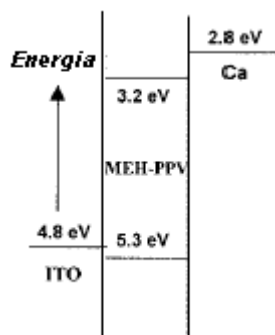


Figura 16: Níveis de energia do MEH-PPV, do ânodo ITO e do cátodo Ca no vácuo.

O estado S_1 é o estado eletrônico excitado que contribui para a fotoluminescência e a sua energia decresce com o aumento do comprimento da cadeia [67]. O espectro de fluorescência da cadeia isolada do MEH-PPV possui um máximo em 556 nm, sendo que essa banda apresenta uma estrutura vibrônica correspondente aos modos normais de vibração na região de: 1400-1550, 700, e 200 cm^{-1} . O espaçamento entre as bandas vibrônicas 0-0 e 0-1 da maioria dos polímeros derivados de PPV está em torno de 1300 a 1400 cm^{-1} [82]. A existência dos modos 1400 e 700 cm^{-1} tem sido justificada por

Raman e por FT-IR [83,84]. A diferença em número de onda entre a banda 0-0 e a banda 0-1 é 1157 cm^{-1} , similar ao modo normal de vibração em 1205 cm^{-1} observado no espectro de infravermelho atribuído ao estiramento fenil-oxigênio.

Na literatura, o efeito da concentração pode ser visto através do deslocamento espectral de fluorescência para regiões de comprimento de onda de menor energia decorrente de agregação e formação de excímeros [66].

O solvente possui um papel fundamental na espectroscopia de fluorescência do MEH-PPV. Os solventes influenciam a conformação do polímero e induzem a distorções no comprimento médio da conjugação, dessa forma estes solventes atuam não só como um meio dielétrico, mas também, como um agente que atua e transforma as propriedades físicas do polímero [66].

A forma de preparação do filme é outro importante fator a ser considerado que atua de modo a modificar a fotofísica do polímero. As diferentes técnicas de fixação do polímero nos substratos (quartzo, PET, etc.) induzem diferenças na conformação do polímero, alterando o rendimento quântico de fluorescência, pois criam canais de agregação e formação de excímeros ou então alterando o comprimento de conjugação, deslocando o espectro [66].

1.6. Solubilidade de Polímeros

Os filmes de materiais eletroluminescentes orgânicos são em geral produzidos a partir da solução polimérica seguida de evaporação do solvente. As formas de produção podem ser muito diferentes. Portanto, o conhecimento da solubilidade é um ponto importante do ponto de vista tecnológico e econômico. Além disso, para polímeros conjugados, diferentes morfologias têm sido obtidas quando filmes são produzidos a partir de soluções com diferentes solventes.

A solubilidade de um polímero em um certo solvente pode ser proposta se forem conhecidos os parâmetros de solubilidade do solvente e do próprio polímero. Para o MEH-PPV esse parâmetro ainda não é conhecido.

Van Krevelen propõe que o parâmetro de solubilidade de um polímero é sempre definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva no estado amorfo à temperatura ambiente [85]. A energia coesiva E_{co} de uma substância no estado condensado é definida como o aumento da energia interna U por mol da substância na ausência de forças intermoleculares [61]. Desse modo, tem-se que:

$$e_{co} = \frac{E_{co}}{V} \quad (25^\circ\text{C}) \quad \text{Equação 23}$$

Portanto, o parâmetro de solubilidade é δ definido como:

$$\delta = \left(\frac{E_{co}}{V} \right)^{\frac{1}{2}} = e_{co}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 24}$$

onde: E_{co} é a energia coesiva da substância e V é o volume molar.

O sistema mais aceito para descrever estes comportamentos foi desenvolvido por Charles M. Hansen em 1966 [61]. Ele dividiu o valor total do parâmetro de Hildebrand em três componentes, com as: *forças de dispersão, forças polares, e forças de ligação de hidrogênio* (equação 25).

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \text{Equação 25}$$

onde: δ_T^2 é o parâmetro total de Hildebrand, δ_D^2 é a componente de dispersão, δ_P^2 é a componente polar e δ_H^2 é a componente da ligação de hidrogênio.

Uma das maneiras de se determinar o parâmetro de solubilidade de um polímero é através de experimentos de solubilidade em uma ampla faixa de solventes cujos parâmetros de solubilidade sejam conhecidos. Outro método é o semi-empírico e se baseia na adição de componentes de forças coesivas de grupos pertinentes à molécula. Van Krevelen admitiu que a solubilidade de uma molécula em um solvente depende da relação entre os parâmetros de solubilidades do solvente e do soluto, pois quanto mais próximos forem esses valores ($\delta_{solvente}$ e δ_{soluto}) melhor será a solubilidade do sistema, em teoria.

Os parâmetros de solubilidade, por sua vez, dependem de vários fatores, como o momento de dipolo molecular. Assim, Krevelen relacionou a contribuição de cada grupo, numa tentativa de teorizar a solubilidade levando em consideração a contribuição de grupos ligantes. Essas duas metodologias serão empregadas nesse trabalho para se escolher bons solventes para o MEH-PPV [85]. Com isto será também possível estimar o parâmetro de solubilidade do MEH-PPV utilizando-se as duas metodologias.

2. Objetivos

Nesse trabalho serão realizados estudos fotofísicos em condições fotoestacionárias de MEH-PPV comerciais com três diferentes massas molares (51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹). Esses estudos fotofísicos serão realizados em solução e no estado sólido, na forma de filmes. Os materiais serão inicialmente caracterizados para o conhecimento das suas propriedades químicas, micro-estruturais, térmicas e morfológicas. As caracterizações serão feitas através de medidas de solubilidade, medidas térmicas (TGA, DMA, DSC), medidas espectroscópicas (RMN ¹H, RMN-DEPT ¹³C, FT-IR, UV-VIS), morfológicas por difração de raios-X e por microscopia de epifluorescência. Os materiais serão estudados em solução (concentrada e diluída) e no estado sólido (filmes espessos preparados por casting e filmes finos preparados por spin-coating). Através da caracterização dos materiais buscaremos correlacionar a morfologia com a fotoluminescência.

Será também realizado o estudo do efeito da temperatura sobre o espectro de fotoluminescência e através dele será discutido o mecanismo da fotoemissão juntamente com a cinética de conversão entre os éxcitons isolados e exciméricos no processo de agregação, procurando-se identificar os processos de relaxações dos filmes finos de MEH-PPV. Uma comparação entre os dados de relaxações das cadeias medidos por DMTA e por espectroscopia de fluorescência será apresentada.

3. Parte Experimental

3.1) Materiais Utilizados

Os solventes utilizados são de pureza analítica: tolueno PA Merck 99,5%, clorofórmio PA Vetec 99,8%, 3-metil-piridina RPE-ACS Carlo Erba 99%, diclorobenzeno Aldrich 99% PA, diclorometano PA Vetec 99,8%, nitrobenzeno Dow – Grupo Química PA 99%, o-xilol Riedel-De Haën PA 98%, tetracloreto de carbono Reinst Merck 99%, tetrahidrofurano Carlo Erba Reagenti RPE-RCS PA 99%, 1,4-dioxano p/ HPLC Grupo Química 99,5%, acetato de etila PA Merck 99,5%, dicloroetano T.J. Baker Chemical Co. 99%, metilisobutilcetona PA Merck 99,5%, tetracloroetileno Reinst 99%, 2-etil-hexanol Fluka PA 99%, acetonitrila PA Vetec 99,8% e dimetilsufóxido Merck 99,7% grau espectroscópico.

As três amostras de MEH-PPV com massas molares de 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹ são procedentes da Sigma-Aldrich e foram usadas na forma como recebidas.

3.2) Preparo das amostras

As soluções de MEH-PPV de concentrações 10⁻⁸, 10⁻⁷, 10⁻⁶ e 10⁻⁵ mol L⁻¹ foram preparadas pesando-se as massas dos MEH-PPV em uma microbalança Perkin Elmer AD-6 Autobalance calibrada com padrões INMETRO. Estas massas foram então adicionadas em balões volumétricos de 5 mL para obter as concentrações desejadas.

Os filmes de MEH-PPV foram preparados a partir de soluções em clorofórmio e tolueno após as mesmas permanecerem em repouso por 48 horas para a total dissolução dos mesmos. Uma amostra dessas soluções foi vertida em um pequeno porta-amostra de tetrafluoretileno (teflon®) contendo cavidades de 25 mm x 5 mm x 5 mm. As soluções eram colocadas sobre este porta-amostra que era então fechado e saturado com atmosfera de solvente. O processo de evaporação do solvente foi realizado lentamente para que geração de uma morfologia uniforme e para que não houvesse condensação de gotículas de água devido à alta pressão de vapor do clorofórmio. Após 72 horas sobre atmosfera saturada de solvente os filmes foram retirados e colocados na estufa a vácuo sob 50 °C durante 48 horas para garantir a retirada de todo o solvente residual do filme e só então eram armazenados ao abrigo da luz.

Em alguns filmes foi realizado o processo de recozimento. Durante este processo, os filmes espessos foram colocados na estufa a vácuo à 80°C por 72 horas e depois armazenados ao abrigo da luz. Os filmes finos feitos por spin coating foram submetidos ao aquecimento até 140 °C por 3 horas sob vácuo.

Para a preparação de filmes finos por *spin-coating* foram preparadas soluções em clorofórmio na concentração de 10^{-5} mol L⁻¹ e em tolueno na concentração de 10^{-6} mol L⁻¹, desse modo a viscosidade destas soluções permitiam a formação de bons filmes sobre um substrato de quartzo. A velocidade angular utilizada foi de 3000 rotações por minuto durante 30 segundos (para adição da solução) e um intervalo de tempo de secagem de 10 segundos sob 1000 rotações por minutos para a secagem prévia dos mesmos. Os filmes eram retirados e colocados na estufa a vácuo sob 50 °C durante 48 horas para garantir a evaporação de todo o solvente residual e só então armazenados ao abrigo da luz. A espessura do filme preparado por *spincoating* é de 800±100 nm medido por microscopia eletrônica de varredura através do microscópio JSM 6360. A amostra foi coberta com uma liga de ouro 80% e vanádio 20% através de um sputtering para o contato elétrico e uma pasta de carbono foi usada como junção condutora. Em alguns filmes foi realizado o processo de recozimento nas mesmas condições já descritas.

3.3) Caracterização dos materiais e dos filmes

As massas molares e as polidispersidades dos homopolímeros foram determinadas utilizando-se a cromatografia por permeação em gel em um cromatógrafo Waters 486, com três colunas tipo Ultrastyrogel linear (American Polymer Standards Co.) de 10^5 , 10^4 e 10^3 Å de diâmetro de poros, utilizando THF como solvente a 40°C e um detector de índice de refração. Padrões de poliestireno monodispersos foram utilizados para a curva de calibração. As amostras foram dissolvidas em THF e filtradas com filtros Milipore de 0,45 µm.

Os estudos de difratometria de raios-X foram feitos em um difratômetro Shimadzu, modelo XD-3A, com fonte de CuKα, numa faixa de $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$, operando sob uma corrente de 20 mA e tensão de 30 kV. As medidas de difração de raios-X, das amostras foram obtidas à temperatura ambiente utilizando a técnica de Debye-Scherrer de amostragem para cumprir a condição de Bragg para cada conjunto de planos (*hkl*). Foram feitas determinações para as amostras na forma

de pó, como recebidas, e na forma de filmes preparados por *casting* das soluções dos dois solventes. Para todas elas foram feitas determinações do grau de cristalinidade.

As análises termogravimétricas dos três polímeros foram realizadas em atmosfera de argônio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O equipamento utilizado neste tipo de análise foi o Thermogravimetric Analyzer Hi-Res da TA Instruments, cujo modelo é 2950.

A análise termo-dinâmico mecânica (DMTA) das amostras na forma de filmes preparados por *casting* de soluções dos dois solventes foi feita utilizando um Analisador dinâmico-mecânico da marca TA Instruments modelo 983, possuindo um controlador de temperatura Thermal Analyst modelo 2100 TA Instruments utilizando para a criogenia o nitrogênio líquido. As amostras de 20 mm x 5 mm x 0,1 mm foram analisadas sobre uma faixa de temperatura entre -150 a 300 °C e na frequência de 1 Hz.

A análise térmica destes polímeros foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) modelo TA v2.2A 90 da Du Pont, calibrado com índio como padrão. A velocidade de varredura foi de 10 °C/min e foram realizados dois ciclos de aquecimento na faixa de temperatura entre -100 °C a 150 °C. Após o primeiro aquecimento a amostra foi resfriada a uma taxa de 10 °C/min, sendo em seguida novamente aquecida com a mesma taxa de aquecimento com a finalidade de apagar a história térmica.

Para as amostras analisadas em Ressonância Magnética Nuclear (NMR) utilizou-se os equipamentos Varian Gemini e o Varian Inova que operam na frequência de 300 MHz e 500 MHz, respectivamente. Foram obtidos espectros de NMR de ^1H e ^{13}C em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) à temperatura ambiente. Para averiguar o acoplamento dos núcleos de carbono foi utilizada a técnica de DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). Esta técnica se baseia no ângulo de incidência do pulso de radiação nos núcleos atômicos e consiste em medir o atraso sistemático na detecção dos pulsos através de um sofisticado programa e isto faz com que os carbonos respondam de diferentes modos, ou seja, baseado nos números de hidrogênios ligados a eles. Nesta técnica o ângulo entre a incidência da radiação e o detector deve estar em 135° para analisar os grupamentos CH_2 , pois estes aparecem com a fase negativa e os grupamentos CH e CH_3 aparecem com a mesma fase: positiva. Para diferenciar os grupamentos CH e CH_3 é aplicada uma radiação sob um ângulo de 90°, assim, somente os núcleos de carbono CH irão possuir fase positiva, sendo facilitada a caracterização dos deslocamentos químicos.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Bomem modelo MB-100, com as amostras de MEH-PPV na forma de filmes de MEH-PPV produzidos a partir das soluções poliméricas sobre pastilhas de NaCl. Amostra foi mantida sob um fluxo de purga constante usando argônio seco. Desse modo, pôde-se obter o espectro de infravermelho e minimizar as fortes absorções referentes às vibrações do CO₂ e do H₂O. Foram feitas 16 acumulações numa faixa espectral de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹ e com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros eletrônicos de absorção UV/VIS (200 a 800 nm) foram obtidos em dois tipos de espectrofotômetros da Hewlet Packard HP8452A (Agilent 190nm – 820nm) e da Varian Cary 5G (180nm – 3200nm) de duplo feixe. Para os cálculos semi-empíricos de absorção na região do UV-VIS utilizou-se a parametrização ZINDO/S, sendo carga total igual a zero e a multiplicidade de spin para a transição igual a 1 (singlete), tendo como paridade de spin RHF (Hartree-Fock Restrito) no estado eletrônico fundamental. O fator de overlap δ - δ foi de 1,267 e o de π - π foi de 0,585 para um limite de convergência 0,01 e um limite de interação de 50. A configuração de interação excitada isoladamente foi utilizada permutando-se 7 orbitais ocupados e 7 desocupados sem cálculo de polarizabilidade. Foram utilizadas as equações de RHF com funções de onda de estados singletes fundamentais e excitados (estáveis), onde os spins eletrônicos são agrupados em pares e cada elétron é diferenciado através de sua função de onda de spin (alfa e beta), mas ambos possuem a mesma função de onda espacial.

Os espectros de fluorescência e de excitação em estado fotoestacionário foram obtidos em um PC1TM Photon Counting Spectrofluorometer da ISS Inc. operando à temperatura ambiente. A faixa de comprimento de onda de excitação utilizada foi de 360 a 540 nm e a faixa de comprimento de onda de fluorescência utilizada foi de 500 a 700 nm. A fluorescência das amostras em solução foram obtidas em uma cubeta quadrada de quartzo, com caminho óptico de 1,00 cm. A fluorescência dos filmes foi feita utilizando-se a técnica de “back-face”, que se caracteriza pela excitação de um lado da amostra e registro da fluorescência do outro lado. Este tipo de técnica aumenta a sensibilidade do sinal, pois diminui o ruído ocasionado pela luz incidente.

Para a microscopia óptica de fluorescência foi utilizado um microscópio invertido da Leica modelo DM IRB acoplado à uma câmera digital da Samsung modelo SDC 311ND para a captura de imagens coloridas. As micrografias coletadas foram feitas em campo claro (fonte externa de luz) com uma lâmpada de halogênio para a formação de constates superficiais da

amostra; e em campo escuro (fluorescência) com lâmpada de mercúrio, cujos comprimentos de onda de excitação eram selecionados em diferentes faixas por três filtros.

As medidas de fluorescência com variação de temperatura foram obtidas através de um aparato composto por vários módulos: um monocromador de 50 cm é da SPEX-500 com fendas de regulação micrométrica, com controlador serial MSD2 de varredura da grade. O tubo fotomultiplicador Hamamatsu, modelo 6256B, operado com tensão de 1000 V é acoplado a um eletrômetro Keithley que por sua vez é acoplado à um amplificador Lock-in 5209 da Perkin Elmer que opera entre 0,5 Hz e 120 kHz, sendo os espectros registrados em um PC. As amostras são colocadas na câmara de um criostato APD Cryogenics 204 de ciclos fechados de hélio, que possui o controlador de temperatura digital da Scientific Instruments 9650. O processo de excitação da amostra ocorre através de uma lâmpada Oriel de 120 W de vapor de mercúrio, cuja energia é selecionada por um monocromador de excitação da Thermo Jarrell Ash de 0,25 m com uma grade de difração de 11809 linhas por milímetro quadrado (figura 17).

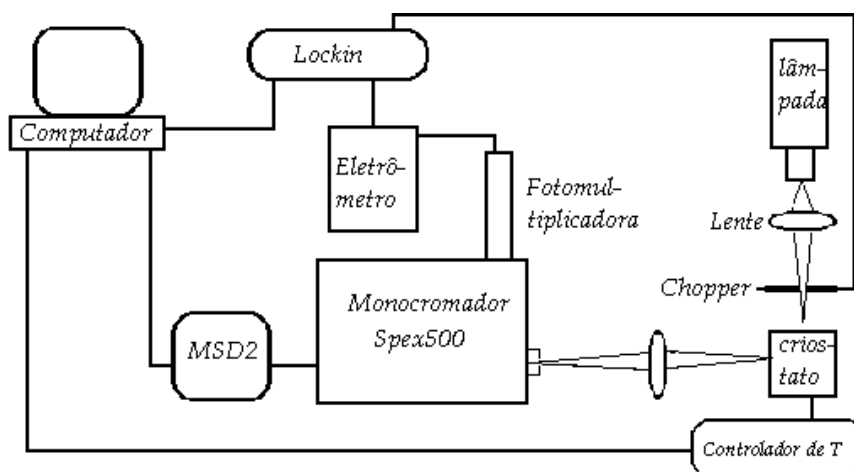


Figura 17: Esquema do aparato montado para medidas de fluorescência com variação de temperatura [54]

Inicialmente a amostra era aquecida de -240°C a 140°C , sendo, a cada 10°C , obtido um espectro de fluorescência da molécula luminescente. Após este primeiro aquecimento a amostra era resfriada, a uma taxa de $12^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, até -240°C . Após atingir -240°C a amostra era aquecida até 140°C , sendo, novamente, obtido um espectro de fluorescência a cada 10°C . Este segundo ciclo de aquecimento foi feito para todas as amostras com a finalidade de se apagar a história térmica do material.

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização das amostras de MEH-PPV

As amostras de MEH-PPV possuem massas molares nominais de 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹. Desse modo, cada cadeia polimérica possui em média cerca de 186, 313 e 544 unidades monoméricas, respectivamente. Neste trabalho os valores nominais serão utilizados para a diferenciação entre as massas molares dos polímeros. Apesar dessa denominação, as massas foram determinadas por cromatografia por permeação em gel (GPC).

4.1.1. Cromatografia por permeação em gel (GPC)

Com essa técnica foram obtidos os tamanhos e a distribuição das cadeias poliméricas dos polímeros comerciais, cujos valores são mostrados na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físicos ($\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e D) que descrevessem o tamanho e a distribuição das cadeias poliméricas.

$\overline{M}_N^*$ (g mol ⁻¹)	$\overline{M}_w$ (g mol ⁻¹)	$\overline{M}_n$ (g mol ⁻¹)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
51.000	235.800	31.280	7,5
86.000	181.400	32.640	5,6
125.000	140.300	14.420	9,7

*Massa molar nominal; dado fornecido pelo fabricante

4.1.2 Teste de Solubilidade

O teste de solubilidade foi efetuado visando estimar o parâmetro de solubilidade do MEH-PPV e com isto definir dois bons solventes para os estudos fotofísicos subseqüentes. A tabela 2 mostra os valores dos volumes molares utilizados para compor o valor do volume molar do MEH-PPV, que será utilizado no cálculo do parâmetro de solubilidade. Sabendo-se que o volume molar do MEH-PPV é $227,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, pode-se calcular a contribuição de cada grupo na Energia Coesiva (E_{co}) pelos métodos de Small, Van Krevelen e Hoy [85].

Tabela 2: Valores de volume molar dos grupos e do MEH-PPV [85].

Grupos	Número de repetições (n)	$V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$n \cdot V_m / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
CH ₃	3	33,5	100,5
CH ₂	5	16,1	80,5
CH	1	-1	-1
CH=	2	13,5	27
O	2	3,8	7,6
Fenila	1	14,4	14,4
C aromático	4	-5,5	-22
CH aromático	2	13,5	27
Conjugação	3	-2,2	-6,6
		TOTAL	227,4

Tabela 3: Valores das contribuições de cada grupo ligante do MEH-PPV na energia coesiva E_{co} pelos métodos de Small, Van Krevelen e Hoy.

Grupos	Repetições	Small		Van Krevelen		Hoy	
		F (J)	F _{total} (J)	F (J)	F _{total} (J)	F (J)	F _{total} (J)
CH ₃	3	438	1314	420	1260	303,4	910,2
CH ₂	5	272	1360	280	1400	289	1445
CH	1	57	57	140	140	176	176
CH=	2	454	908	444	888	494,4	988,8
O	2	143	286	256	512	235,3	470,6
Fenila	1	1504	1504	1517	1517	1398,4	1398,4
Total			5429		5717		5389

Desse modo, tem-se o parâmetro de solubilidade utilizando-se a equação 24 para os três métodos. A tabela 4 mostra os resultados obtidos com diferentes unidades.

Tabela 4: Cálculo do parâmetro de solubilidade do MEH-PPV utilizando-se três métodos: Small, Van Krevelen e Hoy.

Unidade / Método	Small	Van Krevelen	Hoy
E_{co}/V ($J^{1/2} cm^{3/2}$) [SI]	23,8	25,1	23,6
E_{co}/V ($cal^{1/2} cm^{3/2}$)	11,6	12,3	11,6

Para se estudar o comportamento em solução e verificar a adequação do método de cálculo do parâmetro de solubilidade, foram realizados ensaios de solubilidade, dissolvendo-se pequenas amostras do filme de MEH-PPV em vários solventes. O bom solvente foi aquele que dissolveu completamente a amostra após um tempo de 5 minutos em contato com o solvente; o solvente moderado foi aquele que dissolveu parcialmente (leve turgidez com coloração avermelhada da solução); e o mal solvente foi aquele que não dissolveu o filme. A tabela 5 classifica os solventes conforme o seu poder de solubilização do filme de MEH-PPV. Esta tabela mostra os parâmetros de solubilidades, e assim, é possível comparar esses valores com o valor estimado do parâmetro de solubilidade do MEH-PPV.

Observando-se os dados da tabela 5, nota-se que o filme de MEH-PPV é insolúvel em solventes alifáticos, que de acordo com Hansen, apresentam altas forças de dispersão (δ_D^2) e em solventes que formam ligações de hidrogênio, com alto valor interação intermolecular (δ_H^2). De um modo geral, o filme polimérico se mostrou solúvel em solventes aromáticos e em solventes levemente polares halogenados, com parâmetros de solubilidade entre 19,6 e 18,0 $J^{1/2} cm^{3/2}$.

Confrontando os dados teóricos obtidos pelo modelo semi-empírico de Hildebrand [86] com os dados experimentais, é possível verificar que valor teórico não descreve bem o parâmetro de solubilidade do MEH-PPV, pois as contribuições dos grupos revelam um parâmetro de solubilidade total (δ_T) maior que o esperado para a média dos parâmetros de solubilidade dos bons solventes $\delta = 18,7 \pm 0,6 J^{1/2} cm^{3/2}$.

Tabela 5: Parâmetros de solubilidades de vários solventes e poder de solubilização do MEH-PPV.

Solventes	Poder de Solubilização	δ ($\text{J}^{1/2} \text{cm}^{3/2}$) [61]
3-metil-piridina	Bom	-
Clorobenzeno	Bom	19,5
Clorofórmio	Bom	18,7
Diclorometano	Bom	19,6
Nitrobenzeno	Bom	-
o-Xilol	Bom	18,4
Tetracloroeto de Carbono	Bom	18,0
Tetrahidrofurano	Bom	18,5
Tolueno	Bom	18,2
1,4-Dioxano	Médio	20,5
Acetato de Etila	Médio	18,2
Dicloroetano	Médio	20,0
Metilisobutilcetona	Médio	-
Tetracloroetileno	Médio	20,5
2-Etil-Hexanol	Mal	19,4
Acetonitrila	Mal	24,6
Dimetilsufóxido	Mal	26,4
Glicerina	Mal	30,7
Metilciclohexano	Mal	16,8
n-Heptano	Mal	15,3
n-Hexano	Mal	14,9
Trietilamina	Mal	-

Os solventes foram escolhidos considerando-se o alto poder de solubilização e sua polaridade no sentido de facilitar o estudo fotofísico em solução e o processamento do filme. Desse modo, o clorofórmio foi escolhido por apresentar o maior poder de solubilização experimental do filme de MEH-PPV, e ser relativamente polar, por outro lado, o tolueno foi escolhido por também apresentar bom poder de solvatação e ser pouco polar. Desse modo pode-se comparar os resultados experimentais obtidos pelos diferentes solventes, analisando a relação entre a estrutura química e a sua influência nas propriedades fotofísicas.

4.1.3 Difratometria de raios – X

A figura 18 mostra o difratograma de amostras na forma como recebidas do MEH-PPV nas três massas molares. O difratograma apresenta uma região considerável de espalhamento de raios X compondo o halo da fase amorfa, largo e desdobrado em duas bandas, uma em 14,7° e a outra em 19,3°,

esta última representando os planos (110) e um pico em $27,0^\circ$ referente aos planos (210), sendo portanto identificada como ortorrômbica de crescimento P2gg. Os valores observados em $29,4^\circ$ e $38,5^\circ$ correspondem à difração da onda do segundo harmônico, referentes à banda em $14,7^\circ$ e ao plano (110) em $19,3^\circ$.

A decomposição dos difratogramas em seus picos de reflexão foi efetuada utilizando-se o programa Microcal Origin versão 6.1, com ajuste de linha base. Considerou-se a relação de áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo para estimar a cristalinidade desses materiais. O resultado obtido foi uma cristalinidade máxima de 5% para o MEH-PPV $125.000 \text{ g.mol}^{-1}$. As amostras do polímero com as outras duas massas são menos cristalinas (menores que 1%).

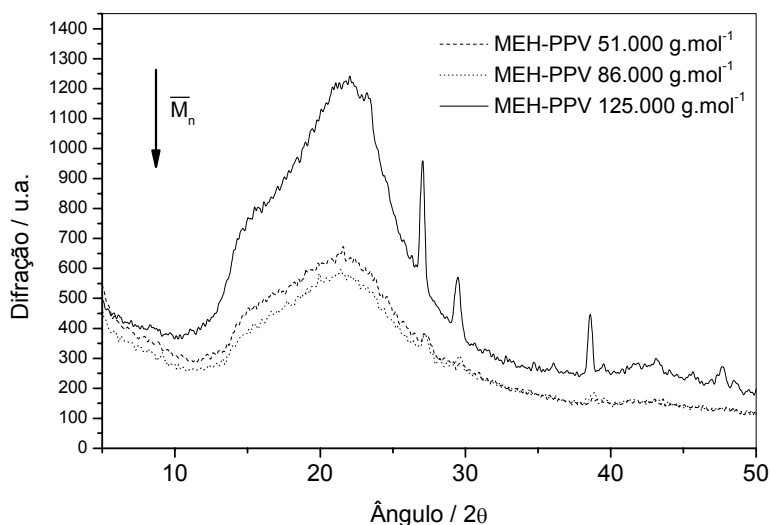


Figura 18: Difratogramas do MEH-PPV com as três massas molares na forma de pó.

Os difratogramas dos filmes de MEH-PPV preparados a partir de soluções de clorofórmio e tolueno estão mostrados na figura 19. As determinações das cristalinidades dos filmes preparados a partir de soluções em ambos os solventes é sempre menor do que a amostra original.

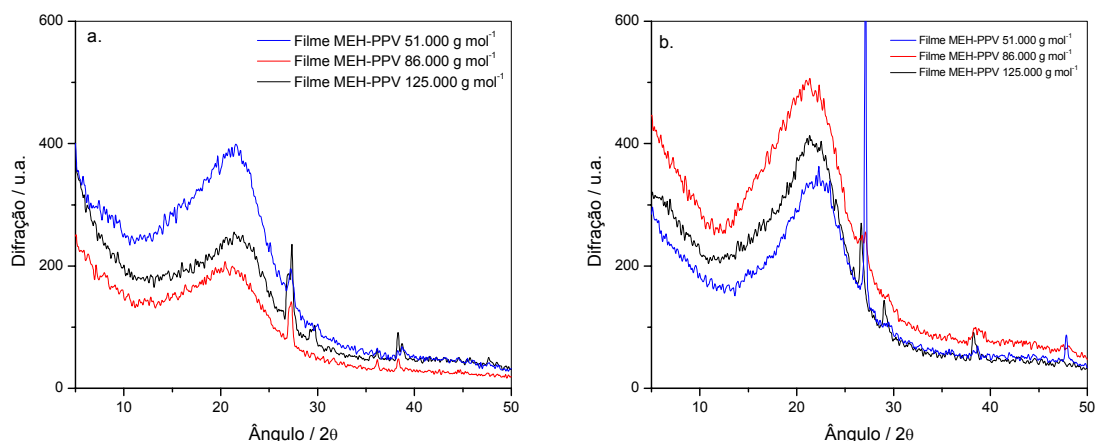


Figura 19: Difratomogramas de raios-X do MEH-PPV, com as três massas molares, na forma de filmes preparados a partir de soluções de a.) clorofórmio e b.) tolueno.

Através dos resultados da figura 19 pode-se observar, nas medidas dos filmes preparados a partir de soluções de tolueno, uma região de espalhamento compondo o halo da fase amorfa mais estreita que nos filmes preparados a partir de soluções de clorofórmio, sugerindo uma desordem conformacional menor.

Tem sido proposto que a orientação dos planos cristalinos no PPV se dá através da sobreposição das cadeias poliméricas num ângulo de 58° entre os planos conjugados em um formato que lembra uma “espinha de peixe”, sendo representado o seu plano de crescimento na cristalografia como ***P2gg*** [87] (figura 20). No caso do MEH-PPV as informações da literatura são conflitantes, pois enquanto alguns afirmam que o MEH-PPV não possui picos distinguíveis de difração de raios-X (o tamanho do cristalito é muito pequeno e inversamente proporcional à largura do pico que é muito larga [87]), outros afirmam que a cristalinidade do MEH-PPV pode atingir 40 % e depende fortemente do tipo de solvente utilizado para a preparação do filme [27]. Em particular, nossos experimentos demonstram que o material é muito pouco cristalino e que o grau de cristalinidade diminui com a massa molar.

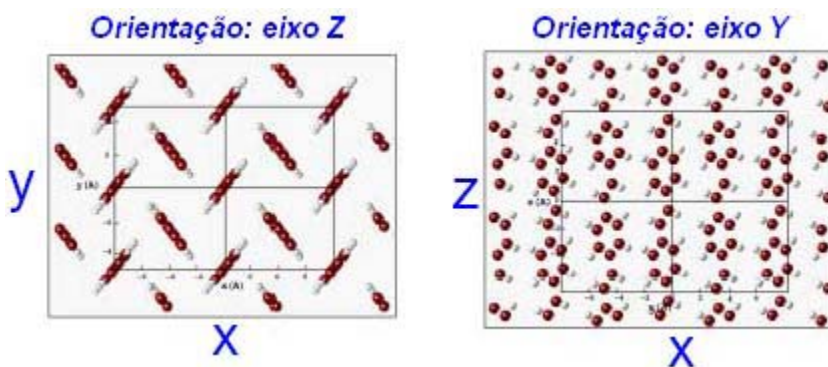


Figura 20: Orientação relativa de segmentos de PPV em cristais. a) corte transversal b) propagação das cadeias na direção vertical. A forma cruzada de empacotamento à 58° lembra uma espinha de peixe [87].

4.1.4 *Análise termogravimétrica (TGA)*

Na análise termogravimétrica a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 950 °C sob atmosfera inerte de argônio, sendo determinadas as perdas de massas. Este estudo foi importante para determinar a temperatura limite de estabilidade do polímero e com isto estabelecer temperaturas adequadas para o recozimento das amostras, sem que houvesse decomposição das mesmas. A figura 21 mostra o perfil da curva de perda de massa das três amostras de MEH-PPV. As curvas sólidas representam o processo de perda de massa para os três polímeros, enquanto que as curvas pontilhadas representam a sua derivada (dm/dT), evidenciando dessa forma, as temperaturas onde a cinética de decomposição ocorre com maior velocidade.

Observa-se que acima da temperatura em torno de 400 °C ocorre a perda de massa pela decomposição e formação de produtos voláteis (metilóxibenzeno, 2-etil-hexilóxibenzeno, etc.) e a subsequente carbonização do material com a formação de 5 a 15% de grafite.

Através dos resultados pode-se observar uma primeira perda de massa dos polímeros de 51.000 g mol⁻¹ e 86.000 g mol⁻¹ ao redor de 230 °C. Esta perda de aproximadamente 10% em massa do material não foi observada no polímero de 125.000 g mol⁻¹. Isto caracteriza uma maior termo-estabilidade do polímero de maior massa molar em relação aos de menor massa molar.

Existe um segundo pico de perda de massa, após o qual praticamente todo o material é volatilizado. Esse pico está deslocado para temperaturas menores (401°C) na amostra de MEH-PPV 51.000 g mol⁻¹ em relação aos polímeros de maior massas molares. A tabela 6 mostra os valores de

temperaturas de decomposição, para as amostras com as três massas molares, determinadas a partir dos valores das curvas de derivadas.

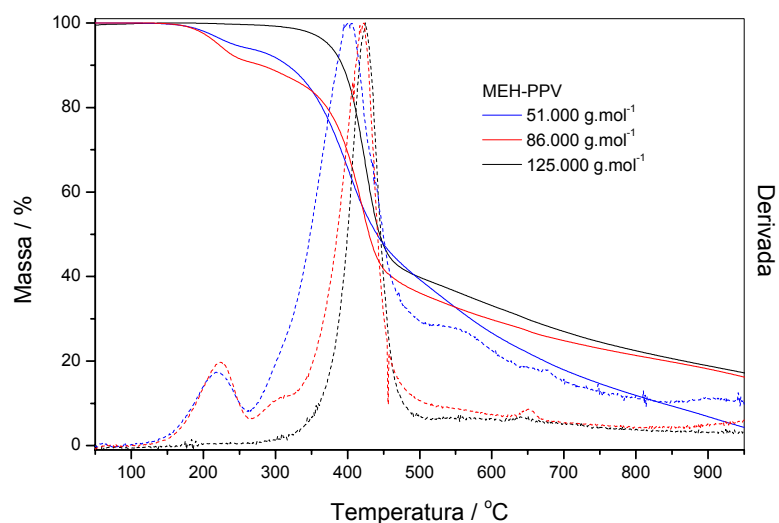


Figura 21: Curvas termogravimétricas (TGA) dos MEH-PPV de massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol^{-1} . As linhas sólidas representam o processo de perda de massa, as linhas pontilhadas representam a derivada (dm/dT).

Tabela 6: Valores de temperaturas de decomposição dos MEH-PPV com massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol^{-1} .

$M_n (\text{g.mol}^{-1})$	$T_{d1} (^{\circ}\text{C})$	$T_{d2} (^{\circ}\text{C})$
51.000	217	401
86.000	227	422
125.000	ausente	425

4.1.5 *Análise Dinâmico-Mecânica*

A análise dinâmico mecânica foi utilizada para o estudo dos processos de relaxações térmicas do MEH-PPV. Nesse estudo o material foi submetido a uma tensão senoidal, com frequência de 1 Hz, na faixa de temperatura entre -150°C e 300°C . Foram determinadas as duas componentes dos módulos de

tensão: uma componente associada ao comportamento puramente elástico (módulo de armazenamento E') e uma componente associada ao comportamento viscoso (módulo de perda E''). A razão entre a energia dissipada (E'') e a energia armazenada (E') por ciclo é denominada de fator de perda, sendo conhecida como $\tan \delta$. Neste trabalho, o módulo de perda (E'') será usado como referência na obtenção dos valores das temperaturas de relaxações. Essa escolha foi feita baseada no fato de que E'' acompanha a variação da componente de perda da energia e um valor de máximo nestas curvas representa diretamente o ponto em que a dissipação é maior. Portanto, os pontos que correspondem a um máximo no módulo de perda serão considerados os pontos representativos destas transições.

Os dados de DMA foram obtidos em duplicata de amostras para averiguar a concordância entre os módulos, minimizando assim os efeitos físicos decorrentes da preparação dos filmes. O resultado é mostrado na figura 22. As correspondentes temperaturas de relaxações e de decomposição estão listadas na tabela 7.

Utilizando-se os dados referentes ao fator de perda ($\tan \delta$) da figura 22c, fez-se a deconvolução das bandas de relaxação pelo o modelo gaussiano do software Microcal Origin v6.1. Observou-se que os três polímeros apresentam relaxações características, considerando aceitável, experimentalmente, o desvio padrão das análises como sendo ± 7 °C. Dentro dessa margem de erro, esses polímeros apresentaram uma relaxação secundária T_β aproximadamente nas mesmas temperaturas (-55 a -69 °C), apresentam também uma temperatura de transição vítrea T_g que é mais alta para o polímero de maior massa molar e uma temperatura que denominamos de temperatura de decomposição, T_d , acima da T_g . Essa temperatura está abaixo daquela determinada por TGA, mas isto não seria surpreendente tendo em vista que a atmosfera das medidas de DMTA é oxidante, enquanto que as medidas de TGA são em atmosfera inerte.

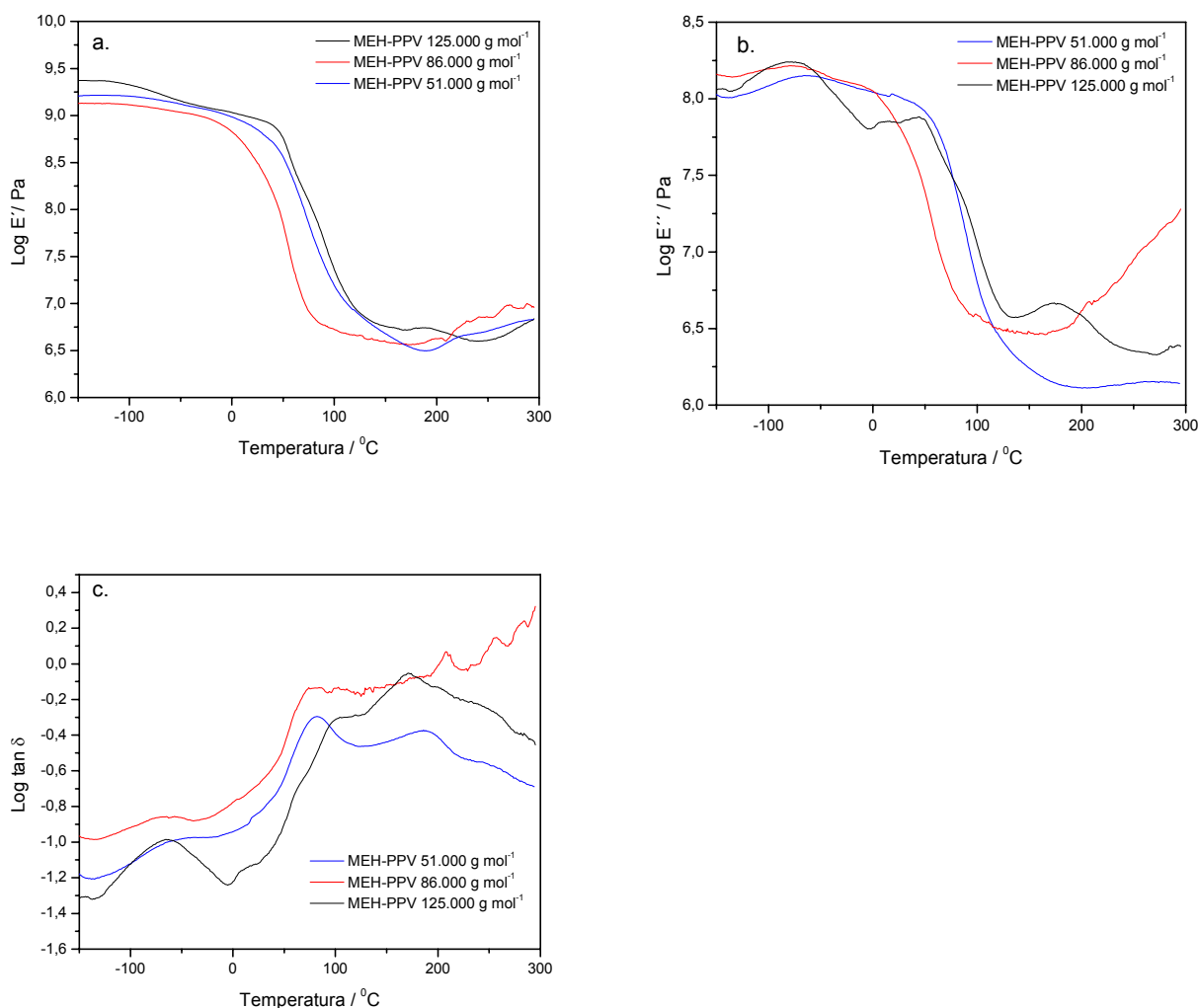


Figura 22: a) $\text{Log } \epsilon'$; b) $\text{Log } \epsilon''$; c) $\text{Tan } \delta$ para filmes de MEH-PPV de massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹ obtidos a partir do casting de soluções de CHCl₃.

Tabela 7: Temperatura de relaxação- β , de transição vítrea e de decomposição dos MEH-PPV com massas molares 51.000, 86.000 e 125.000 g mol⁻¹ (figura 22).

M_n (g mol ⁻¹)	T_β (°C)	T_g (°C)	T_d (°C)
51.000	-55	81	189
86.000	-69	81	195
125.000	-64	105	169

4.1.6 Calorimetria Diferencial de Varredura

As temperaturas de transições vítreas das amostras de MEH-PPV foram obtidas usando a técnica de DSC. As curvas mostradas na figura 23 correspondem apenas ao segundo ciclo de aquecimento das amostras na forma de filmes obtidos por *casting* a partir das soluções dos dois solventes. Através das curvas da figura 23 foram obtidos os valores das temperaturas de transição vítrea dos filmes poliméricos utilizando-se o método das tangentes. Os resultados estão mostrados na tabela 8.

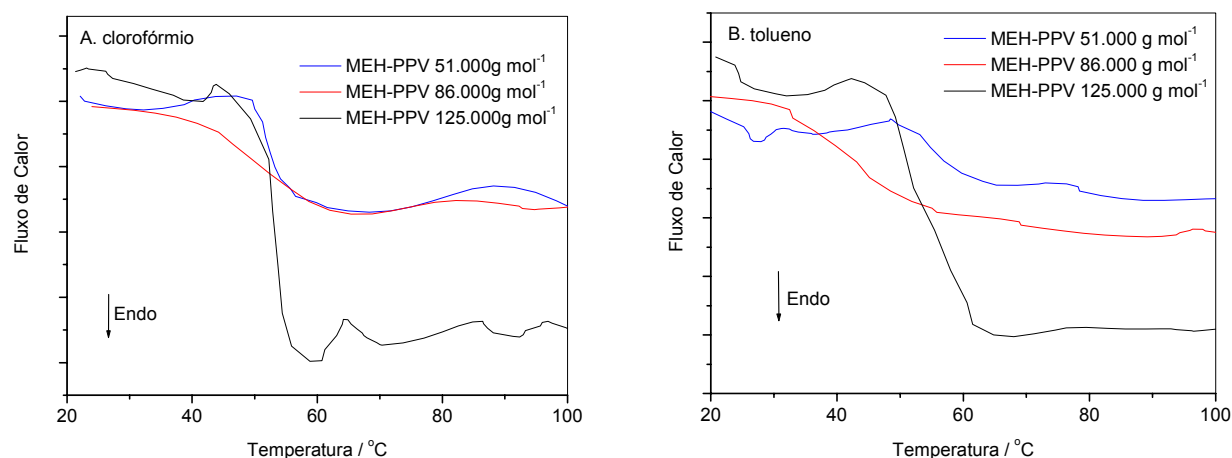


Figura 23: Termogramas (segundo aquecimento) dos filmes de MEH-PPV preparados por casting a partir das soluções de clorofórmio (A.) e tolueno (B.).

Tabela 8: Temperaturas de transição vítrea dos filmes de MEH-PPV obtidos a partir do casting de soluções em clorofórmio e tolueno (Fig. 23).

M_n (g mol ⁻¹)	T_g (clorofórmio) (°C)	T_g (tolueno) (°C)
51.000	52	53
86.000	45	41
125.000	53	54

Comparando-se os valores obtidos por esta análise com os valores obtidos pela análise termodinâmica mecânica observa-se que os resultados diferem significativamente. As diferentes técnicas medem diferentes propriedades físicas do material e além disso a história térmica que é desconsiderada nas análises de DSC quando se utiliza o segundo aquecimento, não pode ser desconsiderada na primeira análise de DTMA pois somente um ciclo de aquecimento é possível antes da decomposição da amostra.

Desse modo a entalpia de relaxação adquirida durante o processo de formação do filme influencia fortemente a mobilidade das cadeias. Assim, fica evidente a influência termodinâmica do solvente não só nos processos que envolvem transições eletrônicas (fotofísica), mas também em processos vibracionais que envolvem energias termo-mecânica.

4.1.7 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi utilizada para se averiguar a estrutura química dos polímeros e possível taticidade dos grupos substituintes do anel de *p*-fenileno vinileno. Considerando os grupamentos do MEH-PPV, as posições dos ligantes metoxila e etilhexiloxila podem ser identificadas dependendo de suas posições em relação ao eixo de polimerização. A figura 24 mostra o espectro de RMN de ^1H , 500 MHz em CDCl_3 / TMS.

O espectro mostra picos de absorção de energia em: 7,50 (2H, d, CH); 7,15 (2H, s, CH), 3,70-4,00 (5H, m, OCH_2 e OCH_3), 1,15-1,90 (9H, m, CH_2 e CH) e 0,75-1,05 ppm (6H, m, CH_3). Esses dados estão de acordo com os valores reportados na literatura por M. K. Ram e colaboradores [88].

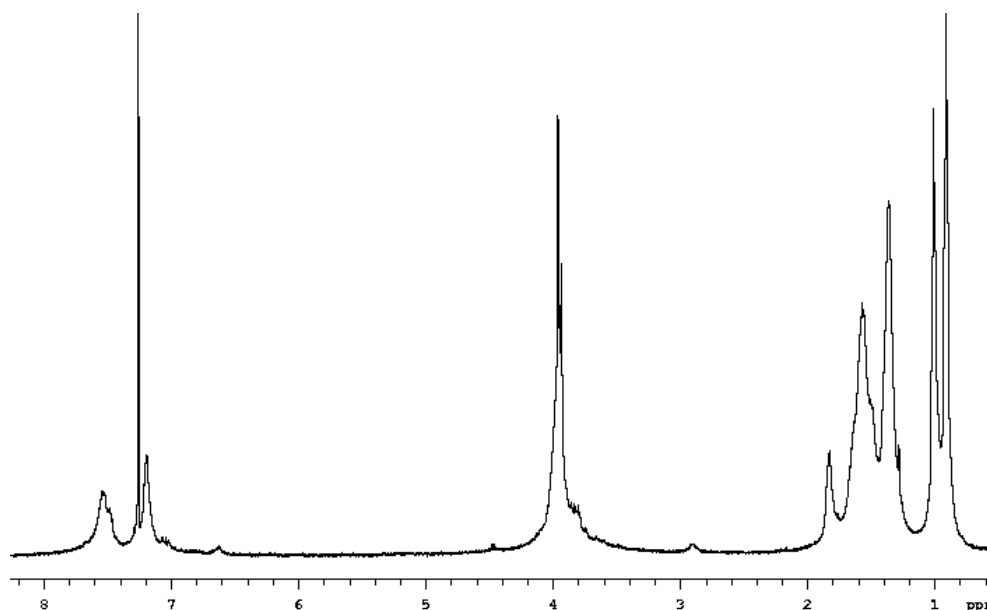


Figura 24: Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 à 500MHz para o MEH-PPV.

Para averiguar o acoplamento dos núcleos de carbono foi utilizada a técnica de DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer). A figura 25 mostra o deslocamento químico utilizando DEPT ^{13}C no Varian Inova 500MHz, CDCl_3 / TMS. Os espectros de DEPT ^{13}C foram obtidos por 40 horas sob uma potência de 41dB para que tivesse 25000 aquisições e uma razão sinal/ruído relativamente alta.

O espectro de RMN de ^{13}C da figura 25 mostra os deslocamentos químicos, cujas letras identificam os grupamentos da molécula monomérica de MEH-PPV. Através da análise dos DEPT's de 135 e 90° pode-se atribuir os deslocamentos químicos para: 0,0 (TMS); 11,2 (CH_3), 14,2 (CH_3); 23,5 (CH_2); 25,7 (CH_2); 30,1 (CH_2); 31,9 (CH_2); 40,7 (CH); 56,5 (OCH_2); 78,7 (OCH_3); 109,4 (CH_{anel}); 122,4 ($=\text{CH}$), 123,1 (C_{anel}); 136 ($=\text{CH}$), 148 (C_{anel}). Nesta técnica não foi possível visualizar os carbonos não acoplados com átomos de hidrogênio, ou seja, C_0 , pois os grupamentos CH_2 aparecem com a fase negativa e os grupamentos CH e CH_3 aparecem com a mesma fase: positiva. Para diferenciar os grupamentos CH e CH_3 é aplicado uma radiação sob um ângulo de 90°, assim, somente os núcleos de carbono CH irão possuir fase positiva.

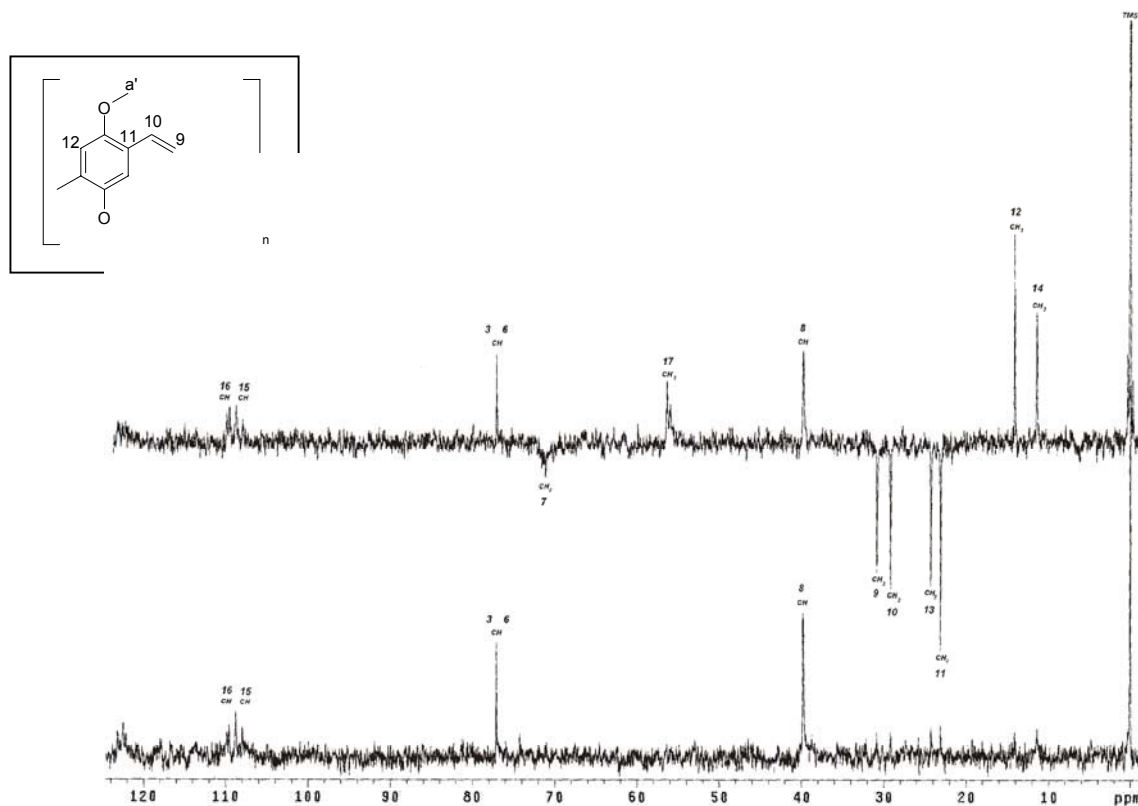


Figura 25: Espectro de ^{13}C DEPT em CDCl_3 à 500MHz do MEH-PPV.

A determinação da taticidade dos polímeros não foi possível ser obtida, pois a detecção do sinal do núcleo de carbono foi de baixa intensidade, apesar da amostra ter sido exposta por 40 horas e sob 25.000 aquisições. A abundância natural de carbono de massa 13 na natureza é cerca de 1,1% em número com relação à abundância dos isótopos de massa, e devido à fácil saturação da solução de CDCl_3 , não foi possível aumentar a concentração da amostra no tubo de 2 mL com ausência de corpo de fundo.

4.1.8 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

Os espectros na região do infravermelho são úteis para caracterizar a presença de grupos químicos funcionais que constituem o material. Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de MEH-PPV estão mostrados na figura 26. Esses espectros são característicos do MEH-PPV, não sendo detectados absorções de impurezas, tais como grupos de saída possivelmente presentes nos materiais [85]. Algumas das vibrações estão identificadas na tabela 9.

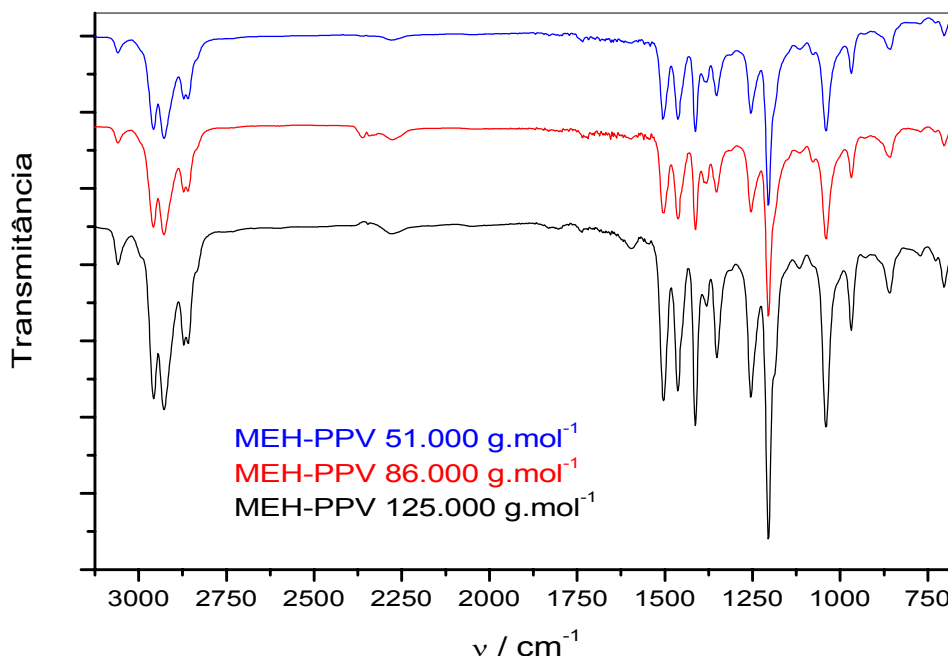


Figura 26: Espectro vibracional vibracional na região do infravermelho do MEH-PPV 51.000, 86.000 e 125.000 g mol^{-1} utilizando-se pastilha de NaCl.

Tabela 9: Atribuição das bandas dos espectros na região do infravermelho para o MEH-PPV [85].

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuição
772	δ (fenila)	1463	ν_a (fenila)
859	δ (CH fenila)	1504	ν (C-C aromático)
968	β (CH trans – vinila)	1596	ν (C-C aromático)
1040	ν (alquil – oxigênio)	2859	ν (vinila – CH ₂)
1116	ν (fenil – oxigênio)	2928	ν (CH)
1355	β_s (CH ₂)	2957	ν_a (CH ₃)
1413	ν (fenila)	3058	ν (vinila – CH)

β = deformação no plano, δ = deformação fora do plano, ν = estiramento de ligação, a = antissimétrica, s = simétrica.

4.1.9 Espectroscopia Eletrônica de Absorção (UV-VIS)

A banda de absorção do MEH-PPV é larga e centrada em torno de 2,51eV e esta representa a diferença de energia entre os estados eletrônicos HOMO e LUMO. A posição do máximo comprimento de onda do espectro eletrônico de absorção em solução de clorofórmio é de 494 nm e em solução de tolueno é de 496 nm. Os espectros de absorção do MEH-PPV em clorofórmio e tolueno estão apresentados na figura 27.

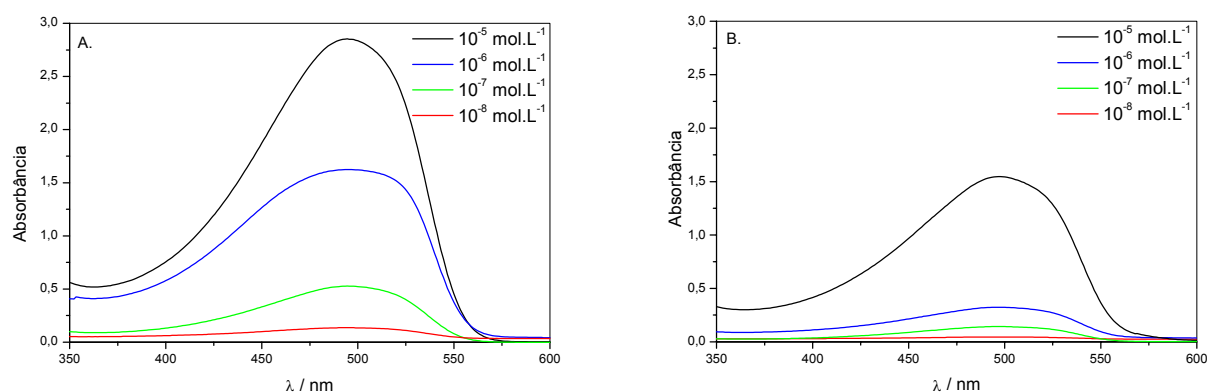


Figura 27: Espectro eletrônico de absorção eletrônica na região do UV-VIS do MEH-PPV 86.000 g mol⁻¹ em soluções de A) clorofórmio e B) tolueno em várias concentrações.

Observa-se através da figura 27 que em solução de clorofórmio a absorção é maior nas altas concentrações. Este fato é decorrente da maior solubilidade do MEH-PPV em clorofórmio em relação ao tolueno. A solução em tolueno apresenta uma menor absorção em altas concentrações devido à presença de corpo de fundo de polímero não solubilizado (solução saturada).

Foi também obtido o espectro eletrônico de absorção no UV-VIS para o mesmo MEH-PPV $86.000 \text{ g mol}^{-1}$, na forma de filme fino, produzido por *spin-coating*. Na figura 28 estão colocados, para efeito de comparação, o espectro eletrônico de absorção UV-VIS do MEH-PPV $86.000 \text{ g mol}^{-1}$ em solução de clorofórmio ($10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) e na forma de filme preparado por *spin-coating*.

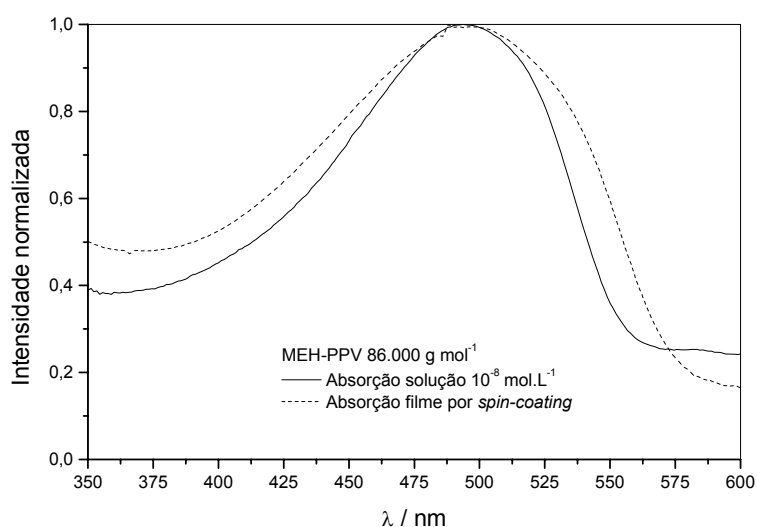


Figura 28: Espectro eletrônico de absorção na região do UV-VIS do MEH-PPV $86.000 \text{ g mol}^{-1}$ em solução de clorofórmio ($10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) e em filme preparado por *spin-coating*.

Observa-se um espectro de absorção do filme com maior largura à meia altura, evidenciando a micro-heterogeneidade do sistema pela maior distribuição de conformações dos cromóforos, levando a uma distribuição larga de tamanhos de segmentos conjugados que podem absorver em diferentes comprimentos de onda. Este fato pode ser explicado pelas interações entre as cadeias do polímero incluindo tensões angulares que quebram a conjugação e fenômenos de agregação do estado condensado que aumentam a deslocalização eletrônica (figura 28).

Com uma finalidade didática, procuramos realizar o cálculo da energia de transição eletrônica utilizando o programa HyperChem v.6.3 para verificar se cromóforos com diferentes taticidade

apresentam diferenças em seus níveis de energia. Para isto foram otimizadas as geometrias do MEH-PPV isotático (maior energia de interação entre os grupos laterais) e sindiotático (menor energia de interação entre os grupos laterais), utilizando-se a mecânica molecular com o campo de força MM+ [89]. Os resultados estão mostrados na figura 29.

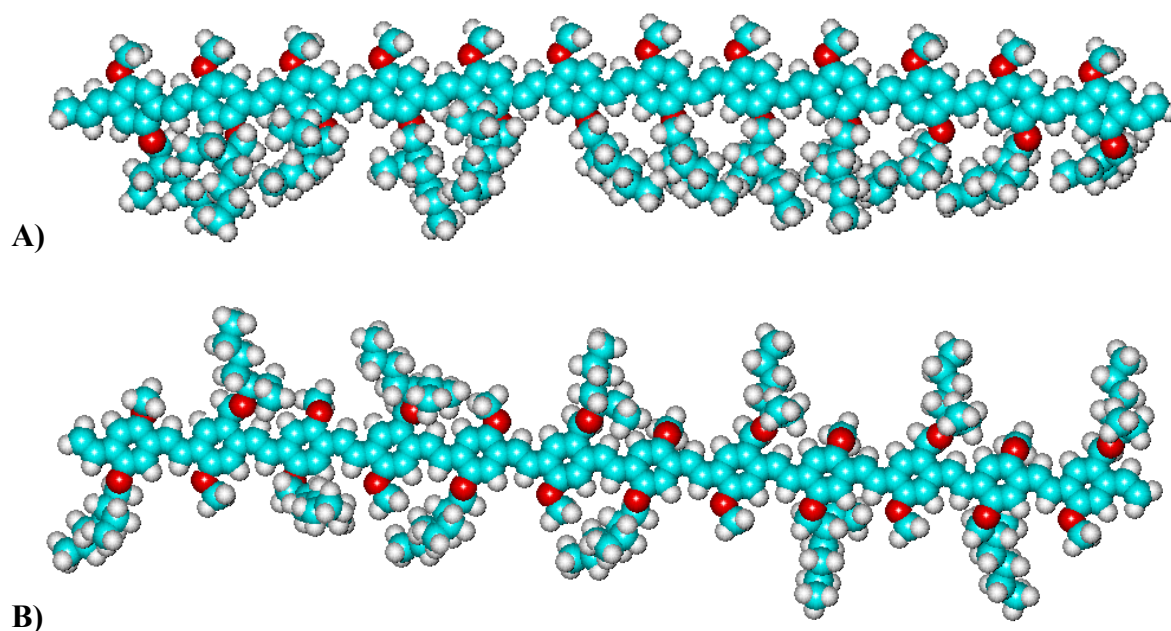


Figura 29: Estrutura molecular no vácuo à -273,15 °C do MEH-PPV A) isotático e B) sindiotático obtidas através da otimização de geometria por mecânica molecular (campo de força MM+).

Foram utilizadas 12 unidades monoméricas com as diferentes configurações entre os grupos laterais. A interação mais energética é esperada no caso de um polímero isotático, possuindo, portanto, maiores forças repulsivas. Por outro lado, a interação de menor energia repulsiva entre os grupos é esperado no caso de um polímero sindiotático. Dessa forma, tendo os limites energéticos é possível aferir os valores de energia de formação, energia de repulsão entre outros valores para o MEH-PPV que é um polímero atático.

Para este trabalho, foram feitos cálculos de absorção eletrônica utilizando-se os operadores hamiltonianos adaptados ZINDO/S. Este operador é baseado no método INDO parametrizado para reproduzir as transições espectroscópicas no UV/VIS sendo usado com o método de interação de configuração simples de excitação (SCI).

Pode-se observar na figura 30 que a otimização geométrica das estruturas isotáticas e sindiotática levam a valores semelhantes de absorção utilizando a parametrização do ZINDO/S. Nota-

se também que o MEH-PPV sindiotático possui uma força maior do oscilador de absorção e quanto maior a força do oscilador, maior é a probabilidade de ocorrer a absorção eletrônica. Este resultado leva a concluir que a cadeia de MEH-PPV com menor energia de repulsão entre os grupos (sindiotática) possui uma maior planaridade do sistema e portanto maior é a sua conjugação, enquanto que cromóforos que cujos grupos ligantes se apresentam do mesmo lado (isotático) apresentam uma maior energia (deslocado para regiões do azul), possuindo um menor comprimento de conjugação devido às forças de tensão dos grupos laterais.

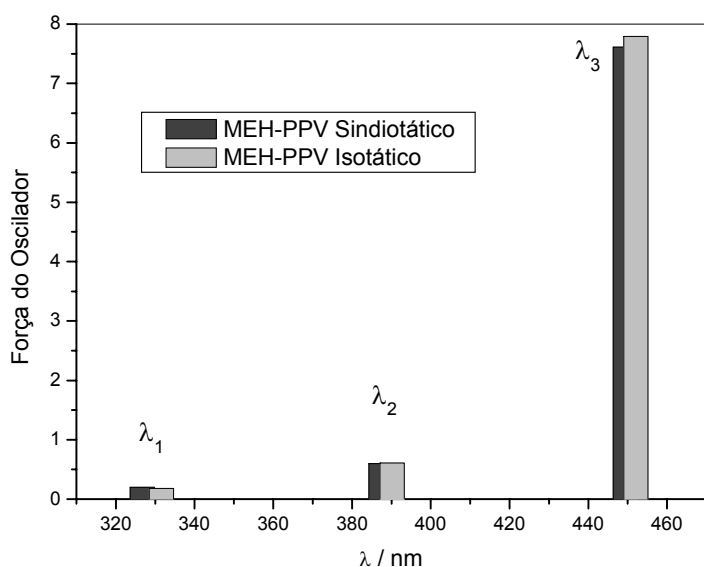


Figura 30: Bandas de absorção HOMO→LUMO calculada por ZINDO/S para os segmentos de cadeia do MEH-PPV com os respectivos valores das forças dos osciladores para a transição.

Feitos os cálculos conformacionais propôs-se computar a relação entre o número de monômeros (comprimento da conjugação) com o comprimento de onda de absorção nas duas bandas cujas forças dos osciladores são maiores (λ_2 e λ_3). Para este cálculo utilizou-se as mesmas variáveis descritas alterando somente o número de monômeros da cadeia polimérica otimizada por mecânica molecular (campo de força MM+) (figura 31).

Pode notar, através da figura 31, que há um determinado número de monômeros que satura a energia de absorção da banda λ_3 , ou seja, a partir desse tamanho de conjugação o sistema passa a se comportar como se não houvesse alterações no caminho de deslocalização do elétron, o que corrobora com os dados experimentais. A banda de absorção λ_2 tende a saturar, porém com um número maior de unidades monoméricas.

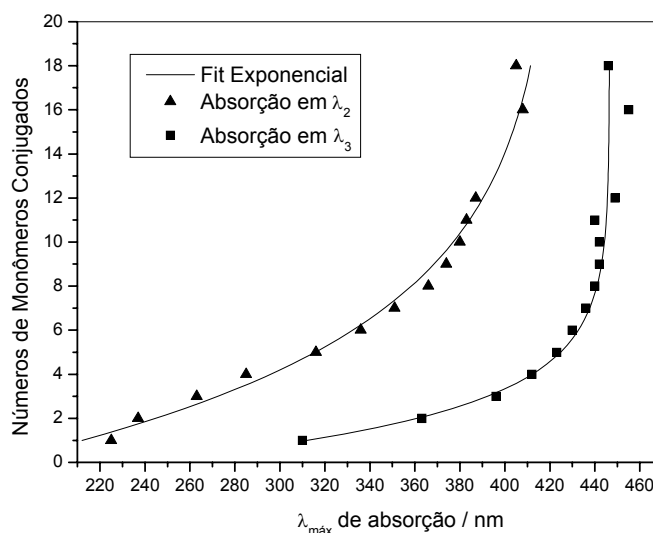


Figura 31: Relação entre o comprimento de onda de absorção do MEH-PPV sindiotático com o comprimento da cadeia polimérica conjugada.

Através da parametrização do método ZINDO/S foi possível obter a probabilidade de distribuição eletrônica da molécula de MEH-PPV na absorção eletrônica $\pi^* \leftarrow \pi$ para o oligômero de 12 unidades de MEH-PPV. Os orbitais envolvidos (HOMO e LUMO) estão localizados ao longo do eixo de propagação da cadeia polimérica conjugada e através dos cálculos semi-empíricos a curva de potencial é traçada através da função de onda ao quadrado Ψ^2 referente aos orbitais moleculares envolvidos na transição. O resultado é mostrado na figura 32.

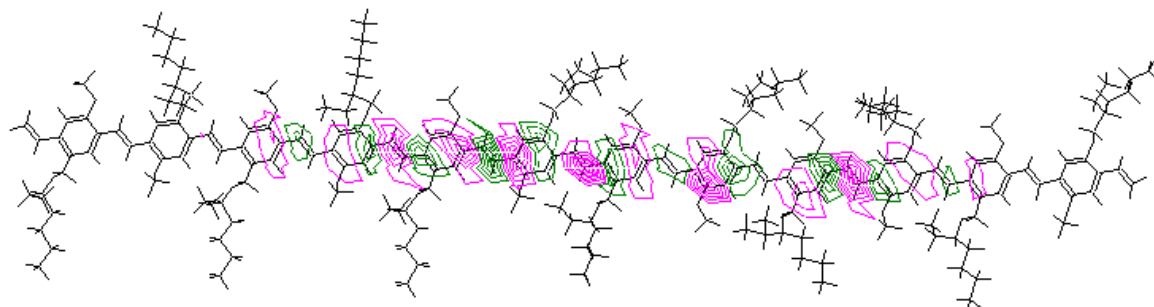


Figura 32: Distribuição eletrônica em verde do orbital HOMO e em vermelho do orbital LUMO em uma cadeia de MEH-PPV com geometria otimizada usando o método de AM1 e ZINDO/S.

Através dos resultados obtidos pôde-se verificar o HOMO do oligômero de 12 unidades de MEH-PPV e o LUMO caracterizado pela coloração vermelha da figura 32. A deslocalização de cargas ocorre preferencialmente no centro da cadeia polimérica conjugada, como é descrito na literatura [75,87,90].

4.2) Espectroscopia de Fluorescência

4.2.1) Solução Diluída

Para a maior eficiência do sinal de fluorescência das soluções diluídas (10^{-8} mol L⁻¹) do MEH-PPV foi necessária a excitação em 470 nm, que difere do valor de 490 nm observado como máximo do espectro de absorção (figura 28). A figura 33 mostra os espectros normalizados de excitação obtidos (emissão em $\lambda_{em} = 550$ nm) e de fluorescência em três comprimentos de onda de excitação ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{exc} = 540$ nm). O estudo da dependência do espectro de fluorescência com o comprimento de onda de emissão permite, caso haja diferença espectral, que se observe a presença de agregados ou dímeros em solução. Esses espectros foram conseguidos para as soluções de MEH-PPV com massas molares 51.000 g mol⁻¹, 86.000 g mol⁻¹ e 125.000 g mol⁻¹ em clorofórmio e em tolueno, na concentração 10^{-8} mol L⁻¹.

O fato do espectro de fluorescência ser independente do comprimento de onda de excitação na solução diluída demonstra que o cromóforo emissor que está sendo excitado está completamente solvatado, não havendo a interação entre cadeias poliméricas formando agregados eximéricos.

Apesar da similaridade da progressão vibrônica da banda de fluorescência, as intensidades relativas entre as bandas vibrônicas 0-0 e 0-1 são diferentes na solução de tolueno ($I_{0-1}/I_{0-0} = 2,37$) e na solução de clorofórmio ($I_{0-1}/I_{0-0} = 2,09$), onde I_{0-1} e I_{0-0} são as intensidades de fluorescência medidas em $\lambda_{em} = 556$ nm e $\lambda_{em} = 594$ nm, respectivamente.

Utilizando-se os valores das intensidades das bandas 0-0 e 0-1 dos gráficos e o número de onda de absorção do espectro de FT-IR em 1157 cm^{-1} , pode-se obter o parâmetro de Huang-Rhys (S) e a energia de relaxação de decaimento eletrônico (E_{Rel}), através da equação 20. Os valores para o MEH-PPV 86.000 g mol^{-1} , nas duas soluções estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Parâmetro de Huang-Rhys (S) e a Energia de Relaxação (E_{Rel}) para o MEH-PPV 86.000 g mol^{-1} , em soluções de clorofórmio e tolueno $10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$. (equação 20)

	S	$E_{Rel} (meV)$
Clorofórmio	0,948	136
Tolueno	0,844	121

Hagler e colaboradores [91] reportaram o valor do parâmetro de Huang-Rhys (S) e a Energia de Relaxação (E_{Rel}) para o MEH-PPV em um estudo de blendas com polietileno como sendo $S=0,47$ e $E_{Rel}=86\text{ meV}$. A comparação com esses valores mostra que os espectros em solução apresentam uma melhor resolução e formam, portanto, um sistema com cadeias mais solvatadas (S maiores).

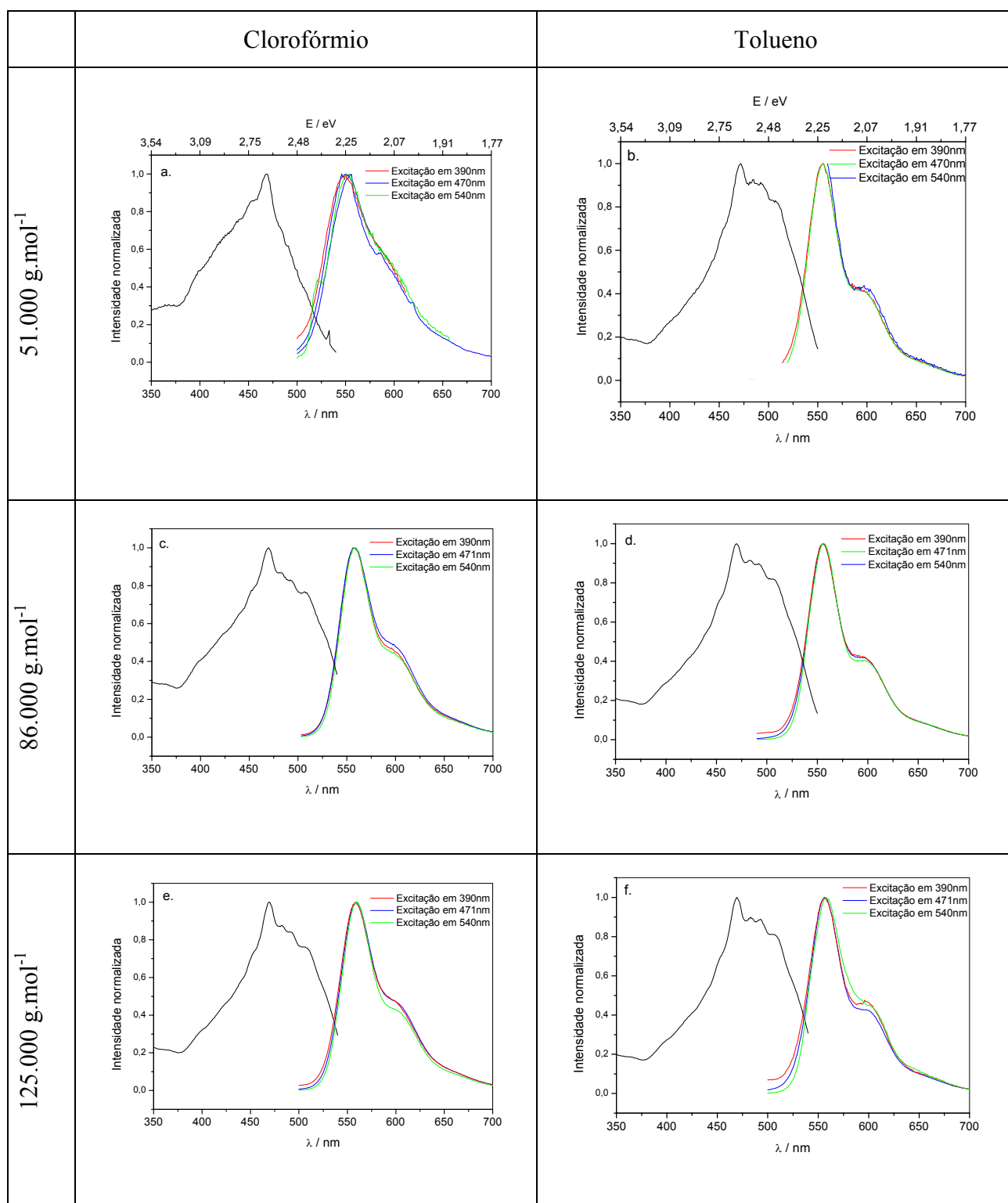


Figura 33: Espectros normalizados de excitação ($\lambda_{em} = 550$ nm) e de fluorescência de soluções de MEH-PPV (10^{-8} mol L⁻¹): CHCl₃: a) 51.000 g mol⁻¹, c) 86.000 g mol⁻¹, e) 125.000 g mol⁻¹ e em tolueno: b) 51.000 g mol⁻¹, d) 86.000 g mol⁻¹, f) 125.000 g mol⁻¹. $\lambda_{exc} = 390$ nm (vermelho), $\lambda_{exc} = 470$ nm (verde) e $\lambda_{exc} = 540$ nm (azul).

Utilizando-se o modelo gaussiano do software Microcal Origin v6.1 fez-se a deconvolução dos espectros de fluorescência em três bandas vibrônicas, atribuídas à progressão vibrônica das bandas 0-0, 0-1 e 0-2. As bandas deconvoluidas apresentam máximos em três comprimentos de onda: 556 nm, 594 nm 610 nm, para a solução em clorofórmio e 555 nm, 597 nm e 606 nm para a solução em tolueno (figura 34). Os dados estão apresentados na tabela 11. As diferenças de energia calculadas (1150 cm^{-1} – 1250 cm^{-1}) correspondem aos modos normais de vibração do tipo estiramento de ligação ν_{CC} e ν_{CO} .

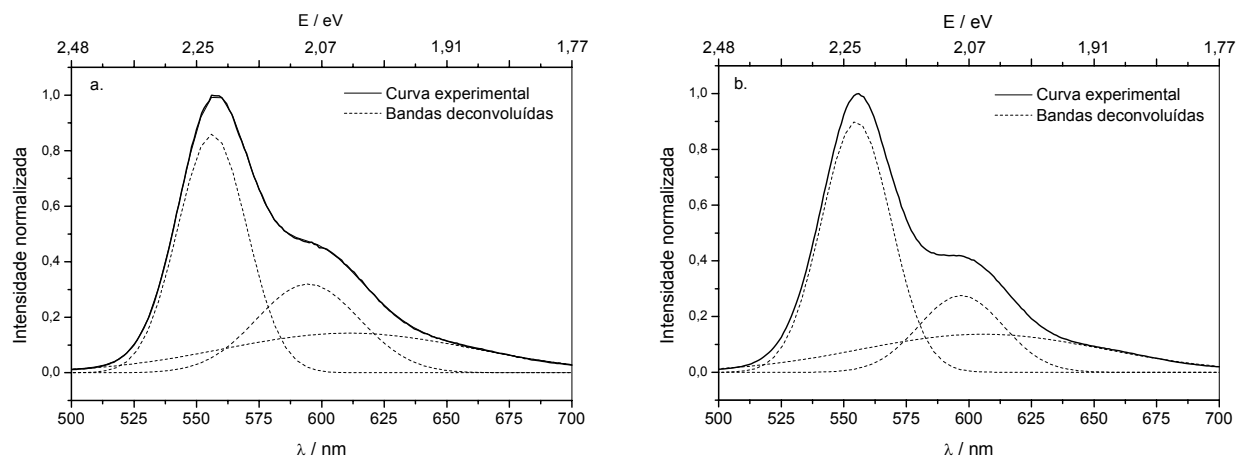


Figura 34: Espectros normalizados de fluorescência do MEH-PPV 86.000 g mol^{-1} em solução diluída ($10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$) em a.) clorofórmio e b.) tolueno, deconvoluidos em três bandas vibrônicas

O valor mais alto observado para a solução de clorofórmio e um espectro mais largo, revela uma maior distribuição de conformações possíveis do polímero em solução. Este tipo de comportamento tem sido explicado na literatura através da proposta de solvatação preferencial dos grupos laterais pelo clorofórmio, o que permite às cadeias adotarem várias conformações diferentes. Por outro lado, o tolueno (uma molécula aromática) tende a interagir com a cadeia principal conjugada (grupos fenílicos e vinílicos), levando o polímero a adotar uma conformação mais rígida. Conseqüentemente a banda de fluorescência tende a ficar mais estreita devido ao número limitado de conformações possíveis. Este tipo de resultado foi observado para outros tipos de solventes (THF, clorobenzeno) e está reportado na literatura [92].

Nota-se, portanto, que mesmo tendo parâmetros de solubilidade muito próximos (tabela 4) e sendo bons solventes para este polímero, as interações solvente|polímero são diferentes e estes solvatam

de modo também diferente as cadeias poliméricas. A influência dos solventes no processamento de filmes finos e espessos será discutida no item 4.2.3.

O trabalho de Nguyen e colaboradores [45] mostra a deconvolução do espectro de amostras de MEH-PPV diluído (0,25% m/v) em 3 progressões vibrônicas: 564 nm, 599 nm e 632 nm. Os resultados aqui obtidos pouco diferenciam dos resultados descritos na literatura, esse pequeno desvio da terceira função gaussiana (terceira progressão vibrônica) é esperado pois os solventes utilizados são diferentes, isto altera o valor de I_{0-0}/I_{0-1} e por consequência o centro da banda 0-2. Já para os filmes, Schaller e colaboradores usam 4 progressões vibrônicas de funções gaussianas para descrever o comportamento do filme de MEH-PPV: as três funções gaussianas empregadas nos cálculos em solução diluída adicionada de função que descreve a progressão vibrônica menos energética do terceiro fônon (0-3) e estão centradas em: 577 nm, 633 nm, 692 nm e 738 nm [40].

Tabela 11: Resultados da deconvolução dos espectros de fluorescência do MEH-PPV 86.000 g mol⁻¹ em solução diluída (10⁻⁸ mol L⁻¹) de clorofórmio e de tolueno. (figura 34).

	Solução de Clorofórmio	Solução de Tolueno
Coeficiente de Correlação	0,99988	0,99992
Centro da Banda 1 (nm)	556,3	554,9
Largura à meia altura da Banda 1 (nm)	27,6	27,7
Área da Banda 1(u.a.)	29,8	31,3
Centro da Banda 2 (nm)	594,5	596,9
Largura à meia altura da Banda 2 (nm)	41,0	33,7
Área da Banda 2(u.a.)	16,4	11,6
Centro da Banda 3 (nm)	611,0	605,6
Largura à meia altura da Banda 3 (nm)	100,1	97,5
Área da Banda 3 (u.a.)	17,9	16,7

4.2.2) *Efeito da Concentração*

Os espectros de fluorescência do MEH-PPV na concentração de 10^{-6} mol L⁻¹ estão apresentados na figura 35, obtidos em três comprimentos de onda de excitação: $\lambda_{exc}=470$ nm (que corresponde ao máximo dos espectros de excitação em solução diluída); $\lambda_{exc}=390$ nm (excitação no lado azul da banda) e $\lambda_{exc}=540$ nm (excitação no lado vermelho da banda).

Observa-se nos espectros de fluorescência dos polímeros nas soluções de tolueno, que as bandas vibrônicas são mais definidas que em solução de clorofórmio. Nos espectros em solução de tolueno ocorre um aumento relativo da banda 0-1 em 600 nm.

Ressalta-se, também, que na solução mais diluída a banda de fluorescência 0-1 possui uma intensidade relativa menor e esta banda é independente dos comprimentos de onda de excitação (390 nm e 540 nm). Na solução 10^{-6} mol L⁻¹ o espectro de fluorescência passa a depender do comprimento de onda de excitação, quando o polímero está em solução de tolueno, mas é independente quando o polímero está em clorofórmio. Isto revela, novamente, que a forma de solvatação é diferente. Este efeito é mais importante no polímero de massa molar maior, refletindo também sua menor solubilidade. Entretanto, em ambos os solventes o espectro de fluorescência se desloca para comprimentos de onda maiores, o que indica que ocorre uma maior deslocalização de elétrons nestes casos indicando mudanças conformacionais das cadeias e formação de exímeros intercadeia.

A concentração do polímero em solução, portanto, é um importante fator de alteração da razão entre as alturas da primeira e da segunda bandas (0-0 / 0-1) do espectro de fluorescência do MEH-PPV. Este fato mostra que os primeiros agregados formados emitem na mesma região da banda vibrônica 0-1 do cromóforo isolado.

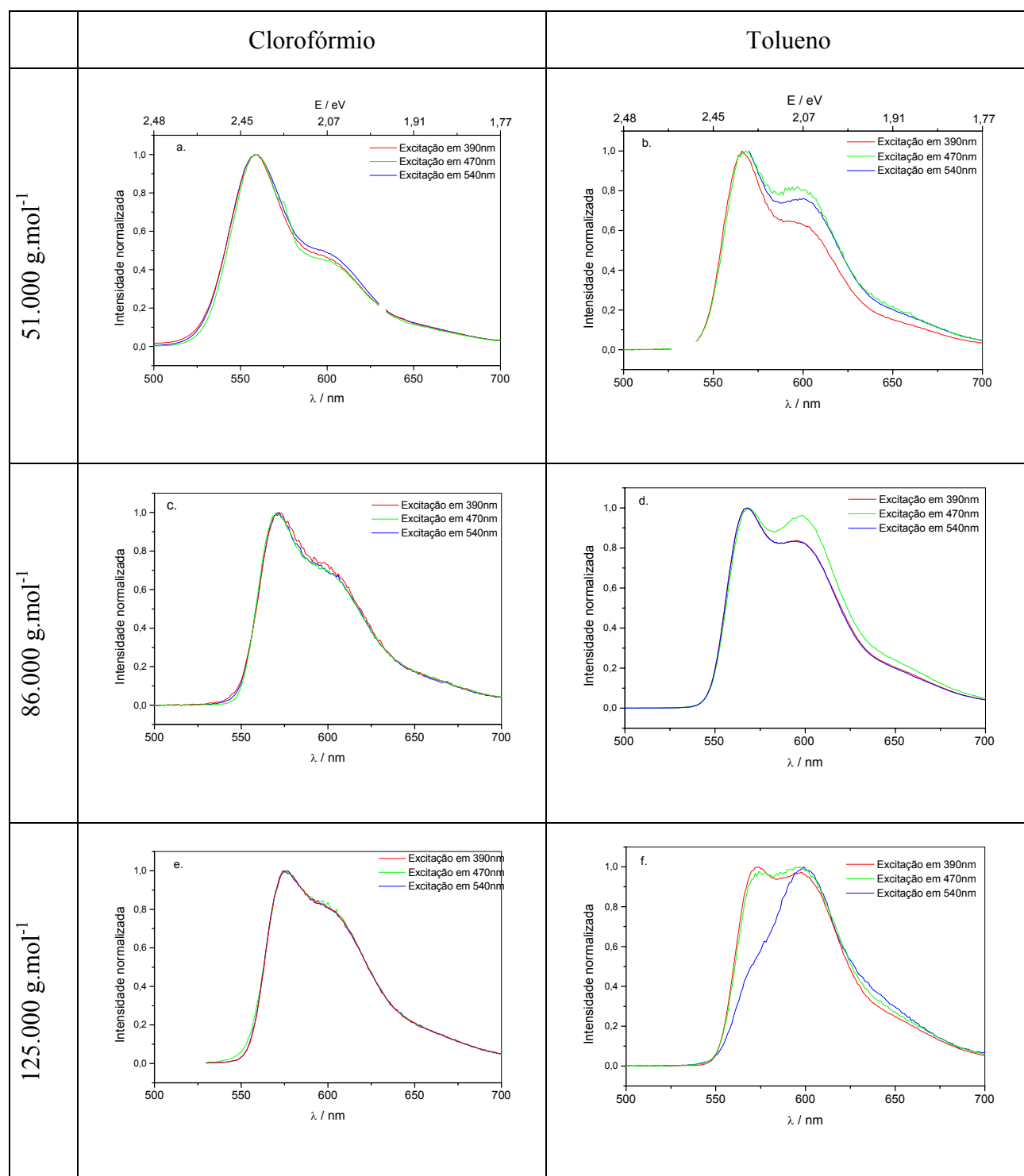


Figura 35: Espectros normalizados de fluorescência do MEH-PPV na concentração de 10^{-6} mol L⁻¹: a) e b) 51.000 g mol⁻¹ em solução de CHCl₃ e tolueno c) e d) 86.000 g mol⁻¹ em solução de CHCl₃ e tolueno; e) e f) 125.000 g mol⁻¹ em solução de CHCl₃ e tolueno. $\lambda_{exc} = 390$ nm (vermelho), $\lambda_{exc} = 470$ nm (verde) e $\lambda_{exc} = 540$ nm (azul).

O estudo da fluorescência do MEH-PPV foi obtido em clorofórmio e tolueno em quatro ordens de magnitude de concentrações (10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} mol L⁻¹). Os espectros das soluções concentradas são comparados com os das soluções diluídas (figura 36).

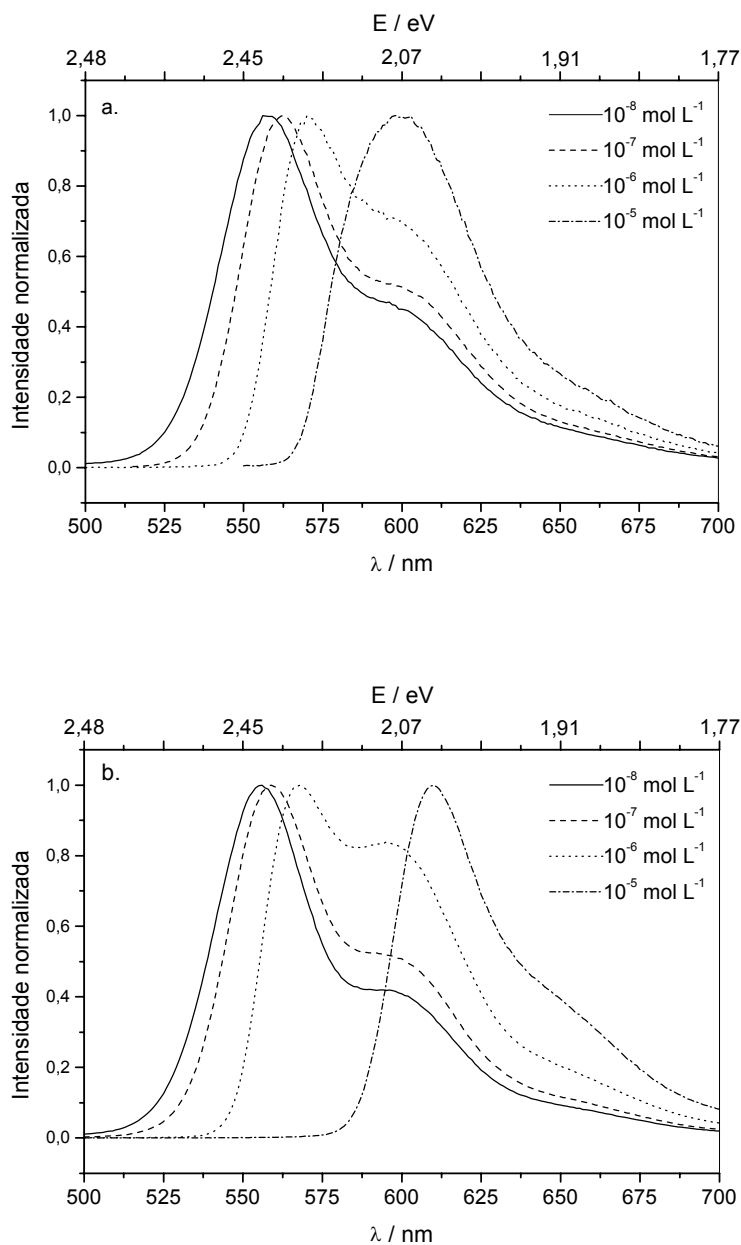


Figura 36: Espectros normalizados de fluorescência do MEH-PPV 86.000 g mol⁻¹ em várias concentrações: a.) clorofórmio e b.) tolueno.

Apesar do perfil dos espectros de fluorescência dependerem do comprimento de onda de excitação nas soluções concentradas (figura 35), os comprimentos de onda de máxima intensidade de emissão se mostraram independentes do solvente em cada concentração, demonstrando que o decaimento do cromóforo excitado se dá a partir de estados relaxados de Frank-Condon.

O espectro de fluorescência em soluções mais concentradas se desloca para o vermelho através do efeito de filtro interno adicionado aos processos de auto-absorção e de re-emissão comparando-se os espectros das soluções 10^{-8} e 10^{-7} mol L⁻¹, conforme pode ser observado na figura 36. Já para as soluções mais concentradas o efeito predominante é o de agregação, resultante das interações intercadeias.

Uma mudança na intensidade relativa das bandas (0-0 / 0-1) pode ser explicada pela formação de um agregado que emite no comprimento de onda coincidente com a segunda banda vibrônica (0-1) conforme a concentração de MEH-PPV aumenta em solução, diminuindo assim, a intensidade da banda 0-0 e aumentando a intensidade da banda 0-1. Os espectros de fluorescência em solução de clorofórmio são sempre mais largos que os espectros obtidos em solução de tolueno, o que pode advir da emissão de uma distribuição mais larga de tamanhos dos segmentos emissores e de diferentes conformações espaciais [40]. Propôs-se que as cadeias poliméricas na solução de tolueno assumem uma conformação mais estendida. Os segmentos de cadeia mais estendidos permitem interações entre segmentos, facilitando a difusão de éxciton tridimensional intercadeia [40].

4.2.3) Fotoluminescência dos filmes obtidos por casting

A figura 37 mostra os espectros de fluorescência dos filmes de MEH-PPV com as três massas molares, preparados por evaporação de solvente a partir de soluções de clorofórmio (curva preta) e de tolueno (curva vermelha).

Os espectros obtidos por secagem de filmes casting são largos e deslocados para a região do vermelho e representam a emissão dos agregados. Os espectros estão mostrados na figura 37.

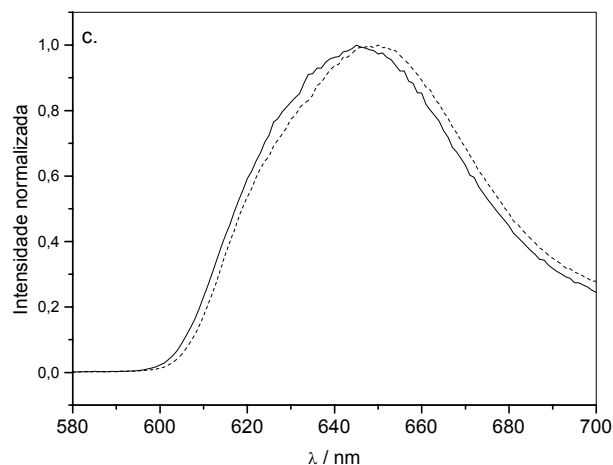
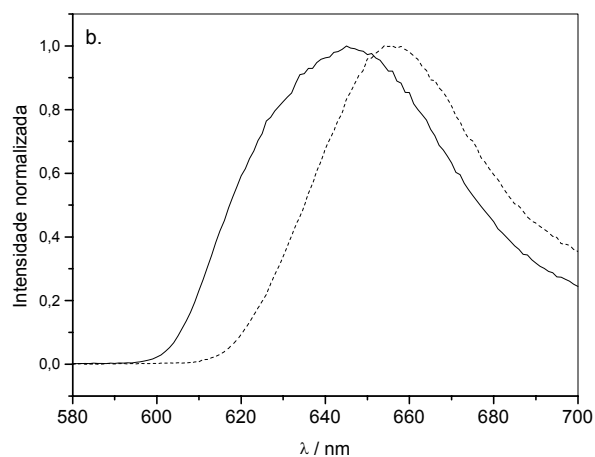
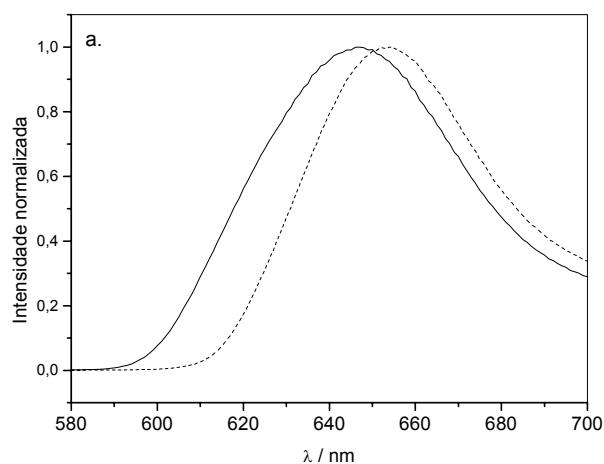


Figura 37: Espectros normalizados de fluorescência dos filmes de MEH-PPV a) 51.000 g mol⁻¹; b) 86.000 g mol⁻¹; c) 125.000 g mol⁻¹. $\lambda_{exc} = 470$ nm, em tolueno (tracejado) e clorofórmio (contínuo).

Nota-se que os máximos das bandas de fluorescência dos filmes preparados a partir de soluções de clorofórmio diferem dos preparados a partir das soluções de tolueno, apresentando um deslocamento espectral para o azul. Esta influência do solvente na conformação espacial das macromoléculas é chamada de “efeito de memória”. A supressão da força de torção entre as unidades adjacentes do polímero faz com que aumente o tamanho médio efetivo da conjugação e desloque o espectro de fluorescência para a região do vermelho, como observado em filmes preparados por casting das soluções de tolueno [93]. Por outro lado, as cadeias nos filmes preparados a partir de soluções de clorofórmio assumem uma conformação menos estendida, e isto gera fortes tensões entre as unidades repetitivas do MEH-PPV, deslocando o espectro de emissão para o azul.

As cadeias poliméricas retêm a memória da conformação em solução mesmo após a evaporação completa do solvente. Deve-se considerar, que as propriedades morfológicas dos filmes orgânicos dependem das técnicas de preparação e dos materiais empregados. Por isso é importante considerar as

variáveis envolvidas como a utilização do solvente, a massa molar do polímero, a técnica de preparo do filme (casting ou spin-coating) e a concentração da solução. O estudo das propriedades do filme a partir dos diferentes tipos de processamento fornece as bases para entender os processos que envolvem os processos de transferência de carga, comprimento de conjugação, efeito de memória do solvente, deslocamento de Stokes entre outros.

O processo de recozimento dos filmes reduz em muito o efeito de memória das conformações precursoras. Isto está também relatado na literatura [40]. No presente caso, o recozimento foi realizado em dois ciclos elevando-se a temperatura até 140°C sob vácuo por 3 horas e resfriando-se novamente. Na figura 38 estão mostrados os espectros normalizados de fluorescência dos filmes de MEH-PPV após o recozimento.

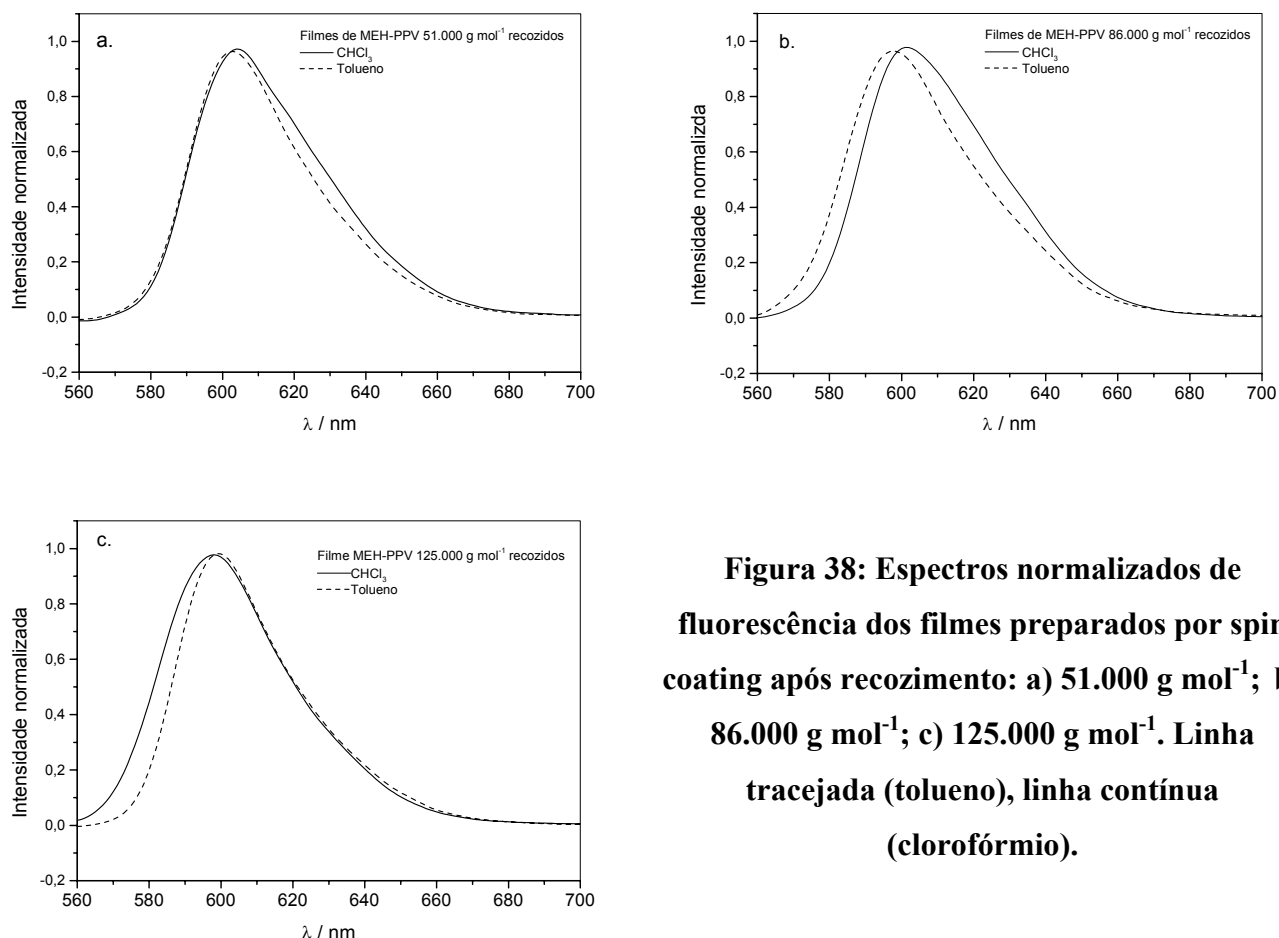


Figura 38: Espectros normalizados de fluorescência dos filmes preparados por spin coating após recozimento: a) 51.000 g mol⁻¹; b) 86.000 g mol⁻¹; c) 125.000 g mol⁻¹. Linha tracejada (tolueno), linha contínua (clorofórmio).

O processo de recozimento foi também acompanhado por microscopia óptica de fluorescência, sendo capturadas imagens das amostras em diferentes temperaturas (figura 39). Numa primeira seqüência as amostras têm a temperatura aumentada de -200 °C a 0 °C. Observa-se que a morfologia da

amostra muda entre -100 e -50 °C, que é a região onde se observou a relaxação- β ($T_\beta = -70^\circ\text{C}$) para as três amostras de polímeros. Este fenômeno é uma consequência da dilatação superficial do polímero, deixando a superfície mais plana (figura 39).

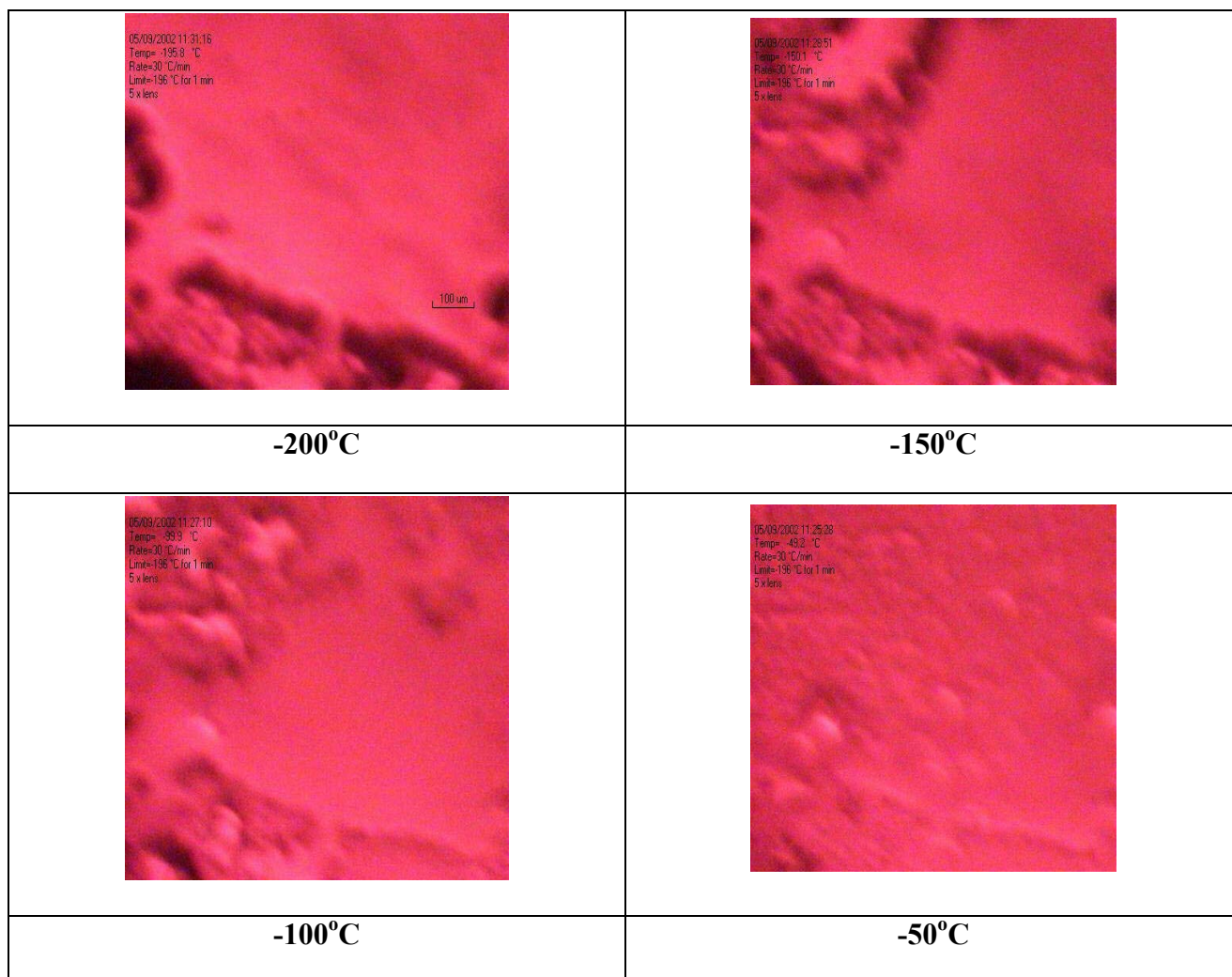


Figura 39: Seqüência de micrografias da superfície de um filme de MEH-PPV $125.000 \text{ g mol}^{-1}$ sob aquecimento a partir de -200 a -50°C . Escala de cada micrografia: $910 \mu\text{m} \times 910 \mu\text{m}$.

Após esta seqüência de aquecimento, a amostra de MEH-PPV $125.000 \text{ g mol}^{-1}$ foi aquecida de 0 °C a 350 °C (figura 40). Nesta seqüência de micrografias é possível visualizar a mudança de morfologia que ocorre na transição vítrea entre 100°C e 150°C com a perda da estruturação dos micro-poros do material. O princípio é o mesmo, ou seja, o aquecimento da amostra faz com que as cadeias adquiriam uma maior mobilidade, reduzam as tensões resultantes do processo de produção do filme e adquire uma topologia mais uniforme.

Comparando com os valores obtidos da temperatura de transição vítrea por DMTA (105 °C) e DSC (54 °C), os valores altos de temperatura necessários para produzir essas mudanças de topologia se devem, provavelmente à elevada taxa de aquecimento utilizada (desloca as transições para maiores temperaturas) e à grande quantidade de material sob aquecimento (figura 40).

As propriedades ópticas dos filmes poliméricos conjugados são, normalmente, espacialmente inhomogêneas em escalas nanométricas. Quando o filme de MEH-PPV é aquecido termicamente acima da temperatura de transição vítrea por algumas horas a topografia do filme tende a ficar plana em escala micrométrica e não há evidências de inhomogeneidade tanto nas propriedades luminescentes quanto na velocidade de fotodegradação [40]. A topografia aplainada do filme aquecido é decorrência do crescimento da mobilidade das cadeias poliméricas que estão numa temperatura acima da transição vítrea, permitindo às cadeias fluírem e se empacotarem na massa do filme. O aquecimento da cadeia favorece o empacotamento das cadeias poliméricas em estados termodinamicamente mais estáveis, provocando um aumento das interações intercadeias o que produz um grande deslocamento para o vermelho no espectro de luminescência e decréscimo do rendimento quântico de emissão. A fotoluminescência do filmes aquecido de MEH-PPV é espacialmente homogênea devido à regularidade do empacotamento das cadeias poliméricas no filme [40].

Alguns trabalhos têm mostrado que mesmo em filmes de materiais submetidos ao recozimento, ocorrem deslocamentos do pico de fluorescência em diferentes regiões da amostra, portanto, mesmo nestas condições, há muitos tipos de espécies emissoras intercadeias em filmes poliméricos conjugados. Estes dados sugerem fortemente que existe um contínuo de estados excitados intercadeias com diferentes caminhos de deslocalização de cargas que depende sensivelmente da região onde se encontra a cadeia localizada [40].

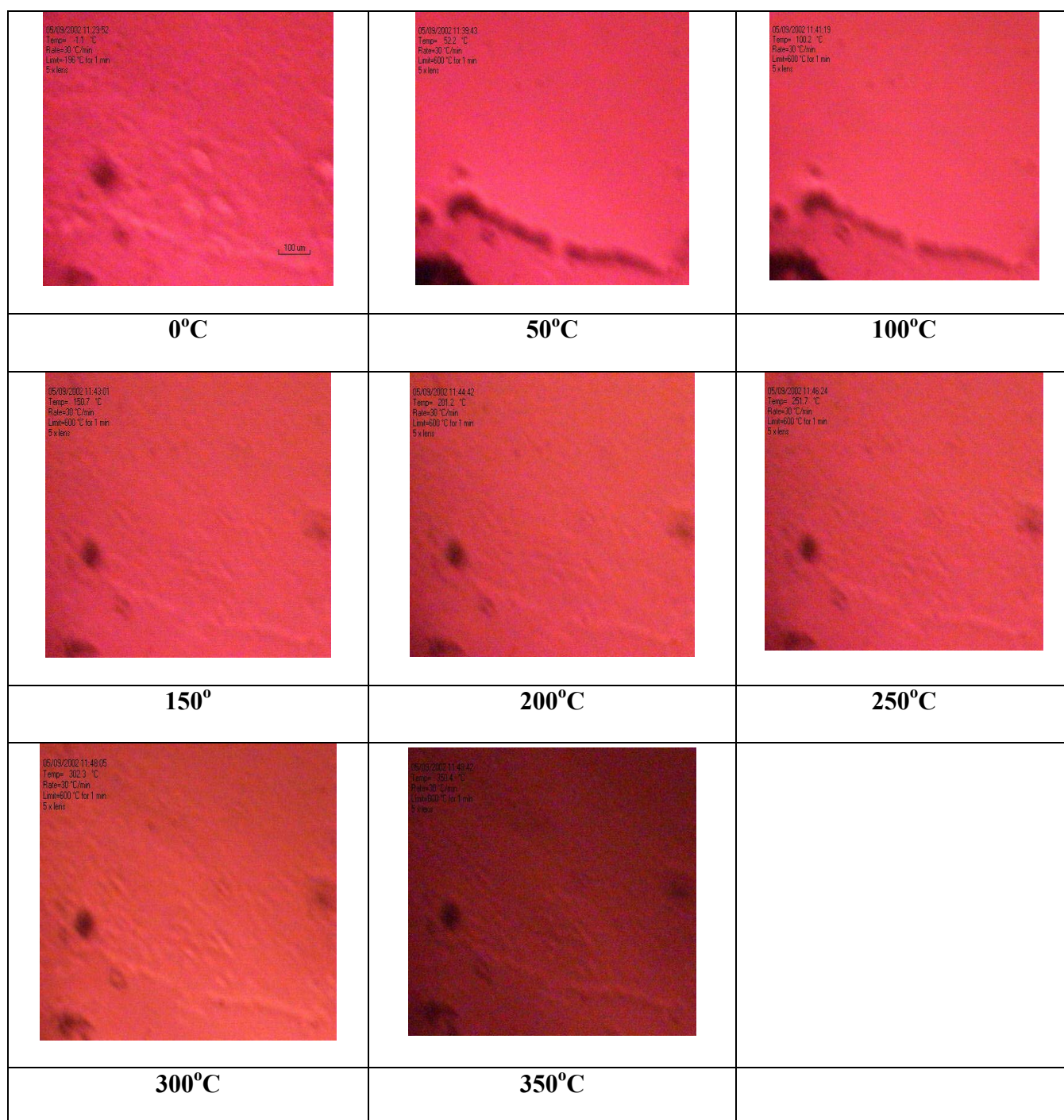


Figura 40: Sequência de micrografias da superfície do MEH-PPV 125.000 g mol⁻¹ sob aquecimento de 0° a 350°C. Dimensão real de cada micrografia: 910µm x 910 µm.

A formação de espécies intercadeias depende do modo de empacotamento da cadeia polimérica do filme [45], reforçando mais uma vez que a morfologia da cadeia empacotada é sensível à história de como o filme foi preparado, o tipo de solvente empregado, fatores de dissolução, velocidade de *spin-coating*, tempo de secagem da amostra e da concentração da solução utilizada. Desse modo, devido às incessantes pesquisas nesta área não é surpresa que diferentes grupos tendem a preparar filmes por diversas formas e obterem resultados diferentes [93].

4.3. Fluorescência dependente da Temperatura

Nos espectros de fluorescência com variação de temperatura pode-se verificar a forte dependência entre as variáveis: temperatura, intensidade de fluorescência, comprimento de onda máximo e largura à meia altura da banda de emissão. Destacam-se três pontos importantes quando se aumenta a temperatura: aumento a intensidade total (integrada) de emissão; deslocamento do espectro de fluorescência para regiões de alta energia e aumento da largura a meia altura da banda de emissão.

Os dados serão analisados com base no diagrama cinético de desativação, mostrado na figura 9 e interpretados com base nos processos de relaxações da matriz já determinados previamente por DSC e por DMTA.

Como já fora citado na Parte Experimental, os dados foram obtidos fazendo-se medidas dos espectros de fluorescência dos filmes preparados por *spin-coating* a partir de soluções de clorofórmio e de tolueno, na faixa de temperatura de -240 °C a 140 °C, sendo obtido um espectro a cada 10 °C. Com a finalidade de eliminar a história térmica resultante da preparação dos filmes poliméricos, cada amostra foi submetida a dois ciclos de aquecimento, ou seja, os filmes eram inicialmente aquecidos de -240 °C a 140 °C, após atingir 140 °C, os filmes eram resfriados a uma taxa de 12 °C/min e, posteriormente, submetidos a um segundo ciclo de aquecimento, quando, então, novos espectros eram obtidos e utilizados para a realização dos cálculos.

Para ilustrar o compromisso entre as variáveis dependentes foi montado um gráfico tridimensional para um filme de MEH-PPV 51.000 g mol⁻¹ computando a intensidade relativa dos espectros em cada comprimento de onda num total de 39 aquisições em diferentes temperaturas. No aspecto geral, os espectros têm intensidades e perfis aproximadamente semelhantes (constante) até uma certa temperatura, que coincide com a T_β. O aquecimento acima desta temperatura desloca o

comprimento de onda máximo de emissão para regiões de maior energia adicionada a um aumento da largura a meia altura (figura 41).

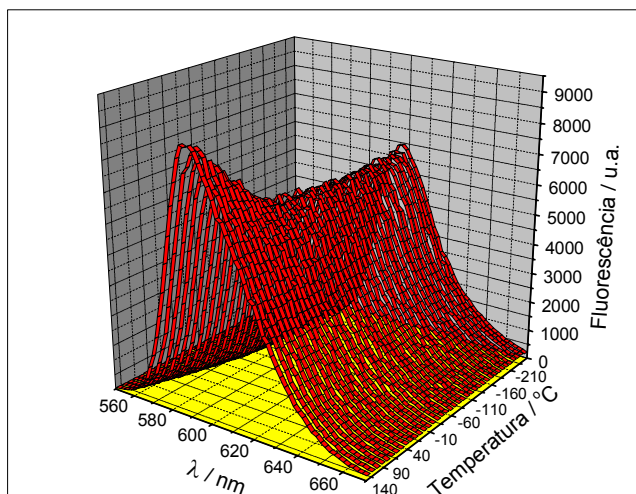


Figura 41: Gráfico tridimensional dos espectros de fluorescência de um filme preparado por *spin-coating* de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ mostrando a interdependência entre as variáveis: temperatura, intensidade de fluorescência e comprimento de onda do máximo de emissão.

Nas figuras 42 e 43 estão mostrados, os espectros de fluorescência do segundo ciclo de aquecimentos dos filmes de MEH-PPV preparados por *spin-coating* utilizando-se clorofórmio e tolueno como solventes, respectivamente. Os gráficos da esquerda mostram os espectros de fluorescência em intensidades relativas nas várias temperaturas e os gráficos da direita mostram os valores correspondentes as integrais normalizadas dos espectros. A normalização das áreas dos espectros foi feita considerando como valor zero o menor valor e como valor um o maior valor da área do espectro.

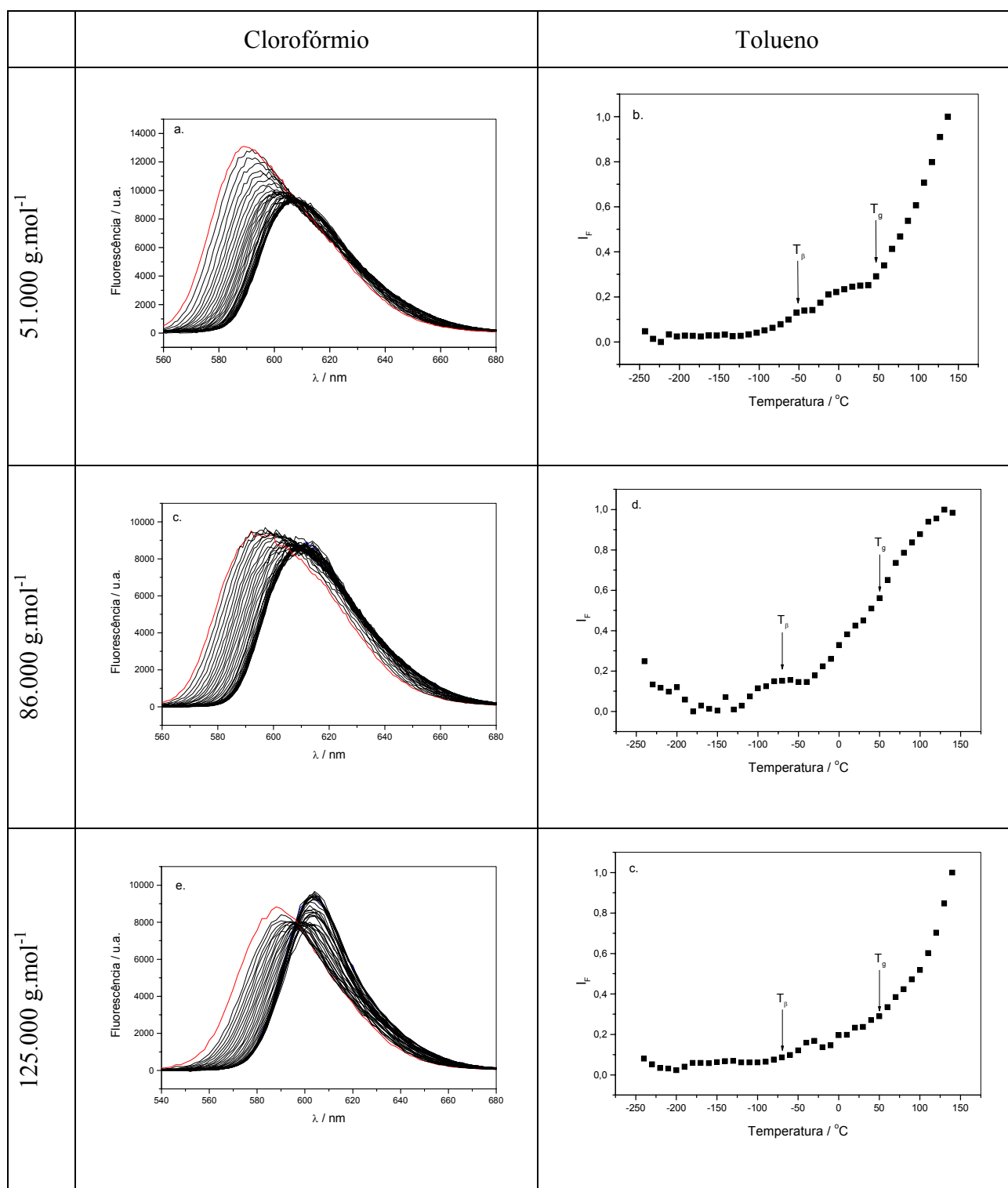


Figura 42: Espectros de fluorescência e as intensidades integradas e normalizadas I_F dos filmes de MEH-PPV preparados por *spin-coating* a partir de soluções de clorofórmio: a. b.) 51.000 g mol⁻¹, c. d.) 86.000 g mol⁻¹, e. f.) 125.000 g mol⁻¹.

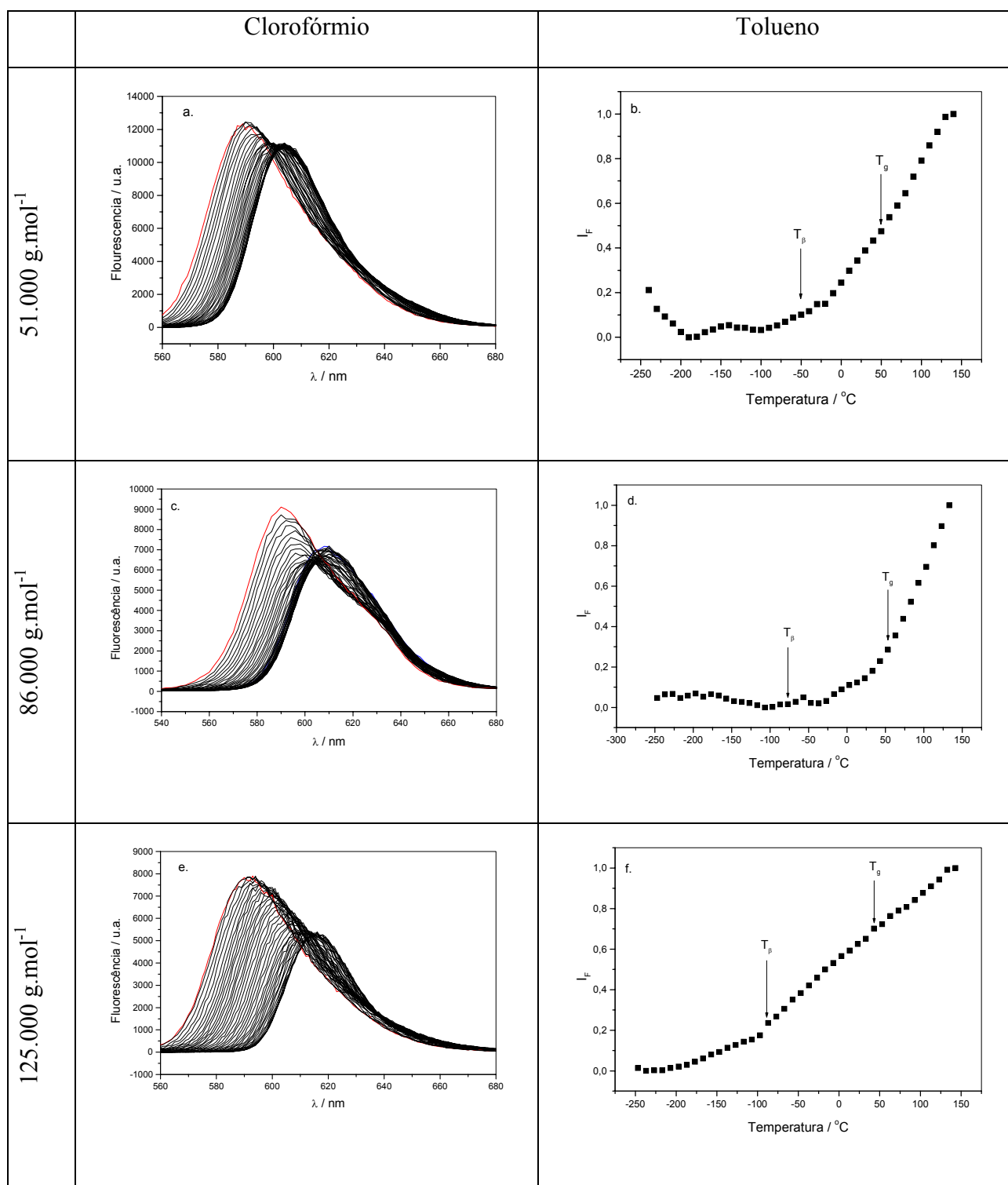


Figura 43: Espectros de fluorescência e as intensidades integradas e normalizadas de filmes de MEH-PPV preparados por *spin-coating* a partir de soluções de tolueno: a. b.) 51.000 g mol⁻¹, c. d.) 86.000 g mol⁻¹, e. f.) 125.000 g mol⁻¹.

Para melhor visualizar o deslocamento espectral para regiões de maior energia, estamos mostrando na figura 44 um gráfico do número de onda do máximo de emissão, em função da temperatura para uma das amostras: filme de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ obtido por *spin-coating* a partir de uma solução de tolueno. Claramente se observa que até aproximadamente $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a energia em cm^{-1} não se altera e que aquecimentos subsequentes levam a um pronunciado deslocamento espectral.

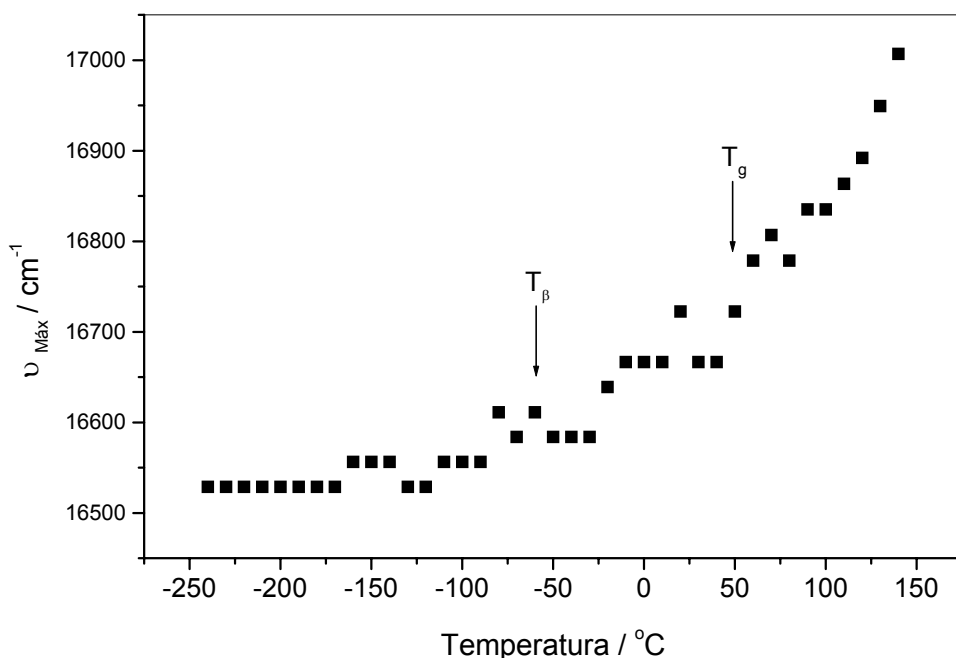


Figura 44: Número de onda (cm^{-1}) do máximo do espectro de fluorescência em função da temperatura de um filme de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ preparados por *spin-coating* a partir de uma solução de tolueno.

Uma inspeção de todos os espectros mostrados nas figuras 42 e 43 evidencia um ponto onde todas as curvas emissivas se interceptam. Este é um ponto isoemissivo, o que demonstra que existe um processo cinético de interconversão entre duas espécies em equilíbrio, tendo o mesmo significado físico de um ponto isobéstico – da espectrofotometria de absorção eletrônica no UV-VIS. Esta interconversão entre os sistemas emissivos está marcada com um círculo no gráfico dos espectros de fluorescência nas várias temperaturas (Figura 45).

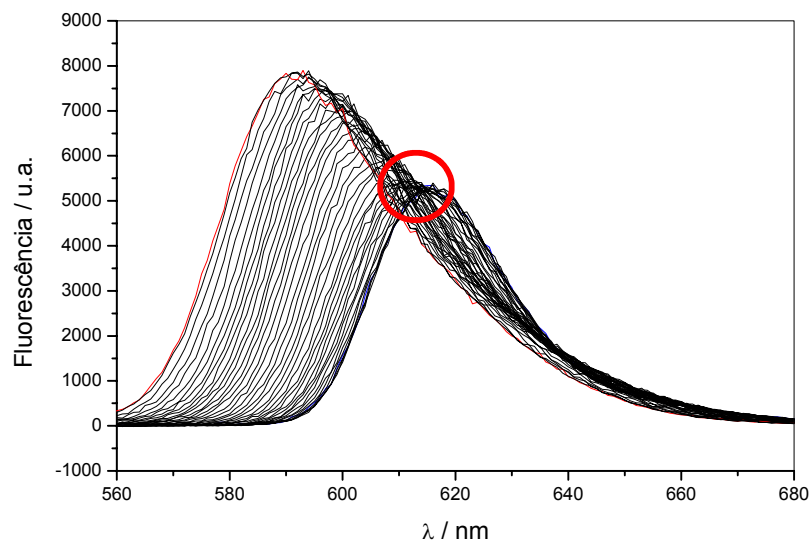


Figura 45: Espectro de fluorescência em várias temperaturas de um filme de MEH-PPV 125.000 g mol⁻¹ preparado por *spin-coating* a partir de uma solução de tolueno. O círculo indica o ponto isoemissivo entre as duas espécies.

Este ponto demonstra que a espécie que está emitindo em baixas temperaturas está se interconvertendo na espécie que passa a emitir em altas temperaturas. A partir dos dados anteriores, é possível concluir que a espécie emissora em filmes é um agregado eletronicamente excitado (dímero pré-formado ou excímero) em baixas temperaturas e que sofre uma interconversão do excímero/dímero para o éxciton de cadeia isolada em altas temperaturas.

Pode-se então dividir os dados espectrais em dois conjuntos distintos: uma região de altas temperaturas ($T_g \geq 70^\circ\text{C}$) na qual predomina a espécie isolada (éxciton intracadeia) e uma região de baixas temperaturas ($T_\beta \leq -70^\circ\text{C}$) na qual predomina a espécie excimérica/dimérica (éxciton intercadeia). Na região intermediária de temperatura estas duas classes de espécies estão em equilíbrio.

Para descrever este fenômeno é necessário recorrer ao modelo cinético similar ao apresentado na figura 9 (figura 46):

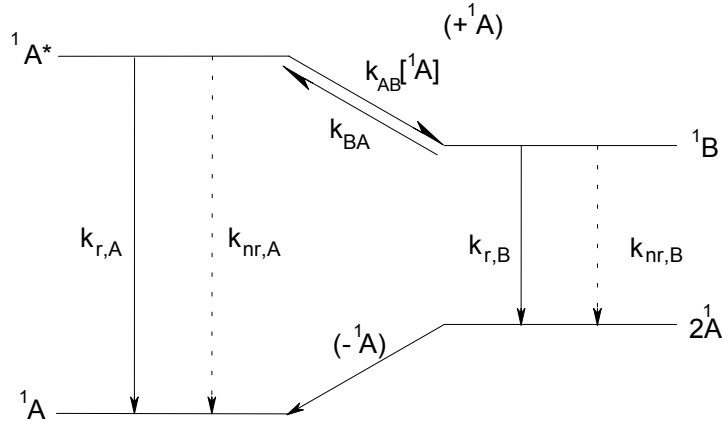


Figura 46: Diagrama cinético para os processos de desativação de espécies isoladas e diméricas emissoras.

Pode-se considerar que os processos de interconversão ocorrem com uma velocidade maior que os processos de decaimento radiativos e não-radiativos em altas temperaturas, onde as espécies possuem energia térmica para um equilíbrio dinâmico:

$$k_{AB}[^1A]; k_{BA} \gg k_{r,A} + k_{nr,A}; k_{r,B} + k_{nr,B} \quad \text{Equação 26}$$

Esta condição é satisfeita quando o sistema está acima de uma temperatura crítica que depende da temperatura de transição vítrea e da energia de ligação entre os excímeros. Nestas condições, a partir da equação 8 os termos dependentes da relaxação radiativa e não-radiativa do excímero/dímero podem ser desprezados da equação, dando origem à equação 27:

$$K_e \rightarrow (K_e)_0 = \frac{k_{AB}}{k_{BA}} \quad \text{Equação 27}$$

onde $(K_e)_0$ é a constante de equilíbrio molar dos processos competitivos.

A fluorescência em altas temperaturas é, portanto, mais intensa pelo fato do sistema converter parte dos excímeros/dímeros em espécies isoladas, já que os éxcitons de cadeia isolada possuem rendimentos quânticos de emissão maiores. Portanto a constante de equilíbrio depende das constantes de velocidade cinética de interconversão entre as espécies A^* e B^* .

Por outro lado, em baixas temperaturas o que se observa é uma diminuição de intensidade da fluorescência do filme e um deslocamento espectral para o vermelho. Esta diminuição de intensidade pode ser atribuída pela formação de agregados fortemente empacotados, aumentando, assim, a

concentração excimérica e diminuindo o rendimento quântico de fluorescência. Isto pode ser representado pela condição na qual:

$$k_{AB}[^1A]; k_{BA} < k_{r,A} + k_{nr,A}; k_{r,B} + k_{nr,B} \quad \text{Equação 28}$$

Esta condição é satisfeita quando o sistema está abaixo de uma temperatura crítica. Neste caso as constantes de velocidade de decaimento radiativos e não-radiativos são maiores que a constante de velocidade de interconversão entre as espécies, pois não há mobilidade entre as espécies para que haja uma cinética de interconversão eficiente à baixas temperaturas. Nestas condições, a equação 8 mostra a relação entre os rendimentos quânticos da espécie intercadeia (B^*) e intracadeia (A^*) relacionados através da constante de equilíbrio entre as espécies A^* e B^* (K_e) e da concentração da espécie intracadeia.

Desse modo é importante assumir que não apenas as diferentes rotas de desativação com a temperatura são importantes (radiativa e não-radiativa), mas também os processos de dissociação das espécies presentes. Isto é o que, neste caso, justifica o deslocamento espectral.

Nota-se, ainda, que os limites térmicos nos quais ocorrem mudanças das intensidades relativas não são arbitrários, mas fundamentalmente relacionados com os processos de relaxações do material, ocorrendo nas mesmas faixas de temperatura determinada por DSC e por DMTA. Isto significa que os processos de dissociação do excímero/dímero são controlados pela mobilidade das cadeias, sendo esse fenômeno já relatado em outras contribuições do nosso grupo [51,52].

Pode-se então dividir o comportamento espectral em três regiões: uma região de altas temperaturas (acima da T_g – maior que 70°C), uma região de baixas temperaturas (abaixo da T_β – menor que -70°C) e finalmente uma região onde ocorre a contribuição de cada um dos processos.

1. **No limite de temperaturas $T < T_\beta$:** a intensidade de emissão é praticamente constante, porque apenas uma espécie se apresenta como emissora (o excímero/dímero) e a constante desativação não-radiativa é independente da temperatura.
2. **No intervalo de temperarar $T_\beta < T < T_g$:** dois efeitos ocorrem simultaneamente: a dissociação dos agregados que leva ao aumento da intensidade de emissão (formação de éxciton isolado) e a dependência da intensidade de cada espécie com a temperatura através da constante de desativação não-radiativa (conversão interna). O aumento da intensidade de fluorescência com a temperatura nos permite concluir que o primeiro processo é mais eficiente.

3. **No limite de temperaturas $T > T_g$:** apenas o éxciton isolado está emitindo, e os espectros continuam aumentando de intensidade, monotonicamente, e deslocando para regiões de maior energia, além de aumentarem a largura à meia altura. A explicação que propomos para o aumento de intensidade em altas temperaturas é a existência de dímeros pré-formados que continuam se dissociando e passando a emitir como espécies isoladas, apresentando um rendimento quântico tão maior que compensa o aumento de eficiência do processo de desativação não-radiativa.

Outra observação importante é o aumento da intensidade de fluorescência com o aumento da temperatura. Sabe-se que sistemas que utilizam sondas luminescentes, o cromóforo excitado pela absorção de um fóton dissipa rapidamente a sua energia na forma de vibrações para as moléculas da vizinhança até que seja atingido um equilíbrio térmico [41]. Esse processo de relaxação térmica ocorre por relaxação vibracional seguida de conversão interna, sendo sempre processos não-radiativos. Para sondas luminescentes, a eficiência destes processos não-radiativos aumenta com a temperatura, e portanto deve-se esperar que a intensidade de fluorescência de cada espécie diminua com o aumento da temperatura. O fenômeno que estamos observando nesse caso é, entretanto, o oposto, ou seja, há um aumento da intensidade de fluorescência com o aumento da temperatura. Desse modo, é importante notar que a fotofísica de polímeros conjugados difere da fotofísica de sondas e de pequenas moléculas luminescentes, pois neste último caso não ocorre a interconversão entre espécies diferentes (cadeia isolada – excímeros).

Para a cinética de formação e dissociação do excímero/dímero foram utilizados os mesmos parâmetros da figura 9 com as constantes de velocidade em s^{-1} . As setas verticais contínuas representam a desativação radiativa e as setas tracejadas representam as relaxações não-radiativas. Observa-se uma cinética de competição entre os processos radiativos e não-radiativos da espécie excimérica/dimérica 1B (o índice indica a multiplicidade singlete da transição eletrônica) para o estado eletrônico fundamental do excímero/dímero.

O deslocamento espectral para o azul, quando se aquece a amostra, já foi detalhado anteriormente e reflete um aumento da desordem conformacional com implicações na diminuição do tamanho efetivo da conjugação das espécies isoladas emissoras.

A análise da largura à meia altura das bandas de fluorescência nas diversas temperaturas tem como finalidade correlacionar os tempos de relaxações dos polímeros com os tempos de decaimentos

das espécies emissoras, já que este é dependente do efeito do alargamento dos espectros de fluorescência.

O valor da largura à meia altura pode ser entendido como o grau de inomogeneidade de um sistema, pois resulta indiretamente da distribuição de populações da matriz que decaem a partir de diferentes estados de Franck-Condon. Refletem também, no caso de sistemas conjugados, a distribuição de tamanhos de segmentos emissores. A figura 47 mostra a dependência do alargamento espectral com a temperatura, para o filme de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ preparado por *spin-coating* a partir de uma solução de tolueno.

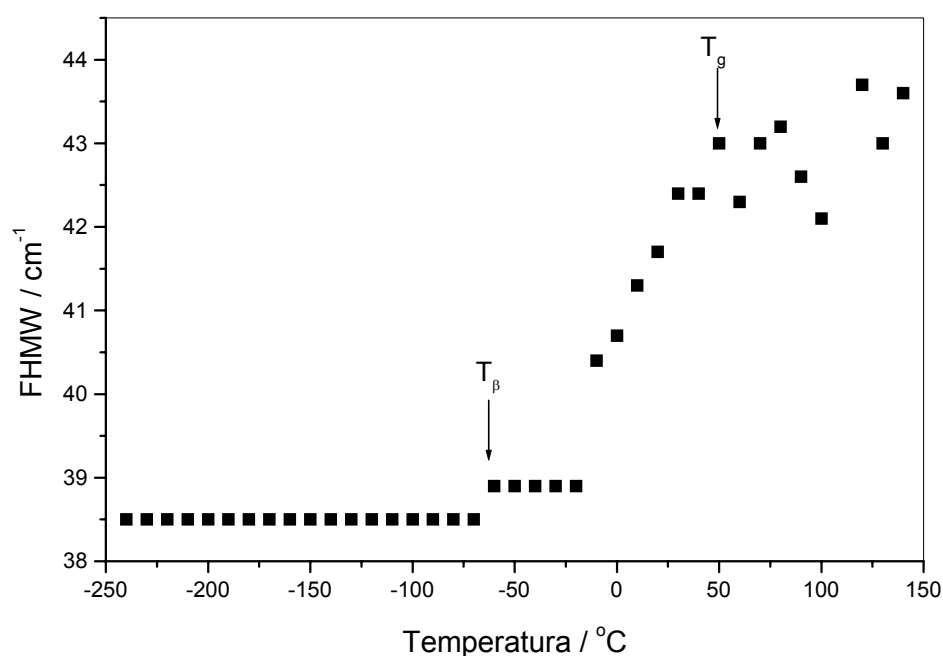


Figura 47: Largura à meia altura do espectro de fluorescência (FWHM em cm^{-1}) em função da temperatura de um filme de MEH-PPV $51.000 \text{ g mol}^{-1}$ preparado por *spin-coating* a partir de uma solução de tolueno.

Pode-se observar que a largura à meia altura permanece constante até -70°C , demonstrando que nessa temperatura limítrofe o sistema se encontra praticamente congelado, com as espécies decaindo de estados não-relaxados de Franck-Condon. Em temperaturas acima desta, porém abaixo da T_g , ocorre um pequeno aumento da largura à meia altura, o que pode ser explicado pelo início da mobilidade de segmentos curtos da macromolécula.

Observou-se através dos dados de DMTA a diminuição no módulo de armazenamento (E') conforme a temperatura aumenta acima da T_β . Desse modo, esse movimento da cadeia polimérica altera o rendimento quântico de fluorescência, deslocando a cinética no sentido da dissociação do agregado, alterando o módulo de armazenamento e as propriedades mecânicas e fotofísicas do material.

Ainda, observando a largura à meia altura do espectro de fluorescência, nota-se que à medida que o material adquire maior energia térmica no estado viscoelástico (acima da T_g), a largura à meia altura aumenta substancialmente. Assim, a relaxação referente à temperatura de transição vítrea (T_g) é um processo que interfere fortemente na cinética de dissociação do excímero/dímero, nos comprimentos efetivos de conjugação e nas propriedades mecânicas no módulo de armazenamento.

Já demonstramos em outros trabalhos do grupo [55] que existe uma correlação entre os tempos de decaimento de fluorescência, o tempo de relaxação da matriz polimérica e o alargamento espectral. Este último pode ser dividido em tipos que fundamentalmente influenciam no processo de fluorescência durante a variação de temperatura:

1. **Alargamento Homogêneo:** este tipo de alargamento espectral é de origem dinâmica.
2. **Alargamento Inomogêneo:** este tipo de alargamento espectral é decorrente da heterogeneidade do meio no qual os cromóforos estão inseridos.

O alargamento inomogêneo ocorre quando o tempo de decaimento de fluorescência é menor que o tempo de relaxação do meio, o que significa que o micro-ambiente ao redor do cromóforo emissor não relaxa para se adequar à nova orientação dos momentos de dipolo do estado eletrônico excitado. Com isto podemos concluir que em baixas temperaturas a espécie que decai é composta por uma população em diferentes estados cujo tempo de decaimento está na faixa de nano-segundos e deve-se esperar que a relaxação do meio seja muito mais lenta que este tempo. No caso do meio viscoelástico acima da T_g , o tempo de relaxação do meio é muito menor do que em temperaturas mais baixas. Entretanto, como as espécies isoladas são as espécies emissoras, os tempos de decaimento estão na faixa de dezenas de pico-segundos. Deve-se esperar que, tanto na emissão das espécies intracadeias como na emissão das espécies intercadeias, os alargamentos sejam atribuídos aos decaimentos de estados não-relaxados de Franck-Condon.

Intrinsecamente, cristais inorgânicos, que são bem organizados, possuem a zero Kelvin uma largura à meia altura de transição em torno de $0,01 \text{ cm}^{-1}$, ou seja da ordem de grandeza do limite quântico do decaimento natural. Para cristais orgânicos essa largura à meia altura da transição está na

faixa de 1 a 10 cm^{-1} . Para sondas fluorescentes em vários tipos de polímeros, observa-se que essa largura a meia altura é da ordem de algumas centenas de cm^{-1} e depende da sonda estar sorvida ou quimicamente ligada ao polímero. Pode-se fazer uma analogia no caso de polímeros conjugados que apresentam uma largura à meia altura da transição da ordem de 38 cm^{-1} , demonstrando dessa forma, que a desordem microestrutural que está submetido o grupo emissor é menor do que a de um cromóforo ligado a cadeia como grupo lateral em sondas poliméricas intrinsecamente fluorescentes [41].

5. Conclusões

Amostras de MEH-PPV com três diferentes massas molares (51.000g mol^{-1} , 86.000g mol^{-1} e 125.000g mol^{-1}) foram caracterizadas através de medidas de solubilidade, de medidas térmicas (TGA, DMA, DSC), e espectroscópicas (RMN ^1H , RMN-DEPT ^{13}C , FT-IR, UV-VIS): são polímeros com baixa cristalinidade; apresentam temperaturas de relaxações secundárias T_β ($\approx -70^\circ\text{C}$), transição vítrea T_g ($\approx 50^\circ\text{C}$), uma primeira perda de massa T_{D1} ($\approx 220^\circ\text{C}$) e uma temperatura de decomposição T_{D2} ($\approx 400^\circ\text{C}$).

O valor médio dos parâmetros de solubilidades do MEH-PPV calculado segundo os modelos de *Small*, *Van Krevelen e Hoy* é: $24,2 \pm 08\text{ J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}$. O tolueno e clorofórmio são bons solventes para o MEH-PPV.

A banda de absorção na região espectral do UV-VIS do MEH-PPV é larga e centrada 2,51 eV. A posição do máximo comprimento de onda do espectro eletrônico de absorção em solução de clorofórmio é de 494 nm e em solução de tolueno é de 496 nm.

A fluorescência do MEH-PPV em solução diluída apresenta uma progressão vibrônica em solução de tolueno melhor definida do que em solução de clorofórmio. As intensidades relativas das bandas vibrônicas 0-0 e 0-1 do MEH-PPV na solução de tolueno é $I_{0-1}/I_{0-0} = 2,37$ e na solução de clorofórmio é $I_{0-1}/I_{0-0} = 2,09$ (onde I_{0-1} e I_{0-0} são as intensidades de fluorescência medidas em $\lambda_{\text{em}} = 556\text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 594\text{ nm}$) e refletem diferentes modos de solvatação da cadeia principal e dos grupos laterais pelos solventes.

O efeito do solvente determina o comprimento de conjugação efetiva dos polímeros, pois em solução de tolueno as macromoléculas estão se encontram mais estendidas e, portanto, com maior comprimento de conjugação. Por outro lado, em solução de clorofórmio, os polímeros se apresentam sob maiores forças de tensão angular, diminuindo o comprimento efetivo da conjugação.

A diferença em número de onda entre a banda 0-0 e a banda 0-1 no espectro de fluorescência é 1.157 cm^{-1} , sendo coincidente com o modo normal de vibração em 1.205 cm^{-1} observado no espectro de infravermelho e que corresponde ao estiramento fenil-oxigênio.

O parâmetro de Huang-Rhys se mostrou um eficiente método para averiguar a contribuição vibrônica das relaxações radiativas em soluções diluídas, permitindo o cálculo da energia de relaxação envolvida no acoplamento elétron-fônon.

Os exímeros/dímeros estão presentes quando ocorre o aumento da concentração da espécie emissora com conseqüente diminuição do rendimento quântico de emissão. Com o aumento da concentração, ocorre um deslocamento para a região do vermelho nos espectros de fluorescência, o que pode ser explicado pela influência do filtro interno adicionado da auto absorção e re-fluorescência. A mudança na intensidade relativa das bandas 0-0/0-1 pode ser explicada pela formação de um agregado que emite no comprimento de onda coincidente com a segunda banda vibrônica (0-1). Esses resultados podem ser explicados pelo modelo do Desdobramento Excitônico Molecular de Kasha.

A dependência da intensidade de fluorescência com variação de temperatura permitiu a determinação das temperaturas T_{β} e T_g . Através dos espectros com variação de temperatura observou-se três fenômenos principais quando se eleva a energia térmica do sistema: o primeiro foi o deslocamento do comprimento de onda máximo para regiões de alta energia devido a movimentos torcionais e aumento da desordem conformacional; o segundo foi o aumento da intensidade de fluorescência explicado pela dissociação do excímero em altas temperaturas num processo cinético competitivo aumentando o rendimento quântico pela formação da espécie isolada; e por último, um aumento da largura à meia altura do espectro de fluorescência sendo um reflexo da inomogeneidade do meio no qual está localizado o sistema emissor.

Quando os filmes de *spin-coating* são submetidos ao aquecimento até 140 °C ($T_g \approx 50^\circ\text{C}$) as cadeias poliméricas podem ter movimentos e atingir estados térmicos de equilíbrio, todavia não perdem totalmente a contribuição individual de cada solvente.

As propriedades dos filmes dependem das técnicas e dos materiais empregados na sua preparação, por isso é importante considerar as variáveis envolvidas como a utilização do solvente, da massa molar do polímero, da técnica de preparo (*casting* ou *spin-coating*) e da concentração da solução. O estudo das propriedades dos filmes pelo método de preparo fornece as bases para entender os processos que envolvem suas propriedades físicas de transferência de carga, comprimento de conjugação, efeito de memória do solvente, deslocamento de Stokes entre outros [94].

Todos os resultados deste trabalho foram apresentados nesta dissertação, porém fica como sugestão para trabalhos futuros o estudo das relaxações das cadeias poliméricas de acordo com o grupamento ligado à cadeia principal: os polímeros PPV, MH-PPV e MEH-PPV podem fazer parte deste estudo avaliando-se a influência fotofísica das cadeias laterais e das temperaturas de relaxação polimérica da transição vítrea e da relaxação secundária; além de se estudar os ciclos de aquecimento e resfriamento (histerese) dos filmes poliméricos conjugados, correlacionando a inomogeneidade do sistema pela largura à meia altura com a anisotropia óptica; e finalmente o estudo de injetores de cargas e dopantes como sintonizadores de cor e num estudo de eletroluminescência envolvendo diferentes massas molares.

6. Referências

1. R. N. Hall, G. E. Ferner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys, R. O. Carlson, “*Multiple connectivity of the fermi surface of nickel from its magnetoresistance anisotropy*” Phys. Rev. Lett. 9, 336 (1962).
2. M. I. Nathan, W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Dill, Lasher G. Jr., “*Electronic diodes of AsGa*”, Appl. Phys. Lett. 1, 62 (1962).
3. T. M. Quist, R. H. Rediker, R. J. Keyes, W. E. Krag, B. Lax, A. L. McWhorter, H. J. Zeigler, “*Electronic junctions*”, Appl. Phys. Lett. 1, 91 (1962).
4. M. Pope, H. P. Kallmann, A. Magnate, “*Electroluminescent organic compounds*”, J. Chem. Phys. 38, 2042 (1963).
5. J. H. Burroughes, D. D. C Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, “*Electroluminescent polymers*” Nature 347, 539 (1990).
6. H. J. Round, “*The electroluminescence of inorganic materials*”, Electrical World 9, 309 (1907).
7. G. Destiau, “*Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors*”, J. Chem. Phys. 33, 587 (1936).
8. L. Smart, E. Moore, “*Solid State Chemistry, An Introduction*”, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 1995.
9. www.universaldisplay.com “*A future application of flexible panels – OLED*”, 03/02/2003 18:00h
10. <http://www.components.philips.com/InformationCenter/Global/FArticleSummary.sap>, “*Components Home – Flexible Displays – Royal Philips Electronics*”, 03/04/2002 16:00h.
11. www.isuppli.com, From Edition Room, “*The investment on the OLED technologies*” 03/04/2002 16:00h.
12. D. Lieberman, “*Researchers plant seeds for organic LED growth*”, EETimes, <http://www.eet.com/story/OEG20010514S0106>, 14/05/2003 13:00h.
13. V. Cimrova, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, “*The organic light emitting diodes technologies*”, Adv. Mater. 8, 146 (1996).
14. www.emagincorp.com/pressreleases/pribmwatch.htm, From Edition Room, “*First OLED on crystalline silicon display for direct view applications*”, 22/03/2003 10:00h.
15. T. -Q. Nguyen, J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, “*Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites*”, Science 288, 652 (2000).
16. K. Petritsch, R. H. Friend, “*Ultrathin organic photovoltaic devices*”, Synth. Met. 102, 976 (1999).
17. R. Jakubiak, L. J Rothberg, W. Wan, B. R. Hsieh, “*Reduction of photoluminescence quantum yield by interchain interactions in conjugated polymer films*”, Synth. Met. 101, 230 (1999).
18. G. B. Silva, L. F. Santos, R. M. Faria, C. F. O. Grae., “*EDMR of MEH-PPV LEDs*”, Physica B 308–310, 1078 (2001).
19. J. J. M. Halls, D. R. Baigent, F. Cacialli, N. C. Greenham, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, “*Light-emitting and photoconductive diodes fabricated with conjugated polymers*”, Thin Solid Film 276, 13 (1996).
20. I. G. Romijn, W. F. Pasveer, H. C. F. Martens, H. B. Brom, M. A. J. Michels, “*Hopping transport in polythiophene versus poly(phenylene vinylene)*”, Synth. Met. 119, 439 (2001).
21. Y. Shen, G. G. Malliaras, “*The injection charge in OLED*”, The Spectrum 13, 1 (2000).

22. M. Abkowitz, J. S. Facci, J. Rehm., “*Direct evaluation of contact injection efficiency into small molecule based transport layers: Influence of extrinsic factors*”, J. Appl. Phys. **83**, 2670 (1998)
23. I. D. Parker, “*The injection charge model in OLED*”, J. Appl. Phys. **75**, 1657 (1994).
24. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, Vleggaar, “*The diode junctions of organic LED*”, Appl. Phys. Lett. **68**, 3308 (1996).
25. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, Vleggaar, C. T. H. F. Liedenbaum, “*The mobility of charge carriers*”, Synth. Met. **85**, 1287 (1997).
26. M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, T. M. Miller, “*Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers*”, Phys. Rev. Lett. **72**, 1104 (1994).
27. P. M. Borsenberger, D. S. Weiss, “*Organic Photoreceptors for Imaging Systems*”; Marcel Dekker, Inc.: New York (1998).
28. I. D. W. Samuel, G. Rumbles, C. J. Collison, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, Synth. “*Picosecond time-resolved photoluminescence of PPV derivatives*”, Synth. Met. **84**, 497 (1997).
29. T.-Q. Nguyen, R. C. Kwong, M. E. Thompson, B. J. Schwartz, “*Improving the performance of conjugated polymer-based devices by control of interchain interactions and polymer film morphology*” Appl. Phys. Lett. **76**, 2454 (2000).
30. H. Becker, S. E. Burns, R. H. Friend, “*Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*”, Phys. Rev. B **56**, 1893 (1997).
31. T.-Q. Nguyen, V. Doan, B. J. J. Schwartz, “*Conjugated polymer aggregates in solution: control of interchain interactions*” Chem. Phys. **110**, 4068 (1999).
32. S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Yau, C. M. Martin, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, R. Guenter, P. S. de Freitas, U. Scherf, “*Temperature dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation*”, Cond. Matt. **1**, 1 (2002).
33. J. W. Blatchford, T. L. Gustafson, A. J. Epstein, D. A. Vandebout, J. Kerimo, D. A. Higgins, P. F. Barbara, D. K. Fu, T. M. Swager, A. G. Macdiarmid, “*Spatially and temporally resolved emission from aggregates in conjugated polymers*” Phys. Rev. B **54**, R3683 (1996)
34. J. W. Blatchford, S. W. Jessen, L. B. Lin, T. L. Gustafson, D. K. Fu, H. L. Wang, T. M. Swager, A. G. Macdiarmid, A. J. Epstein, “*Photoluminescence in pyridine-based polymers: Role of aggregates*” Phys. Rev. B **54**, 9180 (1996).
35. U. Lemmer, S. Heun, R. F. Mahrt, U. Scherf, M. Hopmeier, U. Siegner, E. O. Gobel, K. Mullen, H. Bassler, “*Aggregate fluorescence in conjugated polymers*” Chem. Phys. Lett. **240**, 373 (1995).
36. T. Pauck, R. Hennig, M. Perner, U. Lemmer, U. Siegner, R. F. Mahrt, U. Scherf, K. Mullen, H. Bassler, E. O. Gobel, “*Femtosecond dynamics of stimulated emission and photoinduced absorption in a PPP-type ladder polymer*” Chem. Phys. Lett. **244**, 171 (1995).
37. R. F. Mahrt, T. Pauck, U. Lemmer, U. Siegner, M. Hopmeier, R. Hennig, H. Bassler, E. O. Gobel, P. H. Bolivar, G. Wegmann, H. Kurz, U. Scherf, K. Mullen, “*Dynamics of optical excitations in a ladder-type pi-conjugated polymer containing aggregate states*” Phys. Rev. B **54**, 1759 (1996).
38. M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, T. M. Miller, “*Interchain excitations in conjugated polymers*” Phys. Rev. Lett. **75**, 1992 (1995).
39. D. Beljonne, J. Cornil, H. Sirringhaus, P. J. Brown, M. Shkunov, R. H. Friend, J. L. Brédas, “*The study of polarons pair in polymers solutions*” Adv. Funct. Mater. **11**, 229 (2001).
40. R. D. Schaller, L. F. Lee, J. C. Johnson, L. H. Haber, R. J. Saykally, J. Viececi, I. Benjamin, T. Nguyen, B. J. Schwartz, “*The nature of interchain excitation in conjugated polymers:*

- spatially-varying interfacial solvatochromism of annealed MEH-PPV films studied by near-field scanning optical microscopy (NSOM)*", J. Phys. Chem. B **74**, 10 (2002).
41. J. B. Birks, "*Photophysics of aromatic molecules*", John Wiley & Sons Ltd., New York, (1970).
 42. W. Graupner, "*Science and technology of organic light emitting diodes*", The Spectrum **15**, 20 (2002).
 43. T.-Q. Nguyen, J. Wu, V. Doan, B. J. Schwartz, S. H. Tolbert, "*Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations*" Science **288**, 652 (2000).
 44. P. Wang, C. J. Collison, "*Origins of aggregation quenching in luminescent phenylenevinylene polymers*", Photochem. Photobiol. A **63-68**, 144 (2001).
 45. T.-Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu, B. J. Schwartz, "*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 **104**, 237 (2000).
 46. J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, R. Beavington, M. J. Frampton, P. L. Burn, H. Bassler, "*Control of mobility in molecular organic semiconductors by dendrimer generation*", Phys. Rev. B **63**, 155206/1 (2001).
 47. M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, "*The exciton model in molecular spectroscopy*", Pure Appl. Chem. **11**, 371 (1965).
 48. M. R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, S. B. Yamaki, T. D. Z. Atvars, "*Micromorphology and relaxation process of low density polyethylene probed by fluorescence spectroscopy*", Curr. Org. Chem. **7**, 197 (2003).
 49. M. Talhavini, T. D. Z. Atvars, C. Cui, R. G. Weiss, "*Characterization of static and dynamic properties of a low-density polyethylene. Evidence for translocation of fluorescent probes upon stretching and determination of relaxation processes at the mesoscopic level*", Polymer **37(19)**, 4365 (1996).
 50. M. Talhavini, T. D. Z. Atvars, O. Schurr, R. G. Weiss, "*Translocation of fluorescent probes upon stretching low-density polyethylene films. Comparison between "free" and covalently-attached anthryl groups*", Polymer **39**, 3221 (1998).
 51. M. R. Vigil, J. Bravo, T. D. Z. Atvars, J. Baselga, "*A luminescence study about the relaxation and melting crystallization in LDPE*", J. Non-crystalline Solids, **235-237**, 554 (1998).
 52. M. Christoff, T. D. Z. Atvars, "*Phosphorescence probes in studies of secondary relaxation of amorphous polystyrene and poly(n-alkyl methacrylate)s*", Macromolecules **32**, 6093 (1999).
 53. D. Dibbern-Brunelli, T. D. Z. Atvars, "*Thermal transitions of poly(vinyl alcohol) hydrogel sensed by a fluorescence probe*", J. Appl. Polym. Sci. **75**, 815 (2000).
 54. M. Talhavini, "*Espectroscopia eletrônica aplicada ao estudo de relaxação em polímeros estirados*" Tese de Mestrado, IQ – Unicamp (1995).
 55. T.D. Martins, S. B. Yamaki, E. A. Prado, T. D. Z. Atvars, "*Broadening of fluorescence spectra of hydrocarbons in ethylene-vinyl acetate copolymers and the dynamics of the glass transition*", J. Photochem. Photobiol. A **156**, 91 (2003).
 56. S. -H. Lim, T. G. Bjorklund, C. J. Bardeen, "*Temperature-dependent exciton dynamics in poly(p-phenylene vinylene) measured by femtosecond transient spectroscopy*", Chem. Phys. Lett. **342**, 555 (2001).
 57. M. Ku. Ram, N. Sarkar, P. Bertocello, A. Sarkar, R. Narizzano, C. Nicolini, "*Fabrication and characterization of poly[2-methoxy-5-(2'ethylhexoxy)-p-phenylene vinylene] (MEH-PPV) Langmuir-Shaefer films and their application as photoelectrochemical cells*", Synth. Met. **122**, 369 (2001).

58. A. K. Sheridam, J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, D. D. C. Bradley, "Temperature dependence of the spectral line narrowing and photoluminescence of MEH-PPV", Synth. Met. **111-112**, 531 (2002).
59. N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Columbia University Press, New York, 1996.
60. T. Huser, M. Yan, L. J. Rothberg, "Single chain spectroscopy of conformational dependence of conjugated polymer photophysics" Proc. Nat. Ac. Sci. USA **97**, 11187 (2000).
61. A. F. Barton, "Solubility parameters", Chem. Rev. **75**, 731 (1975).
62. E. Z. Lippert, "The solvent effect on the spectral shift", Naturforsch **10a**, 541 (1955).
63. N. Mataga, Y. Kaifu, M. Koizumi, "Quantitative measure of solvent effects", Bull. Chem. Soc. Jpn. **29**, 465 (1956).
64. E. G. McRae, "Theory of solvent effects on molecular electronic spectra. Frequency shifts" J. Phys. Chem. **61**, 562 (1957).
65. J. R. Lakowicz, "Principles of fluorescence spectroscopy", Academic. Press, New York, 1999, Ch. 4.
66. E. M. Conwell, J. Perlstein, S. Shaik, "Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives", Phys. Rev. B **54**, R2308 (1996).
67. C. L. Gettinger, A. J. Heeger, "A photoluminescence study of poly(phenylene vinylene) derivatives: The effect of intrinsic persistent length", J. Chem. Phys. **101**, 74 (1994).
68. R. K. Tikhoplav, B. C. Hess, "Effect of pressure on photoluminescence and optical absorption in MEH-PPV", Synth. Met. **101**, 236 (1999).
69. A. Köhler, D. A. dos Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.-L. Brédas, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, R. H. Friend, "Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors", Nature **392**, 903 (1998).
70. K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, "Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene)", J. Phys. Condens. Matt. **5**, 7155 (1993).
71. J. M. Oberski, A. Greiner, H. Bassler, "Absorption spectra of the anions of phenylenevinylene oligomers and polymer", Chem. Phys. Lett. **184**, 391 (1991).
72. J. Yu, W. S. Fann, F. J. Kao, D. Y. Yang, S. H. Lin, "The properties of MEH-PPV", Synth. Met. **66**, 143 (1994).
73. J. Yu, J. H. Hsu, K. R. Chuang, C. I. Chao, S. A. Chen, F. J. Kao, W. S. Fann, S. H. Lin, "The study of temperature dependence in fluorescent spectra" Synth. Met. **82**, 159 (1996).
74. J. Yu, M. Hayashi, S. H. Lin, K. -K. Liang, J. H. Hsu, W. S. Fann, C. I. Chao, K. R. Chuang, S. A. Chen, "Temperature effect on the electronic spectra of poly (p-phenylenevinylene)", Synth. Met. **82**, 159 (1992).
75. K. F. Wong, M. S. Skaf, C.-Y. Yu, P. J. Rossky, B. Bagchi, D. Hu, J. Yu, "Structural and electronic characterization of chemical and conformational defects in conjugated polymers", J. Phys. Chem. B **105**, 6103 (2001).
76. B. E. Kohler, I. D. W. Samuel, "Experimental determination of conjugation lengths in long polyene chains", J. Chem. Phys. **103**, 6248 (1995).
77. S. Yaliraki, R. J. Silbey, "Conformational disorder of conjugated polymers: Implications for optical properties", J. Chem. Phys. **104**, 1245 (1996).
78. G. Rossi, R. R. Chance, R. Silbey, "Conformational disorder in conjugated polymers" J. Chem. Phys. **90**, 7594 (1989).
79. H. -H. Hörhold, H. Tillmann, C. Bader, R. Stockmann, J. Nowotny, E. Klemm, W. Holzer, A. Penzkofer, "MEH-PPV and dialkoxy phenylene vinylene copolymers. Synthesis and lasing characterization", Synth. Met. **119**, 199 (2001).

80. S. Pfeiffer, H. Hörhold, "Synthesis of soluble MEH-PPV and MEH-PPB by Horner condensation polymerization", Synth. Met. **101**, 109 (1999).
81. R. Chang, J. H. Hsu, W. S. Fann, K. K. Liang, C. H. Chang, M. Hayashi, Y. Yu, S. H. Lin, E. C. Chang, K. R. Chuang, S. A. Chen, "Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution", Chem. Phys. Lett. **317**, 142 (2000).
82. S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bassler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Brum, A. B. Holmes, "Conformational effects in poly(p-phenylene vinylene)s revealed by low-temperature site-selective fluorescence", J. Phys. Cond. Matt. **5**, 247 (1993).
83. B. Tian, G. Zerbi, K. Muellen, "Electronic and structural properties of polyparaphenylenevinylene from the vibrational spectra", J. Chem. Phys. **95**, 3198 (1991).
84. B. Tian, G. Zerbi, K. Muellen, "Optical spectra and structure of oligomeric models of polyparaphenylenevinylene", J. Chem. Phys. **95**, 3191 (1991).
85. V. Krevelen, "Properties of Polymers", Third Edition, Elsevier, London (1990).
86. J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, "Polymer handbook", 4th Edition, Academic Press, New York, 1993.
87. T. G. Bjorklund, S-H. Lim, C. J. Bardeen, "Use of picosecond fluorescence dynamics as an indicator of exciton motion in conjugated polymers: dependence on chemical structure and temperature", J. Phys. Chem. B **105**, 11970 (2001).
88. K. Ram, N. Sarkar, P. Bertoncello, A. Sarkar, R. Narizzano, C. Nicolini, "Fabrication of poly[(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)phenylene vinylene)] (MEH-PPV) Langmuir-Schaefer films and their application as photoelectrochemical cells", Synth. Met. **122**, 369 (2001).
89. Manual do Hypercube, "HyperChem[®] computational chemistry", Practical Guide / Theory and Methods, Canada, versão eletrônica (1996).
90. A. Dogariu, D. Vacar, A. J. Heeger, "Excited state and dynamics studies of MEH-PPV", Synth. Met. **101**, 202 (1999).
91. T. W. Hagler, K. Pakbaz, A. J. Heeger, "Polarized-electroabsorption spectroscopy of a soluble derivative of poly(p-phenylenevinylene) oriented by gel processing in polyethylene: Polarization anisotropy, the off-axis dipole moment, and excited-state delocalization", Phys. Rev. B **49**, 10968 (1994).
92. T.-Q. Nguyen, B. J. Schwartz, R. D. Schaller, J. C. Johnson, L. F. Lee, L. H. Haber, R. J. Saykally, "Near-field scanning optical microscopy (NSOM) studies of the relationship between interchain interactions, morphology, photodamage, and energy transport in conjugated polymer films", J. Phys. Chem. B **105**, 5153 (2001).
93. T.-Q. Nguyen, R. Y. Yee, B. J. Schwartz, "Solution processing of conjugated polymers: the effects of polymer solubility on the morphology and electronic properties of semiconducting polymer films", J. Photochem. Photobiol. A **144**, 21 (2001).
94. N. S. Cariciftci, "Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular exciton versus semiconductor band model", World Scientific Publishing Co., Singapore, (1997).