

fato pode ser explicado pela limitação do gap a um certo número de unidades conjugadas e/ou a dependência do solvente. Nos espectros de PL à temperatura ambiente são observadas duas ou três bandas definidas. A primeira banda é relativa à transição puramente eletrônica, a segunda à primeira réplica vibrônica e a terceira à segunda réplica vibrônica ou, ainda, banda relacionada à agregação molecular.

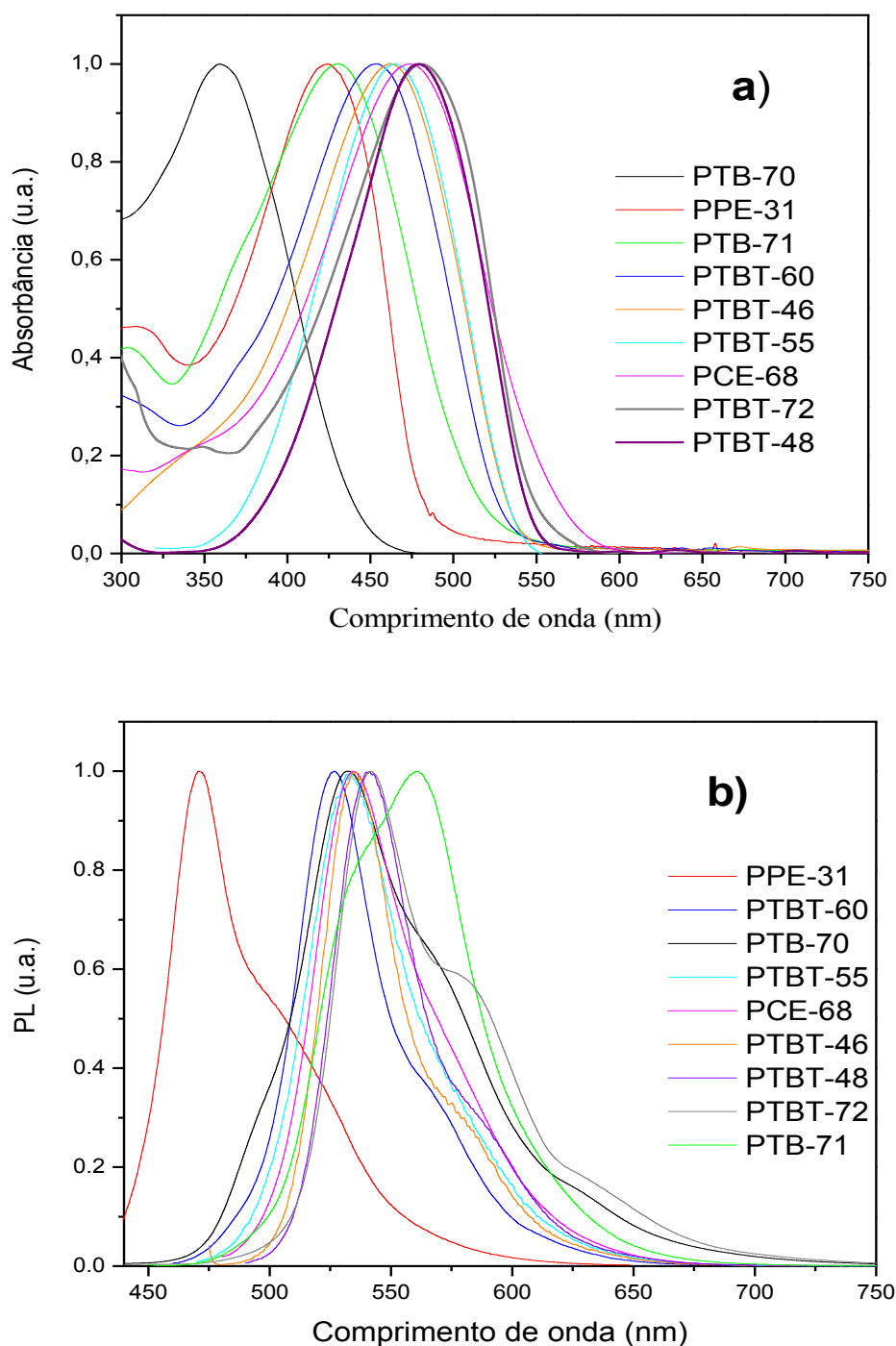


Figura 4.3. Espectros de (a) AO e (b) PL, em solução, dos polímeros sintetizados.

Em estado sólido, Figura 4.4, é verificado nos espectros de AO e PL o deslocamento característico para o vermelho em relação aos espectros em solução dos materiais sintetizados (Figura 4.3). Foram feitos filmes utilizando duas técnicas diferentes, *spin coating* e *casting*, e os espectros foram separados de acordo com a técnica para efeito de comparação, pois utilizando a técnica de *spin coating* são obtidos filmes mais organizados do que pela técnica *casting*.

Nos filmes preparados por *spin coating* a forma de linha na AO é similar, entretanto o PTBT-46 apresenta um ombro em torno de 550nm provavelmente devido à formação de agregados. As medidas de AO dos filmes *casting* mostram que os compostos a base de dois anéis na cadeia (PTB-70 e PTB-71) possuem formas de linha idênticas. Estes compostos foram preparados pela rota química de Kumada que, normalmente, tem como produto compostos com maior regioregularidade que compostos obtidos por reação de Stille, como é o caso de todos os outros compostos apresentados na AO. Além disso, esses dois compostos apresentam a mesma estrutura química na cadeia principal e aproximadamente o mesmo grau de polimerização (Tabela 8) e, portanto, é factível que eles apresentem a mesma forma de linha de AO e PL.

Na PL, observa-se uma modificação na progressão vibrônica tanto para os filmes *spin coating* quanto *casting* (Figura 4.4b e Figura 4.4d, respectivamente) de vários compostos em relação aos espectros dos mesmos em solução mostrados na Figura 4.3. Isto pode ser atribuído a efeitos de empacotamento, filtro interno ou mesmo de agregação que possa ter ocorrido em alguns compostos. Na Figura 4.5a os espectros de PL de todos os materiais sintetizados são apresentados deslocados uns em relação aos outros e na Figura 4.5b os espectros são visualizados em 3D. Observa-se na Figura 4.5a que a banda em torno de 530nm mantém uma certa regularidade, mesmo modificando a forma como tiofenos e fenilenos se estruturam na cadeia principal. Entretanto, verifica-se um grande deslocamento do espectro de PL do PPE-31 para o azul em relação aos outros compostos e a inversão dos picos 0-0 e 0-1 de vários compostos. Lembrando que o PPE-31 possui estrutura química a base de fenileno-etinileno e não de tiofeno-fenileno como os outros compostos.

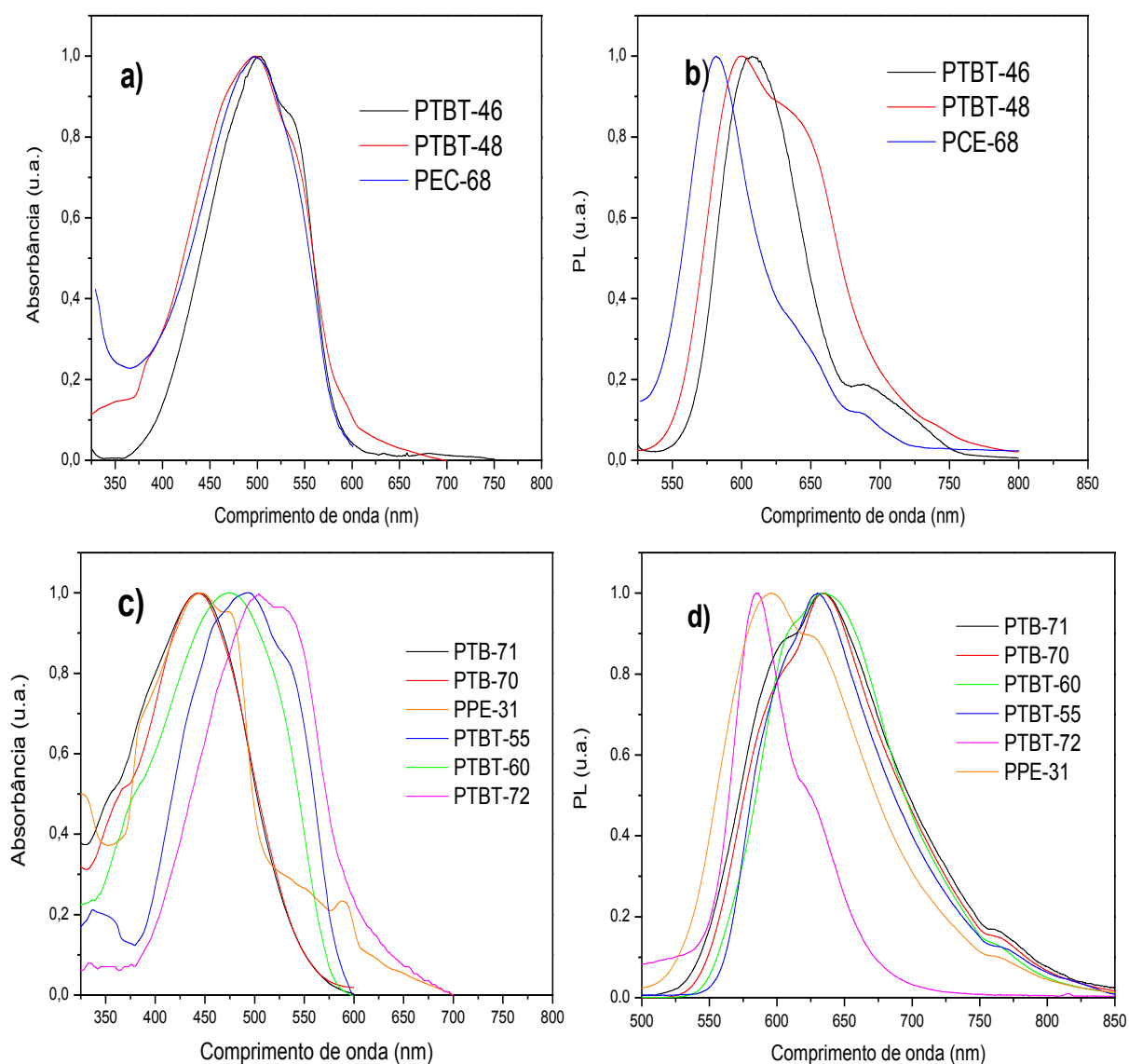


Figura 4.4. Espectros de AO e PL, respectivamente, (a) e (b) dos filmes *spin coating*, (c) e (d) dos filmes *casting* dos materiais sintetizados.

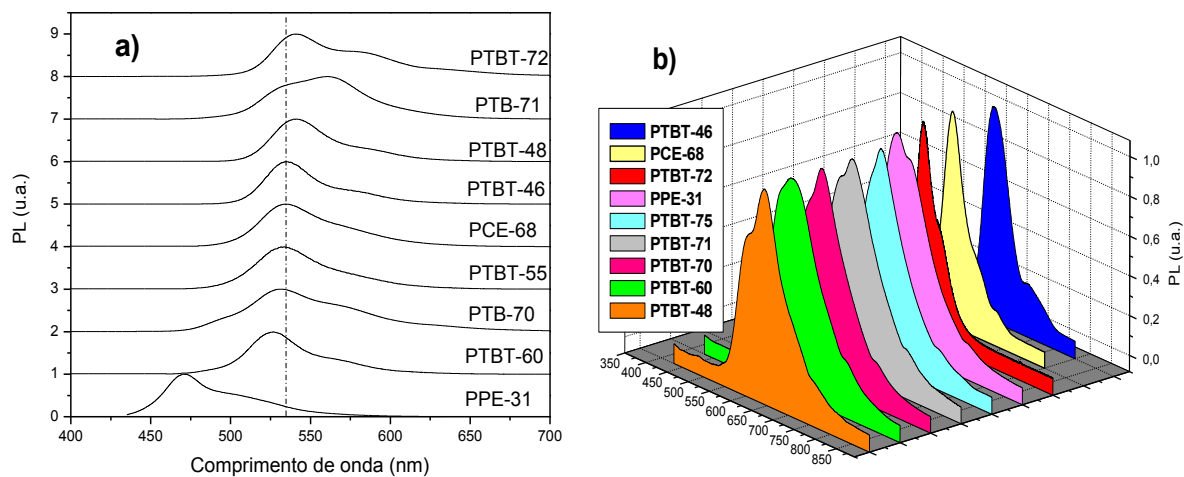


Figura 4.5. Espectros de PL das amostras em filmes: (a) deslocados (b) em modo de visualização 3D.

As propriedades ópticas podem ser melhor analisadas utilizando métodos quantitativos de comparação dos materiais. Deste modo, parâmetros como *gap* óptico, deslocamento entre os máximos de absorção e emissão e eficiência quântica de alguns compostos foram calculados e o resumo será apresentado posteriormente na Tabela 8 juntamente com os dados de GPC e de voltametria cíclica (VC).

O cálculo de *gap* óptico em materiais poliméricos ainda é assunto de muita controvérsia e todos os métodos utilizados são aproximações devido aos processos não radiativos que estão embutidos nos cálculos a temperatura ambiente. Desse modo, nesse trabalho de tese o *gap* óptico foi calculado utilizando o mesmo método de modo a permitir comparações. O método utilizado foi o da extrapolação da reta tangente no espectro de AO que contempla tanto o máximo da distribuição dos segmentos na AO, quanto a PL no que diz respeito aos segmentos de maior tamanho de conjugação. O método de cálculo do *gap* pela extrapolação da reta tangente no espectro de AO é mostrado na Figura 4.6.

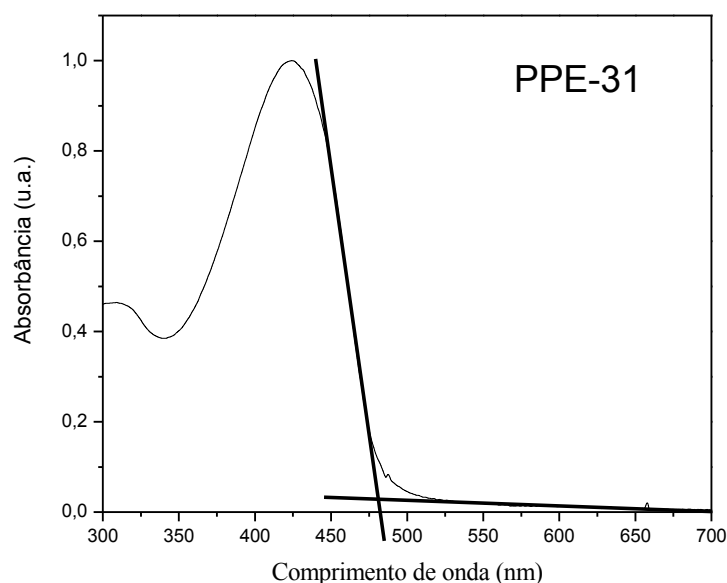


Figura 4.6. Representação do cálculo do *gap* óptico em polímeros conjugados pela extrapolação da reta tangente no espectro de AO.

A eficiência quântica de fluorescência (Φ_F) foi calculada seguindo o método proposto por Williams *et al.* [134]. O método utiliza no cálculo valores Φ_F de amostras padrões bem conhecidas como fluoresceína ou rodamina, por exemplo. É importante que o padrão escolhido contemple o mesmo intervalo no espectro de fluorescência que a amostra teste. O cálculo da eficiência quântica de fluorescência é feito utilizando a seguinte equação:

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right), \quad (39)$$

onde Φ_x corresponde a eficiência quântica da amostra teste, Φ_{ST} a eficiência quântica da amostra padrão e η_x e η_{ST} correspondem aos índices de refração dos solventes da amostra teste e padrão respectivamente.

Os dados de $Grad_x$ e $Grad_{ST}$ são obtidos do ajuste linear do gráfico de área da PL versus o máximo da absorção ou PLE para no mínimo cinco concentrações diferentes como mostrado na Figura 4.7. Salientando que a absorção deve ser realizada para concentrações que minimizem os efeitos de autoabsorção, no caso de cubeta de caminho óptico de 10 mm são valores de intensidade abaixo de 0,1.

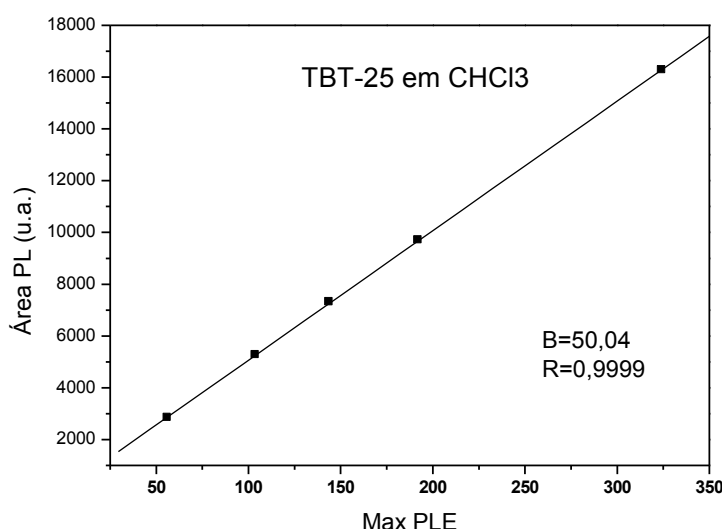


Figura 4.7. Ajuste linear de amostra teste (TBT-25 em clorofórmio) para o cálculo de Φ_F .

4.1.2 Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica foi realizada através da técnica de voltametria cíclica (VC) utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos. A VC consiste na aplicação de uma rampa de potenciais entre um eletrodo de trabalho e um contra eletrodo e, a corrente é obtida em função do potencial aplicado. Com esta técnica é possível calcular os potenciais de oxidação (HOMO) e redução (LUMO) dos polímeros e, consequentemente, estimar o *gap* eletrônico.

As medidas foram realizadas dentro de uma *glove box* que garantiu a atmosfera inerte e, portanto, livre de oxigênio. As varreduras foram realizadas entre 0 e 1,5 V com velocidade de 50 mV.s^{-1} e as curvas obtidas da parte da oxidação são apresentadas na Figura 4.8. A presença de picos anódicos e catódicos nas curvas da Figura 4.8 mostram um sistema quase reversível na parte de oxidação, mas com propriedades eletrônicas diferentes para cada material devido ao deslocamento do pico catódico ou potencial de oxidação.

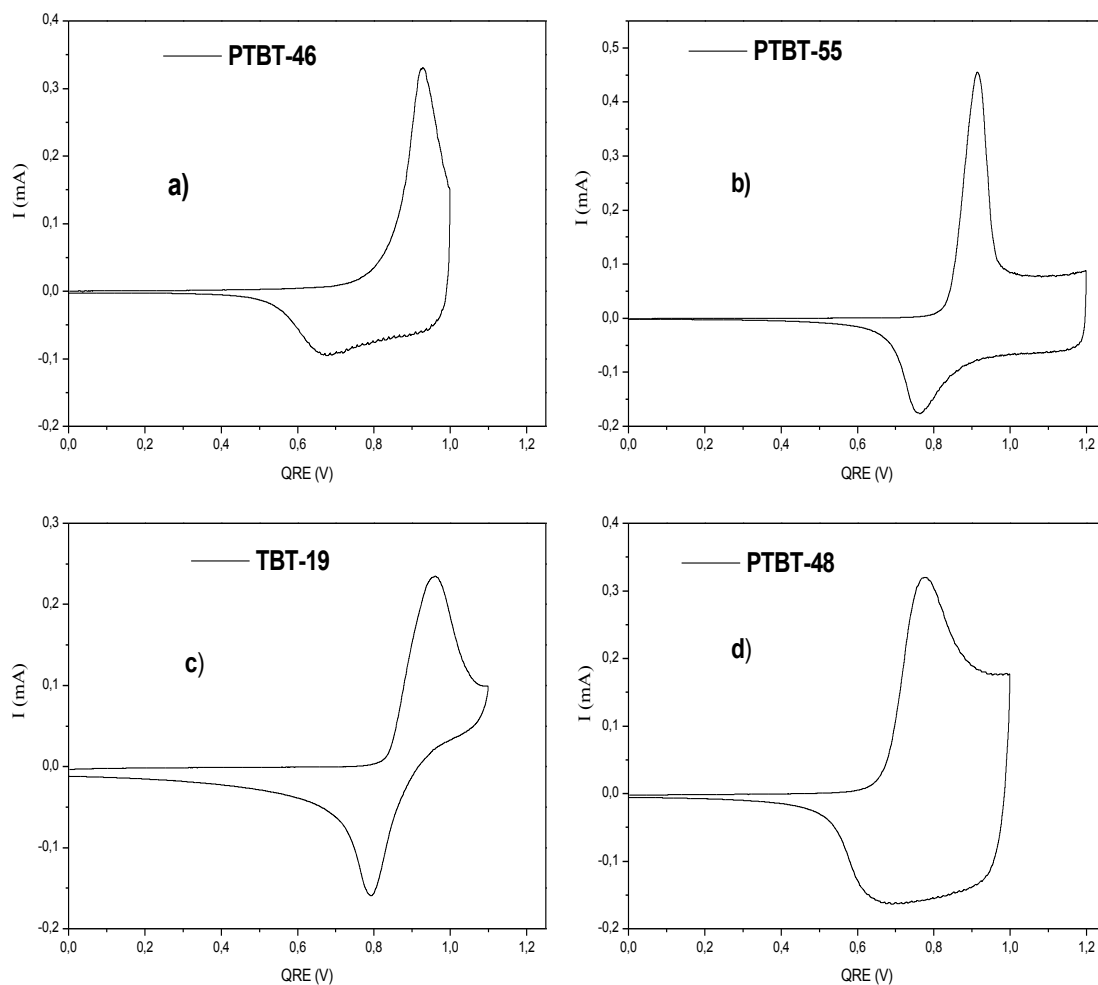


Figura 4.8. Curvas de VC: (a) PTBT-46, (b) PTBT-55, (c) TBT-19 e (d) PTBT-48.

Os parâmetros quantitativos como os potenciais de oxidação e redução podem ser obtidos das curvas de VC sendo, nesse caso, denominados E_{onset} . Através dos valores destes potenciais os cálculos do HOMO e LUMO podem ser estimados através das relações propostas por Ruiz e Astruc na referência [135] como apresentadas a seguir

$$E_{HOMO} = \left[\left(E_{OX} - E_{\left(\frac{1}{2}FC/FC^+\right)} \right) + 4,44 \right] eV,$$

$$E_{LUMO} = \left[\left(E_{RED} - E_{\left(\frac{1}{2}FC/FC^+\right)} \right) + 4,44 \right] eV,$$

onde $E_{\left(\frac{1}{2}FC/FC^+\right)}$ é a energia do ferroceno obtida da curva de VC do ferroceno.

O ferroceno é utilizado como referência neste tipo de cálculo devido a sua estabilidade e reversibilidade. Assim, os parâmetros obtidos dos voltamogramas de cada polímero e o valor da energia do ferroceno calculada da VC do ferroceno após aquisição de cada medida polimérica são dispostos na Tabela 7.

Tabela 7. Dados obtidos das curvas de Voltametria cíclica (VC).

Material	OXIDAÇÃO	REDUÇÃO	$E_{\left(\frac{1}{2}FC/FC^+\right)}$ (V)	HOMO	LUMO	Gap (eV)
	E_{onset} (V vs QRE)	E_{onset} (V vs QRE)				
PTBT-46	0,84	-1,59	0,72	-4,55	-2,12	2,43
PTBT-55	0,83	-1,55	0,72	-4,54	-2,16	2,38
TBT-19	0,83	-1,68	0,53	-4,74	-2,22	2,52
PTBT-48	0,67	-1,66	0,65	-4,46	-2,13	2,33

Na análise dos voltamogramas da Figura 4.8 e dos dados da Tabela 7 verifica-se que o polímero PTBT-55 (b) e o monômero TBT-19 (c), que possuem a mesma estrutura química na cadeia principal, apresentam comportamento da curva de VC similar. Entretanto, mesmo o PTBT-55 possuindo grau de conjugação muito baixo, verifica-se o deslocamento de valor de *gap* para baixas energias indicando a variação nas propriedades eletrônicas do composto com a polimerização. O grau de conjugação do PTBT-55 foi verificado por GPC, não sendo possível o cálculo dos dados por se tratar de uma molécula muito pequena. Dentre os polímeros apresentados na Tabela 7 o PTBT-48 apresenta menor energia de *gap* eletrônico calculado por VC devido ao alto grau de conjugação do polímero sintetizado.

Resumo dos dados

Na Tabela 8 é apresentado um resumo geral dos principais materiais sintetizados contendo os dados da caracterização óptica em solução e filme, *gap* via voltametria e distribuição de massa molar por GPC (Cromatografia de Permeação em Gel). Os dados da parte concernente à caracterização óptica foram obtidos da análise dos espectros normalizados de AO e PL apresentados na Figura 4.3 e Figura 4.4. O $\Delta\lambda$ corresponde ao deslocamento entre os máximos de absorção e emissão das amostras ou, entre o máximo de absorção e a banda referente à transição 0-0 nos espectros de PL com inversão de picos 0-0 e 0-1. A caracterização do $\Delta\lambda$, neste caso, constitui uma aproximação grosseira em relação ao deslocamento Stokes (*Stokes shift*).

Tabela 8. Dados da caracterização óptica dos compostos após síntese.

Polímero	Gap (eV)			M_n	M_w	Pd	DP	Φ_F	$\Delta\lambda$ (nm) solução/filme
	Solução (CHCl ₃)	Filme	Eletroq.						
PTBT-46	2.30	2.12	2.43	14.931	20.849	1,4	23	0,76	59/103
PTBT-48	2,26	2,14	2,33	14.106	21.880	1,5	42	-	62/114
PTBT-55	2,31	2,11	2,38	-	-	-	-	0,74	69/116
PTB-71	2,41	2,27	-	2.363	2.738	1,1	4	-	100/160
PTB-70	2,81	2,27	-	2.571	3.052	1,1	4	-	173/155
PTBT-60	2,33	2,14	-	9.660	11.977	1.2	12	-	74/135
PPE-31	2,56	2,44	-	14.000	19.000	1,4	24	-	46/147
PCE-68	2,19	2,12	-	-	-	-	-	-	60/85
PTBT-72	2,26*	2,04		3.634	6.690	1,8	10	-	60/80

*O PTBT-72 foi dissolvido em THF.

4.2 Caracterização básica do PTBT-46

Da Tabela 8 da seção anterior, verifica-se que o polímero PTBT-46 obteve uma caracterização completa e, como ele possui cadeias laterais halogenadas que podem facilitar a interação com a radiação gama, este foi escolhido para a aplicação no processo de interação polimérica com a radiação gama. Desse modo, uma caracterização mais aprofundada do PTBT-46, antes da irradiação, é necessária e será tratada nesta seção.

Na Figura 4.9 nota-se que, em estado sólido (filme *spin coating*/linha roxa), o PTBT-46 apresenta na AO um pico principal centrado em 504nm, deslocado para o vermelho (28nm) em relação ao mesmo pico para a medida em solução (linha preta). Este deslocamento para o vermelho em filmes poliméricos é explicado, principalmente, pela existência de uma maior interação intercadeias como discutido na seção 2.1.3.4 do capítulo de introdução teórica. Na PL o deslocamento do espectro para o vermelho no estado sólido foi de 72nm em relação ao espectro em solução, indicando a formação de agregados [136]. A banda centrada em 688nm na PL, bem mais definida que em solução é, provavelmente, relacionada à emissão desses agregados.

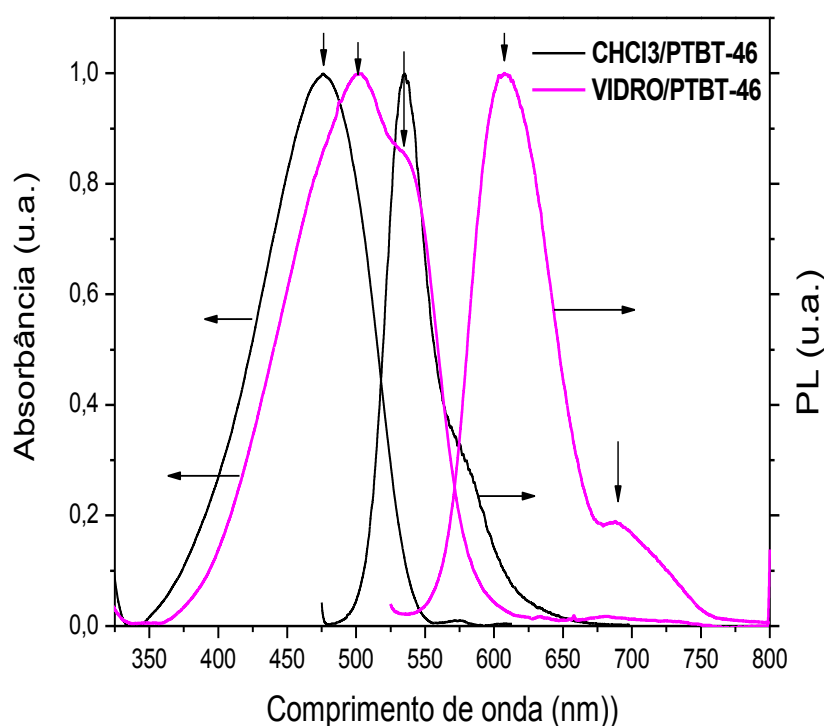


Figura 4.9.-Espectros de AO e PL normalizados do PTBT-46 em solução (linha preta) e filme (linha roxa). As setas verticais indicam os máximos das principais bandas de absorção e emissão.

A Figura 4.10 mostra a comparação dos espectros normalizados de absorção (linha vermelha) e PLE (linha preta) do PTBT-46 em solução (10^{-5} M), para visualização dos mecanismos do estado excitado. Nesse caso, a banda centrada em 470nm mostra que a PLE está em boa concordância com a AO, informando-nos que apenas um processo, o de recombinação radiativa, está envolvido na dinâmica do estado excitado. A absorção abaixo de 325nm corresponde à resposta do solvente que absorve intensamente nesta região.

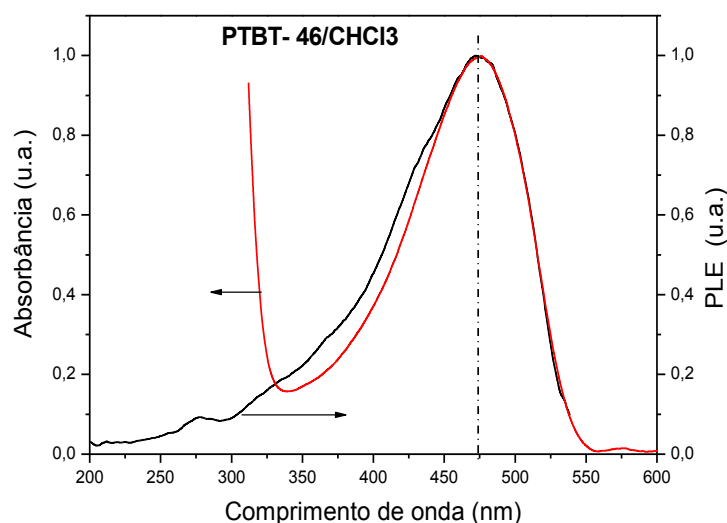


Figura 4.10. Comparação entre os espectros normalizados de AO (linha vermelha) e PLE (linha preta) do PTBT-46 em solução.

Entretanto, esse comportamento similar da PLE com a absorção pode ser dependente da concentração. Desse modo, foram analisados os espectros de AO, PL e PLE do PTBT-46 utilizando três concentrações diferentes: 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M . Em cada concentração verificou-se o comportamento da PLE em comparação com a AO e os resultados são apresentados na Figura 4.11. As amostras foram excitadas no comprimento de onda do máximo da PL (ilustradas no lado direito das figuras) e o espectro de PLE foi adquirido considerando o mesmo intervalo de comprimentos de onda da medida de absorção (200 - 530nm). Com base nos espectros da Figura 4.11 conclui-se que a concentração é fator determinante nos processos de emissão. Assim, para a concentração 10^{-5}M (estado isolado da molécula) a absorção e PLE são similares no aspecto da forma de linha e indicam um único processo envolvido na dinâmica do estado excitado, Figura 4.11a. Quando a concentração é aumentada para 10^{-4}M e 10^{-3}M , outros processos participam, tornando a forma de linha da PLE diferente do espectro de absorção, como se observa nas Figuras 4.11b e 4.11c respectivamente. Os espectros da Figura 4.11b e Figura 4.11c são compatíveis com o espectro de PLE observado para filmes neste tipo de composto [137]. Este resultado mostra que há formação de aglomerados moleculares nas amostras com concentrações acima de 10^{-4}M . Há ainda o fato que estes polímeros são mais planares devido às interações S-O e as fortes interações entre os enxofres de cadeias vizinhas podem criar aglomerados que apresentem empilhamento π do tipo H, muitas vezes comprovado pelo deslocamento do máximo da absorção para o azul quando se aumenta a concentração da solução [138–140].

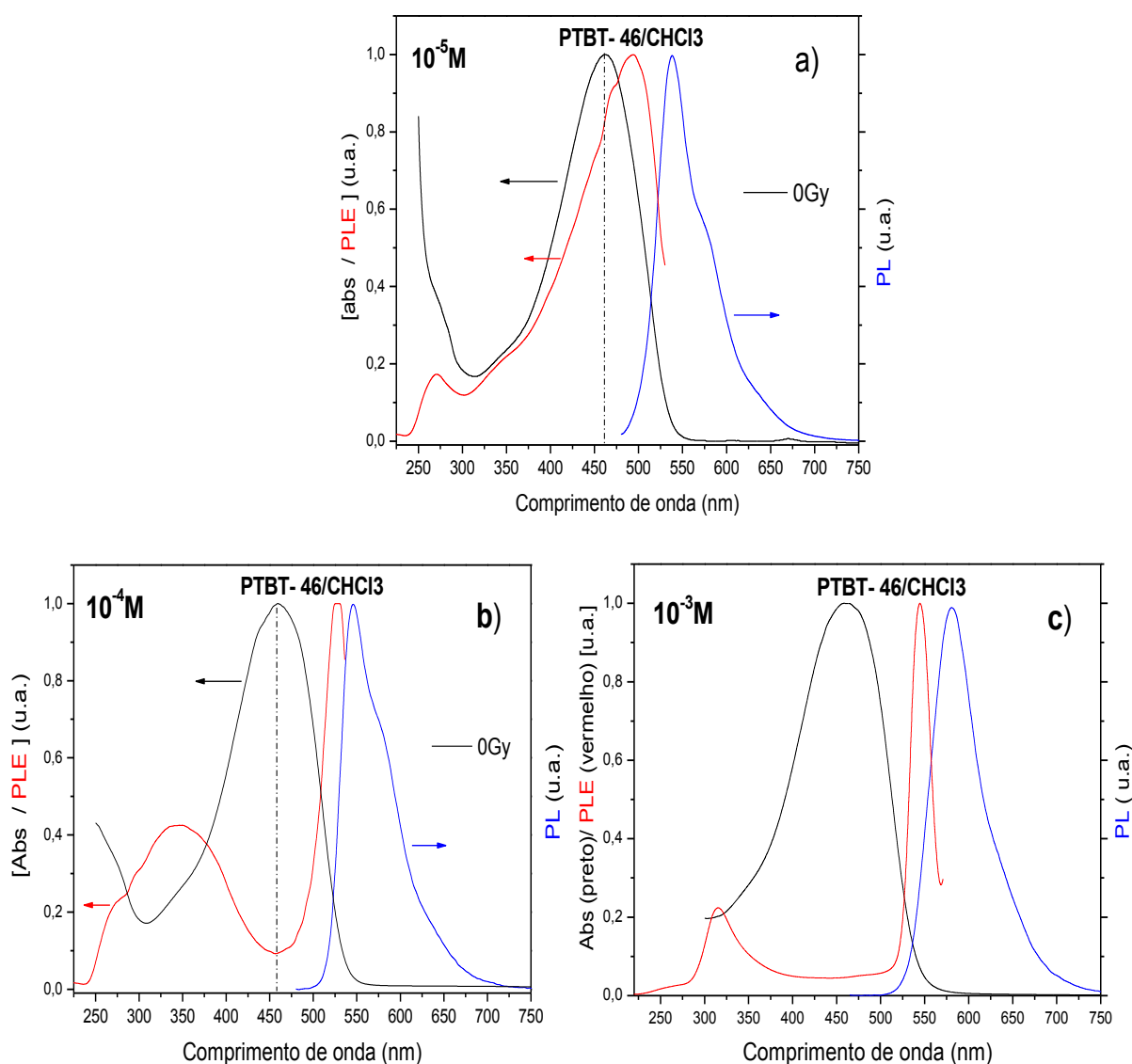


Figura 4.11. Espectros de PLE, PL e AO do PTBT-46 não irradiado nas concentrações (a) 10^{-5} M e (b) 10^{-4} M e (c) 10^{-3} M .

Para verificar a afirmação anterior são mostrados na Figura 4.12a os espectros de absorção normalizados das três concentrações. Observa-se que antes da irradiação o PTBT-46 (0Gy) não apresentou deslocamentos no espectro de AO com a mudança de concentração. A forma da linha foi preservada e houve apenas um pequeno alargamento de linha em função do aumento da concentração. Os espectros de PL das soluções não irradiadas do PTBT-46 para as três concentrações são apresentados na Figura 4.12b para verificar processos emissivos antes do processo da irradiação gama e comparação posterior com a análise dos espectros irradiados. Observa-se um deslocamento gradativo para o vermelho com o aumento da concentração. Este comportamento é esperado devido a maior interação intercadeias.

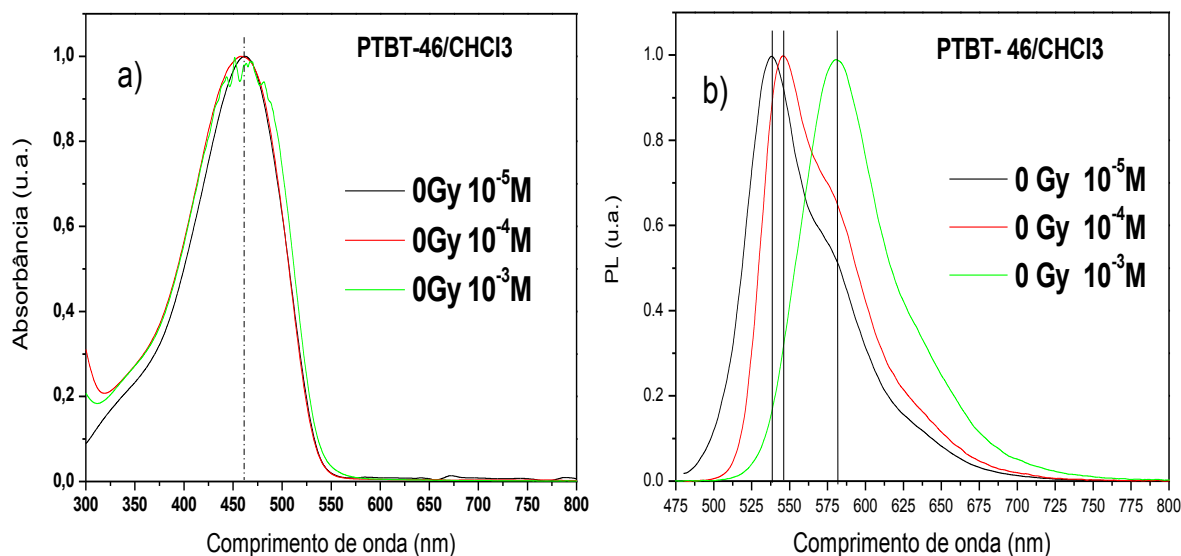


Figura 4.12. Comparação entre os espectros do PTBT-46 não irradiado (0Gy) nas concentrações 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M : (a) AO (b) PL.

4.3 Aplicação: Estudo da interação do PTBT-46 com a radiação gama

Após o estudo do comportamento do PTBT-46 não irradiado mostrado na seção anterior, foi realizada a caracterização óptica do polímero, antes e após o processo de irradiação gama, em dois solventes, clorofórmio e THF, para três concentrações, 10^{-3}M , 10^{-4}M e 10^{-5}M , e duas taxas de dose, $1,55\text{KGy/h}$ e $0,75\text{KGy/h}$. Foram realizadas medidas complementares de FTIR, além de medidas elétricas dc. As medidas foram feitas observando condições experimentais equivalentes tal que seja possível a análise comparativa do comportamento do material antes e após irradiação. Para este processo de irradiação foi utilizado a menor fração do polímero determinada por GPC (37 anéis), equivalente ao grau de conjugação igual a seis.

4.3.1 Efeito do solvente

Primeiramente, foi irradiado o PTBT-46 em solução na concentração 10^{-3}M em dois solventes, clorofórmio e THF. Foi verificada uma mudança de cor na solução de PTBT-46 diluído em clorofórmio após a irradiação, o que não aconteceu para a solução em THF conforme é ilustrado na Figura 4.13. Foi interessante observar que a mudança de cor do PTBT-46 em clorofórmio é intensificada gradativamente na medida em que a dose de radiação gama aumenta. A alteração de cor após irradiação de polímeros já foi observada em

estudos realizados sobre a interação da radiação gama com soluções poliméricas em solventes halogenados[27,141]. Contudo, a mudança de coloração do PTBT-46 apresentada na Figura 4.13 indica que a interação ocorre de maneira completamente diferente das apresentadas na literatura até o presente momento. Estudos de polímeros sob a influência da radiação gama mostram um deslocamento de cor no espectro eletromagnético no sentido do azul enquanto neste trabalho o deslocamento de cor se dá no sentido do vermelho.

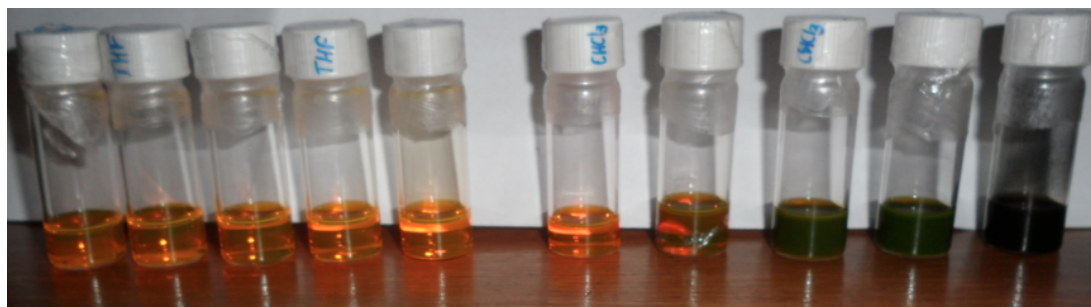


Figura 4.13. Amostras de PTBT-46 em THF (primeiras cinco à esquerda) e PTBT-46 em clorofórmio (à direita). O primeiro tubo de cada conjunto corresponde a solução não irradiada (0Gy) e os outros correspondem as doses: 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy, respectivamente.

A cor verde musgo adquirida pela irradiação do PTBT-46 em solução com clorofórmio pode estar relacionada a efeitos de dopagem, com aparecimento de estados polarônicos e bipolarônicos [20]. Esta mudança de cor é bem conhecida em estudos eletroquímicos de polímeros conjugados (eletrocromismo), como por exemplo, o MEHPPV que muda de amarelo esverdeado para verde amarronzado sob oxidação [142,143].

4.3.1.1 ABSORÇÃO ÓPTICA

Nesta seção, primeiramente serão apresentados os dados relativos ao clorofórmio puro e a cubeta de quartzo e, em seguida, serão apresentados os dados obtidos nas medidas de AO antes e após o processo de irradiação. Considerando os resultados descritos na seção anterior, o intuito é de confirmar a presença de bandas polarônicas ou bipolarônicas que justificariam a cor verde musgo adquirida pelas amostras de PTBT-46/ CHCl_3 irradiadas.

Devido ao amplo intervalo utilizado (190nm - 3300nm) nas medidas de AO, picos relacionados a absorção do quartzo ou solvente podem ocorrer na região do IR próximo. Para descartar a interferência desses fatores nas bandas que possam ser observadas no IR próximo nas soluções de PTBT-46, foram realizadas medidas utilizando somente esses materiais. Além disso, espectros de quartzo e de solventes comuns não são usualmente relatados na literatura

para este intervalo de AO. Desse modo, o espectro de absorção da cubeta de quartzo apresentou um pico de absorção centrado em 2729nm, como mostra a Figura 4.14. Esse tipo de problema é facilmente resolvido tomando a cubeta e solvente como espectro de linha de base. Mas, é importante ressaltar este resultado uma vez que na região espectral do IR próximo observamos transições vibracionais de vários materiais.

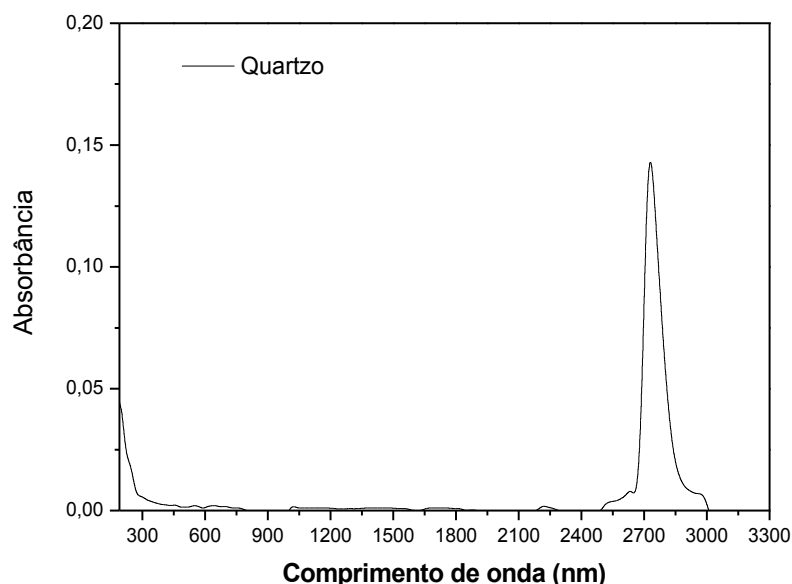


Figura 4.14. Espectro de AO da cubeta de quartzo.

Outra questão importante é o efeito da radiação sobre o solvente puro. Para descartar efeitos provenientes unicamente do clorofórmio no comportamento da AO, a solução do clorofórmio puro foi irradiada nas mesmas doses e taxas de dose utilizadas para as soluções de PTBT-46. Os espectros de AO do clorofórmio puro não irradiado (0Gy) e irradiado nas doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy são apresentados na Figura 4.15. Os espectros mostram a presença de vários picos de absorção fora da região do visível, na região do IR próximo. Podemos destacar os picos em 1153nm, 1410nm, 1685nm, 1864nm, 2365nm e 2650nm relacionados a transições do tipo $n \rightarrow \sigma^*$, por exemplo [144]. Entretanto, os picos não apresentam deslocamentos ou mudanças na forma de linha significativas com o aumento da dose da radiação, informando que a faixa de dose de radiação utilizada não exerce nenhuma influência sobre o clorofórmio puro que seja detectável nesse tipo de medida. Provavelmente, as mudanças podem ser mensuráveis em medidas de IR devido a conhecida radiólise do clorofórmio com a radiação gama, tal como relata a referência [145].

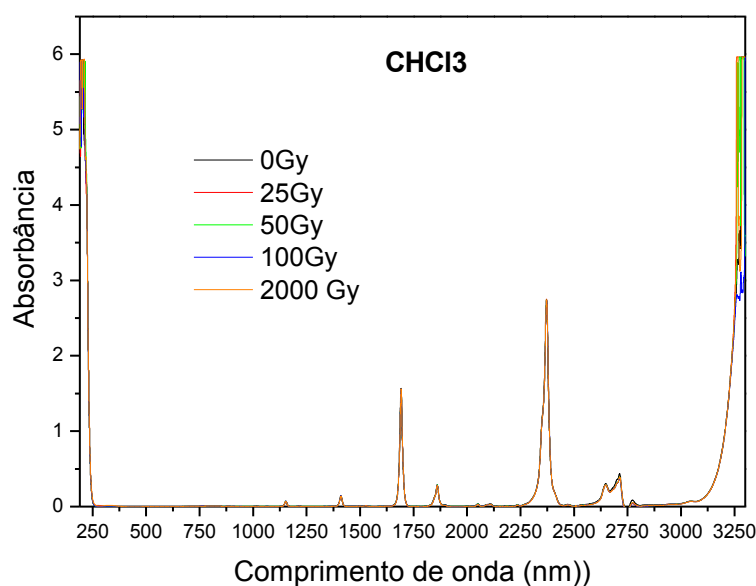


Figura 4.15. Espectro de AO do clorofórmio puro para 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy.

Assim, com essas considerações sobre a absorção do quartzo e clorofórmio na região do IR e, verificando também a AO do THF (ANEXO A), poderemos afirmar que os resultados obtidos para o PTBT-46 são realmente atribuídos à interação radiação - solvente - polímero.

Desse modo, na Figura 4.16 são apresentados os espectros de AO para as amostras do PTBT-46 nos dois solventes: CHCl_3 na Figura 4.16a e THF na Figura 4.16b. Como esperado, devido a hipótese da presença de pólaron e bipólaron relacionada com a mudança de cor (dopagem) do material, nos espectros de AO do PTBT-46/ CHCl_3 irradiado observou-se o aparecimento de duas bandas na região de 500 a 3000nm (Figura 4.16a). Essas bandas estão centradas em 680nm (1,82eV) e 2630nm (0,47eV) para as doses de 25Gy a 100Gy e em 640nm (1,93eV) e 1820nm (0,68eV) para a dose de 2000Gy. Os picos de baixa intensidade observados em 1683nm e 2370nm na mesma figura estão ligados à absorção do clorofórmio mostrada anteriormente em detalhes na Figura 4.15. Ao comparar o comportamento da AO dos dois conjuntos de amostras apresentados na Figura 4.16, nota-se que nenhuma alteração na forma de linha em função da dose de radiação gama recebida foi constatada nos espectros de AO do PTBT-46 dissolvido em THF (Figura 4.16b). A pequena banda observada em 1920nm nesta figura corresponde a absorção do THF nessa região (ANEXO A). Estes resultados obtidos estão de acordo com o processo apresentado na Figura 4.13.

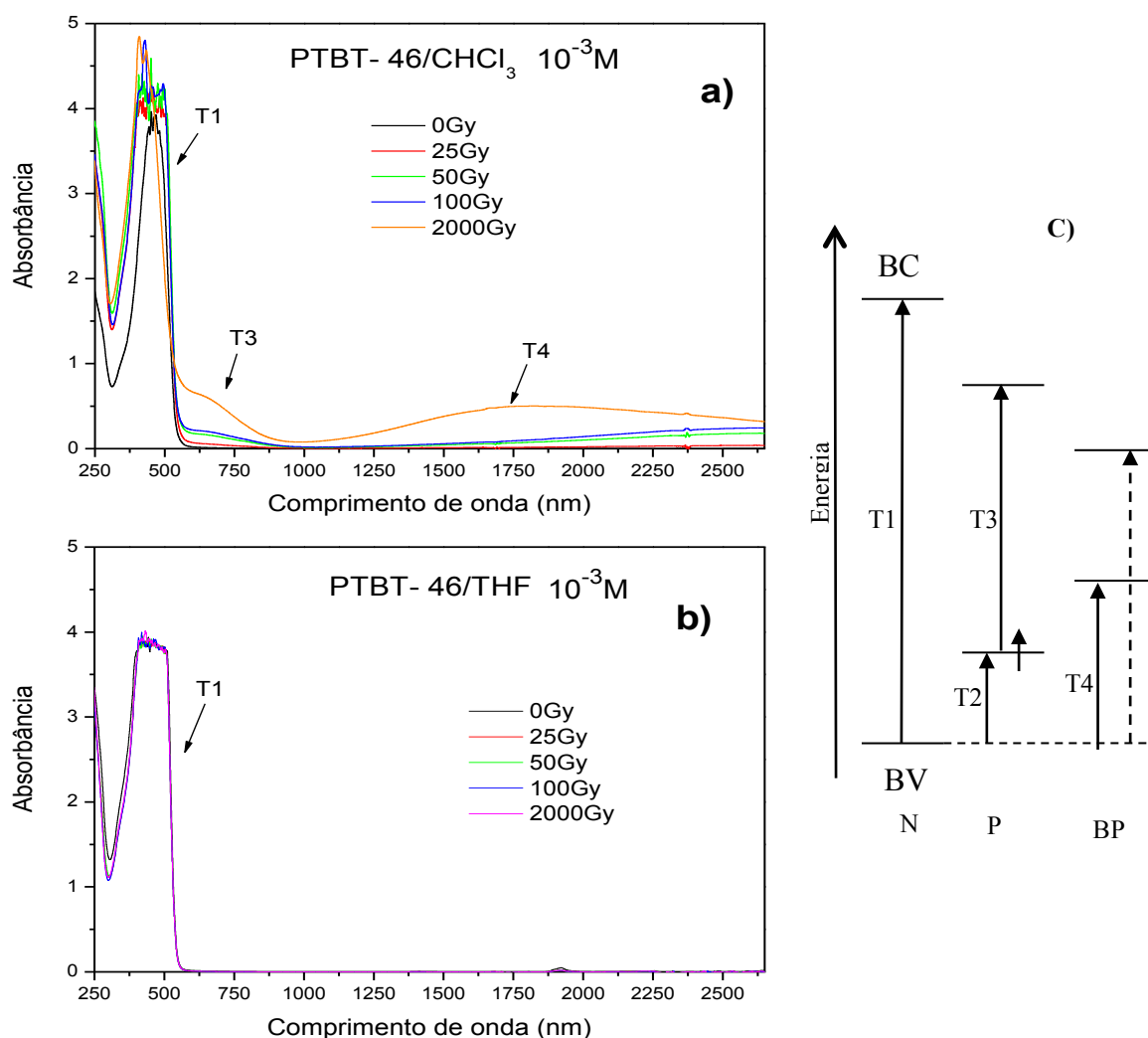
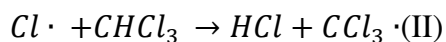
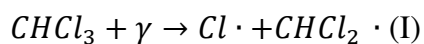


Figura 4.16. Espectros de AO de soluções $10^{-3}M$ do PTBT-46 em (a) clorofórmio, (b) THF para a amostra não irradiada (0Gy) e para as doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy e c) diagrama de energia.

O comportamento da Figura 4.16a e a cor verde musgo após a irradiação do PTBT-46 em solução com clorofórmio, são fenômenos comparáveis aos efeitos de dopagem observados em polímeros com formação de pólarons e bipólarons. A Figura 4.16c ilustra os principais tipos de transições no PTBT-46: T1 corresponde a transição $\pi-\pi^*$ do polímero neutro, as transições T2 e T3 são relacionadas à pólarons e T4 à bipólarons. Particularmente, processos de dopagem de cadeias similares por eletroquímica mostraram também uma banda localizada em torno de 680nm, atribuída a processos bipolarônicos [20]. O aparecimento de pólarons e bipólarons é decorrente do ataque químico, oxidação ou redução, à cadeia principal do polímero por radicais presentes na solução. No sistema aqui estudado, os radicais são resultantes da quebra da cadeia do solvente halogenado pela radiação gama, ou seja, $Cl\cdot$ e $CHCl_2\cdot$ do clorofórmio (I) e a subsequente recombinação e formação de HCl (II) descrita pela reação a seguir [145]:

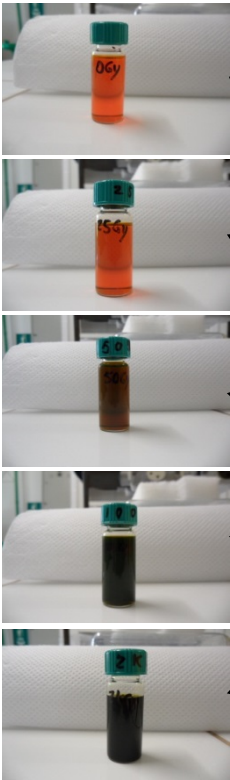


Desta forma, o sistema PTBT-46/clorofórmio-irradiação gama constitui uma cadeia sequencial: a radiação ionizante quebra a cadeia do clorofórmio, os radicais resultantes da quebra atacam a cadeia do polímero induzindo a formação de pólarons e bipólarons, que irão mudar as propriedades ópticas e eletrônicas do material.

Como a irradiação gama do clorofórmio promove a liberação de HCl, foram realizadas medidas de pH para as soluções PTBT-46/clorofórmio não irradiado (0Gy) e nas doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy e os resultados são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados de medida de pH para as soluções do PTBT-46/clorofórmio em 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy acompanhado de foto para cada dose de radiação.

PTBT-46/ $CHCl_3$	
DOSE (Gy)	pH
0	6,5
25	5,9
50	5,1
100	1,6
2000	<1,0



Verificamos na Tabela 9 uma crescente acidificação do meio (solução de PTBT-46) com o aumento da dose de radiação gama, sendo que a dose de 2000Gy atingiu o limite mínimo de detecção do aparelho. Esta medida indica que a quebra do clorofórmio da solução

(a) MEH-PPV: A poly(p-phenylenevinylene) derivative. The repeating unit consists of a p-phenylene ring connected to a vinyl group. The p-phenylene ring is also connected to a methoxy group (labeled 3) and a side chain (labeled 1 and 2). The side chain is a 4-chlorophenyl group connected via an ether linkage.

(b) PTBT-46: A poly(2,5-bis(4-alkoxyphenyl)thiophene) derivative. The repeating unit consists of a 2,5-bis(4-alkoxyphenyl)thiophene ring connected to a vinyl group. The 2,5-bis(4-alkoxyphenyl)thiophene ring is also connected to a methoxy group (labeled 3) and a side chain (labeled 1 and 2). The side chain is a 4-chlorophenyl group connected via an ether linkage.

Portanto, a grande diferença do PTBT-46 em relação ao MEH-PPV é a ausência de grupamentos vinilênicos e a presença de grupamentos com tiofenos na estrutura da cadeia principal. Desse modo, ao invés da quebra de ligações entre meros adjacentes, outros tipos de processos ocorrem na interação radical-polímero, como por exemplo, dopagem da cadeia, quebra da interação S-O e de ligações menos estáveis que os aromáticos como C-H na posição 3. A dopagem da cadeia resultará em aumento da condutividade do material tal como observado para os polímeros eletrônicos, como será discutido na seção 4.3.6.

4.3.1.2 UV-Vis in situ

Com o objetivo de confirmar o processo de dopagem do PTBT-46 e para aprofundar no estudo dos processos de formação das bandas polarônicas e bipolarônicas, foram realizadas medidas de UV-vis-NIR *in situ* de filmes do PTBT-46 para as doses de 0Gy e 25Gy. Os resultados são mostrados nos espectros da Figura 4.18, sendo que o eixo X da figura foi disposto nas unidades de eV (embaixo) e nm (acima).

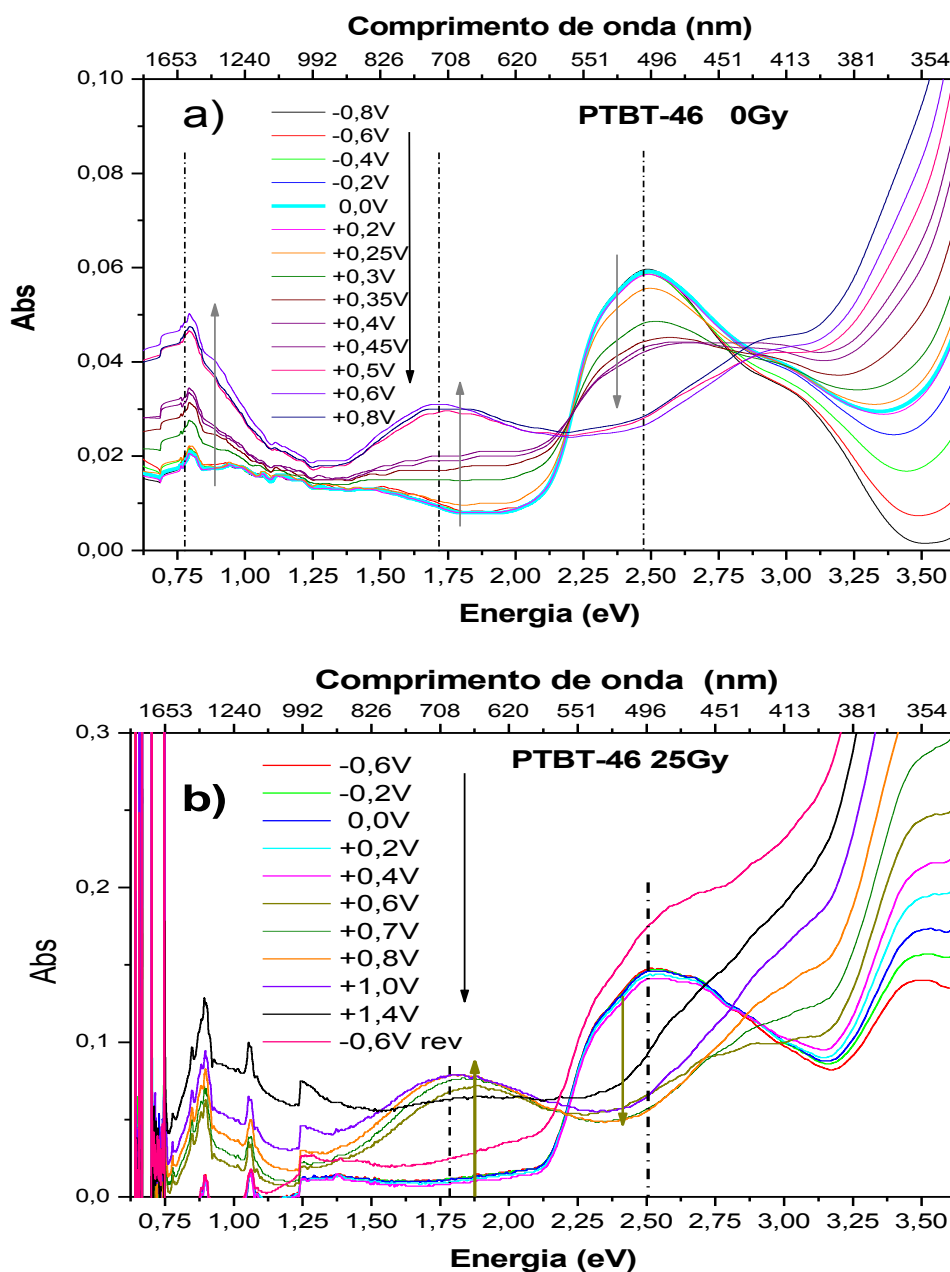


Figura 4.18. Espectros de UV-vis in situ do filme de PTBT-46: (a) não irradiado (0Gy) e (b) irradiado com 25Gy.

A banda em torno de 0,8eV apresentou um maior nível de sinal/ruído devido aos filmes do PTBT-46 terem sido depositados sobre FTO, material que resultou ser o agente causador dos ruídos nessa medida no final do IR próximo. No entanto, essa banda é passível de análise sem prejuízos significativos na Figura 4.18a.

As medidas da Figura 4.18 apresentaram o mesmo comportamento para o filme do polímero não irradiado e irradiado (25Gy), Figura 4.18a e 4.18b, respectivamente. Durante a aplicação de potenciais catódicos (potencial negativo) não foram observadas mudanças significativas nas bandas no espectro medido e apresentado (340 - 1982nm ou 0,625 - 3,625eV). Contudo, durante a aplicação de potenciais anódicos (potencial positivo) observa-se grandes modificações nas bandas principais do polímero (bandas acima de 2,2eV) e a formação de bandas abaixo de 2,2 eV correspondentes a pólarons e bipólarons.

Na primeira banda (< 350nm ou 3,5eV), relacionada a transição dos anéis aromáticos tiofeno-tiofeno (thth) [132], houve um aumento significativo da intensidade da banda com o aumento do potencial (inserção de ânions de perclorato (ClO_4^-) no filme polimérico). No retorno para potencial negativo (-0,6V reverso/Figura 4.18b) esta banda não retornou ao seu estado inicial, provavelmente devido a resíduos de ânions presos no polímero que inibiriam a reversibilidade das interações S...O.

A banda em 410nm (3,02eV), relacionada à conjugação e ao efeito doador de elétrons pelo grupo alcóxi no monômero [15,147] não muda significativamente com a variação da aplicação dos potenciais. Entretanto, a banda em torno de 495nm (2,51eV), relacionada à transição tiofeno-fenileno (thph) [132] é altamente sensível ao processo de dopagem/desdopagem: vai diminuindo sua intensidade com o processo de oxidação da cadeia polimérica ao mesmo tempo em que as bandas atribuídas a pólarons e bipólarons vão surgindo e aumentando a intensidade. Estas bandas aparecem efetivamente a partir do potencial aplicado de 0,3V e tem um salto significativo de 0,45V para 0,5V (Figura 4.18a). Este comportamento é devido à interação do ânion (ClO_4^-) no grupamento metóxi, próximo a interação S-O, de modo a interferir nesta interação e oxidar o material. A oxidação ocorre efetivamente no tiofeno levando a distorção da cadeia e formação de bandas polarônicas e bipolarônicas. Trabalhos relacionados à dopagem de politiofenos [7,103] afirmam que após ser submetido a processos de dopagem, o politiofeno vai para um estado oxidado formando pólarons, estabiliza em seguida para um estado bipolarônico e neutro da cadeia onde permanece no estado oxidado [29]. Os trabalhos utilizando politiofenos mostram o efeito da dopagem por processos eletroquímicos e a formação de bandas polarônicas e bipolarônicas.

Este comportamento é análogo ao processo encontrado no derivado a base de tiofeno e fenileno utilizado neste trabalho.

Assim sendo, através da análise das medidas realizadas, pode-se inferir que o resultado da interação da radiação gama com o polímero que foi observado nas medidas de AO segue o mesmo comportamento das medidas de UV-vis *in situ*. Consequentemente, trata-se realmente de um processo de oxidação do polímero por radicais produzidos pela radiação gama no solvente halogenado. E por comparação aos resultados relatados na literatura, conclui-se que a dopagem ocorre no grupamento tiofeno da cadeia principal do polímero.

4.3.1.3 DIAGRAMA DE ENERGIA

Considerando os resultados apresentados e discutidos até aqui, propõe-se um exemplo de diagrama de energia do PTBT-46 nas formas neutro, pólaron e bipólaron como apresentado na Figura 4.19. Os dados relativos à diferença de energia entre o HOMO e o LUMO foram retirados da Figura 4.18a, ressaltando que a dopagem nas medidas de UV-vis *in situ*, como ocorre na maioria dos polímeros, é uma dopagem do tipo p.

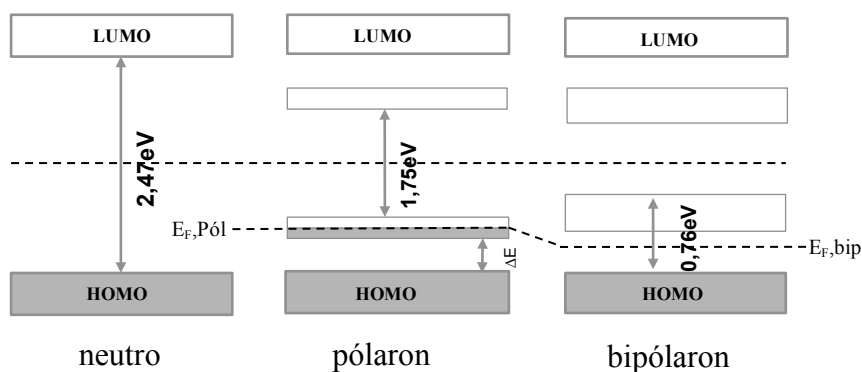


Figura 4.19. Diagrama de energia do PTBT-46 nos estados neutro, p-pólaron e p-bipólaron, da esquerda para direita. Os valores de energia foram obtidos da Figura 4.18a.

4.3.2 Tratamento com HCl

Como mostrado nas equações I e II, na quebra do clorofórmio pela radiação gama obtém-se, numa primeira etapa, radicais $Cl\cdot$ e $CHCl_2\cdot$ e HCl numa segunda etapa. Através das medidas de pH realizadas verificou-se uma acidificação crescente da solução polimérica a medida que se aumentava a dose de radiação (Tabela 9), denotando a quebra do clorofórmio que leva a presença de radicais que são os prováveis agentes dopantes da cadeia. Para

confirmar esta hipótese foram feitas soluções de PTBT-46 10^{-5} M em THF, as quais foram adicionadas gradativamente quantidades crescentes de HCl e realizadas medidas de AO.

O espectro de AO de PTBT-46/THF puro não apresenta bandas de pólarons ou bipólarons como já discutido anteriormente e mostrado na Figura 4.16b. Na medida em que a concentração de HCl na solução aumenta (Figura 4.20a), o espectro tem um comportamento similar ao observado na interação do PTBT-46/ CHCl_3 com a radiação gama na mesma concentração, Figura 4.20b. A Figura 4.20a mostra o decréscimo da banda principal e o concomitante aumento da banda em 680nm exatamente como ocorre para o PTBT-46/ CHCl_3 sob influência da radiação gama (figura 4.20b). A diferença nos dois casos, está no espectro do polímero irradiado com a dose de 2000Gy onde a banda centrada em 680nm desaparece, o que não ocorre com o HCl. Entretanto, o deslocamento para o azul observado nos espectros da Figura 4.20b também é perceptível no tratamento com HCl, mas em menor proporção. Desse modo, essa diferença pode ser explicada pelo fato que a quantidade de HCl não tenha sido suficiente para promover o efeito na mesma intensidade que a radiação de alta energia.

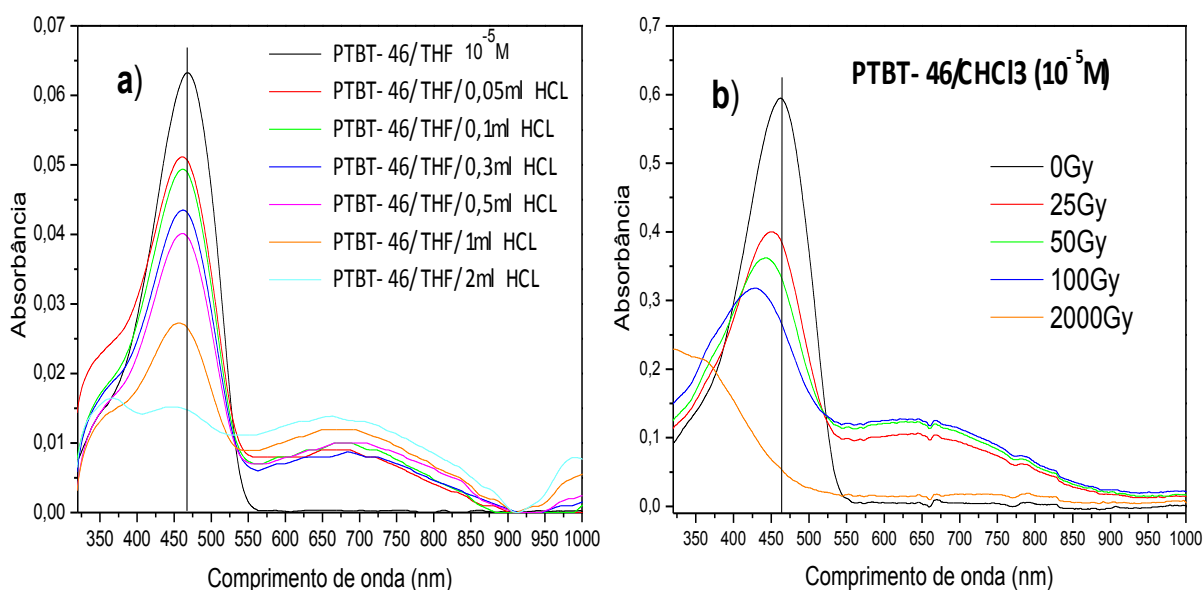


Figura 4.20. (a) Espectros de AO antes e após tratamento com HCl da solução 10^{-5} M do PTBT-46/ THF e (b) espectros de AO da solução 10^{-5} M do PTBT-46/ CHCl_3 antes e após irradiação.

Portanto, verifica-se que realmente ocorreu a dopagem do PTBT-46/ CHCl_3 com a radiação gama e que este processo é mais efetivo que a dopagem química. A dopagem química necessita de uma grande quantidade de material e o efeito é menor, além disso, a dopagem pela radiação gama promove uma relação unívoca com a dose que é importante para o processo de aplicação em dispositivos como, por exemplo, o dosímetro pessoal.

Nas seções anteriores, foi observado que o polímero PTBT-46 é sensível a radiação gama quando diluído no solvente clorofórmio. A análise óptica por AO das soluções irradiadas, das soluções misturadas ao HCl e das medidas de UV-vis *in situ* demonstraram que o efeito é advindo da dopagem da cadeia do PTBT-46. Entretanto, faz-se necessário o estudo da influência da taxa de dose, dose utilizada e concentração no efeito observado na busca do melhor parâmetro a ser utilizado para o sensoriamento da radiação gama.

4.3.3 Efeito da taxa de dose

O efeito da taxa de dose no processo de irradiação do PTBT-46 é analisado mantendo a mesma concentração para a solução irradiada e variando a taxa de dose de radiação gama. Desse modo, uma solução 10^{-4}M do PTBT-46/ CHCl_3 foi submetida as doses de 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2KGy em duas taxas de dose: 1,55KGy/h e 0,75KGy/h.

A Figura 4.21a mostra os espectros de AO do PTBT-46 para a concentração 10^{-4}M , taxa de dose de 1,55KGy/h e doses de 0Gy, 25Gy, 50Gy, 100Gy e 2000Gy. Observa-se nitidamente a presença das bandas atribuídas à pólarons e bipólarons centradas em torno de 640nm e 2100nm, respectivamente, e o deslocamento do espectro para o azul quando a dose recebida de radiação gama aumenta efetivamente. Observa-se também que a intensidade relativa destas bandas aumenta gradativamente com o aumento da dose e atinge um máximo na dose de 100Gy. Para a dose de 2000Gy, a intensidade relativa das bandas no infravermelho próximo é praticamente nula e a banda principal (na ampliação da Figura), associada às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (250 a 600nm), se mostra extremamente deslocada (92nm) para o azul em relação a mesma banda para o material não irradiado (0Gy). Observa-se também que a banda principal tem sua intensidade relativa diminuída com o aumento da dose de radiação enquanto as bandas no IR aumentam. Um comportamento para o PTBT-46 similar ao observado no espectro da Figura 4.21a é obtido nos espectros da Figura 4.21b. Neste, foi mantida a concentração de 10^{-4}M e a taxa de dose utilizada foi mudada para 0,75KGy/h. O comportamento para a dose de 2000Gy também foi mantido para a taxa de dose de 0,75KGy/h com um deslocamento de 93nm para o azul da banda principal em relação a mesma banda da solução não irradiada (0Gy). Podemos afirmar que a forma de linha de absorção foi mantida para ambas as taxas de dose aplicadas ao PTBT-46/Clorofórmio como pode ser melhor observado na comparação feita nas Figura 4.21c e Figura 4.21d.

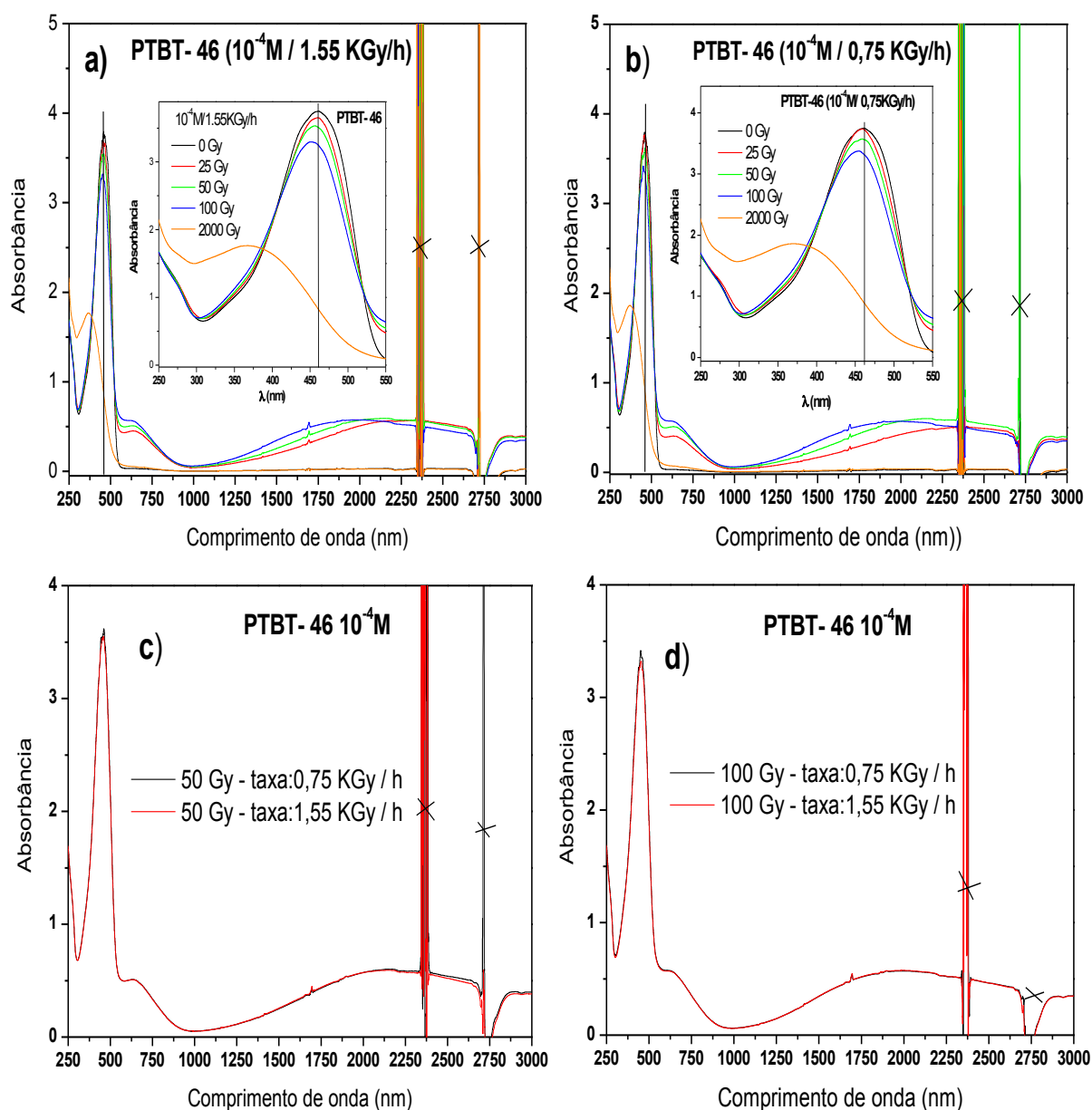


Figura 4.21. (a) Espectro de AO do PTBT-46 na concentração 10^{-4} M e taxa de dose de 1,55 KGy/h (b) espectro de AO do PTBT-46 na concentração 10^{-4} M e taxa de dose de 0,75 KGy/h e, comparação entre os espectros de AO do PTBT-46 nas taxas de dose de 0,75 KGy/h e 1,55 KGy/h na concentração 10^{-4} M e nas doses (c) 50 Gy e (d) 100 Gy.

Desse modo, a comparação entre as taxas de dose foi feita confrontando os gráficos da mesma dose em taxas de dose diferentes. Foram escolhidas as doses 50 Gy e 100 Gy, como é mostrado na Figura 4.21c e Figura 4.21d, respectivamente, onde é comprovado que não houve influência da taxa de dose sobre o comportamento do polímero com a radiação.