

3 Materiais e Métodos

3.1 Síntese do PPV

A síntese do PPV, que foi realizada de acordo com a referência [25], envolverá a rota do precursor, o polieletrólito cloreto de poli(2,5-tienileno-vinilideno) (PTHT) (figura 3.1.1 – esquema 1). Esta rota de síntese é bem conhecida na literatura [42-46,57]. A partir do *p*-xileno-bis(tetrahidrotiofeno) diluído em metanol a 0 °C, a polimerização do precursor é realizada com a adição da base NaOH (hidróxido de sódio) e a reação é finalizada com a adição do ácido clorídrico (HCl). Em seguida, é realizada a diálise do polímero precursor para a eliminação dos resíduos químicos. O produto final desta síntese será solução aquosa de um polímero precursor (PTHT), esquematizado na figura 3.1.1, esquema 1. De uma maneira mais real, o polímero precursor PTHT, indicado na figura 3.1.1, esquema 2 [58-63], pode ser considerado um copolímero estatístico com pequenas quantidades de segmentos conjugados, chamados estibilenos (x), defeitos estruturais com a formação de grupos hidroxila (y e z), além do próprio PTHT (w).

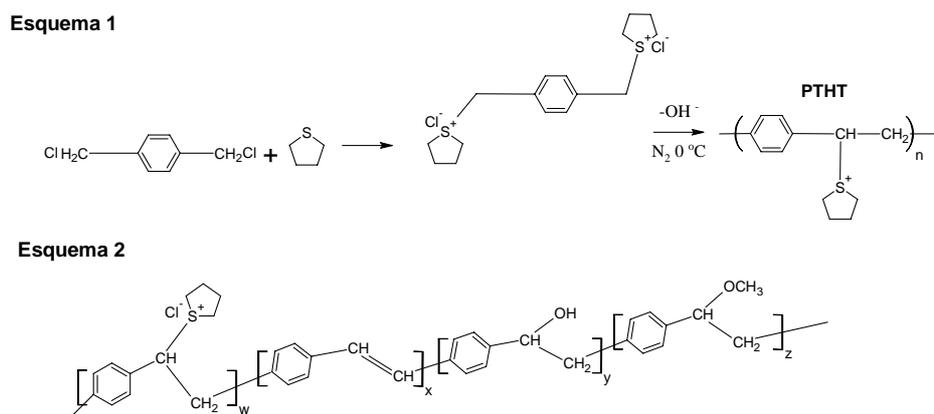


Figura 3.1.1. Esquema 1: Rota de síntese química do polímero precursor do PPV, o PTHT. Esquema 2: estrutura química final esperada após o processo de polimerização do PTHT [58-59].

3.2 Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett

Os filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) oferecem inúmeras possibilidades de aplicação tanto tecnológica quanto a nível de pesquisa fundamental [32,59-64], envolvendo uma multidisciplinaridade que envolve profissionais de Engenharia Elétrica, Físicos, Químicos e Bioquímicos. Uma grande dificuldade para a obtenção de filmes de LB de PPV, é inerente ao polímero precursor (PTHT) que é hidrofílico e solúvel em água. Deste modo, não é possível obter filmes de Langmuir. Para resolver este problema, uma rota alternativa é realizada [25], esta rota consiste em adicionar à solução de deposição um contra-íon que dê o caráter anfipático ao PTHT. Para isto, o íon Cl foi substituído por um íon de cadeia longa, o dodecilbenzeno sulfonado (DBS). Na figura 3.2.1 é apresentada de forma esquemática uma cuba de Langmuir que é equipada por um sensor de pressão superficial, prova de potencial de superfície, barreiras móveis para compressão dos filmes e o sistema de imersão do substrato.

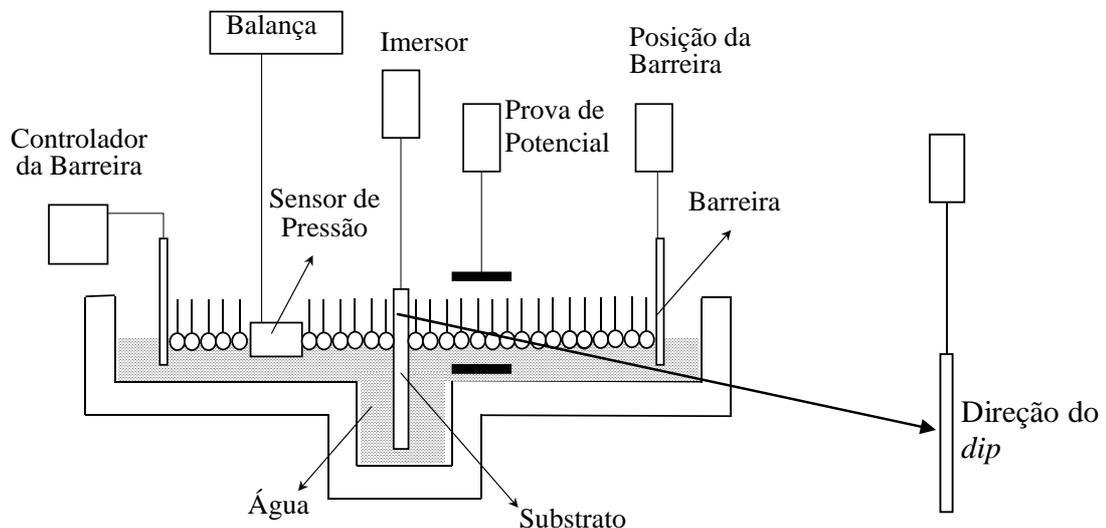


Figura 3.2.1. Representação esquemática de um sistema KSV-5000 para formação de filmes de Langmuir e LB., em destaque o substrato mostrando a direção do *dip*¹, ou seja, a direção em que o substrato é mergulhado na cuba.

¹ *Dip*: mergulho em inglês.

Os filmes de Langmuir são formados entre as interfaces líquido-líquido e líquido-gasoso por moléculas com caráter anfifílico, ou seja, moléculas que possuem uma parte hidrofílica atraída por meios polares como a água e uma parte hidrofóbica, por possuírem este caráter estas moléculas são aprisionadas na interface água-ar. O precursor do PPV dissolvido em solventes orgânicos voláteis é espalhado sobre a superfície líquida com o auxílio de uma micropipeta ou microseringa e confinados em uma dada área superficial por barreiras móveis (veja Figura 3.2.1). Com a evaporação do solvente, as moléculas são orientadas na interface líquido-gás, com a parte hidrofílica voltada para a água e a hidrofóbica voltada para o ar, se houver um equilíbrio entre os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, o filme de Langmuir é formado, caso contrário, o material pode se dissolver na água (pouco hidrofóbico) ou formar agregados moleculares (pouco hidrofílico). A aproximação das moléculas com a diminuição da área com o movimento de compressão das barreiras resulta na formação de uma monocamada molecular. Os filmes de Langmuir podem ser transferidos para substratos mantendo-se a pressão superficial constante, obtendo-se o filme de Langmuir-Blodgett. A deposição de múltiplas camadas moleculares é feita através da subida e descida do substrato na direção normal à superfície formada (*dip*) pelo filme de Langmuir feito pelo imersor representado na figura 3.2.1 [25].

3.3 Filmes Casting

No método *casting* a solução aquosa do polímero precursor PTHT é gotejada sobre um substrato limpo e hidrofílicizado que é colocado, em seguida, em uma estufa a vácuo. O vácuo feito lentamente garante maior homogeneidade ao processo. A desvantagem deste método é que não permite um controle do alinhamento molecular final, produzindo, em geral, filmes altamente desordenados. A qualidade do filme formado depende fortemente de parâmetros como a concentração da solução espalhada e da taxa de evaporação do solvente.

3.4 Processo de Conversão Térmica do PPV

Convencionalmente, o processo de conversão térmica ($T_{\text{conv.}}$) do PPV, em que ocorre a eliminação dos grupos laterais sulfonados do PTHT, é realizado a temperaturas altas ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) durante longos tempos ($\sim 6\text{h}$) em vácuo. Entretanto, este procedimento não é compatível com as etapas de processamento de dispositivos à base de PPV, envolvendo múltiplas camadas poliméricas, em que são utilizados materiais com propriedades físicas, tais como pontos de fusão e condutividade, distintas. Uma rota alternativa é a conversão à baixa temperatura [67], que consiste em substituir o contra-íon do polímero precursor pelo íon dodecilbenzenosulfonato (DBS). O resultado final é um polímero precursor substituído do PPV veja a figura 3.4.1 . A conversão térmica do PPV, utilizando este procedimento, é realizada em um tempo característico de apenas 30 min sob atmosfera ambiente e a 110°C . Esta reação de termo-eliminação completa-se em 2h. Essa substituição do contra-íon do PTHT pelo DBS, se deve ao fato para dar um caráter anfipático ao PTHT, já que este é hidrofílico e solúvel em água, como foi dito na seção 3.2. A introdução do DBS além de criar esse caráter anfipático ao PTHT, permite a conversão térmica a temperaturas mais baixas do que o usual e menores tempo, sem a utilização do DBS a conversão seria numa temperatura de 230° , num tempo de 2h [25].

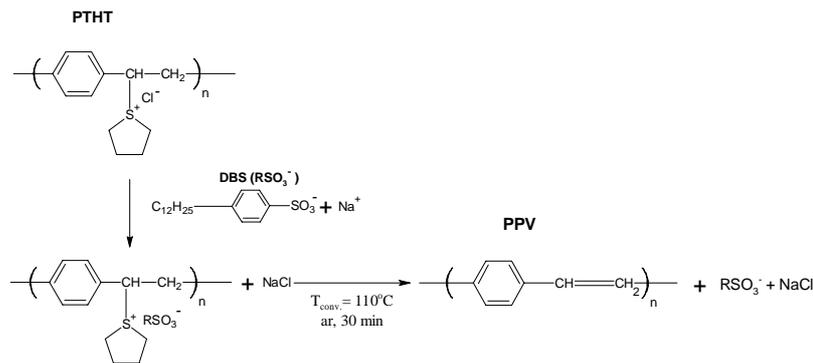


Figura 3.4.1. Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura.

3.5 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência nos permitem estudar os diferentes mecanismos de recombinação radiativa e bem como as propriedades da estrutura eletrônica do material. Para a realização das medidas de fotoluminescência, foi utilizada a montagem da figura 3.5.1, sendo utilizado um espectrômetro USB2000 da OceanOptics, do Grupo de Polímeros e Sistemas Complexos (GPSC) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), um laser de Ar^+ Stabilite 2017, modelo 2017-068, da Spectra Physics Inc. do Laboratório de Novos Materiais e Isolantes e Semicondutores (LNMIS), também, do Instituto de Física da UFU, duas lentes (L_1 e L_2) biconvexas de distância focal de 150mm e um filtro passa alta ($<475\text{nm}$). A luz emitida pelo laser (luz de excitação) excita a amostra, e esta excitada passa emitir luz que é captada pelo detector, onde a intensidade captada é gravada por um sistema de aquisição de dados acoplados a este.

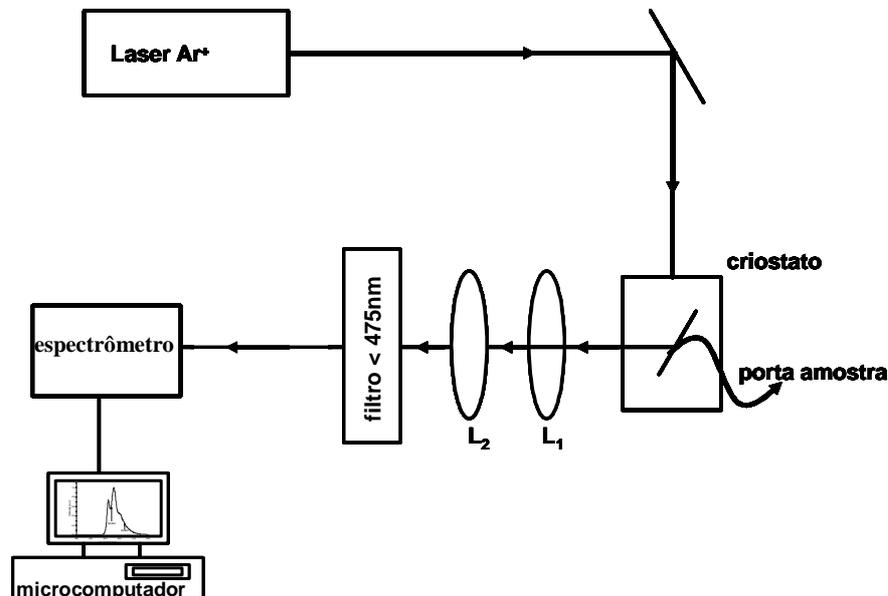


Figura 3.5.1. Montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.

O que ocorre na fluorescência, do ponto de vista energético, é que o elétron quando excitado, pela radiação incidente, passa para um nível de maior energia e depois ele pode cair para um outro nível, com menor energia, que não seja o inicial, emitindo luz (veja figura 3.5.2).

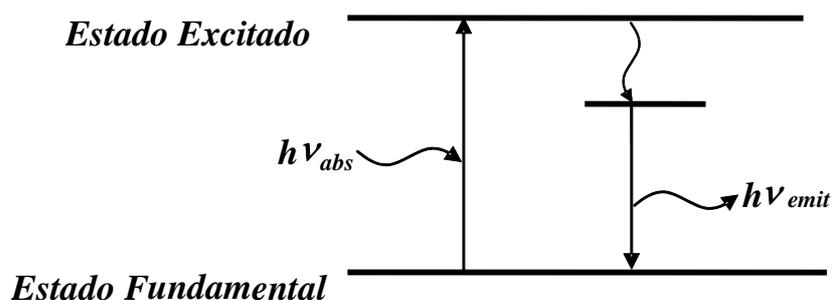


Figura 3.5.2. Processo de fluorescência atômica com a emissão de um fóton.

Também foram realizadas medidas de fotoluminescência polarizada utilizando o mesmo espectrômetro, mas um laser de e a configuração da figura 3.5.3, com dois polarizadores (P_1 e P_2), sendo um colocado entre o laser e a amostra, para ter uma excitação polarizada e o outro entre a amostra e o espectrômetro, para obter a emissão polarizada. Essas medidas fornecem importantes resultados sobre a orientação das cadeias poliméricas no plano dos filmes.

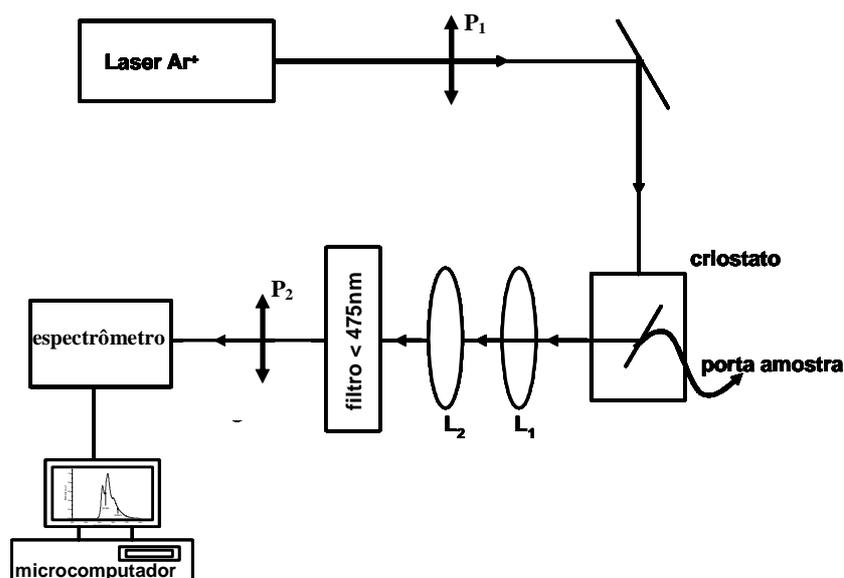


Figura 3.5.3. Montagem do aparato experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência polarizada

3.6 Absorção e Absorção Polarizada

Para as medidas de absorção foi utilizada a montagem da figura 3.6.1. Foi utilizada uma fonte de luz com espectro largo emitindo em diversos comprimentos de onda, no nosso caso uma lâmpada de deutério-tungstênio da Ocean Optics, modelo DTmini, cujo espectro vai desde o infravermelho até o visível, veja o gráfico da figura 3.6.2, quatro lentes L_1 , L_2 , L_3 e L_4 , com distâncias focais, respectivamente, iguais a 150mm, 200mm, 200mm e 150mm. A luz transmitida através da amostra é captada pelo detector CCD (*Charge Coupled Device* – Dispositivo de Carga Acoplada), após ser monocromatizada, a intensidade obtida é gravada através do sistema de aquisição de dados no microcomputador. Primeiramente se faz uma varredura no espectro da lâmpada, sem amostra, para se levantar a curva de base e, em seguida, o mesmo procedimento é realizado com a presença da amostra. Deste modo obtemos $I^o(\lambda)$ e $I(\lambda)$, que são as intensidades obtidas sem a amostra e com a amostra, respectivamente, veja a lei de Beer-Lambert (equação 2.1.2). Comparando as duas obtém-se o espectro de absorção.

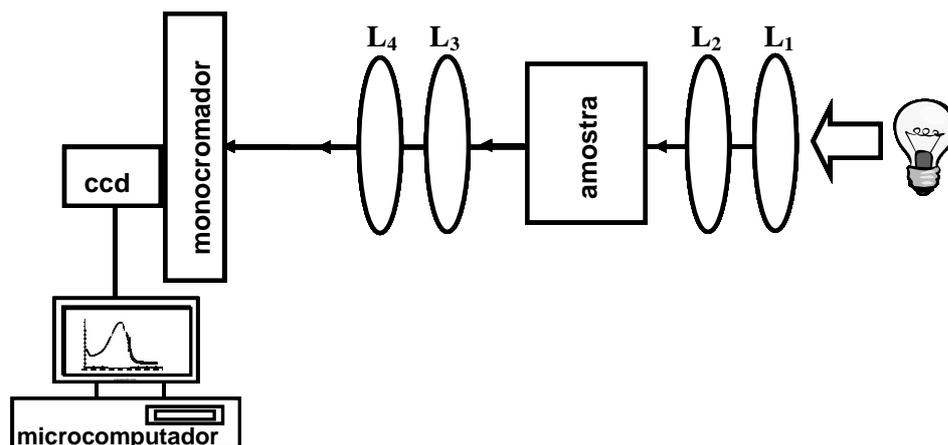


Figura 3.6.1. Montagem experimental para a medida de absorção.

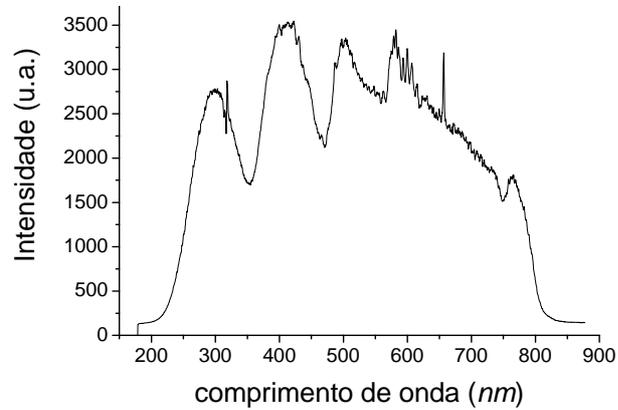


Figura 3.6.2 Espectro de emissão da lâmpada utilizada para as medidas de absorção.

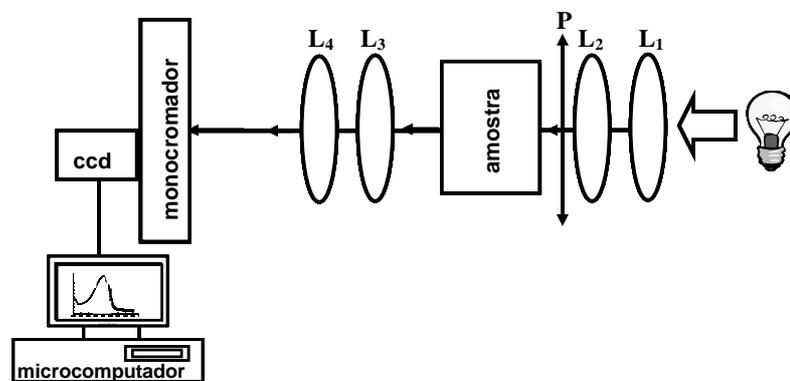


Figura 3.6.3. Montagem experimental para a medida de absorção polarizada, sendo que neste caso foram utilizados dois polarizadores com diferentes eixos de transmissão.

Para realizar as medidas de absorção polarizada foi utilizado o aparato experimental da figura 3.6.1, sendo que um polarizador P é inserido na frente da amostra (veja figura 3.6.3). Sendo que neste caso foram utilizados dois polarizadores com diferentes eixos de transmissão, sendo que um apresenta o eixo de transmissão paralelo à direção vertical dos filmes e o outro

apresenta eixo de transmissão perpendicular à direção vertical dos filmes. Desta maneira, a luz que é emitida pela lâmpada chegará polarizada na amostra.

3.7 Elipsometria

A montagem experimental para o experimento de elipsometria, está esquematizada na figura 3.7.1, onde foram utilizados o mesmo laser de Argônio, o mesmo espectrômetro, as mesmas duas lentes (L_1 e L_2) e o mesmo filtro utilizados na fotoluminescência, além de um compensador quarto de onda giratório (C), para os comprimentos de onda em $543nm$ e $633nm$ e um polarizador (P), um filtro e um detector. O compensador, o polarizador e o filtro foram colocados bem próximos ao espectrômetro. Para girar o compensador este foi preso a um goniômetro, fazendo-o girar de 0° a 360° . A luz que sai do laser é incidida sobre a amostra no criostato excitando-a e, conseqüentemente, a amostra emite uma luz que é colimada pela lentes L_1 e L_2 , em seguida esta passa pelo quarto de onda giratório (C), ao passar por este compensador será introduzido uma diferença de fase de ϕ (90°) entre as componentes ortogonais da luz emitida. Após passar pelo compensador, a luz emitida passa pelo polarizador (P) e sua intensidade variará de um mínimo a um máximo, dependendo de quanto o compensador é rodado. A intensidade é obtida pelo espectrômetro para cada passo do ângulo e gravada novamente através do sistema de aquisição de dados acoplado ao detector.

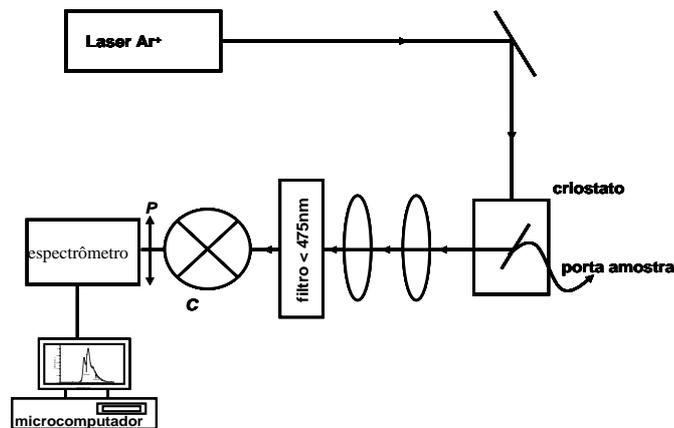


Figura 3.7.1. Montagem do experimento de elipsometria, onde o eixo rápido do compensador foi colocado inicialmente paralelo ao polarizador.

A intensidade obtida pelo detector, expressa de acordo com a equação (2.4.7), onde θ é o ângulo do qual o quarto de onda é rodado. Os quatro coeficientes A , B , C e D nos permitem, como já foi visto nas equações (2.4.8), calcular os parâmetros de Stokes S_0 , S_1 , S_2 e S_3 : Através dos parâmetros de Stokes é possível determinar o ângulo azimutal, a elipticidade e o grau de polarização P como já foi visto nas equações (2.2.7), (2.2.8) e (2.2.10). Também, podemos com o experimento de elipsometria, calcular o fator de assimetria g , dado pela equação (2.1.7).

3.8 Verificação da Lei de Malus para a Luz Polarizada

Para a verificação da lei de Malus foi utilizada a montagem da figura 3.8.1, onde o polaróide P foi rodado de 0 a 360°, laser de Argônio, o espectrômetro, as duas lentes (L_1 e L_2), o filtro e o polarizador foram os mesmos que foram utilizados na elipsometria. A intensidade obtida pelo espectrômetro pode ser expressa de acordo com a lei de Malus expressa pela equação (2.5.47).

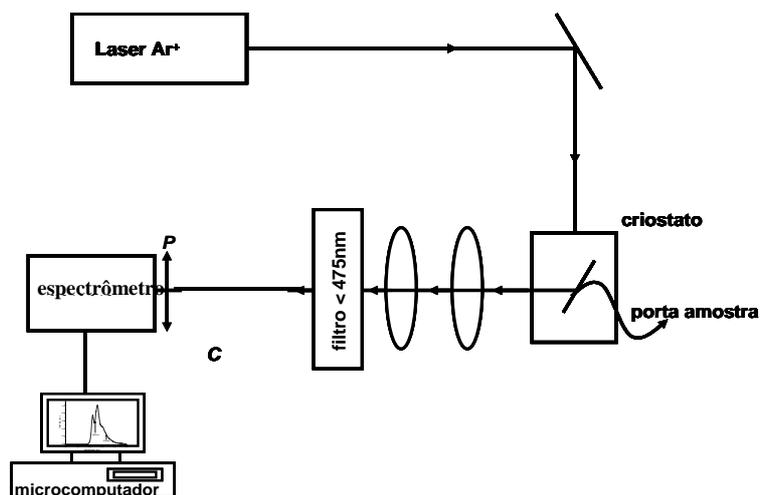


Figura 3.8.1. Montagem experimental para a verificação da lei de Malus.

3.9 Mecânica Molecular e Métodos de Química Quântica

Para as simulações, tanto de mecânica molecular como métodos de química quântica, foi utilizado o programa *HyperChem Release 7 for Windows*. Para simular a forma estrutural, ou seja, a geometria do PPV tanto do *casting* quanto do LB foi utilizado o método de mecânica molecular com campo de força AMBER. A vantagem deste método é que ele é bem rápido, quando comparado com outros métodos e a desvantagem é que ele não leva em conta os orbitais e os elétrons considerando apenas os núcleos. Este método foi utilizado por permitir a investigação das possíveis configurações geométricas dos polímeros e uma vez que a geometria final não é muito diferente quando se utiliza o método semi-empírico. Todas as simulações neste trabalho foram feitas com o método de mecânica molecular e campo de força AMBER com as seguintes opções: dielétrico constante, fatores de escala tanto o eletrostático com o de Van der Waals igual a 0,5 e o algoritmo de otimização foi o Polak-Ribiere (gradiente conjugado) com gradiente menor que $0,01 \text{kcal}/\left(\overset{\circ}{\text{Å}} \text{mol}\right)$.

Com relação à energia total foi utilizado o método semi-empírico AM1, pois, como já foi dito, não é possível utilizar métodos de campo de força para comparar energias de diferentes conformações de uma mesma molécula, isto é, onde os tipos de átomos e as ligações são os mesmos [54], pois para estes métodos os zeros de energia são escolhidos arbitrariamente.

Inicialmente foi construído o anel de benzeno, conforme mostra a figura 3.9.1, a geometria desta estrutura foi otimizada utilizando o método de mecânica molecular com campo de força AMBER (veja figura 3.9.2). A partir dessa estrutura foi feita a unidade para a construção dos polímeros planos e não planos, conforme mostra a figura 3.9.3. Novamente a geometria desta estrutura foi otimizada utilizando o método de mecânica molecular, com o campo de força AMBER (veja figura 3.9.4). A partir da estrutura da figura 3.9.4, foram construídos os polímeros para o PPV plano, para o *casting* e para o LB, todos tendo sua geometria otimizada com o método de mecânica molecular e campo de força AMBER, com as opções descritas acima, e a energia destes foram calculados com o método semi-empírico AM1, através da opção *single point*. Estes polímeros com sua geometria, ângulo de torção imprópria e sua energia serão discutidos na seção 4 de resultados e discussões.

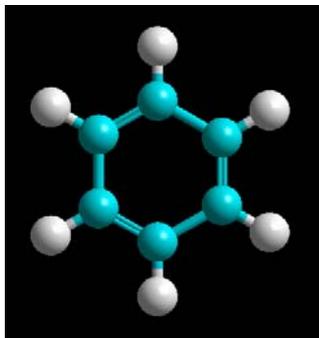


Figura 3.9.1 Anel de benzeno feito no programa *HyperChem Release 7 for Windows*, onde o azul representa o átomo de carbono e o branco o de hidrogênio.

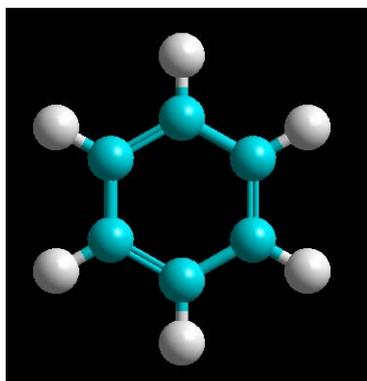


Figura 3.9.2 Anel de benzeno otimizado com o método de mecânica molecular e campo de força AMBER.

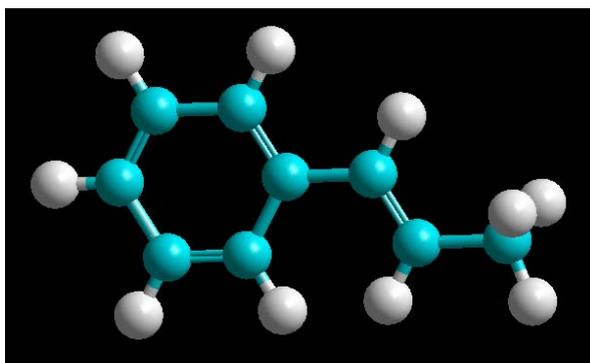


Figura 3.9.3 Unidade do PPV para a construção dos polímeros.

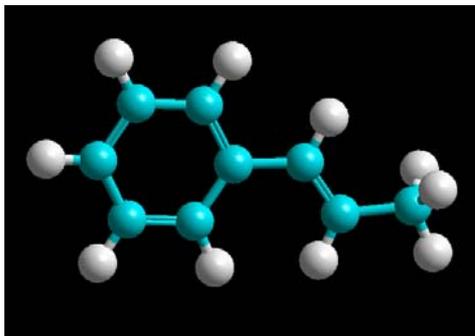


Figura 3.9.4 Unidade para a construção do PPV, com a geometria otimizada pelo método de mecânica molecular e campo de força AMBER.

4 Resultados e Discussões

4.1 Absorção

Medidas de absorção podem fornecer informações a respeito do grau de conjugação dos filmes. Filmes com maiores grau de conjugação possuem energia de *gap* menor, portanto absorvem em maiores comprimentos de onda. Já os filmes com menor grau de conjugação, possuem maior energia de *gap*, e conseqüentemente absorvem em menores comprimentos de onda. E as medidas de absorção polarizada nos permitem, entre outras coisas, inferir a respeito da anisotropia óptica de absorção dos filmes e relacionar essa anisotropia com o ordenamento molecular destes. Nesta seção serão comparados os resultados obtidos do filme *casting* com o do LB. Para as medidas de absorção polarizada foi utilizada a montagem da figura 3.6.3.

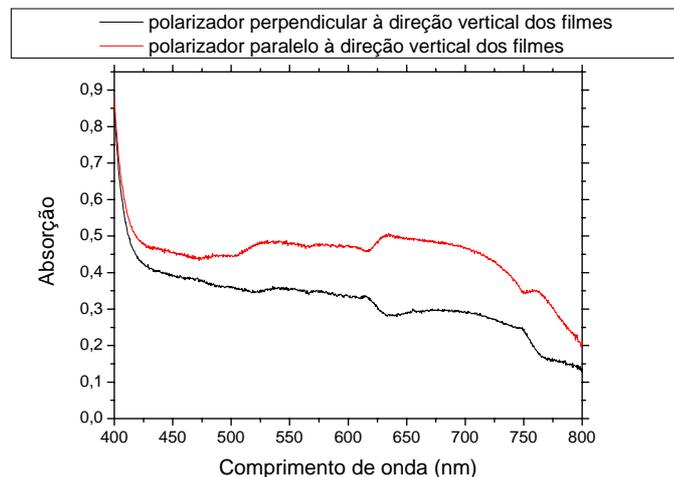


Figura 4.1.1 Absorção dos polarizadores com os eixos de transmissão paralelo e perpendicular à direção vertical dos filmes.

Inicialmente foram feitas medidas de absorção apenas dos polarizadores. Já que os polaróides serão utilizados em quase todas as nossas medidas, como para o experimento para as

medidas de fotoluminescência e absorção polarizadas, lei de Malus e os experimentos de elipsometria. Para o de elipsometria é necessário verificar se o polarizador é transparente na região das medidas, enquanto para a lei de Malus é necessário verificar a eficiência destes polarizadores, já que esta é válida para polarizadores ideais. Na montagem da figura 3.6.3 foi retirada a amostra e deixado apenas o polarizador, sendo os resultados para os polarizadores mostrados na figura 4.1.1. A partir deste gráfico verifica-se que a região onde serão realizadas as medidas deste trabalho (de 450nm até por volta de 700nm) o polarizador é transparente, indicando que eles podem ser utilizados.

Também, foi realizado o experimento de absorção com os dois polarizadores com seus eixos de transmissão perpendiculares, um em relação ao outro, de acordo com a montagem da figura 4.1.2. O resultado deste experimento, juntamente com transmitância, é mostrado na figura 4.1.3. Estes gráficos mostram que esses polarizadores não são ideais, sendo que na região por volta de 550nm até 650nm, estes têm um melhor desempenho, mesmo assim, como pode se observar da figura 4.1.3 (b), em destaque, eles não são ideais para esta região. Mostrando, dessa maneira, que para a lei de Malus, em sua forma mais conhecida, não pode ser aplicada a estes polarizadores, pois esta é válida para polarizadores ideais. Por outro lado, eles podem ser utilizados nos experimentos de elipsometria, já que eles pouco absorvem na região onde serão realizadas estas medidas.

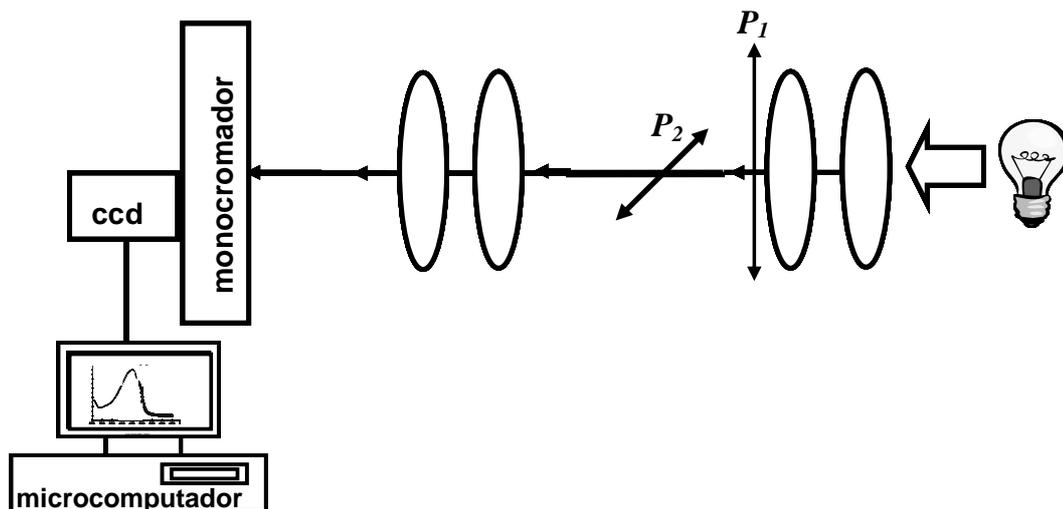


Figura 4.1.2 Experimento de absorção para dois polarizadores cruzados.

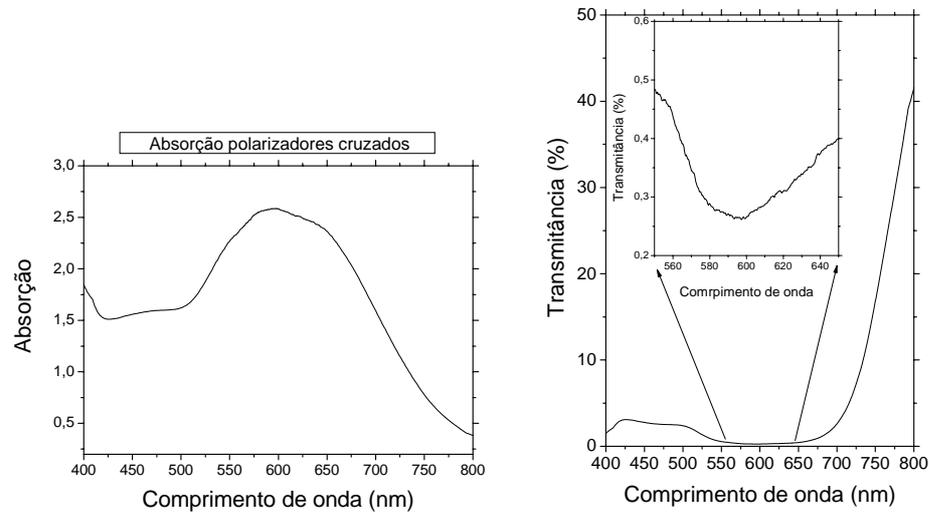


Figura 4.1.3 (a) Absorção e (b) transmitância dos polarizadores cruzados, isto é, com os eixos de transmissão perpendiculares um em relação ao outro, em destaque a transmitância dos polarizadores cruzados de 550nm a 650nm.

Após essas medidas de absorção, foram realizadas as medidas de absorção polarizada para o *casting* de acordo com a figura 3.6.3 e os resultados são mostrados na figura 4.1.4. A partir deste gráfico verificou-se que os espectros de absorção são semelhantes para os três casos: i) luz não polarizada, ii) luz polarizada perpendicular à direção vertical do filme e iii) luz polarizada paralela à direção vertical do filme. Nestes se observa que os máximos ocorrem praticamente no mesmo comprimento de onda e a largura das bandas de absorção são praticamente iguais, assim com a forma de linha e intensidade do espectro, indicando uma distribuição homogênea de cadeias de PPV no plano do filme. A partir do gráfico da figura 4.1.4 observa-se que os máximos do espectro de absorção para o filme *casting* se encontram em 439nm tanto para a orientação horizontal e como para a horizontal, indicando que há uma distribuição uniforme dos segmentos conjugados nos eixos do filme, não havendo uma direção preferencial destes segmentos, revelando um alto desordenamento destes filmes.

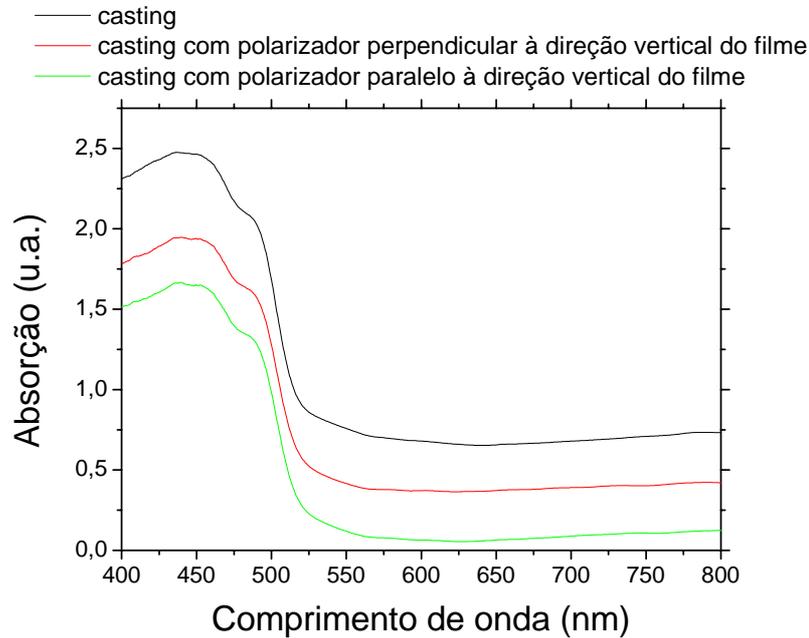


Figura 4.1.4 Espectros de absorção para o *casting*, o *casting* com polarizador perpendicular à direção vertical do filme e para o *casting* com polarizador com direção paralelo à direção vertical do filme, onde as linhas dos espectros estão deslocadas uma em relação à outra, para melhor visualização dos espectros.

A existência de um ordenamento no filme de PPV é manifestada pela diferença de intensidade das bandas de absorção em diferentes condições de polarização. A intensidade de absorção é maior quando o espectro é obtido com luz polarizada na direção de mergulho do substrato (direção definida com vertical). Da figura 4.1.4, pode-se calcular a razão dicróica (ou de anisotropia) que é dada pela equação (2.1.4), e para o caso do *casting* esta razão é por volta de 1,0, indicando que este filme não apresenta anisotropia de absorção e, portanto, o *casting* não apresenta dicroísmo linear. Além disso, o valor do parâmetro de ordem molecular no plano do filme que é dado pela equação (2.1.5), próximo de zero, ou seja, o *casting* absorve igualmente a luz incidente nos dois eixos principais (vertical e horizontal), como pode ser observado no gráfico da figura 4.1.5.

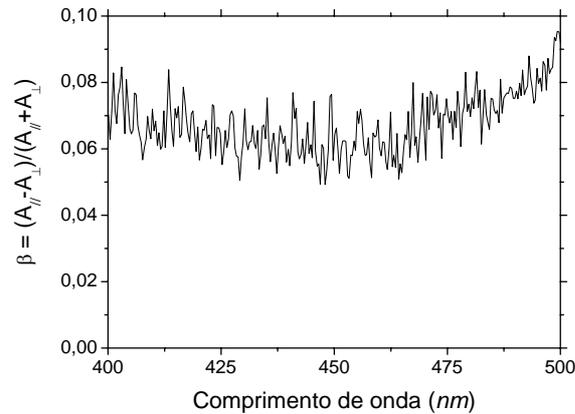


Figura 4.1.5. Parâmetro β em função do comprimento de onda para o filme *casting*.

Em seguida usando o aparato experimental da figura 3.6.3, foi realizado o experimento de absorção polarizada com o filme LB, sendo os resultados para este filme mostrados no gráfico da figura 4.1.6. A partir deste gráfico, verificou-se que a razão de anisotropia $\delta = A_{\parallel} / A_{\perp}$, entre os máximos da absorção é de 2,3 bem próximo ao valor da literatura [8]. Estes máximos se localizam em 418nm e 413nm para a orientação paralela e perpendicular, respectivamente. Essas medidas mostram que o tamanho de conjugação é maior na direção da imersão, indicando um maior ordenamento molecular.

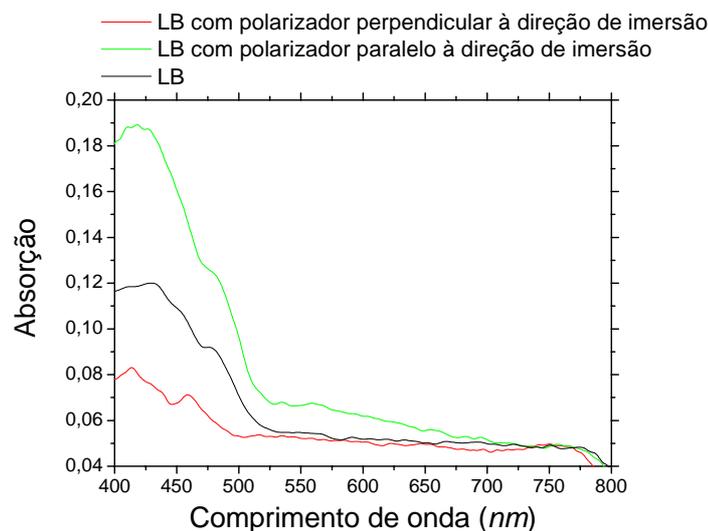


Figura 4.1.6. Espectros de absorção para o LB e com luz incidente paralela e perpendicular à direção de imersão do filme.

O filme LB apresenta um dicroísmo linear, sendo o valor do parâmetro molecular no plano do filme que é dada pela equação (2.1.5), da ordem de 0,4 próximo ao máximo da banda de absorção, como se pode observar do gráfico da figura 4.1.7. Verifica-se também que o *casting* apresenta uma razão dicrótica por volta de 3,6 vezes menor, bem próximo em relação a outros filmes não ordenados quando comparados com o LB, mostrando que o esses filmes são pouco ordenado em relação ao LB [65-66].

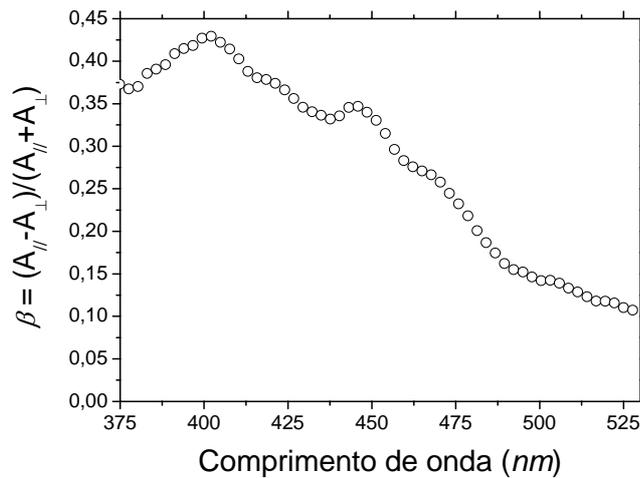


Figura 4.1.7. O parâmetro β em função do comprimento de onda para o filme LB.

Comparando o gráfico da figura 4.1.7, com o gráfico obtido anteriormente para o mesmo filme, como mostra a figura 4.1.8 [25], verifica-se que o valor máximo de β sofre uma pequena diminuição na região do canto da banda de absorção. Há também um deslocamento desse pico para o azul, isto se deve ao grande número de vezes que o filme foi utilizado, ocorrendo degradação deste e, portanto, diminuindo a concentração de cadeias de longo grau de conjugação. Mas ainda assim, observa-se nessa região que o valor deste parâmetro continua maior do que para o filme *casting*, indicando ainda um ordenamento molecular relativamente alto para o LB.

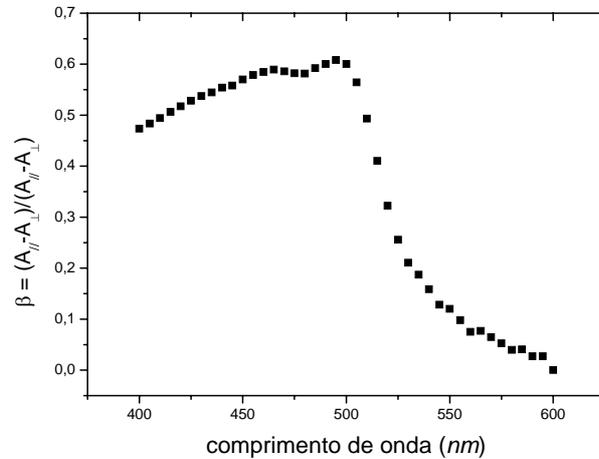


Figura 4.1.8 Parâmetro β em função do comprimento de onda para o filme LB obtidos na referencia [25].

4.2 Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL), em diferentes temperaturas, é uma importante técnica de caracterização, que para o PPV revela informações sobre o espectro da luz emitida e a variação da forma da linha espectral [9]. Para a realização destas medidas foi utilizado a montagem experimental da figura 3.5.1 e os resultados são mostrados nos gráficos da figura 4.2.1. Verifica-se nesta figura que com o aumento da temperatura os picos são deslocados para menores comprimentos de onda, esta variação na forma da linha espectral é uma consequência do deslocamento da distribuição de segmentos conjugados para graus de conjugação menores [68]. Por outro lado, a razão entre as intensidades do pico de zero-fônon ($\sim 500nm$) e o da primeira réplica de fônon ($\sim 540nm$) aumenta quando a temperatura aumenta. Este resultado é relacionado com o aumento do acoplamento elétron-fônon devido a desordem térmica [9,25]. Também, a partir da figura 4.2.1, verificou-se que a intensidade integrada da PL diminuiu com o aumento da temperatura, isto se deve ao fato do aumento da ativação de caminhos não radiativos [9]. Comparando os gráficos de PL do filme *casting* (figura 4.2.1-a) e do filme LB (figura 4.2.1-b), verificou-se que, quando há um aumento da temperatura, a forma da linha espectral sofre uma

maior variação para o *casting* do que para o LB. Neste caso, pode-se afirmar que as moléculas de PPV no filme LB estão mais “rígidas” e conseqüentemente sofrem pouca influência da temperatura. Além disso, devido ao fato do *casting* ter visivelmente um maior desordenamento e as transições não radiativas são maiores para o *casting* do que para o LB. Estes resultados revelam a importância do estudo e desenvolvimento das técnicas de processamento desses materiais. Criando, assim, filmes poliméricos com menos defeitos estruturais. No caso do LB, a inclusão do contraion DBS durante o processamento do polímero precursor é responsável por diminuir a temperatura de conversão térmica, aumentar o grau de conjugação efetivo do PPV e servir ainda como espaçador entre as cadeias poliméricas adjacentes. Além disso, os resultados anteriores mostram a possibilidade de se obter, no plano do filme, um ordenamento molecular.

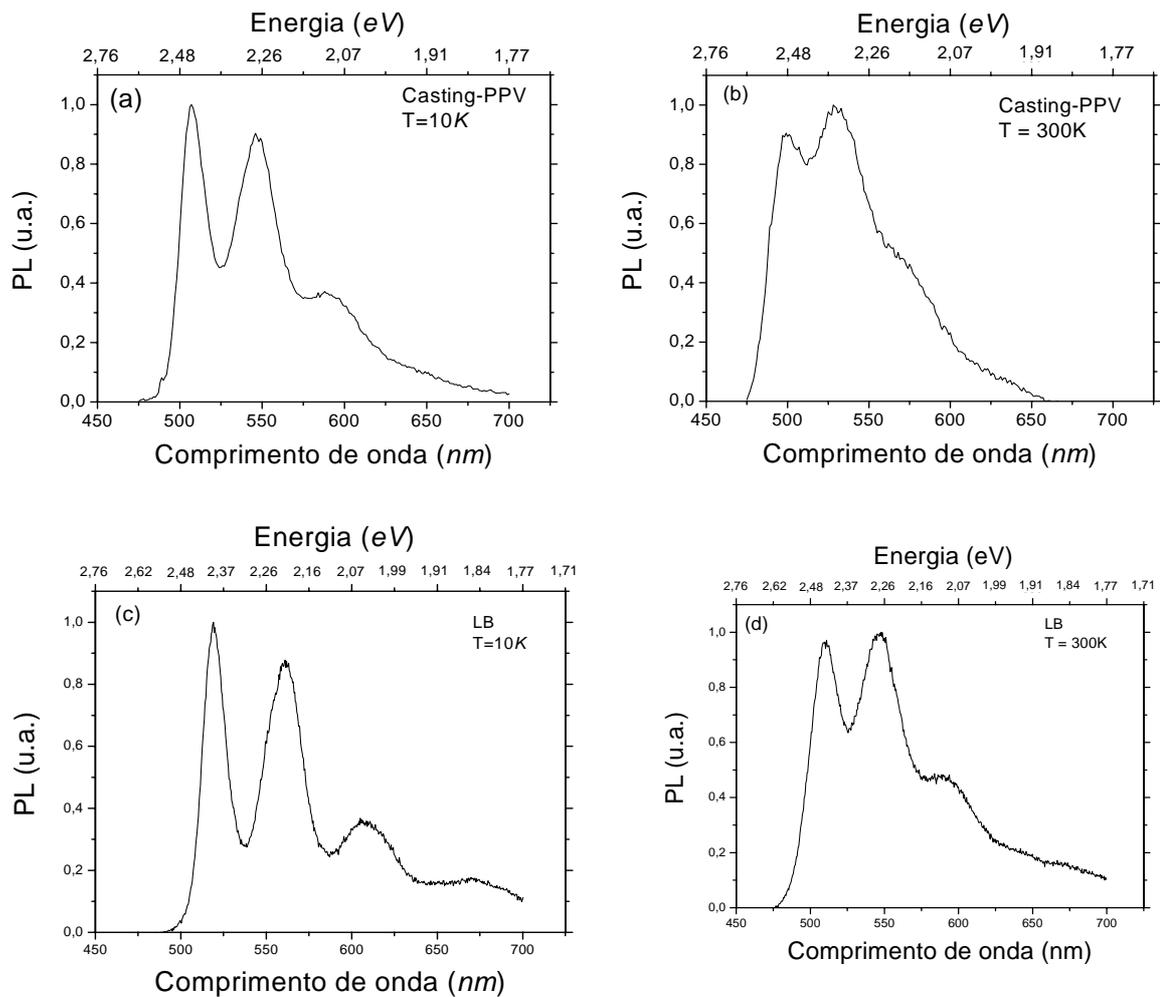


Figura 4.2.1. Espectros de luminescência para filmes (a) *casting* a 10K, (b) *casting* a 300K, (c) LB-PPV a 10K e (d) LB-PPV a 300K.

Utilizando a configuração da figura 2.1.6 e os equipamentos descritos na seção 3.5, foram feitas medidas de fotoluminescência polarizada para o *casting* e para o LB. Para o *casting* essas medidas são mostradas na figura 4.2.2.

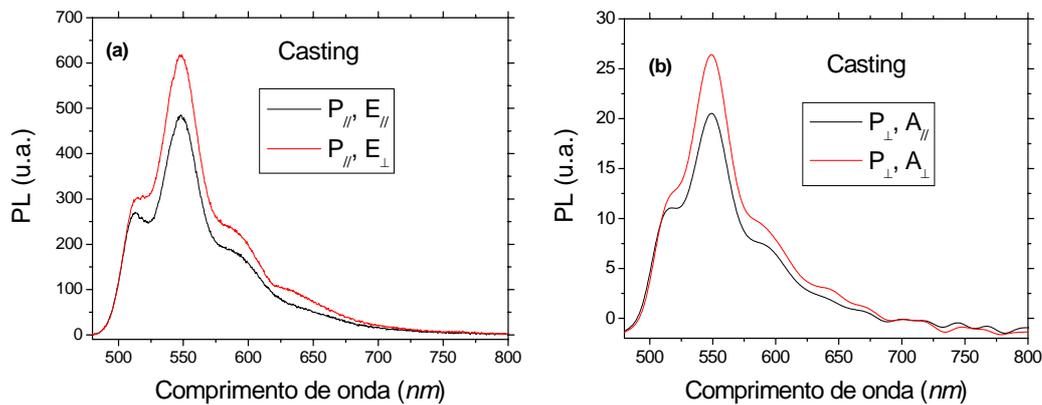


Figura 4.2.2 Medidas de fotoluminescência polarizada para o *casting* com (a) excitação paralela ($P_{//}$) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) e (b) excitação perpendicular (P_{\perp}) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}).

Utilizando essas medidas dos gráficos da figura 4.2.2 e as equações (2.1.8) e (2.1.9) foi calculado o valor da anisotropia r em função do comprimento de onda, sendo esses valores mostrados no gráfico da figura 4.2.3. De acordo com este gráfico, verifica-se que o valor da anisotropia é bem próximo de zero para diferentes comprimentos de onda, mostrando que o *casting* é bem isotrópico na emissão, corroborando com os resultados de absorção polarizada, o que indica um alto desordenamento molecular.

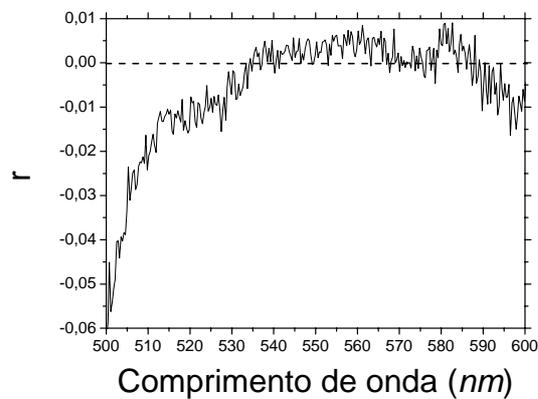


Figura 4.2.3 Valor da anisotropia (r) em função do comprimento de onda para o *casting*, onde a linha tracejada indica apenas o zero para o eixo da anisotropia (r).

Para o filme *LB*, as medidas de PL polarizadas são mostradas na figura 4.2.4. A partir destes gráficos e das equações (2.1.8) e (2.1.9) foi montado o gráfico da figura 4.2.5, em que se pode observar que o valor da anisotropia varia de 0,18 até, aproximadamente, 0,28; sendo que o valor de r maior próximo da transição de zero fônon ($\sim 510nm$), é de 0,28 e diminui na região espectral das réplicas vibracionais. Isto mostra que o acoplamento elétron-fônon introduz a perda de informação a respeito do ordenamento molecular devido aos processos térmicos aleatórios, tornando a luz emitida menos polarizada. Mesmo assim, observa-se que o valor do fator de anisotropia r do *LB* é bem maior do que para o *casting*, cerca de dez vezes maior.

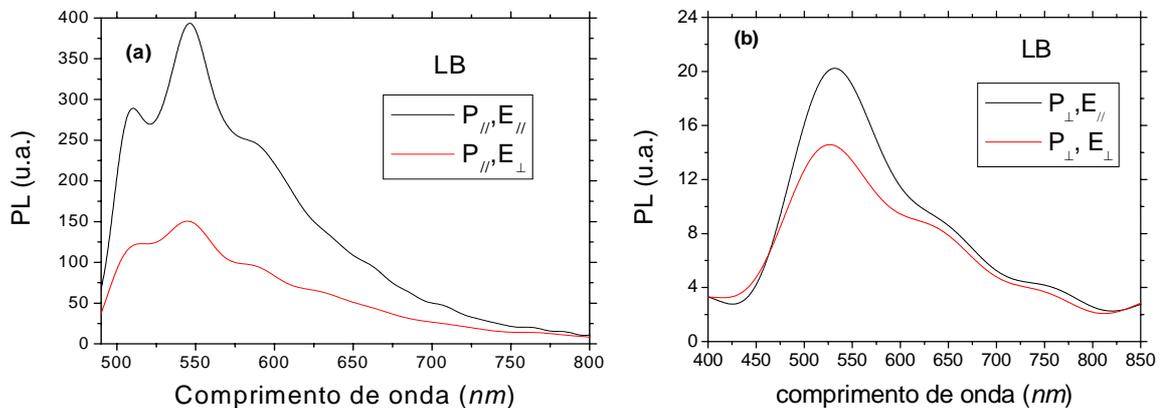


Figura 4.2.4 Medidas de fotoluminescência polarizada para o *LB* com (a) excitação paralela ($P_{//}$) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}) e (b) excitação perpendicular (P_{\perp}) e emissão paralela ($E_{//}$) e perpendicular (E_{\perp}).

As medidas de fotoluminescência e absorção polarizada permitem apenas concluir a respeito do ordenamento do filme e se a luz emitida é polarizada linearmente ou não ou se há um dicrismo linear, respectivamente. Não sendo possível observar emissão de luz circularmente polarizada ou não polarizada, por exemplo, já que estas não são diferenciadas ao passar pelo polarizador.

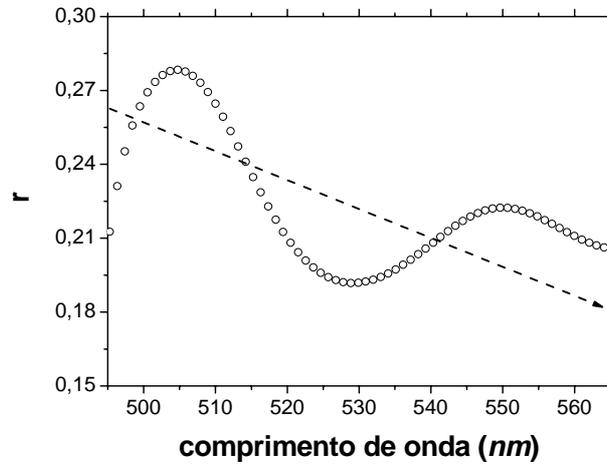


Figura 4.2.5 Valor da anisotropia (r) em função do comprimento de onda para o filme LB, onde a seta tracejada indica que o valor da anisotropia, em média, diminui quando se vai do zero fônons para as réplicas vibracionais.

4.3 Lei de Malus

A polarização da luz emitida por filmes poliméricos conjugados possui uma relação direta com a estrutura orientacional da cadeia desses materiais [10,68-69]. Então, para estudar a polarização da luz emitida por esses filmes foi feito inicialmente um experimento para a verificação da disposição das moléculas ao longo do filme e, como tentativa de se obter resultados quantitativos, um ajuste dos dados utilizando a lei de Malus (equação 2.5.47).

Para a realização deste experimento foi feita a montagem da figura 3.7.1, onde o polarizador P foi rodado de 0° a 360° , com passos de 20° . Sendo que o LB foi colocado inicialmente de dois modos: com excitação *i*) paralela e *ii*) perpendicular à direção de mergulho, sendo que a posição inicial do polarizador, antes de começar a rodar, foi sempre paralela à excitação. Na figura 4.3.1 e nas figuras C.1, C.2 e C.3 (veja o apêndice C), são apresentados os resultados na forma de gráficos da intensidade da luminescência normalizada em função do ângulo que o polarizador é rodado em relação à vertical; a linha cheia representa a curva ajustada pela equação (2.5.47) e os pontos representam os dados experimentais.

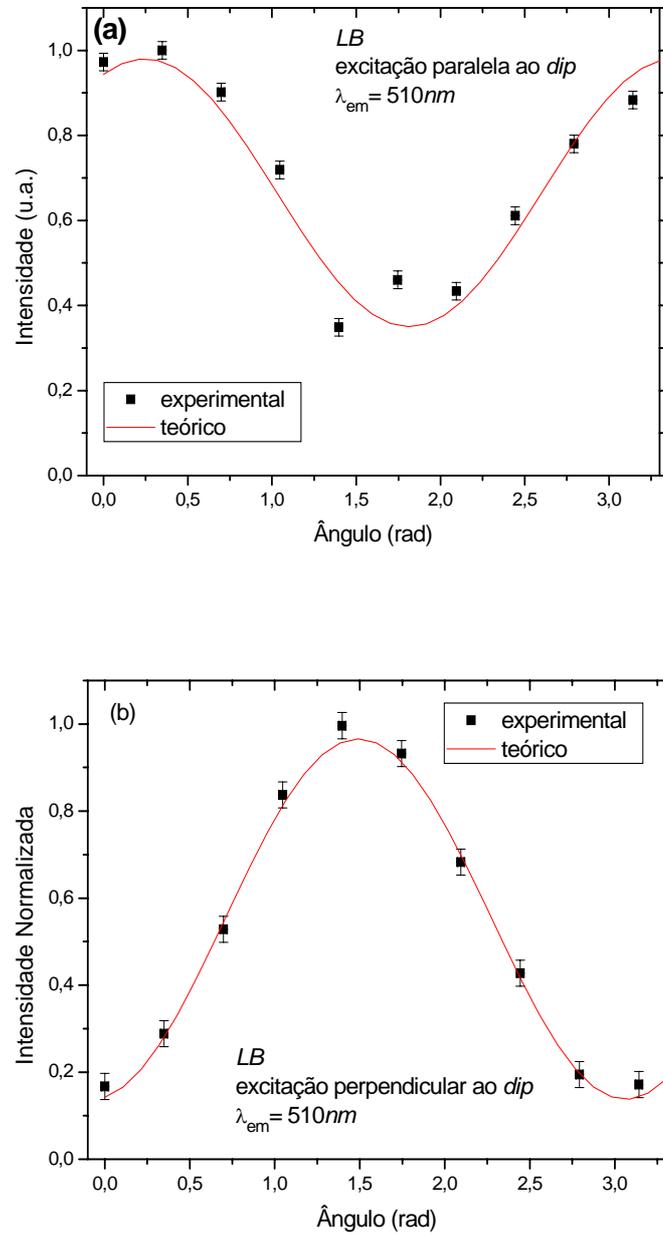


Figura 4.3.1. Verificação da lei de Malus. Intensidade normalizada da luz PL pelo LB, com o polarizador rodando. (a) Excitação paralela à direção de mergulho do LB e (b) excitação perpendicular à direção de mergulho do LB. A linha cheia (vermelha) representa a curva ajustada pela equação (2.5.47).

Dos gráficos das figura 4.3.1, figuras C.1, C.2 e C.3 (veja o apêndice C) monta-se a tabela 4.3.1, que mostra os resultados obtidos no ajuste.

Tabela 4.3.1. Parâmetros da equação (2.5.47), lei de Malus, para diferentes comprimentos de onda na região de emissão do filme *LB*.

Direção do <i>dip</i>	λ_{em} (nm)	I (u.a.)	I_o (u.a.)	α (graus)
Paralelo à excitação	510	$0,63 \pm 0,02$	$0,350 \pm 0,008$	$-13,9 \pm 0,6$
Perpendicular à excitação	510	$0,83 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$-85,5 \pm 0,7$
Paralelo à excitação	543	$0,64 \pm 0,02$	$0,350 \pm 0,009$	$-12,7 \pm 0,7$
Perpendicular à excitação	543	$0,85 \pm 0,02$	$0,115 \pm 0,009$	$-86,4 \pm 0,5$
Paralelo à excitação	613	$0,64 \pm 0,02$	$0,350 \pm 0,009$	$-12,4 \pm 0,7$
Perpendicular à excitação	613	$0,83 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$-86,2 \pm 0,4$
Paralelo à excitação	633	$0,53 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	$-15,1 \pm 0,9$
Perpendicular à excitação	633	$0,85 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$	$-86,7 \pm 0,7$

A partir da tabela 4.3.1 nota-se que a luz emitida pelo filme *LB* é bem polarizada (por volta de 60 a 80%), sendo a direção da polarização praticamente a mesma da direção de mergulho, ou seja, uma alta polarização linear. Percebemos, também, que apesar dessa luz emitida ser altamente polarizada, ela não é completamente polarizada, havendo uma parte não linear, podendo ser parcialmente polarizada circularmente ou não polarizada, correspondente ao parâmetro I_o (veja o gráfico da figura 4.3.1 e a tabela 4.3.1). Também, foi observado que para os vários comprimentos de onda emitidos os parâmetros I , I_o e δ permaneceram praticamente os mesmos, mostrando que, apesar da diminuição do parâmetro anisotropia r ser menor, percentualmente na região das replicas a emissão ainda é bastante polarizada. Respeitando a o ordenamento molecular do filme. A maior alteração ocorre quando a posição do *dip* em relação à excitação é alterada. Isto se deve ao fato que, através dos processos de transferência de energia dos seguimentos de baixo grau de conjugação (perpendicular ao *dip*) para os de alto grau (perpendicular ao *dip*), mediados por fônons (veja modelo Físico – capítulo 2), há o aumento da desordem térmica do sistema. Foi verificado, ainda, que o ângulo α que representa o quanto a luz está rodada em relação ao referencial do laboratório é aproximadamente de -13° quando a

amostra está com o *dip* paralelo à excitação é de aproximadamente -86° (ou -14° em relação à vertical) quando o *dip* é perpendicular à excitação. Vários fatores podem influenciar o valor de α , como por exemplo: *i*) arranjo molecular PTHT+DBS na formação do filme de Langmuir, *ii*) repulsão histórica entre as cadeias poliméricas adjacentes, *iii*) a posição em que o substrato foi colocado no momento de se realizar o *dipping* e *iv*) a posição em que a amostra foi colocada no criostato (direção vertical). Para investigar este fato, experimentos durante a formação do filme de Langmuir devem ser feitos, tais como absorção e emissão polarizadas, por exemplo.

De modo semelhante ao do LB, foi realizado o experimento para o *casting* e foi obtido o gráfico da figura 4.3.2. A partir deste gráfico e da equação (2.5.47) foi montado a Tabela 4.3.2.

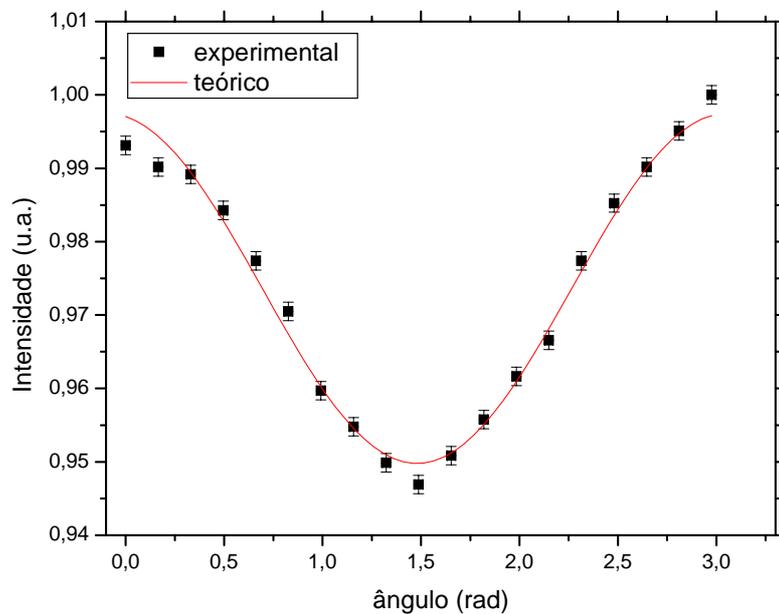


Figura 4.3.2. Verificação da Lei de Malus. Intensidade normalizada da PL emitida pelo *casting* com o polarizador rodando, com a escala da intensidade de 0,94 a 1,01.

Tabela 4.3.2. Parâmetros da equação (2.5.47), Lei de Malus, para o *casting*, obtidos a partir do gráfico da figura 4.3.2

I (u.a.)	I_o (u.a.)	δ (graus)
$0,05 \pm 0,02$	$0,949 \pm 0,005$	$5,2 \pm 0,5$

Comparando o valor de I para o *casting* da tabela 4.3.2 com o do *LB* (tabela 4.3.1), verifica-se que a polarização do *casting* é bem menor que a do *LB*. Como o *casting* é altamente

desordenado, este resultado também foi obtido para outras direções excitação e para os comprimentos de onda referentes à região espectral das réplicas de fônon. Entretanto, verifica-se que para o *casting*, assim como foi verificado para o *LB*, que a luz emitida tem uma parte que pode ser não polarizada ou parcialmente polarizada circularmente, correspondente ao parâmetro I_o (veja o gráfico da figura 4.3.2 e a tabela 4.3.2).

Com a lei de Malus não é possível descrever se essa luz emitida, correspondente ao parâmetro I_o , é não polarizada ou parcialmente polarizada circularmente. Por outro lado, já foi observado que filmes *casting* e *LB* exibem efeitos de dicroísmo circular (CD), o que pode induzir emissão de luz circular, ou apenas estar associado a efeitos birrefringência circular. Entretanto, o polímero precursor, em solução, já apresenta, na região espectral da banda não localizada do PPV um sinal de CD como mostra os gráficos das figura 4.3.3 à figura 4.3.5. Essas medidas foram realizadas no laboratório de Biofísica (IFSC-USP) utilizando um espectropolarímetro Jasco J 720.

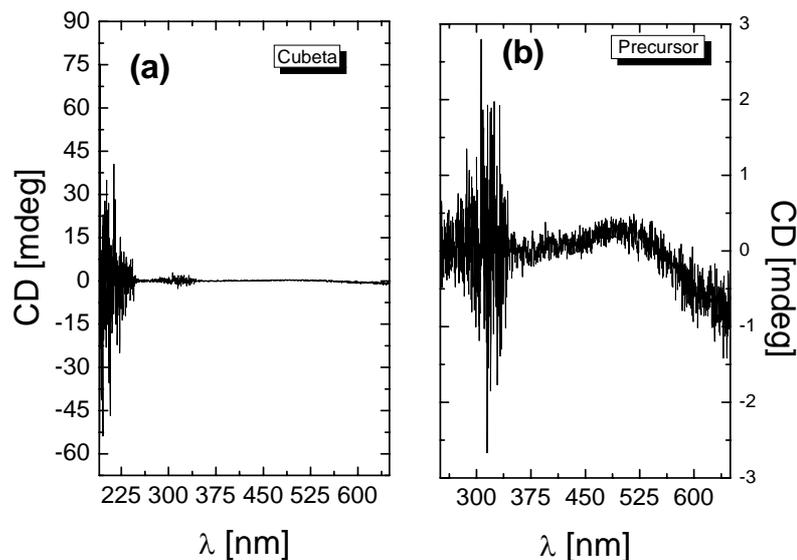


Figura 4.3.3 Espectros de CD para a (a) cubeta e para o (b) precursor

Com o valor do sinal de CD, apesar de baixo, positivo, significa que as moléculas de PTHT possuem uma estrutura secundária, ou conformacional, tal que absorvem mais luz circularmente polarizada à direita do que a esquerda. Este resultado só é possível de ser observado pelo fato de que, durante a rota de síntese do PTHT, há presença de poucas unidades conjugadas

de PPV com a saída do grupo lateral tetrahidrotiofeno. Para o filme *casting* este resultado se repete com um valor de CD relativamente baixo. O que mostra que a estrutura formada na solução do precursor do PPV é mantida em estado sólido, como mostra a figura 4.3.4.

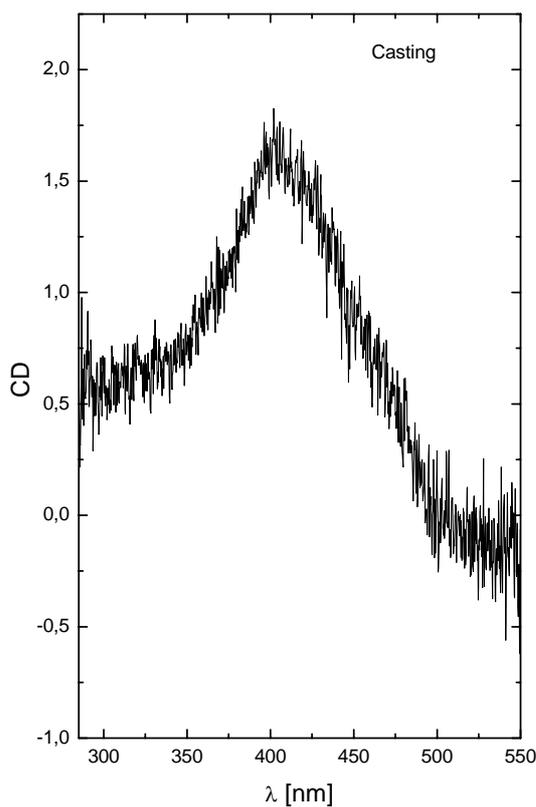


Figura 4.3.4 Espectro de dicroísmo circular (CD) para um filme *casting*-PPV

No caso do LB este resultado é mais intenso, como mostra a figura 4.3.5, tanto para o filme do precursor, quanto para o do PPV. Neste caso o arranjo molecular do filme de Langmuir com a presença do DBS nos monômeros do PTHT é que podem ser responsabilizados pelo aumento deste efeito. É interessante ressaltar que, apesar do aquecimento do filme para a conversão térmica do PPV, esta estrutura não é perdida. Apesar do DBS estar aleatoriamente distribuído na matriz de PPV.

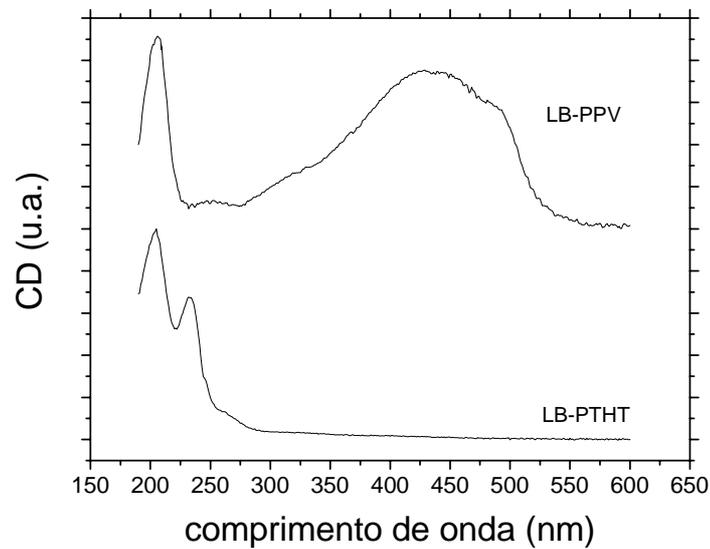


Figura 4.3.5 Espectro de dicroísmo circular (CD) para um filme LB-PPV e um LB-PTHT. As linhas de base das curvas de CD foram deslocadas para melhor visualização dos espectros.

Desse modo, a lei de Malus e experimento de CD não são suficientes para descrever a respeito estado de polarização da luz emitida pelo LB e pelo *casting*, ela apenas indica o grau de polarização linear da luz emitida por esses filmes, sendo que a luz emitida por esses filmes não é completamente polarizada linearmente. Portanto, para ter uma descrição mais completa a respeito do estado de polarização dessa luz emitida, foi utilizado o experimento de elipsometria na emissão, que será descrito a seguir.

4.4 Elipsometria

As medidas de elipsometria, por ter um caráter não perturbativo, nos permite realizar medidas *in-situ* [13-14]. Através dessa técnica é possível obter os parâmetros de Stokes, de onde é determinado o estado de polarização da luz emitida pelos filmes de PPV (veja a seção 3.7). Para a realização deste experimento foi utilizada a montagem da figura 3.7.1, para os filmes LB e

casting, à temperatura de 10K e à temperatura de 300K, com a excitação em dois comprimentos de ondas diferentes: 458nm e 490nm, e também foram utilizadas duas placas de ondas diferentes: uma de 543nm e outra de 633nm.

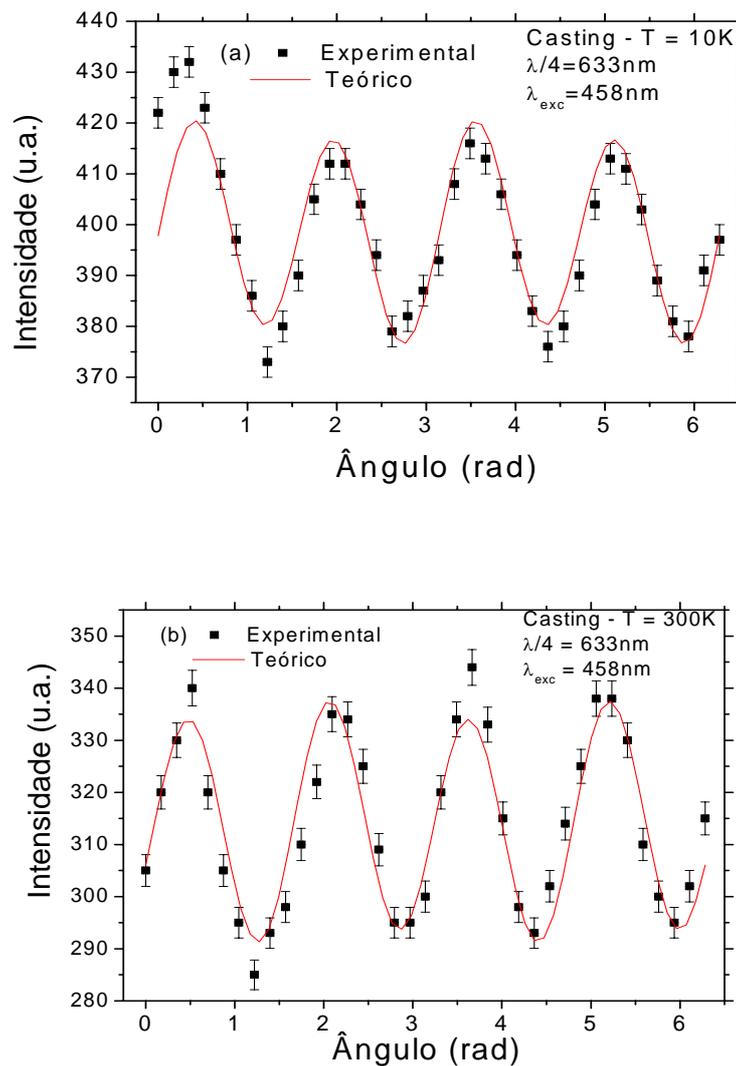


Figura 4.4.1. Medidas de elipsometria para a *casting-PPV*, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 6333nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

Para o experimento de elipsometria (figura 3.7.1), utilizando o *casting*, com a placa de onda de 633nm , excitação de 458nm , às temperaturas de 300K e 10K , foram obtidos os gráficos das figura 4.4.1(a) e (b), a partir dos quais foram construídas as tabelas 4.4.1 e 4.4.2 e . com os valores dos parâmetros ajustados pela equação (2.4.7) e utilizando as equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), e (2.4.8). Para o *casting*, verificamos que a luz emitida é pouco polarizada, o fator g de assimetria é próximo de zero da ordem de 10^{-3} , mesma ordem da primeira vez que a emissão de luz circularmente polarizada foi demonstrada para o PPV, cujo fator de assimetria foi de $g = 1,7 \cdot 10^{-3}$ [70], corroborando com os resultados de CD. Isto ocorre, pois o *casting* é um filme que não possui um ordenamento molecular (veja seção 3.3), que leva a uma baixa polarização, sendo que o grau desta é aleatório, pois depende da posição da posição de bombeio do filme, que vai depender de como o filme é colocado no criostato. Da tabela 4.4.2, verifica-se que os três parâmetros associados ao estado de polarização da luz, S_1 , S_2 e S_3 , são baixos, mostrando que a luz emitida pelo *casting* é pouco polarizada, sendo que o parâmetro S_2 , associado à polarização linear $+45^\circ$ ou -45° , tem predominância, mostrando que a luz emitida por esse filme não tem preferência de direção.

Tabela 4.4.1 Dados a respeito da polarização obtidos a partir dos gráficos das figuras 4.4.1(a) e (b) e C.4 (a) e (b) (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8).

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	P	χ (°)	ψ (°)	$\pm b/a$	g	gráfico
<i>Casting</i>	633	300	458	0,139 $\pm 0,002$	$-0,2 \pm 0,1$	-34 ± 3	0,003 $\pm 0,002$	0,005 $\pm 0,07$	figura 4.4.1.(a)
<i>Casting</i>	633	10	458	0,1001 $\pm 0,0004$	$0,2 \pm 0,1$	-44 ± 6	0,003 $\pm 0,002$	$-0,001$ $\pm 0,07$	figura 4.4.1.(b)
<i>Casting</i>	543	300	458	0,0903 $\pm 0,0001$	0,17 $\pm 0,08$	-35 ± 5	0,003 $\pm 0,002$	$-0,001$ $\pm 0,07$	figura C.4. (A)
<i>Casting</i>	543	10	458	0,0574 $\pm 0,0001$	0,01 $\pm 0,07$	-40 ± 5	0,001 $\pm 0,001$	0,00 $\pm 0,07$	figura C.4. (b)

Tabela 4.4.2 Parâmetros de Stokes a respeito da polarização obtidos a partir dos gráficos das figuras 4.4.1 e C.4, e das equações (2.4.7) e (2.4.8).

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	gráfico
<i>Casting</i>	633	300	458	$322,2 \pm 0,9$	$-0,050 \pm 0,003$	$0,125 \pm 0,004$	$-0,006 \pm 0,002$	figura 4.4.1(a)
<i>Casting</i>	633	10	458	$399,1 \pm 0,8$	$-0,030 \pm 0,004$	$0,101 \pm 0,004$	$-0,006 \pm 0,002$	figura 4.4.1.(b)
<i>Casting</i>	543	300	458	1362 ± 3	$-0,029 \pm 0,003$	$0,082 \pm 0,003$	$-0,006 \pm 0,001$	figura C.4.(a)
<i>Casting</i>	543	10	458	1702 ± 3	$-0,011 \pm 0,002$	$0,056 \pm 0,002$	$-0,000 \pm 0,001$	figura C.4.(b)

Sabendo, a partir do *casting*, que o experimento de elipsometria é válido e o resultado coincide com da literatura, foi feito este experimento para o filme LB, sendo que este foi colocado em duas posições diferentes em relação à direção de excitação: paralelo e perpendicular, veja figura 4.4.2.

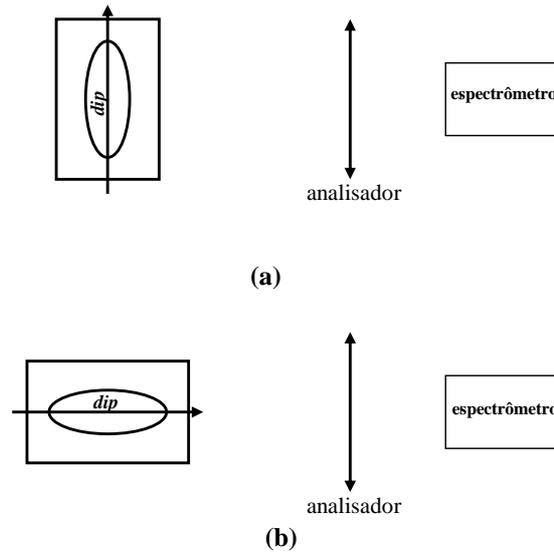


Figura 4.4.2. Posição em que a amostra foi colocada em relação ao polarizador: (a) *dip* paralelo à excitação e (b) *dip* perpendicular à excitação, veja também a figura 3.2.1.

A partir desse experimento, utilizando inicialmente o filme LB, com o *dip* na direção paralela à excitação e em $\lambda_{exc} = 458nm$, foram obtidos os gráficos das figura 4.4.3 e figura 4.4.4. A partir dos ajustes a expressão (2.4.7), e utilizando as equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9) e (2.4.8), foi montado a tabela 4.4.2, que mostra o grau de polarização (P), o azimute (ψ) e a *elipticidade* ($\pm b/a$) para o filme LB-PPV, às temperaturas de 300K e 10K, para as placas quarto de onda ($\lambda/4$) de 633nm e de 543nm, com excitação de 458nm.

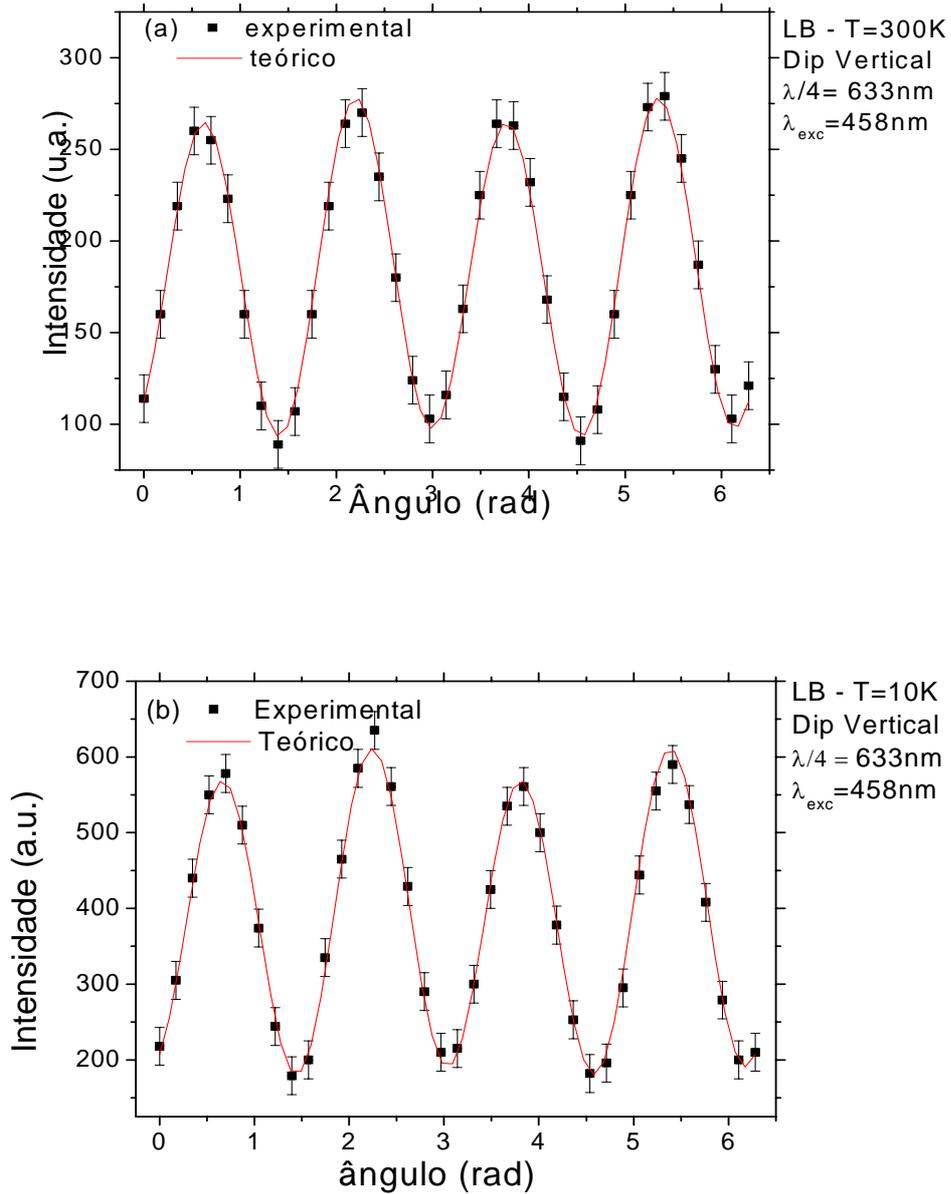


Figura 4.4.3. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 633nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

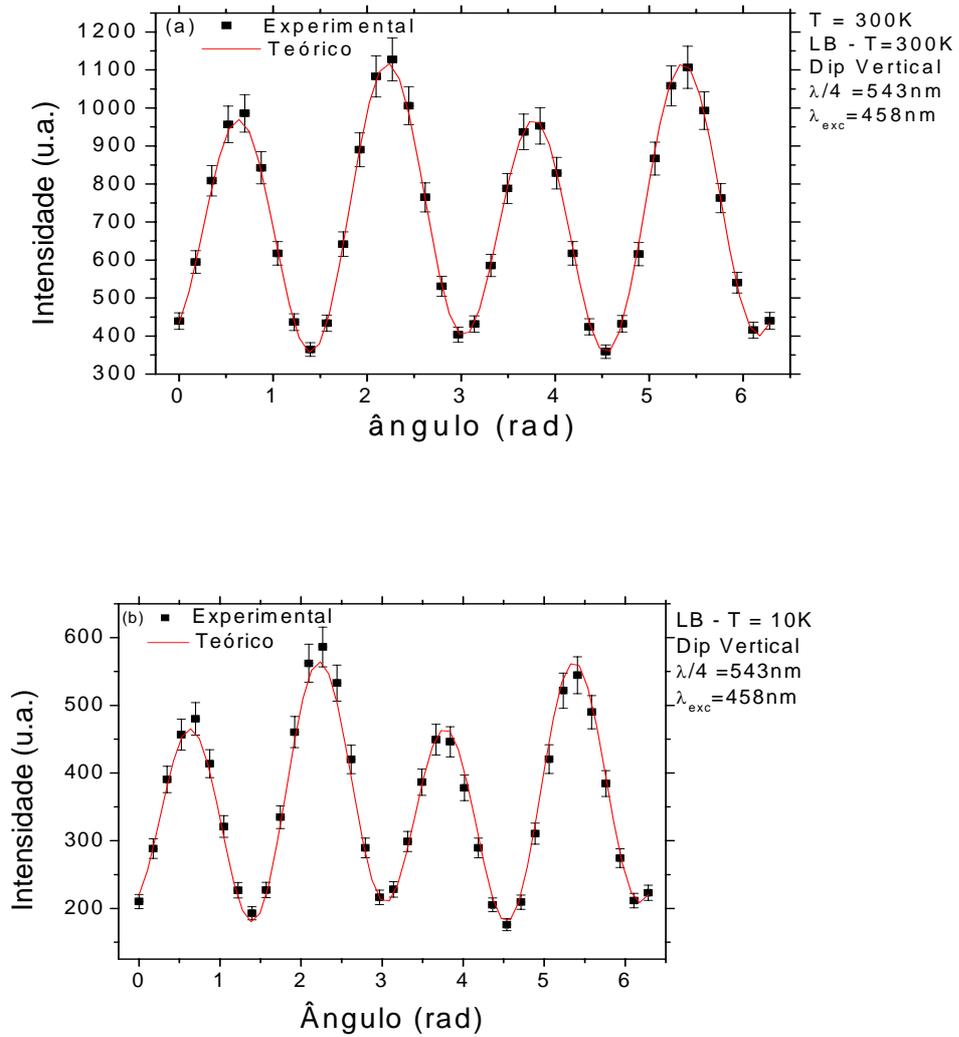


Figura 4.4.4. Medidas de elipsometria para o LB-PPV, com excitação de 458nm, à (a) 300K e (b) 10K, feitas com uma placa de onda de 543nm. A linha cheia representa a curva ajustada dada pela equação (2.4.7).

Tabela 4.4.2 Dados a respeito da polarização obtidos a partir dos gráficos das figuras 4.4.3 e 4.4.4, e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8).

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	P	χ (°)	ψ (°)	$\pm b/a$	g	gráfico
LB	633	300	458	Vertical	0,691 $\pm 0,003$	-0,8 $\pm 0,6$	-18,1 $\pm 0,3$	0,01 $\pm 0,01$	0,04 $\pm 0,03$	figura 4.4.3.(a)
LB	633	10	458	Vertical	0,71 $\pm 0,01$	-1,1 $\pm 0,6$	-13,4 $\pm 0,6$	0,02 $\pm 0,02$	0,07 $\pm 0,02$	figura 4.4.3.(b)
LB	543	300	458	Vertical	0,67 $\pm 0,01$	-2,2 $\pm 0,7$	-16,5 $\pm 0,7$	0,04 $\pm 0,01$	0,13 $\pm 0,02$	figura 4.4.4.(a)
LB	543	10	458	Vertical	0,66 $\pm 0,01$	-3,0 $\pm 0,7$	-15,9 $\pm 0,8$	0,05 $\pm 0,01$	0,17 $\pm 0,03$	figura 4.4.4.(b)

Tabela 4.4.3 Parâmetros de Stokes obtidos a partir dos gráficos das figura 4.4.3 e figura 4.4.4, e das equações (2.4.7) e (2.4.8)

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	Gráfico
LB	633	300	458	Vertical	255 \pm 3	-0,56 \pm 0,02	-0,41 \pm 0,02	-0,02 \pm 0,02	figura 4.4.3.(a)
LB	633	10	458	Vertical	428 \pm 5	-0,63 \pm 0,02	0,32 \pm 0,02	-0,04 \pm 0,01	figura 4.4.3.(b)
LB	543	300	458	Vertical	986 \pm 10	-0,56 \pm 0,02	0,36 \pm 0,02	-0,08 \pm 0,01	figura 4.4.4.(a)
LB	543	10	458	Vertical	490 \pm 5	-0,55 \pm 0,02	0,34 \pm 0,02	-0,10 \pm 0,01	figura 4.4.4.(b)

Verificou-se que o LB-PPV possui um alto grau de polarização por volta de 70%, sendo a praticamente linear $\pm b/a \ll 1$ e na direção vertical, ou seja, a mesma do *dip*, como podemos ver dos parâmetros de Stokes da tabela 4.4.3. Nessa tabela, verificamos que o parâmetro S_1 , associado à polarização linear vertical ou horizontal, possui, em módulo, um alto valor, o maior módulo dos três parâmetros associados ao estado de polarização da luz (S_1 , S_2 e S_3). Além disso, S_1 é negativo, ou seja, a polarização é linearmente vertical, direção do *dip*. Verifica-se, também, que o parâmetro S_2 , associado à polarização linear $+45^\circ$ ou -45° , é significativo da ordem de 30 a 40%, mostrando que a luz emitida deve estar rodada em relação ao eixo do laboratório. E por último, o parâmetro S_3 , associado à polarização circular, é bem pequeno havendo um aumento significativo quando utilizamos a placa de $543nm$, mostrando que a polarização circular aumenta quando se aproxima da região espectral da transição de zero-fônon. O que também é verificado em relação ao fator de assimetria g , quando foi utilizada a placa de $633nm$ ele é próximo de zero, tendo um aumento significativo quando utilizamos a placa de onda de $543nm$. Isto se deve ao fato de que a luz emitida polarizada circularmente apresenta efeito que iremos denominar, neste trabalho, de memória, que está relacionada à polarizabilidade inicial da cadeia polimérica, ou mais precisamente, dos seguimentos conjugados de PPV. Esta memória se deve ao fato, que à medida que os portadores eletrônicos se acoplam como os fônons por efeito térmico ou transferência de energia, o estado de polarização é perdido devido ao aumento da desordem local. Assim, quando utilizamos a placa de $543nm$, estamos tomando pontos mais próximos do zero fônon com, digamos, maior estabilidade estrutura, ou mantendo a memória conformacional.

No caso do experimento de elipsometria (figura 3.7.1), com excitação em $490nm$ tivermos que trocar o filtro passa alta de $475nm$ para o de $515nm$ para eliminar a linha do laser que pode saturar e danificar o detector. Esta configuração foi utilizada para a placa de onda de $633nm$. Para estes casos obtivemos os gráficos das figura C.4 à figura C.10 (veja o apêndice C), dos quais foram construídos, após o ajuste teórico, as tabelas 4.4.4 à 4.4.9. Ao mudarmos o comprimento de onda de excitação para $490nm$, mas mantendo a direção do *dip* para o LB na vertical, verificamos que o grau de polarização continua alto, por volta de 60% a 70%, sendo praticamente linear e na direção do *dip*, já que o parâmetro S_1 (veja tabela 4.4.5), que continua alto em módulo, é negativo, mostrando que a polarização é praticamente linear e vertical, mesma direção do *dip*. Também, observa-se que o fator de assimetria, g , e o parâmetro S_3 (tabela 4.4.5),

associado à polarização circular, continuam pequenos para a placa de $633nm$ e aumentam, consideravelmente, quando utilizamos a placa de $543nm$. Neste caso, estamos mais próximo, novamente, da linha de zero fônons, revelando que a luz emitida polarizada circularmente tem um efeito considerável do acoplamento elétron-fônons, mais intenso que o efeito da temperatura. Isto mostra que, ao mudarmos o comprimento de onda de excitação sem mudar a direção em que o filme é colocado no criostato, o LB apresenta características semelhantes de quando é excitado com $\lambda_{exc} = 458nm$. Uma vez que os processos radiativos ocorrem sempre nos mesmos sítios após a relaxação de energia.

Tabela 4.4.4 Dados a respeito da polarização obtidos a partir das figura C.5 e figura C.6 (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8)

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	P	χ (°)	ψ (°)	$\pm b/a$	g	Gráfico
LB	633	300	490	Vertical	$0,6582 \pm 0,0004$	$-0,3 \pm 0,6$	$-5,8 \pm 0,6$	$-0,01 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,02$	figura C.5.(a)
LB	633	10	490	Vertical	$0,7326 \pm 0,0002$	$-0,8 \pm 0,5$	$-4,7 \pm 0,3$	$-0,014 \pm 0,009$	$0,02 \pm 0,02$	figura C.5.(b)
LB	543	300	490	Vertical	$0,5821 \pm 0,0005$	$-1,2 \pm 0,7$	$3,7 \pm 0,5$	$-0,02 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,02$	figura C.6.(a)
LB	543	10	490	Vertical	$0,6875 \pm 0,0005$	$-1,7 \pm 0,2$	$-2,2 \pm 0,2$	$-0,03 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	figura C.6.(b)

Tabela 4.4.5 Parâmetros de Stokes obtidos a partir das figuras C.5 e C.6 , e das equações (2.4.7) e (2.4.8)

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	Gráfico
LB	633	300	490	Vertical	179 ± 2	$-0,63 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,01$	figura C.5.(a)
LB	633	10	490	Vertical	468 ± 3	$-0,72 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	$-0,027 \pm 0,008$	figura C.5.(b)
LB	543	300	490	Vertical	2016 ± 2	$-0,575 \pm 0,002$	$0,075 \pm 0,004$	$-0,045 \pm 0,002$	figura C.6.(a)
LB	543	10	490	Vertical	655 ± 7	$-0,68 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,01$	figura C.6.(b)

Tabela 4.4.6 Dados a respeito da polarização obtidos a partir das figuras C.7 e C.8 (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8).

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	P	χ (°)	ψ (°)	$\pm b/a$	g	gráfico
LB	633	300	458	Horizontal	$0,7528 \pm 0,0005$	$-0,3 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,3$	$-0,05 \pm 0,07$	$0,02 \pm 0,02$	figura C.7.(a)
LB	633	10	458	Horizontal	$0,6180 \pm 0,0006$	$-0,5 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,6$	$-0,01 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02$	figura C.7.(b)
LB	543	300	458	Horizontal	$0,6509 \pm 0,0003$	$0,8 \pm 0,5$	$11,7 \pm 0,9$	$0,01 \pm 0,08$	$0,05 \pm 0,02$	figura C.8.(a)
LB	543	10	458	Horizontal	$0,5955 \pm 0,0003$	$0,3 \pm 0,5$	10 ± 1	$0,005 \pm 0,009$	$0,02 \pm 0,02$	figura C.8.(b)

Tabela 4.4.7 Parâmetros de Stokes obtidos a partir das figuras C.7 e C.8 (veja o apêndice C), e das equações (2.4.7) e (2.4.8).

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	Gráfico
LB	633	300	458	Horizontal	281 ± 3	$0,74 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$-0,011 \pm 0,007$	figura C.7.(a)
LB	633	10	458	Horizontal	427 ± 5	$0,61 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,01$	figura C.7. (b)
LB	543	300	458	Horizontal	1434 ± 1	$0,59 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	$-0,028 \pm 0,008$	figura C.8.(a)
LB	543	10	458	Horizontal	1280 ± 9	$0,56 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$	$-0,009 \pm 0,009$	figura C.8.(b)

Tabela 4.4.8 Dados a respeito da polarização obtidos a partir das figuras C.9 e C.10 (veja o apêndice C), e das equações (2.1.7), (2.2.7) à (2.2.9), (2.4.7) e (2.4.8)

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	P	χ (°)	ψ (°)	$\pm b/a$	g	Gráfico
LB	633	300	490	Horizontal	$0,5879 \pm 0,0003$	$-1,6 \pm 0,5$	$3,6 \pm 0,5$	$-0,03 \pm 0,07$	$0,11 \pm 0,07$	figura C.9.(a)
LB	633	10	490	Horizontal	$0,6287 \pm 0,0006$	$-0,1 \pm 0,7$	9 ± 1	$-0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,07$	figura C.9.(b)
LB	543	300	490	Horizontal	$0,6256 \pm 0,0003$	$1,2 \pm 0,5$	15 ± 2	$0,02 \pm 0,01$	$-0,07 \pm 0,07$	figura C.10.(a)
LB	543	10	490	Horizontal	$0,5269 \pm 0,0003$	$-0,2 \pm 0,5$	15 ± 1	$-0,004 \pm 0,008$	$0,01 \pm 0,07$	figura C.10.(b)

Tabela 4.4.9 Parâmetros de Stokes obtidos a partir das figuras C.9 e C.10 (veja o apêndice C), e das equações (2.4.7) e (2.4.8).

Amostra	$\lambda/4$ (nm)	T (K)	λ_{exc} (nm)	Direção do Dip	S0	S1/ S0	S2/ S0	S3/ S0	gráfico
LB	633	300	490	Horizontal	$12,9 \pm 0,1$	$0,57 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$-0,054 \pm 0,008$	figura C.9.(a)
LB	633	10	490	Horizontal	$16,7 \pm 0,2$	$0,59 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,01$	figura C.9.(b)
LB	543	300	490	Horizontal	$12,2 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,02$	$0,041 \pm 0,008$	figura C.10.(a)
LB	543	10	490	Horizontal	$25,0 \pm 0,2$	$0,46 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	$-0,008 \pm 0,008$	figura C.10.(b)

Ao mudarmos a posição em que o filme é colocado, com *dip* na direção horizontal, ou seja, a direção do *dip* perpendicular à de excitação, observa-se que o grau de polarização continua alto (veja tabelas 4.4.6 e 4.4.8), praticamente na mesma direção do *dip*, como se pode verificar do parâmetro S_1 (tabelas 4.4.7 e 4.4.9) que tem um valor, em módulo, alto e positivo, mostrando que a polarização é linear e horizontal, mesma direção do *dip*. O fator S_2 , associado à polarização linear $+45^\circ$ ou -45° , mostra que a luz emitida deve estar rodada em relação ao eixo do laboratório. Por último, o fator de assimetria, g , e o parâmetro S_3 (tabelas 4.4.7 e 4.4.9), associado à polarização circular, diminuem consideravelmente, aproximando-se de zero, mesmo quando se pega pontos mais próximos do zero fônnon. Isto se deve ao fato do filme emitir basicamente na direção do *dip*, logo quando ele é excitado perpendicularmente à direção do *dip*, primeiro deve ocorrer difusão dos portadores para a direção paralela ao *dip*, para depois, ocorrer à emissão. Neste processo aleatório, as informações iniciais são perdidas, diminuindo então a intensidade de luz emitida com polarização circular, essa emissão circular no LB deve ser relacionada à forma estrutural das cadeias de PPV no filme LB. Já o *casting* também apresenta uma emissão circular, porém muito baixa quando comparada com a emissão do LB, como se pode observar do fator de assimetria g e do parâmetro S_3 de Stokes. Provavelmente, neste último, o empacotamento molecular aleatório é desfavorável a formação de estruturas secundárias ao longo da cadeia polimérica.

Uma das formas de explicar essa emissão circular, o que não era esperado para o PPV por possuir simetria de inversão, seria a geometria destes polímeros, que poderiam induzir uma quebra de simetria durante a sua síntese e não possuir uma forma planar, comumente divulgada na literatura. Também se verificou, para o LB, que o fator de assimetria e o parâmetro S_3 sofrem pequenas alterações quando se altera a temperatura de 10K para 300K, quando comparado com as alterações nos pontos próximos as transições de zero-fônnon e das réplicas vibracionais. Para a emissão circular é de se esperar que quando esses polímeros são sintetizados ocorra uma quebra de simetria, deixando de ter uma geometria planar para ter, talvez, uma geometria em forma helicoidal, randômica, tipo folha ou globular, ou ainda uma mistura destas. Para explicar por que o fator de assimetria g e o parâmetro S_3 diminuem consideravelmente quando se vai do ponto próximo de zero fônnon para as réplicas vibracionais e independe da temperatura, é de se esperar que a diferença de energia entre o polímero na forma planar e na forma não planar seja da ordem

de 100meV (energia aproximada dos modos vibracionais). Já que a desordem provocada por temperatura a 300K está associada a uma energia de 25meV . Para poder simular estas geometrias e calcular essas energias, foram utilizados métodos computacionais, como o mecânica molecular e o semi-empírico que serão descritos no próximo item. Um outro método, experimental, para verificar a geometria destes polímeros seria o de raio-X de ângulo baixo, mas isto irá ficar como sugestão para um trabalho futuro.

4.5 Mecânica Molecular e Métodos de Química Quântica

Como já foi dito anteriormente (seção 3.9), utilizaremos o método de mecânica molecular com campo de força AMBER, para simular a geometria otimizada dos polímeros, já que ele é bem rápido e sua geometria final não é muito diferente de quando se utiliza o método semi-empírico. Entretanto, para calcular a energia total para diferentes configurações do mesmo polímero será utilizado o método semi-empírico AM1, e a partir desses resultados verificar se as hipóteses levantadas no último parágrafo da seção anterior são plausíveis.

Para realizar essas simulações, partiu-se da unidade do PPV para construir os polímeros com geometria otimizada da figura 3.9.4, da seção 3.9, foi construído um polímero de PPV com dez monômeros, conforme mostra a figura 4.5.1. Este polímero teve sua geometria otimizada, sendo sua configuração mostrada na figura 4.5.2. Para essa geometria otimizada, temos um ângulo de torção imprópria de 0° , mostrando que esse polímero é plano, e a energia calculada foi da ordem de $-17674,55603\text{kcal/mol}$.

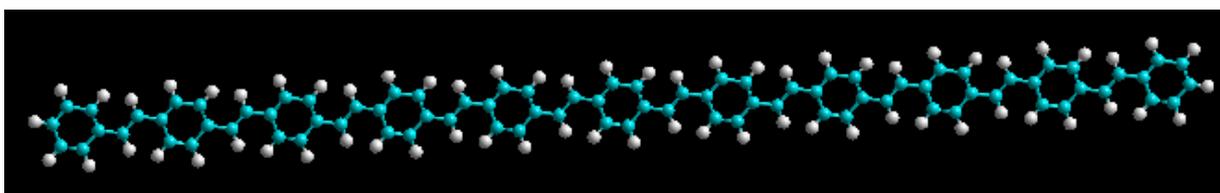


Figura 4.5.1 Polímero de PPV com 10 monômeros.

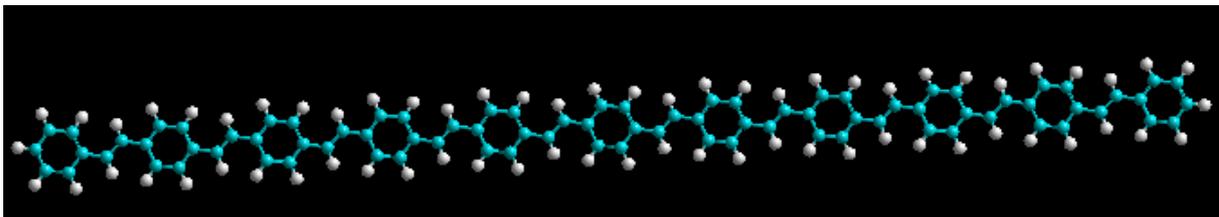


Figura 4.5.2 Polímero plano de PPV com geometria otimizada com o método de mecânica molecular e energia calculada com o método semi-empírico AM1. Para este polímero temos o ângulo de torção imprópria de 0° , mostrando que ele é plano, e energia igual a $-17674,556032kcal/mol$.

Agora para simular o *casting*-PPV, a partir da unidade para construir o polímero foi feito a unidade para construir o polímero de PTHT, acrescentando o tiofeno e transformando a ligação dupla da cauda em ligação simples, conforme mostra a figura 4.5.3, logo depois esta estrutura foi otimizada (veja figura 4.5.4).

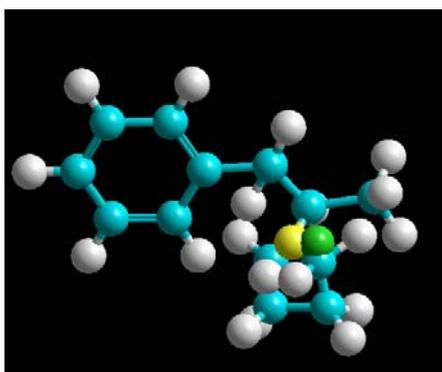


Figura 4.5.3 Unidade para construir o polímero de PTHT. Em azul representa o átomo de carbono, o branco o de hidrogênio, a amarelo o enxofre e o verde o cloro.

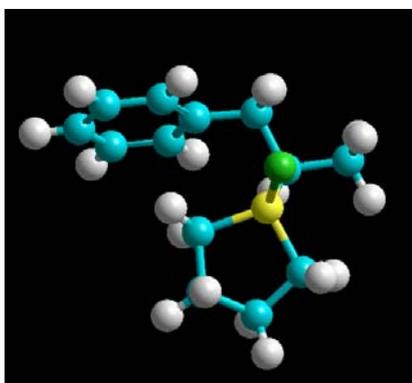


Figura 4.5.4 Unidade para construir o polímero de PTHT com a geometria otimizada.

A partir da estrutura da figura 4.5.4, foi construído o polímero de PTHT com dez monômeros, como mostra a figura 4.5.5. Depois disso, essa estrutura teve sua geometria otimizada (figura 4.5.6).

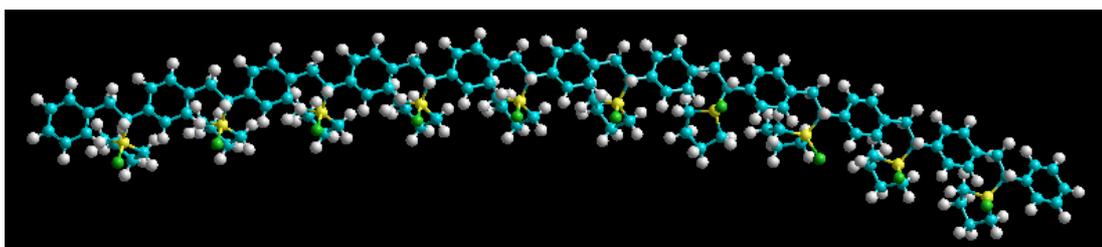


Figura 4.5.5 Polímero de PTHT com dez monômeros.

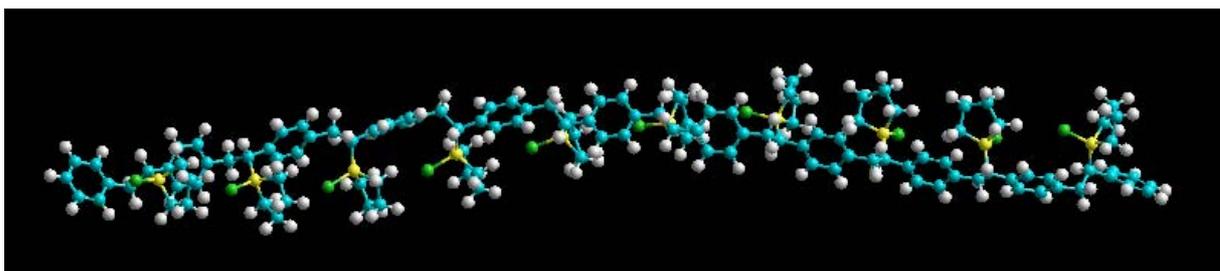


Figura 4.5.6 Polímero de PTHT com a geometria otimizada.

Do polímero com a geometria otimizada da figura 4.5.6, foram retirados os tiofenos e mantido os cloros ligado aos hidrogênios (HCl), conforme a figura 4.5.7. Novamente esta estrutura teve sua geometria otimizada, que é mostrada na figura 4.5.8. E por último foram retirados os HCl, e sem modificar a estrutura foi medido o ângulo de torção imprópria e calculada a energia com o método semi-empírico, utilizando o *single point* desse polímero, cujos valores para o ângulo de torção imprópria e a energia, foram respectivamente, aproximadamente 4° e $-17675,029549kcal/mol$. Comparando esse valor com o do PPV plano e considerando a molécula toda, vemos que a diferença de energia entre essas duas configurações é da ordem de $0,21eV$. Como as transições por fônons são da ordem de $100meV$, para a primeira réplica e $200meV$ para a segunda réplica, as mudanças conformacionais são mais significativas. O que explica o porque os filmes *casting* possuem pequenos valores de g mesmo próximo a região do zero-fônon.

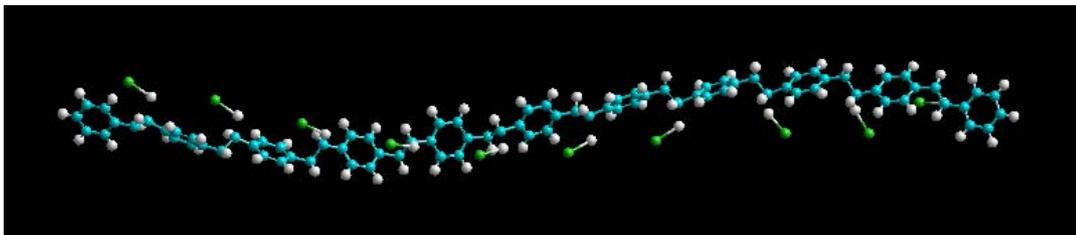


Figura 4.5.7 Polímero de PPV, onde foram retirados os tiofenos mas mantido os HCl.

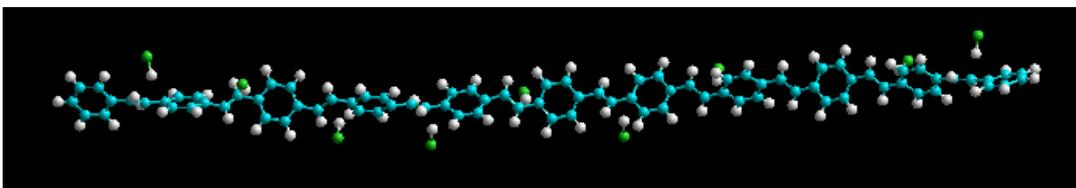


Figura 4.5.8 Polímero de PPV com a estrutura otimizada mantendo HCl.

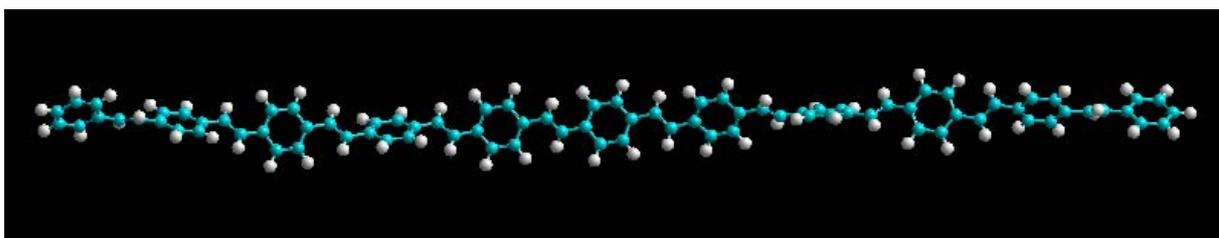


Figura 4.5.9 Polímero do *casting*-PPV, onde foram retirados os HCl, sem alterar a geometria anterior da figura 4.5.8.

Finalmente, para simular o LB-PPV, partiu-se do PTHT com sua geometria otimizada, (figura 4.5.6) sendo os contra-íons de cloro substituídos por DBS de maneira aleatória, os números de substituições variou de um a dez. A figura 4.5.10 mostra 6 contra-íons de cloros sendo substituídos por DBS, para as outras substituições veja as figura D.1 à figura D.3 no apêndice D. Este polímero foi otimizado com o método da mecânica molecular com campo de força AMBER, veja a figura 4.5.11, para outros números de DBS veja as figura D.4 à figura D.6 no apêndice D. Depois os tiofenos foram retirados mantendo os cloros ligados ao hidrogênio (HCl) e os DBS como mostra a figura 4.5.12, as figura D.7 à figura D.9 do apêndice D, mostram este processo para outros números de DBS. A partir dessa estrutura foi feita uma nova otimização da geometria e o resultado é mostrado na figura 4.5.13, sendo que para outros números de DBS presentes são mostrados nas figura D.10 à figura D.12 do apêndice D. Depois da otimização

dessa geometria foram retirados os HCl e os DBS, mas sem modificar a geometria (veja figura 4.5.14), também para outros casos com diferentes números de DBS que se encontravam presentes (veja as do apêndice D). Finalmente, para cada caso os polímeros não planar tiveram os seus ângulos de torção imprópria medidos e a energia total calculada através do método semi-empírico AM1, usando a opção *single point*, esses resultados são mostrados na tabela 4.5.1.

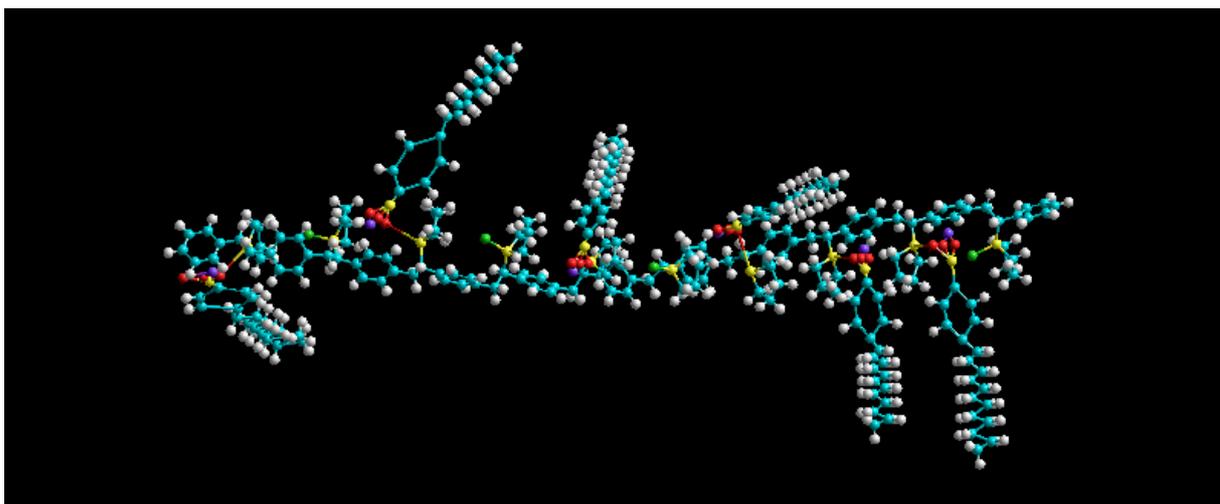


Figura 4.5.10 Polímero de PTHT onde seis contra-íons de cloro substituídos por DBS de maneira aleatória, na verdade foram feitas substituições de 1 a 10 contra-íons de cloro por DBS, as outras figuras se encontram no apêndice D.

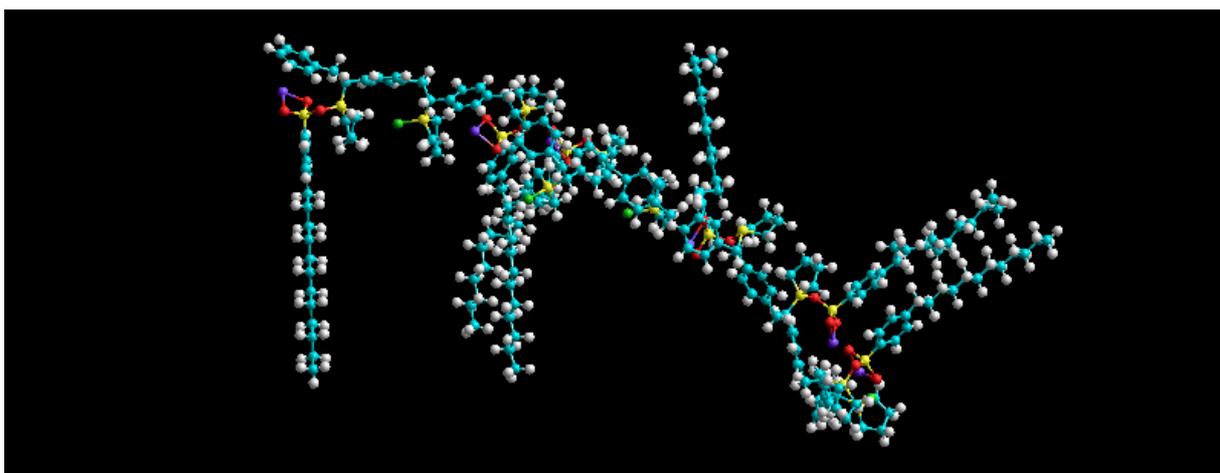


Figura 4.5.11 Polímero de PTHT, com seis contra-íons de cloro substituídos por seis DBS e com a geometria otimizada com o método de mecânica molecular com campo de força AMBER, outras geometrias com outros números de substituições se encontram no apêndice D.

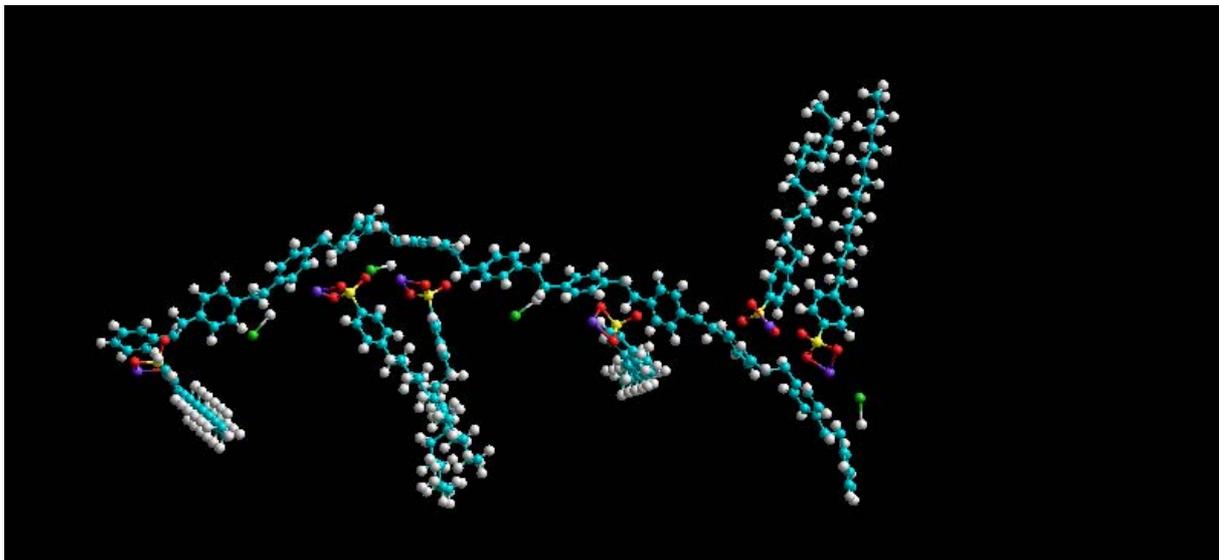


Figura 4.5.12 Polímero de PPV, onde foram mantidos seis DBS e quatro HCL e os tiofenos foram retirados.

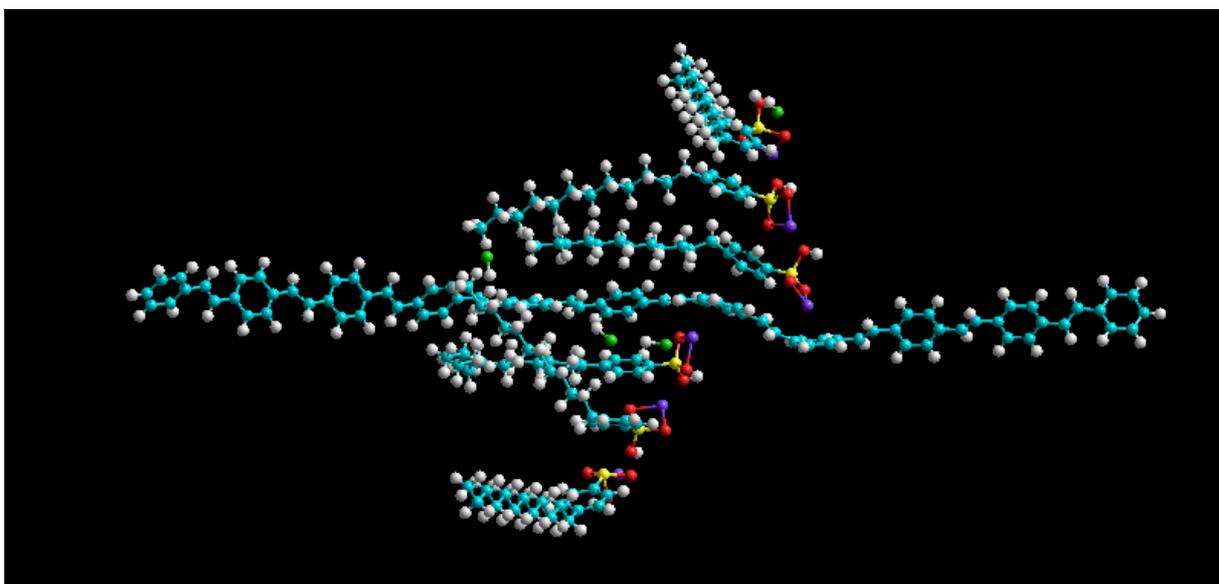


Figura 4.5.13 Estrutura da figura 4.5.12 otimizada utilizando a mecânica molecular com campo de força AMBER.

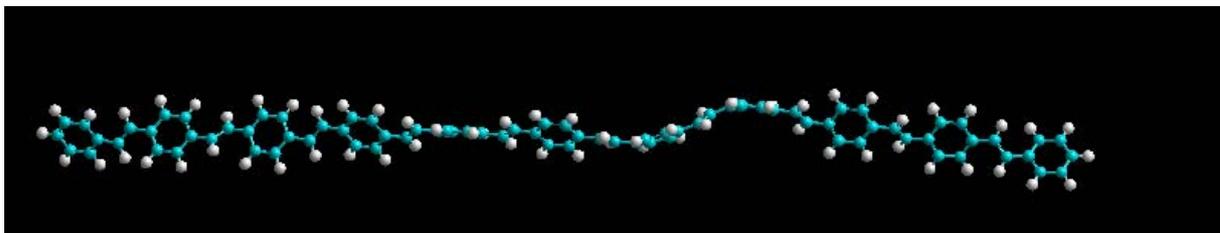


Figura 4.5.14 Estrutura do LB, no caso de seis DBS incorporarem ao precursor, onde foram retirados os HCl e os DBS, sem ter sua geometria alterada, depois que esta foi otimizada anteriormente.

Tabela 4.5.1 Ângulo de torção imprópria usando MM com campo de força AMBER e a energia total calculada com o método semi-empírico AM1.

Número de DBS presentes	Ângulo de torção imprópria	Energia total (kcal/mol)	Diferença de energia para a forma planar para a molécula toda (eV)
0	4°	- 17675,029549	0,21
1	5,7°	- 17675,874483	0,57
2	5,5°	- 17671,725911	1,23
3	7,1°	-17674,865568	0,13
4	6,4 °	- 17672,468074	0,91
5	8,0°	- 17675,358482	0,35
6	11,1°	- 17676,661177	0,92
7	15,2°	- 17670,484194	1,77
8	5,7°	- 17671,729148	1,23
9	12,5°	- 17671,511549	1,32
10	6,8°	- 17671,381915	1,38

Dos valores da tabela 4.5.1, foi montado o gráfico da figura 4.5.15, onde são mostrados a diferença de energia entre a forma planar do PPV e o filme LB, bem como o ângulo de torção imprópria.

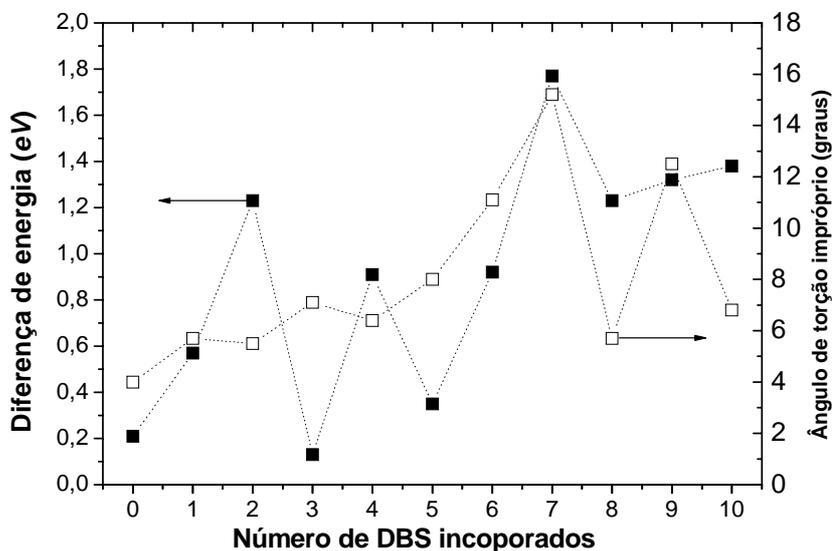


Figura 4.5.15 Gráfico da diferença de energia entre a forma planar do PPV e o LB, e do ângulo de torção imprópria em função do número de DBS incorporado ao precursor.

Em média, a diferença em energia da forma planar do PPV para a obtida com o DBS é de $0,92\text{eV}$, aproximadamente 4 vezes maior que o *casting*. A respeito do ângulo de torção imprópria para o LB foi, em média, em torno de 8° , o dobro do ângulo de torção imprópria do *casting*. Estes dados devem justificar o fato do LB apresentar uma emissão circularmente polarizada maior devido a uma maior assimetria da molécula. É importante observar que a energia da estrutura depende de qual sítio é colocado o DBS. Cálculos estatísticos mais significantes devem ser feitos num futuro próximo. Entretanto, estes dados podem explicar a emissão circular maior do LB, em princípio, de uma maneira qualitativa e que a luz emitida na região das réplicas, mais afastadas do zero-fônon, diminuem consideravelmente. Como a energia da mudança estrutural é alta comparada com KT (25meV - a temperatura ambiente) para o LB, não ocorrem alterações acentuadas na conformação da molécula quando se varia à temperatura. Mas, no caso dos fônons, principalmente em 633nm , associado a dois fônons, ou seja, da ordem de 200meV , as mudanças conformacionais são mais prováveis. Além disso, espera-se que o empacotamento molecular preserve estas estruturas iniciais durante a conversão do PPV. Uma vez que esta é feita a, no máximo 200°C , ou seja, $\sim 48\text{meV}$, as estruturas aqui simuladas devem ser preservadas em, como

observado no experimento de CD. Por outro lado, apresentamos uma nova metodologia para os cálculos da forma final do PPV levando em conta o seu processo de síntese, onde forças de longo alcance devem ser consideradas, principalmente, para polieletrólitos como o PTHT. Portanto, comprovando a possibilidade da quebra de simetria da molécula via processamento. Este resultado pode indicar um caminho factível na área de semicondutores orgânicos na manipulação das propriedades de emissão destes materiais através de mudanças estruturais do polímero. Essas são conclusões a partir deste modelo aproximado, mas fornece uma idéia inicial do que ocorre quando se faz a conversão térmica do PPV para o filme de LB, introduzindo os DBS. Uma vez que moléculas otimizadas com o método semi-empírico AM1 fornecem a mesma configuração geométrica. Para melhorar estes resultados seriam necessários métodos mais precisos no cálculo de energia, do tipo *ab initio* ou Teoria do Funcional Densidade (DFT), que provavelmente devem alterar principalmente os valores de energia. Entretanto, estes métodos são muito demorados e despedem de computadores de alta performance.